



Etudes de FeSe et CePt₂In₇ sous conditions extrêmes

Matthias Raba

► To cite this version:

Matthias Raba. Etudes de FeSe et CePt₂In₇ sous conditions extrêmes. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY073 . tel-02060928v2

HAL Id: tel-02060928

<https://theses.hal.science/tel-02060928v2>

Submitted on 2 Jul 2019

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA
COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Matthias RABA

Thèse dirigée par

Dr. Ilya SHEIKIN, Directeur de recherche, Laboratoire National des
Champs Magnétiques Intenses, CNRS, Grenoble

Et codirigée par

Dr. Pierre RODIERE, Chargé de recherche, Institut Néel, CNRS,
Grenoble

préparée au sein du **Laboratoire National des Champs Magnétiques
Intenses, CNRS, Grenoble**
dans l'École Doctorale de Physique

Études de FeSe et CePt₂In₇ sous conditions extrêmes

Thèse soutenue publiquement le **7 décembre 2018**
devant le jury composé de :

Dr. Klaus HASSELBACH

Institut Néel, CNRS, Grenoble, France, Président

Dr. Sébastien BURDIN

Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, CNRS, Bordeaux, France, Rapporteur

Dr. Elena HASSINGER

Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Dresden, Allemagne, Rapporteur

Dr. Alix MCCOLLAM

High Field Magnet Laboratory, Radboud University, Nijmegen, Pays-Bas, Examineur

Prof. Rikio SETTAI

Institute of Science and Technology, Niigata University, Niigata, Japon, Examineur

Dr. Marc-Henri JULIEN

Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, CNRS, Grenoble, France,
Examineur



Table des matières

Table des matières	I
Remerciements	III
Introduction	1
1 L'état de l'Art	5
1.1 Les fermions lourds à base de Cérium	5
1.1.1 Deux interactions en compétition	6
1.1.2 Points critiques quantiques magnétiques	12
1.1.3 Transition de valence et "valence crossover"	15
1.1.4 Les propriétés physiques de CeIn_3 , CeRhIn_5 et CePt_2In_7	18
1.2 Supraconducteurs à base de Fer	25
1.2.1 Propriétés générales des supraconducteurs à base de Fer	27
1.2.2 Le cas de FeSe	29
2 Oscillations quantiques	33
2.1 Les niveaux de Landau	34
2.1.1 Electrons libres dans un champ magnétique	34
2.1.2 Tailles des surfaces de Fermi	35
2.1.3 Topologies des surfaces de Fermi	39
2.2 L'équation de Lifshitz-Kosevich	39
2.2.1 Facteur de réduction de température et masses effectives	41
2.2.2 Facteur de réduction de Dingle et température de Dingle	42
2.2.3 Facteur d'amortissement de spin et dégénérescence de spins	43
2.3 Conditions pour l'observation des oscillations quantiques	44
2.4 Le phénomène de "magnetic breakdown"	46
2.5 Limite des oscillations quantiques et calculs de DFT	48
3 Techniques expérimentales	49
3.1 Mesure de résistivité sans contact	49
3.1.1 Le résonateur à diode tunnel	51
3.1.2 Mesurer la résistivité	60
3.1.3 Performances du TDO	66

3.1.4	Conclusion sur la mesure de résistivité sans contact	70
3.2	Autres techniques de mesures des oscillations quantiques	70
3.2.1	Technique dite de "Field modulation"	71
3.2.2	Technique dite de "Torque"	72
3.3	Mesure d'aimantation	74
3.3.1	Principe de fonctionnement	75
3.3.2	Sensibilités	76
3.4	Diffraction	77
3.4.1	Diffraction d'un rayonnement synchrotron X	79
3.4.2	Diffraction de neutrons	81
3.5	Pression	82
3.5.1	Les cellules de type Bridgman	82
3.5.2	Les cellules à enclumes diamants	84
4	Résultats et discussions	89
4.1	CePt ₂ In ₇	89
4.1.1	Structure magnétique	89
4.1.2	Révision du diagramme de phases température-champ magnétique	98
4.1.3	Oscillations quantiques sous fort champ magnétique	103
4.1.4	Oscillations quantiques sous pression	109
4.1.5	Conclusion sur CePt ₂ In ₇	114
4.2	FeSe	114
4.2.1	Détermination des paramètres de maille de FeSe sous pression	115
4.2.2	Conclusion sur FeSe	121
	Conclusion	125
	Bibliographie	129

Remerciements

Les premières personnes à qui j'aimerais adresser mes remerciements et ma reconnaissance sont mes deux directeurs de thèse : Pierre Rodière et Ilya Sheikin. Merci Pierre de m'avoir fait confiance et soutenu depuis le début de mon stage M2 et de m'avoir initié à cette magnifique technique qu'est le TDO. Quant à Ilya, je me souviendrais longtemps des group meetings particuliers que tu présidais. En plus du plaisir de travailler et d'apprendre de vous, vous m'avez donné l'opportunité d'étudier la Physique dans des environnements allant des champs magnétiques intenses (LNCMI de Grenoble, HLD-HZDR de Dresden, HFML de Nijmegen) à la diffractions neutroniques (ILL, Grenoble) en passant par la diffraction (ID27, ESRF, Grenoble) et la diffusion inélastique (ID28, ESRF, Grenoble) de photons synchrotrons.

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour leurs présences à ma soutenance mais aussi : Klaus Hasselbach et Marc-Henri Julien pour vous avoir côtoyés pendant ces trois années de doctorat ; Sébastien Burdin et Elena Hassinger pour les discussions lors de GdR et autres Workshops ; Alix McCollam pour toutes les discussions et expériences réalisées à Nijmegen (Pays-Bas), à Dresden (Allemagne) et à Hachimantai (Japon) ; Rikio Settai pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à Niigata et m'avoir fait découvrir le Japon et ses "Onsen" ; enfin Claudine Lacroix pour les cours sur l'effet Kondo et RKKY.

Un grand merci à Albin De Muer. J'ai beaucoup apprécié ta compagnie pendant ces trois années que ce soit en salle de manip ou au café. Un deuxième merci à toi pour m'avoir fait confiance pour l'enseignement à l'IUT.

Du côté de l'IUT, je dois beaucoup à Pauline Martinetto, Claire Colin et Loïc Leroy pour m'avoir donné l'occasion d'enseigner à leurs côtés.

La diffraction neutronique et les excellents résultats qui en découle n'ont été possibles que grâce à l'assistance d'Eric Ressouche, Navid Qureshi, Vivan Nassif et Claire Colin.

Les résultats sur FeSe doivent beaucoup à Gaston Garbarino, Volodymyr Svitlyk et Mohamed Mezouar de l'ESRF mais également à Pierre Toulemonde de l'Institut Néel. Je vous remercie tous d'une part pour la grande qualité des résultats et des discussions mais aussi pour votre bienveillance envers le jeune nouveau stagiaire puis doctorant que j'ai été.

Du côté du laboratoire HLD-HZDR de Dresden (Allemagne), merci à Joachim Wosnitza de nous avoir accueilli dans son établissement mais surtout merci à nos

local contacts qui sont Tobias Förster, Denis Gorbunov et Yurii Skourski. Je n'oublie pas Johannes Klotz et Jacob Hornung pour ces nombreux moments passés sur M9 ensemble.

Ayant passé presque trois mois au Japon, je tiens à fortement remercier Hisatomo Harima pour le financement du séjour et Dai Aoki de m'avoir accueilli à Oarai. Egaleme nt, je remercie tous les membres du laboratoire JAEA d'Oarai (dont Honda Fuminori, Marie Okuno, Arvind Maurya, Ai Nakamura et Yusei Shimizu) ainsi que ceux de Tokai dont particulièrement Yo Tokunaga. Du côté de Niigata, en plus de Rikio Settai, j'aimerais également adresser mes remerciements à Yusuke Hirose.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes que je n'ai pas citées mais avec qui j'ai eu beaucoup d'interactions. En particulier l'intégralité du LNCMI de Grenoble (et notamment Amélie Pic, Alexandra Gasparini, Dominique Vitiello et Natacha Hubert pour leurs précieuses aides administratives) et de l'Institut Néel dont les chercheurs (Elsa Lhotel, Florence Lévy-Bertrand, Hervé Cercellier, Mathieu Gibert, Thierry Klein, Christophe Marcenat, Virginie Simonet, Marie-Aude Measson, Manuel Nuñez-Regueiro, Carley Paulsen, André Sulpice, etc...), le pôle électronique (merci à Olivier Exshaw pour tes nombreuses aides, Guillaume Bres, Christophe Guttin et Maurice Grollier), le pôle cryogénie (Anne Gerardin, Pierre Chanthib, Thibaut Gandit et Olivier Tissot) et le personnel administratif du département MCBT (Christine Martinelli et Elodie Bernard).

Introduction

La physique de la matière condensée met constamment à jour de nouveaux processus microscopiques qui sont à l'oeuvre dans la matière. Ces processus sont à l'origine de comportements électroniques exotiques et ouvrent le champ à l'étude d'une nouvelle classe de matériaux : les systèmes à électrons fortement corrélés. Ces derniers peuvent présenter de la supraconductivité non-conventionnelle, des électrons très lourds ou un comportement de non liquide de Fermi.

La supraconductivité dite conventionnelle, découverte expérimentalement par le physicien néerlandais Heike Kamerlingh Onnes en 1911, fut expliquée par la théorie de Bardeen Cooper Schrieffer (BCS) en 1957 par la formation d'une paire d'électrons, appelée paire de Cooper, via un phonon. Plus tard, la supraconductivité, qualifiée de non-conventionnelle, a été découverte dans des matériaux appelés fermions lourds, cuprates et supraconducteurs à base de Fer. Cette dernière ne peut pas s'expliquer par un simple couplage électron-phonon mais ferait intervenir le spin des électrons comme médiateur des paires de Cooper. Ces matériaux possèdent des températures critiques élevées comparées à leurs énergies de Fermi, ce qui signifie que le couplage attractif entre deux électrons d'une paire est extrêmement fort. Également, le comportement électronique de ces composés est dit 2D, c'est-à-dire que leurs électrons se déplacent préférentiellement dans des plans plutôt que dans toutes les directions. Cette caractéristique joue en faveur de la supraconductivité. Malgré une recherche intense sur le sujet, aucune théorie universelle de la supraconductivité non-conventionnelle n'a été établie jusqu'à aujourd'hui.

Les fermions lourds tirent leur nom du comportement de leurs électrons. Les fortes interactions en jeu contraignent tellement les électrons dans leurs déplacements qu'ils peuvent être vus comme lourds : on parle de renormalisation des masses effectives. Cependant, le formalisme du modèle d'un gaz d'électrons sans interaction est conservé, seule la masse est changée. Certains matériaux, possédant des électrons dont la masse effective atteint jusqu'à plus de 1000 fois celle d'un électron libre, justifient à considérer les fermions lourds comme des systèmes à électrons fortement corrélés. La renormalisation des masses touche également, dans une moindre mesure, les supraconducteurs à base de Fer.

Les trois catégories de matériaux cités ci-dessus présentent en général une phase antiferromagnétique à basse température. La température de la transition, délimitant cette phase, peut être réduite à zéro (en appliquant un champ magnétique, de la pression ou en dopant le matériau) en ce que l'on appelle un point

critique quantique. A proximité de ce point apparaît des phénomènes exotiques comme la supraconductivité non-conventionnelle, des divergences des masses effectives ou un comportement électronique qualifié de non liquide de Fermi. Ce comportement indique que les électrons dévient fortement du modèle d'un gaz d'électrons sans interaction. La compréhension des physiques associées aux points critiques quantiques est encore incomplète mais apparaît comme cruciale pour expliquer la supraconductivité non-conventionnelle, la divergence des masses effectives ou le comportement de non liquide de Fermi.

En une dizaine d'années, les supraconducteurs à base de Fer et particulièrement FeSe, le matériau de base de la famille, ont fortement attirés l'attention des chercheurs. En effet, ces matériaux possèdent généralement une transition antiferromagnétique-paramagnétique suivie par une transition structurale, toutes les deux en fort lien avec la phase supraconductrice. Ces matériaux présenteraient potentiellement plusieurs supraconductivités associées à chacune des transitions. Par conséquent, l'étude séparée du magnétisme et de la cristallographie de ces composés permettrait de distinguer les mécanismes en jeu et donc de connaître l'origine fondamentale de la supraconductivité dans ces matériaux.

Un autre axe de recherche concerne les fermions lourds à base de Cérium. En jouant sur l'arrangement cristallographique de ces composés, il est possible de passer d'un comportement électronique 3D (CeIn_3) à quasi 2D (CePt_2In_7 par exemple), favorisant au passage la supraconductivité. A l'instar des autres composés, les fermions lourds à base de Cérium possèdent généralement un point critique quantique associé à une transition antiferromagnétique. Dans certains cas, à l'approche de ce point, les masses effectives divergent, les surfaces de Fermi changent brusquement et un comportement de non liquide de Fermi s'installe.

Les objectifs de cette thèse sont de contribuer à une meilleure compréhension de la physique des systèmes à électrons fortement corrélés à travers un développement instrumental permettant de sonder les surfaces de Fermi sous pression hydrostatique. En parallèle, le comportement structural de FeSe sous pression a été étudié par diffraction de rayons X synchrotrons et les surfaces de Fermi de CePt_2In_7 sous champ ainsi que sa structure magnétique ont été analysés.

Le premier chapitre est consacré à rappeler les propriétés d'abord des fermions lourds à base de Cérium puis des supraconducteurs à base de Fer. Chaque partie passe en revue les propriétés générales des deux familles en question avant de s'intéresser plus particulièrement à certains de leurs composés (CeIn_3 , CeRhIn_5 , CePt_2In_7 pour les fermions lourds et FeSe pour les supraconducteurs à base de Fer).

Une part importante de cette thèse est consacrée à l'étude des oscillations quantiques. Le deuxième chapitre se focalise sur la description de ce phénomène et sur les informations qui en découlent : mesures de tailles et des topologies des surfaces de Fermi, détermination des masses effectives, etc.

Les techniques expérimentales utilisées tout au long de cette thèse font l'objet de la troisième partie. Une grande part de ce chapitre s'intéresse au développement instrumental d'un circuit basé sur une diode tunnel permettant, *in fine*, la mesure des oscillations quantiques sous pression hydrostatique. La suite se concentrera sur deux autres techniques de mesures d'oscillations quantiques et une technique de mesure d'aimantation avant de terminer sur les descriptions expérimentales du phénomène de diffraction et sur l'utilisation des cellules de pression.

Le quatrième et dernier chapitre présentera les résultats obtenus tout au long de cette thèse en commençant par la détermination de la structure magnétique de CePt_2In_7 . Viendra ensuite une révision de son diagramme de phases à partir des mesures de torque en champ pulsé, puis l'analyse des oscillations quantiques associée. Une courte discussion sur la mesure d'oscillations quantiques sous pression clôturera la partie sur CePt_2In_7 . Ce chapitre se terminera par une étude sur la détermination des paramètres de maille de FeSe sous pression à partir de résultats de diffractions de rayons X synchrotrons.

Chapitre 1

L'état de l'Art

1.1 Les fermions lourds à base de Cérium

Les fermions lourds sont des composés métalliques à base de terres rares ou d'actinides inclus dans la plus grande famille des "matériaux à électrons fortement corrélés". Parmi les plus connus, on peut citer UPt_3 , CeCu_2Si_2 ou CePd_2Si_2 . Ces systèmes sont caractérisés en général par la présence d'un effet Kondo et d'une interaction RKKY entre les électrons $4f$ (terres rares) ou $5f$ (actinides) avec les électrons de conduction. La conséquence se traduit par de fortes renormalisations des masses effectives des électrons de conduction pouvant atteindre jusqu'à plus de 1000 fois la masse d'un électron libre m_0 (d'où leur nom de fermions lourds). La détermination des masses effectives est possible par différentes techniques. L'une d'elles consiste à mesurer le coefficient de Sommerfeld de chaleur spécifique $\gamma \propto \frac{m^*}{m_0}$ du matériau (on a alors $\gamma \sim 0.1 - 10 \text{ J.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$). Également, une extraction détaillée des masses effectives s'obtient par une mesure d'oscillations quantiques (cf. section 2.2.1).

Les fermions lourds à base de Cérium étudiés lors de cette thèse forment une grande famille dont la formule générique s'écrit $\text{Ce}_m\text{R}_n\text{In}_{3m+2n}$ où R est un métal de transition (dont font partis Co, Rh, Ir, Pd, Pt). La construction cristallographique se fait suivant l'axe c par un empilement de n plans de CeIn_3 (conducteurs) suivis de m plans de RIn_2 (isolant), puis de nouveau n plans de CeIn_3 , etc.

Ici, nous nous intéresserons uniquement aux cas où $n = 1$ et $m = 0, 1, 2$ avec les composés CeIn_3 , CeRhIn_5 et CePt_2In_7 . Les trois structures cristallographiques sont visibles sur la figure 1.1.

Dans ce qui suit, nous nous attellerons tout d'abord à comprendre la physique sous-jacente spécifique aux fermions lourds (interactions Kondo et RKKY) pour ensuite introduire le concept de point critique quantique. Nous terminerons par une revue des propriétés électroniques connues jusqu'ici de ces trois composés.

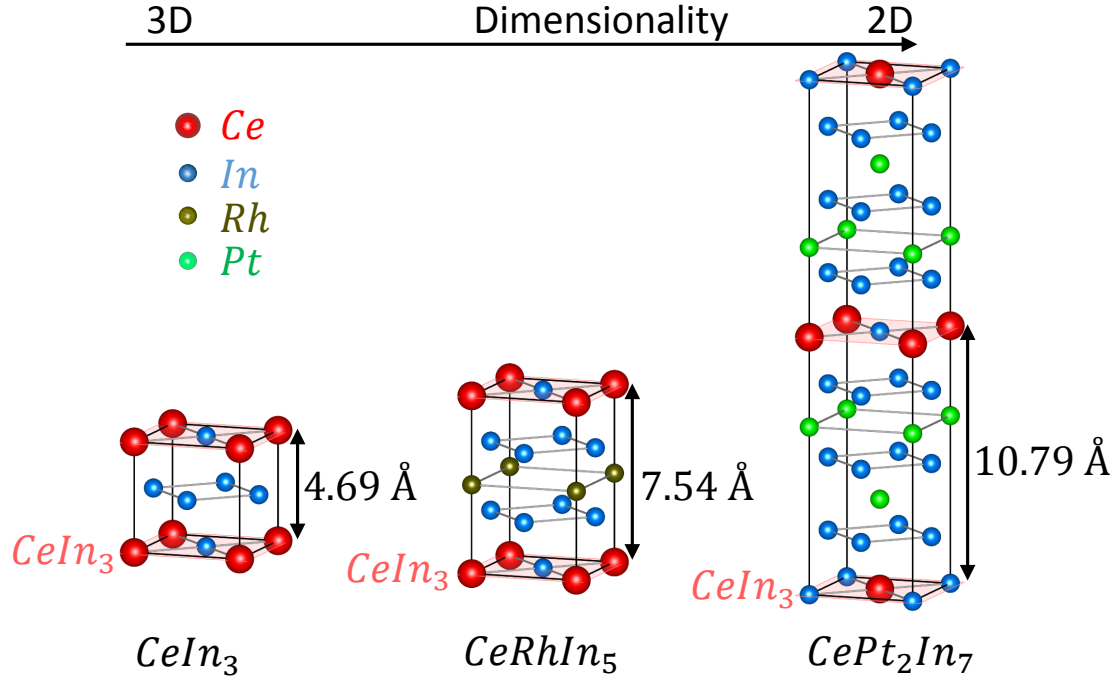


FIGURE 1.1 – Structures cristallographiques de CeIn_3 (groupe d'espace 221, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $a = 4.69 \text{ \AA}$ [1]), CeRhIn_5 (groupe d'espace 123, $\text{P4}/\text{mmm}$, $a = 4.656 \text{ \AA}$, $c = 7.542 \text{ \AA}$ [2]) et CePt_2In_7 (groupe d'espace 139, $\text{I4}/\text{mmm}$, $a = 4.599 \text{ \AA}$, $c = 21.58 \text{ \AA}$ [3]).

1.1.1 Deux interactions en compétition

Origine du moment magnétique dans l'atome de Ce

Dans les fermions lourds, il existe généralement deux interactions en compétition : l'effet Kondo et l'interaction RKKY. Cependant, ces effets ne sont possibles qu'en présence d'un moment magnétique localisé sur un des atomes de la maille. Cette partie est dédiée à comprendre l'origine de ce moment.

La configuration électronique de l'atome de Ce est $[\text{Kr}]4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. On remarque que les couches $4f$ et $5d$ ne sont pas complètes (un électron chacun) et qu'elles peuvent possiblement conduire un courant électrique¹.

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déduire les densités de charges radiales effectives de chaque électron, c'est-à-dire les densités de probabilité de présence des électrons en fonction de la distance au noyau atomique (Fig. 1.2). On remarque que l'électron $4f$ est poussé vers le noyau atomique, l'excluant de pouvoir conduire un courant électrique (il est donc **localisé**), tandis que l'électron

1. En réalité, dans un cristal, la couche $6s$ est également conductrice. Ceci est dû à son recouvrement avec la couche $5d$.

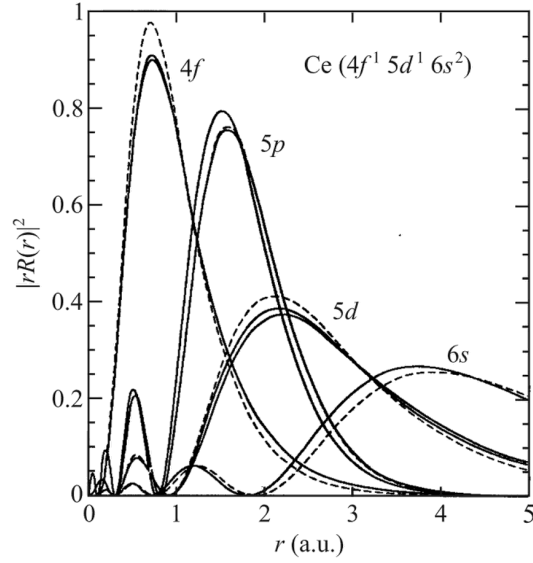


FIGURE 1.2 – Densités de charges radiales effectives de Ce $|rR(r)|^2$ en fonction de la distance au noyau r (en unité atomique). Les lignes en traits pleins et en pointillés proviennent respectivement de calculs relativistes et non-relativistes. Cette figure est tirée de la référence [4].

$5d$, poussé vers l'extérieur, participe à la conduction. De plus, le chevauchement de la densité de l'électron $4f$ avec celle du $5d$ suggère qu'il existe des interactions² entre les deux types d'électrons : ceci est la raison pour laquelle les électrons de conduction ($5d$ et $6s$) peuvent avoir des masses effectives gigantesques.

La localisation de cet électron $4f$ va donner naissance au moment magnétique de l'atome de Cérium. Les moments angulaire et de spin totaux de la couche $4f$ sont :

$$L = \sum_i m_{\ell_i} \quad \text{et} \quad S = \sum_i m_{s_i}$$

où m_{ℓ_i} et m_{s_i} sont respectivement les moments angulaire et de spin de l'électron i . m_{ℓ_i} est un nombre entier compris entre $-\ell$ et ℓ ($\ell = 3$ dans le cas des électrons $4f$) et $m_{s_i} = \pm \frac{1}{2}$.

L'application des règles de Hund (maximiser L et S en respectant le principe de Pauli) contraint le système à la configuration suivante :

$$m_{\ell_{4f1}} = 3 \quad \text{et} \quad m_{s_{4f1}} = \frac{1}{2}$$

et donc impose les nombres quantiques :

$$L = 3 \quad \text{et} \quad S = \frac{1}{2}$$

2. L'effet Kondo et l'interaction RKKY

Par conséquent, le moment total de la couche $4f$, définit par :

- $J = |L - S|$ dans le cas d'une couche moins qu'à demi-remplie,
- $J = L + S$ dans le cas d'une couche plus qu'à demi-remplie,

vaut dans notre cas : $J = \frac{5}{2}$. Le moment magnétique effectif se dérive de ces valeurs par :

$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (1.1)$$

avec μ_B le magnéton de Bohr, et :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.2)$$

on trouve $g_J = \frac{6}{7}$ et $\mu_{eff} \simeq 2.54\mu_B$. Expérimentalement, il a été trouvé que $\mu_{eff} \simeq 2.58\mu_B$ dans un échantillon de Cérium métallique [5].

La conclusion de ce résultat est que l'atome de Cérium possède un moment magnétique porté essentiellement par son unique électron $4f$, localisé près du noyau.

L'effet Kondo

La présence d'un atome de Ce seul (vu comme une impureté magnétique) dans une structure cristalline donne naissance à ce qu'on appelle l'effet Kondo. Cependant, lorsque des atomes de Ce font partie du réseau cristallin lui-même (par exemple dans les composés de la famille des $\text{CeR}_m\text{In}_{3m+2}$), on parle alors de réseau de Kondo.

Les premiers signes de l'effet Kondo ont été observés pour la première fois en 1934 par de Haas [7] par une mesure de résistivité électrique à basse température de certains métaux (contenant une faible concentration de métaux de transition). Il observa des anomalies : des minima dans la résistivité inexpliqués. Plus tard, de nombreuses expériences mettront en évidence ce phénomène dont celle visible sur la figure 1.3 (tirée de la référence [6]). Une première explication sera donnée en 1964 par le physicien théoricien Jun Kondō [8]. Ses travaux seront suivis par plusieurs scientifiques : P. W. Anderson [9], P. Nozières [10], K. G. Wilson [11], etc.

L'effet Kondo dans un métal à une impureté magnétique isolée³ correspond à un écrantage du moment magnétique de l'impureté par les électrons de conduction. Formellement, il existe un couplage antiferromagnétique J entre le spin des électrons de conduction et celui de l'impureté⁴, ce qui permet la formation d'un singulet impureté-électron de conduction. On a alors formation d'un nuage de Kondo

3. C'est donc un traitement perturbatif qui est opéré dans ce cas.

4. Pour rappel, dans le cas de l'atome de Ce le spin trouve son origine dans l'électron $4f$. C'est donc une corrélation entre l'électron $4f$ et les électrons de conduction qui est en jeu.

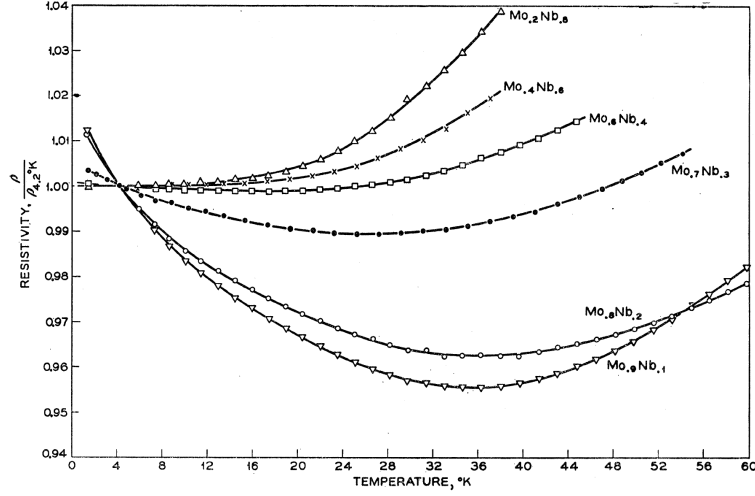


FIGURE 1.3 – Mise en évidence de l’effet Kondo à basse température dans un alliage de Mo-Nb avec 1% de Fe. On voit nettement un comportement non métallique classique autour de 30 K. Cette figure est tirée de la référence [6].

autour de l’impureté de taille typique $\xi_K \sim \frac{v_F}{k_B T_K}$ (v_F est la vitesse de Fermi et T_K est la température de Kondo) comme illustré sur la figure 1.4. En conséquence, la résistivité électrique du métal se comporte en $\ln \frac{T_K}{T}$ pour des températures bien supérieures à $T_K \propto \exp\left(-\frac{1}{2\mathcal{D}_0 J}\right)$ (avec $\mathcal{D}_0$ la densité d’états au niveau de Fermi).

Cependant, à plus basse température ce modèle prédit une divergence de la résistivité qui ne permet donc pas de décrire la réalité expérimentale. Il faut alors considérer un ”réseau de Kondo” (réseau d’impuretés magnétiques de période a dans lequel les nuages de Kondo s’interpénètrent : $a < \xi_K$) et quitter le modèle perturbatif. Les électrons de conduction subissent alors l’influence de plusieurs impuretés à la fois. On obtient ainsi un comportement de liquide de Fermi à basse température ($T < T_K$) mais composé de quasi-particules lourdes (dues à ce couplage impuretés-électrons de conduction), ce qui affecte toutes les composantes du liquide de Fermi par des renormalisations :

- des masses effectives des électrons : $\frac{m^*}{m_0} \propto \frac{1}{T_K}$
- la densité d’états au niveau de Fermi : $\mathcal{D}_0 = \frac{m^* k_F}{\pi^2 \hbar^2} \propto \frac{1}{T_K}$
- du coefficient de la chaleur spécifique électronique : $\gamma \propto \frac{1}{T_K}$
- de la susceptibilité magnétique à $T = 0$: $\chi(T = 0) \propto \frac{1}{T_K}$
- de la résistivité électrique : $\rho \propto \left(\frac{T}{T_K}\right)^2$

Enfin, il est à préciser que l’effet Kondo a pour conséquence de masquer tous moments magnétiques présents dans le métal (par le phénomène d’écrantage) : on a donc des matériaux très peu magnétiques.

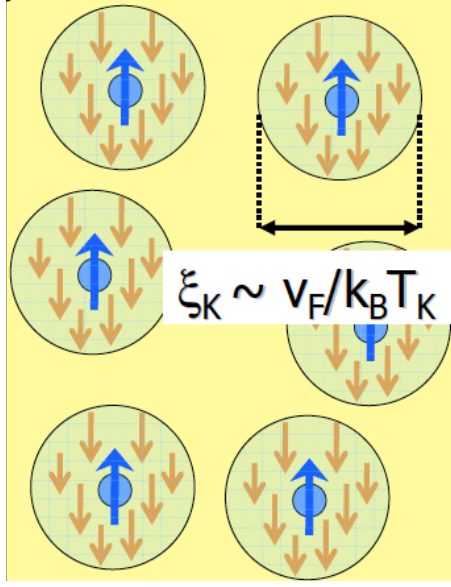


FIGURE 1.4 – Illustration de l’effet Kondo sur plusieurs impuretés magnétiques (en bleu), isolées les unes des autres, par les électrons de conduction (en orange). La taille typique des nuages de Kondo est $\xi_K \sim 1/T_K$.

L’interaction RKKY

A basse température, les composés fermions lourds possèdent généralement un ordre magnétique (comme de l’antiferromagnétisme dans le cas des fermions lourds à base de Ce) qui ne peut pas être expliqué par l’effet Kondo. Un autre phénomène est donc en compétition avec l’effet Kondo : l’interaction RKKY.

L’interaction RKKY (du noms de leurs découvreurs Ruderman-Kittel [12], Kasuya [13] et Yoshida [14]) a été introduite dans les années 1950, bien avant la compréhension de l’effet Kondo. Pourtant ces deux phénomènes sont liés par nature : une faible distance entre deux impuretés magnétiques (inférieure à ξ_K) implique qu’un même électron de conduction interagit avec plusieurs impuretés à la fois. Or, cette interaction multiple est un moyen pour coupler indirectement les impuretés magnétiques entre elles via les électrons de conduction. L’interaction RKKY est donc favorable à un ordre magnétique à longue portée.

Une explication simpliste consiste à dire qu’un électron de conduction (de spin $\vec{\sigma}$) va, par effet Kondo, écranter le moment magnétique $\vec{S}_A$ d’une impureté A. Comme on l’a vu, ceci orientera le spin de l’électron de façon à avoir un couplage antiferromagnétique (disons simplement que $\vec{S}_A = \uparrow$ et donc $\vec{\sigma} = \downarrow$). L’électron étant mobile, il rencontrera une autre impureté B avec laquelle il va également interagir par effet Kondo. Or son spin étant fixé $\vec{\sigma} = \downarrow$, ça sera donc le moment magnétique de l’impureté B qui s’orientera de façon antiferromagnétique avec l’électron et donc

RKKY interaction (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida)

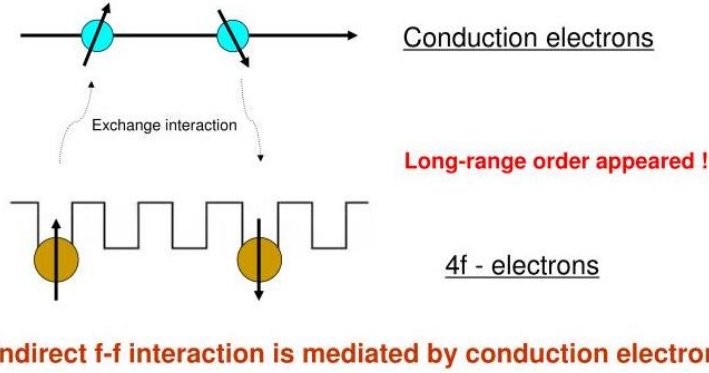


FIGURE 1.5 – Illustration de l’interaction RKKY. Un électron se couple de façon antiferromagnétique à une impureté magnétique (effet Kondo), voit son spin s’inverser en se déplaçant puis interagit avec une deuxième impureté magnétique (effet Kondo). Au final, on a un couplage antiferromagnétique indirect entre les impuretés. Cette figure est tirée de la référence [15].

$\vec{S}_B = \uparrow$. Dans ce cas, on a apparition d’un couplage ferromagnétique indirect entre les impuretés A et B. Si en revanche l’électron voit son spin $\vec{\sigma}$ passer de $\downarrow$ à $\uparrow$ lors de son trajet entre A et B, on aura finalement un couplage antiferromagnétique entre A et B ($\vec{S}_A = \uparrow$ et $\vec{S}_B = \downarrow$) (voir Fig. 1.5).

Le traitement mathématique complet de ce phénomène amène à une constante de couplage entre les impuretés magnétiques qui dépend de la distance qui les sépare R , du vecteur d’onde de Fermi k_F et du couplage Kondo vu précédemment J :

$$J_{RKKY} \propto J^2 \frac{2k_F R \cos(2k_F R) - \sin(2k_F R)}{(2k_F R)^4} \quad (1.3)$$

Le tracé de cette équation est visible sur la figure 1.6. On remarque que, en fonction de la distance qui sépare les atomes magnétiques, le couplage oscille entre ferromagnétique ($J_{RKKY} > 0$) et antiferromagnétique ($J_{RKKY} < 0$).

Le diagramme de Doniach : une compétition entre Kondo et RKKY

Aux vues des deux parties précédentes, il est clair qu’il existe deux phénomènes antagonistes qui sont à l’oeuvre dans les fermions lourds. D’un côté l’effet Kondo qui tend à écranter et isoler les moments magnétiques des atomes de Ce (avec une énergie de l’ordre de $T_K \propto \exp\left(-\frac{1}{2\mathcal{O}_0 J}\right)$), et de l’autre l’interaction RKKY

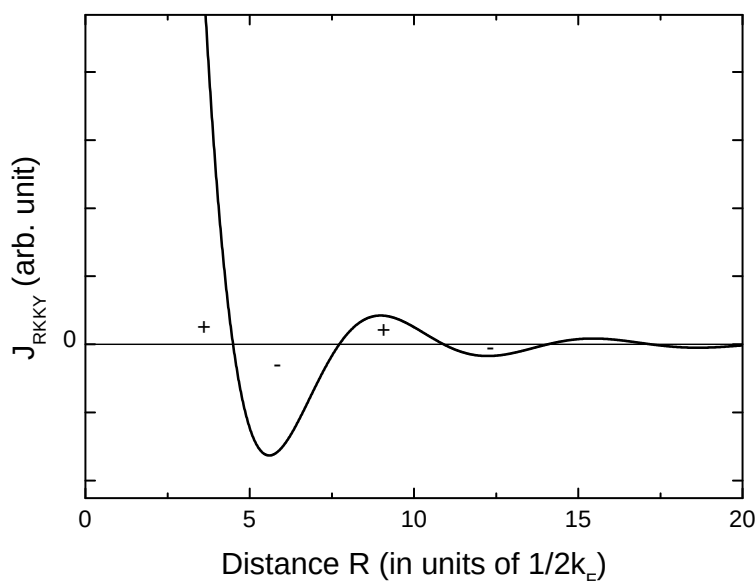


FIGURE 1.6 – Tracé de l'équation 1.3 : J_{RKKY} en fonction de la distance entre deux impuretés R . Clairement, le signe de la constante de couplage RKKY dépend de la distance R .

qui au contraire favorise un état collectif en les ordonnant magnétiquement sur de longues distances (avec une énergie de l'ordre de la température RKKY : $T_{RKKY} \propto \mathcal{D}_0 J^2$). Par conséquent, une phase magnétiquement ordonnée (antiferromagnétique généralement) sera possible si $T_{RKKY} > T_K$, elle sera désordonnée (paramagnétique) sinon.

Il est commun de représenter cette compétition sous la forme du diagramme de Doniach (Fig. 1.7), d'après l'étude faite par S. Doniach en 1977 [16]. Ce diagramme met en évidence que l'ordre magnétique disparaît à $T = 0$ pour un couplage $J = J_c$ en un point critique quantique, d'où d'exotiques phénomènes en ressortent.

1.1.2 Points critiques quantiques magnétiques

Définition

Un point critique quantique (abrégié par le sigle anglais QCP pour Quantum Critical Point) est une transition de phase du second ordre se produisant à température nulle. Ce ne sont donc plus les fluctuations thermiques qui permettent de passer d'une phase à une autre mais les fluctuations quantiques. Pour s'approcher de ce QCP il faut donc utiliser un paramètre de contrôle, autre que la température, comme par exemple l'application d'un champ magnétique, d'une pression hydrostatique ou via un dopage.

Dans beaucoup de cas, la présence d'un QCP favorise l'émergence d'une phase

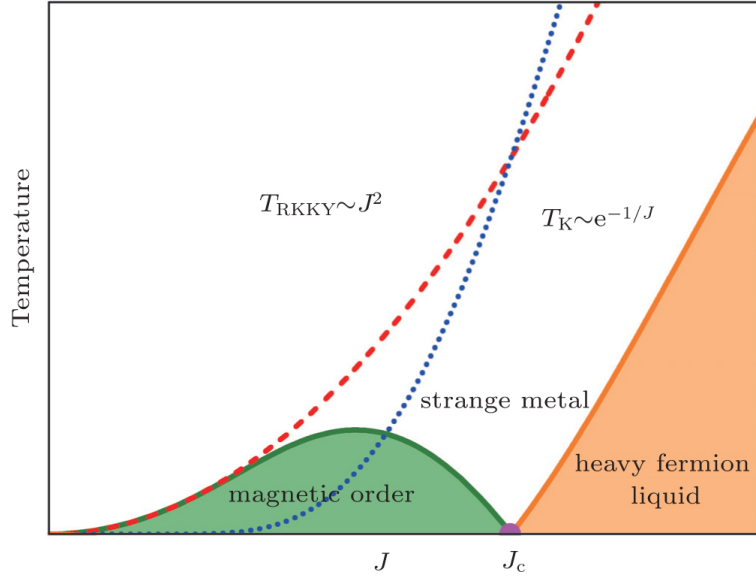


FIGURE 1.7 – Diagramme de Doniach température-constante de couplage J . Un ordre magnétique (vert) s’ordonne pour $T_{RKKY} > T_K$ et disparaît complètement pour un couplage $J = J_c$ en un point critique quantique (point violet). Pour $J > J_c$, un liquide de Fermi classique s’établit (orange). Un comportement de non liquide de Fermi (où $\rho(T) = AT^\epsilon$, avec $1 < \epsilon < 2$) s’établit au-dessus du point critique quantique.

de supraconductivité non-conventionnelle (par exemple CePd_2Si_2 [17], CeIn_3 [18], CeRhIn_5 [19], CePt_2In_7 [20], etc).

Natures de la criticalité quantique

La physique associée aux QCP est très complexe et fait encore l’objet d’intenses recherches aussi bien théoriques qu’expérimentales. Nous ne développerons aucune de ces théories ici car ceci pourrait constituer un manuscrit à part entière uniquement dédié aux connaissances actuelles sur le sujet. Le lecteur est invité à consulter les ouvrages [22, 23] pour plus d’approfondissement.

Nous nous intéresserons uniquement aux conséquences de la présence d’un QCP magnétique⁵ sur le comportement électronique des fermions lourds. Les études faites par *Q. Si et al.* [24] et *P. Gegenwart et al.* [21] permettent de distinguer deux scénarii envisageables, associés à deux types de QCPs, sur les comportements intrinsèques de ces composés.

⁵. C’est-à-dire un QCP associé à une transition magnétique. Il existe d’autres QCP qui peuvent être associés à une transition structurale par exemple.

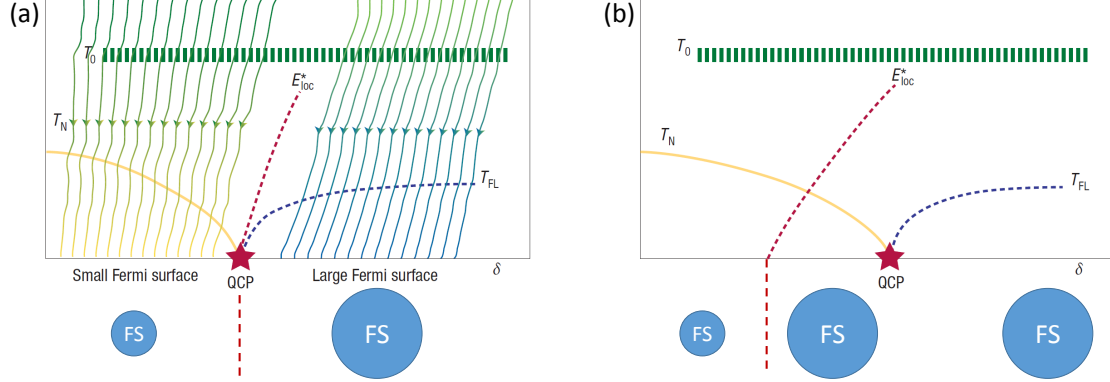


FIGURE 1.8 – Diagrammes de phases schématiques [21] montrant deux classes de QCPs. En ordonnée : température ou énergie ; en abscisse : paramètre de contrôle δ (ratio interaction Kondo sur interaction RKKY). T_0 est la température à laquelle l'état fermion lourd s'établit (renormalisations des masses effectives et comportement d'un liquide de Fermi). T_N représente la température de Néel tandis que T_{FL} indique l'établissement du régime liquide de Fermi à basse température. Entre les deux s'établit un comportement de non liquide de Fermi (métal étrange). E_{loc}^* est l'échelle d'énergie indiquant la destruction des singulets locaux de Kondo. Elle sépare ainsi deux domaines : à gauche des petites surfaces de Fermi (électrons f localisés), à droite un large surfaces de Fermi (électrons f itinérants). (a) représente le cas où la destruction de l'effet Kondo local intervient au même endroit que le QCP : les fluctuations quantiques sont à la fois locales et étendues. On a alors des changements dans les topologies de surfaces de Fermi et une divergence des masses effectives des électrons en passant le QCP. Les électrons f changent leurs comportements de localisés à itinérants. Le cas (b) représente une transition du type "onde de densité de spins" : le système subit d'abord la destruction de l'interaction Kondo locale (passage du crossover E_{loc}^* , changements des topologies et des tailles des surfaces de Fermi, les électrons f localisés deviennent itinérants) puis dépasse le QCP (disparition de l'ordre magnétique, les électrons f restent itinérants sans affectation de leurs masses effectives). Cette transition se décrit de façon standard, i.e. avec des fluctuations à longue distance du paramètre d'ordre magnétique.

1^{er} scénario : fluctuations de type "onde de densité de spins" : Le premier cas que l'on peut rencontrer est celui qui est expliqué par une description standard des QCPs : à savoir que le passage d'une phase à l'autre s'explique par des fluctuations du paramètre d'ordre sur de longues distances, à l'image d'une transition du second ordre mais en considérant les fluctuations quantiques et non thermiques. La méthode utilisée fait appel aux groupes de renormalisation.

C'est le scénario décrit par la figure 1.8 (b). En augmentant le ratio interaction Kondo sur interaction RKKY (paramètre δ), le système franchit d'abord le crossover E_{loc}^* marquant la destruction, au niveau local, des singulets de Kondo : l'écrantage n'est plus effectif, les électrons $4f$ deviennent alors itinérants, i.e. délocalisés sur tout le cristal. Ce changement de comportement impacte les surfaces de Fermi qui grossissent et changent de topologies. En continuant à augmenter δ , le système traversera alors le QCP, signant la disparition de l'ordre antiferromagnétique au profit d'une phase paramagnétique.

A l'heure de l'écriture de cette thèse, il n'existe aucune preuve expérimentale directe (mesures des surfaces de Fermi) de la validité de chacun des points de ce scénario⁶. Cependant, il existe des observations expérimentales indirectes allant dans le sens de cette description : par exemple l'évolution du coefficient de Hall dans un échantillon de Cr dopé V vue *Lee et al.* [26] fait référence.

2^{ème} scénario : fluctuations locales et destruction du singulet de Kondo : Le deuxième cas (Fig. 1.8 (a)) est plus compliqué car le crossover E_{loc}^* intervient en même temps que le QCP : on a donc ici deux phénomènes agissant à des échelles spatiales totalement différentes. D'un côté on a des fluctuations à longue distance portées par la transition et la disparition du paramètre d'ordre magnétique, de l'autre on a des fluctuations à très courtes portées entre les moments localisés dues à la destruction des singulets de Kondo (disparition de l'écrantage). Cette double criticalité conduit les électrons $4f$ à se délocaliser et à abandonner leur interaction RKKY (car disparition de l'ordre antiferromagnétique) en même temps. Ce changement brusque s'accompagne d'une divergence des masses effectives ainsi que d'une reconstruction des surfaces de Fermi (voir Fig. 1.8 (a)).

Un exemple expérimental d'un tel scénario a été publié par *Shishido et al.* [27] sur le composé CeRhIn_5 par mesure de dHvA sous pression.

1.1.3 Transition de valence et "valence crossover"

Les QCP peuvent expliquer de nombreux comportements exotiques de la matière, tel que de la supraconductivité. Cependant, il existe des composés qui présentent deux dômes supraconducteurs dont seulement un est expliqué par la présence d'un QCP. Récemment, de nouvelles avancées théoriques [28, 29, 30] ont mis en évidence un nouveau phénomène : la transition de valence et le "valence crossover".

6. Exceptée peut-être la récente publication sur CeRhIn_5 [25], également présentée dans la section 1.1.4

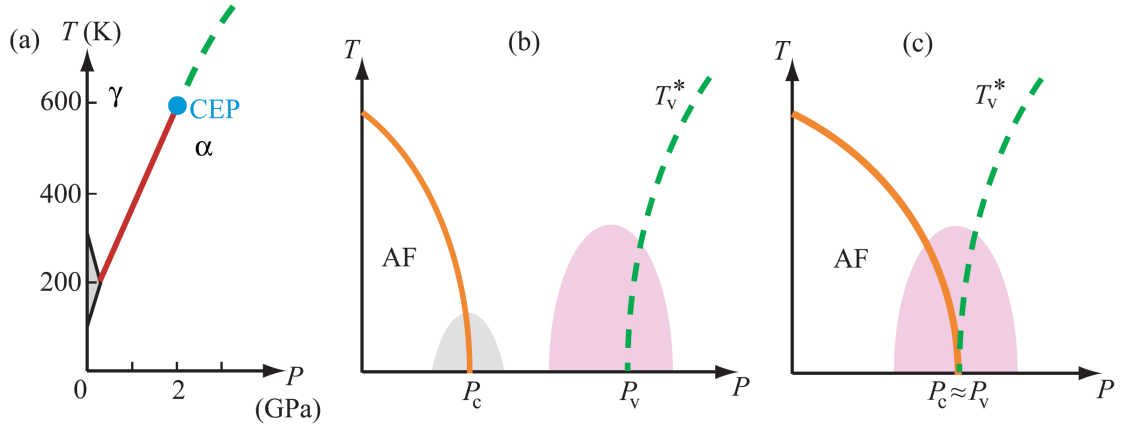


FIGURE 1.9 – (a) Diagramme de phases température-pression du Ce pur. La ligne de transition de valence du premier ordre (ligne rouge), séparant les phases α et γ , se termine en un point critique (CEP, Critical End Point en anglais) à $T = 600$ K et $P = 2$ GPa. La ligne en pointillés représente la ligne de valence crossover T_v^* . (b) et (c) Diagrammes de phases schématisés des composés à base de Ce montrant la transition antiferromagnétique (orange) et son QCP (P_c), la ligne de valence crossover T_v^* (pointillés verts) et des phases supraconductrices (fonds gris et rose). La ligne de valence crossover rejoint le point critique (CEP sur la figure (a)) à des températures négatives. (b) montre le cas où deux dômes supraconducteurs apparaissent : un associé au QCP magnétique (à P_c) et l'autre aux changements de valence (à P_v). C'est le cas de CeCu_2Si_2 [31]. (c) Cas où seul un dome supraconducteur existe : P_c et P_v sont presque confondues. C'est le cas de CeRhIn_5 [19, 32]. Figures extraites de la référence [28].

Une transition de valence est une transition de phase isostructurale lors de laquelle la valence d'un élément du matériau montre un saut discontinu [28]. L'exemple typique est le composé Ce pur qui subit une transition du premier ordre, appelée transition $\gamma - \alpha$ (des noms des deux phases en jeu, Fig. 1.9 (a)), durant laquelle le nombre d'électrons $4f$ passe brusquement de $\langle n_f \rangle \sim 1$ à $\langle n_f \rangle < 1$ par Ce. Concrètement, le matériau voit ses ions Ce passer de $\text{Ce}^{3.03+}$ à $\text{Ce}^{3.14+}$. Cette transition se termine par un point critique (dans le cas de Ce pur, ce point se situe à $T = 600$ K et $P = 2$ GPa, Fig. 1.9 (a)).

Dans le cas des fermions lourds à base de Ce, cette ligne de transition et le point critique existeraient à des températures négatives ce qui les rend inobservables. Cependant, des effets de cette transition peuvent être perçus à des températures positives sous la forme d'un changement continu de la valence des ions Ce. On parle alors de "valence crossover" (Fig. 1.9 (b) et (c) et Fig. 1.10). Il est à noter que, dans le cas d'une expérience sous champ, ce changement de valence serait la résultante de l'effet Zeeman et de l'effet Kondo combinés [29].

Bien que, dans les fermions lourds, ce changement de valence serait de l'ordre de 0.01 [28] (et non plus 0.1 comme dans Ce pur), il expliquerait de nombreuses anomalies vues dans les fermions lourds à base de Ce et d'Yb telles qu'un compor-

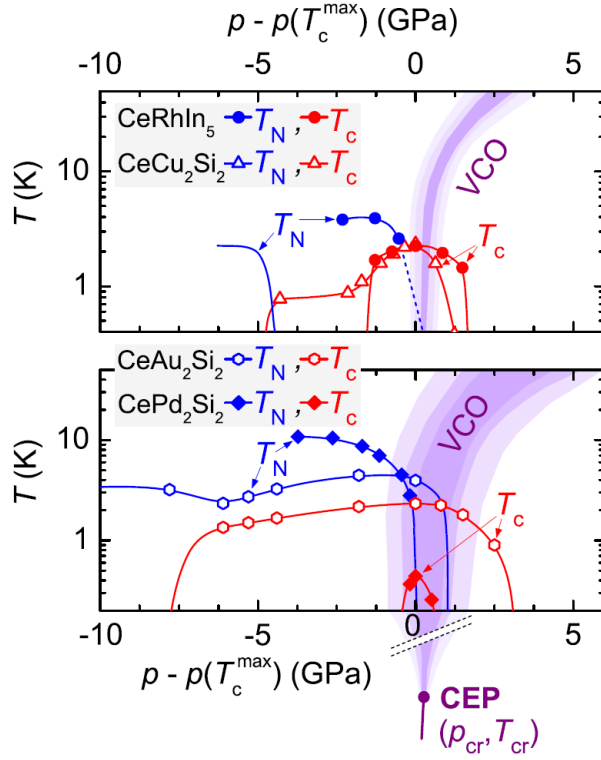


FIGURE 1.10 – Diagrammes de phases température-pression schématiques montrant les lignes de transitions antiferromagnétiques (T_N) et supraconductrices (T_c) ainsi que la position du valence crossover et du CEP dans le cas de CeRhIn_5 , CeCu_2Si_2 , CeAu_2Si_2 et CePd_2Si_2 . Le CEP est à une température négative mais le valence crossover (VCO) est présent aux températures positives. Figures extraites de la référence [34].

tement de non liquide de Fermi (dont la dépendance linéaire de la résistivité avec la température [33]) ou celle du comportement des masses effectives dans CeRhIn_5 vue par des mesures d'oscillations quantiques [19, 32]. Les fluctuations de valence, associées au crossover et au point critique, seraient également à l'origine d'une phase supraconductrice dans $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ([31] et Fig. 1.9 (b))

Du point de vue de l'expérience, il est possible de mesurer directement la valence d'un atome (de Ce dans notre cas) par la technique d'absorption des rayons X [35]. Cependant, cette technique nécessite l'absorption de photons X énergétiques, ce qui limite son utilisation à basse température.

D'autres techniques plus indirectes permettent de détecter un crossover de valence. En effet, *Watanabe et al.* [28] indique que ce phénomène devrait donner lieu à du métamagnétisme. La raison proposée est qu'un changement de valence changerait du même coup le moment magnétique des ions Ce [29, 36]. A première vue, ceci peut se comprendre simplement par le fait que ce sont les électrons $4f$ qui portent le magnétisme : un changement de leur nombre impacterait alors l'aiman-

tation globale de l'échantillon. C'est probablement le cas dans YbNi_3Ga_9 [37] où un pic dans la susceptibilité AC est observé sous champ magnétique. Les auteurs associent cet accident à un changement de valence.

Enfin, on remarque également, dans cette même étude, qu'à mesure que la température augmente, l'anomalie est de moins en moins visible. Ce dernier point est également discuté par la théorie : la netteté de l'irrégularité métamagnétique diminue avec les hautes températures [38].

1.1.4 Les propriétés physiques de CeIn_3 , CeRhIn_5 et CePt_2In_7

CeIn_3

Le composé le plus simple des fermions lourds à base de Ce est CeIn_3 . Sa structure cubique P, visible sur la figure 1.1, implique un comportement électronique 3D.

CeIn_3 subit une transition paramagnétique-antiferromagnétique à $T_N = 10$ K à pression ambiante. Cet ordre magnétique⁷ subsiste sous pression jusqu'à un QCP à $P_c \simeq 2.6$ GPa (où un dôme supraconducteur apparaît avec un maximum à $T_c = 0.2$ K) [18] et sous champ jusqu'à $B_c \simeq 61$ T [39].

La phase magnétique a été étudiée par diffraction neutronique [1]. Elle révèle un vecteur de propagation $\vec{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un moment magnétique de $0.45 \mu_B$ sur chaque atome de Ce.

Des mesures de chaleur spécifique [18, 40] estiment la contribution électronique à $\gamma \simeq 120 - 150 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ à pression ambiante, attestant d'un comportement fermion lourd avec une renormalisation des masses effectives.

Enfin, des mesures d'oscillations quantiques (voir Fig. 1.11 pour les surfaces de Fermi et le chapitre 2 pour la théorie sur les oscillations quantiques) permettant de déterminer les surfaces de Fermi de ce composé ont été menées sous très haut champ magnétique et sous pression.

Sous pression [18], seule une surface de Fermi a été vue, nommée "d", de taille ($\sim 3 - 4$ kT) et de masse effective ($\sim 3 - 20 m_0$ selon l'orientation du champ par rapport aux axes cristallographiques) relativement constantes jusqu'à P_c . Au-delà, une nouvelle surface, "a", apparaît à ~ 10 kT avec une grande masse effective $\sim 60 m_0$. Cette dernière est possiblement la surface des électrons $4f$ devenus itinérants.

Sous champ, la surface "a" est observée à partir de 55 T via le phénomène de "magnetic breakdown" puis au-delà de B_c [39] avec à la fois une taille plus petite (en accord avec les calculs de structures de bandes de LuIn_3) et une masse effective réduite d'un ordre de grandeur comparé à l'étude sous pression. Cependant, *Sebastian et al.* [41] ont observé une divergence des masses effectives et la disparition de petites poches de Fermi à $B_f \sim 40$ T. Selon les auteurs, cela serait dû à une

7. Combinaison de l'effet Kondo et de l'interaction RKKY.

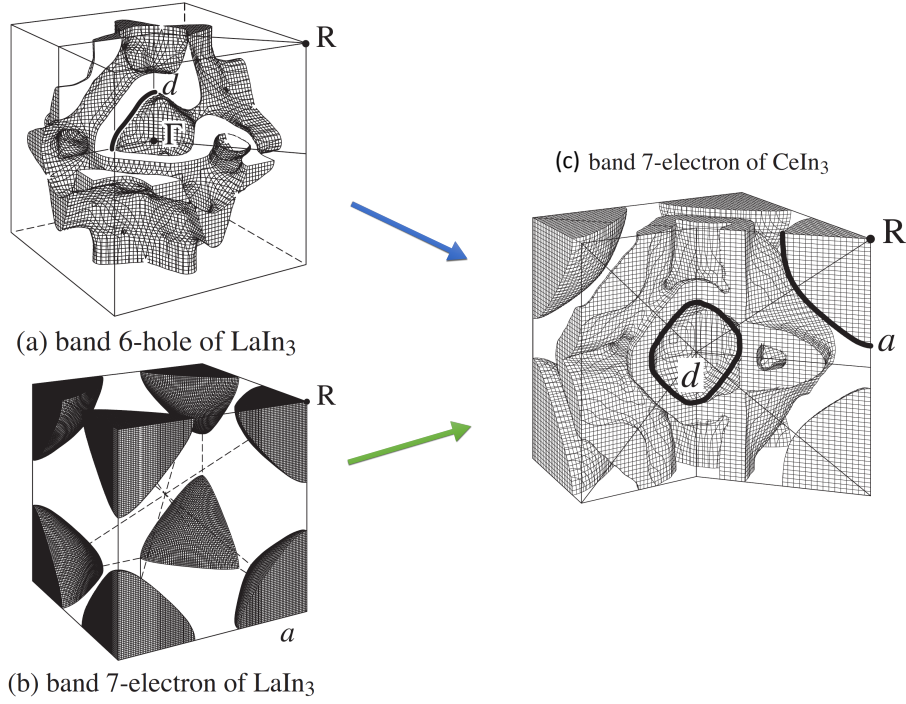


FIGURE 1.11 – (a) et (b) Surfaces de Fermi calculées de LaIn_3 correspondant au cas où les électrons $4f$ de CeIn_3 sont localisés. Seule la surface "d" est visible à bas champ. La surface "a" n'est observée que par "magnetic breakdown" (cf. section 2.4) pour $B > 55$ T. (c) Surfaces de Fermi calculées de CeIn_3 correspondant au cas où les électrons $4f$ de CeIn_3 sont itinérants. On voit les surfaces "d" et "a".

dépopulation complète en trous de la bande f à B_f indiquant une transition de Lifshitz. De plus, une anomalie a été observée en mesure de longueur de pénétration (mesures TDO, voir section 3.1) à environ 45 T [42]. Cette anomalie, qui persiste sous pression, aurait pour origine une reconstruction de surface de Fermi.

CeRhIn_5

CeRhIn_5 est un des composés les plus étudiés de la famille des fermions lourds à base de Cérium. L'introduction d'une couche de RhIn_2 entre deux couches de CeIn_3 affecte non seulement sa structure cristallographique (elle devient tétragonale P, voir Fig. 1.1) mais lui confère surtout un comportement électronique quasi 2D. En effet, les couches CeIn_3 vont absorber les électrons de conduction des couches RhIn_2 : on a donc alternance de couches conductrices (CeIn_3) avec des couches isolantes (RhIn_2). Les électrons sont donc libres de se déplacer dans deux dimensions de l'espace (dans le plan a - b) ce qui confère au composé un comportement électronique 2D et, par conséquent, des surfaces de Fermi quasi cylindriques [43] (Fig. 1.13).

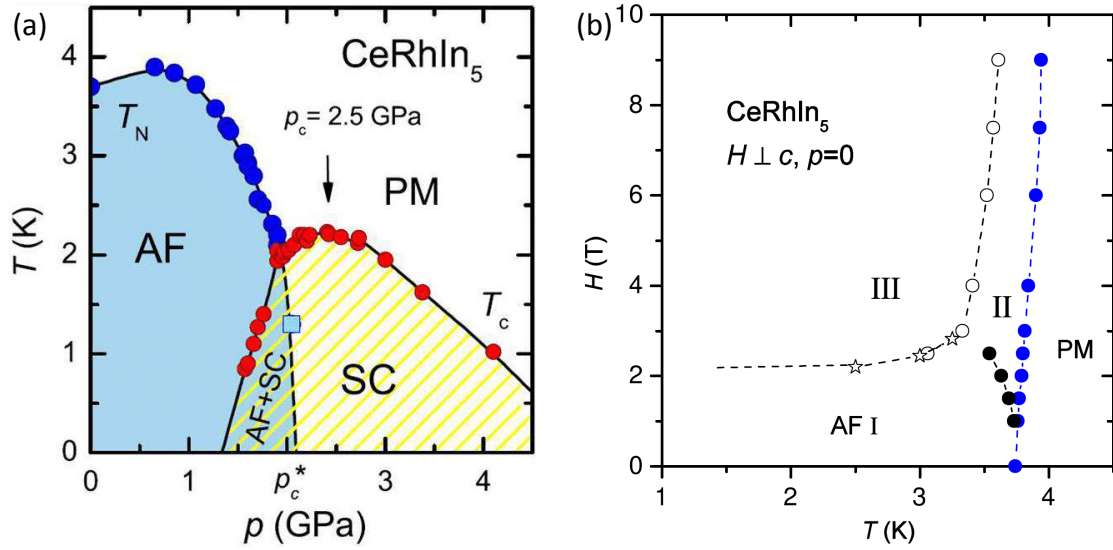


FIGURE 1.12 – Diagrammes de phases de CeRhIn₅ (a) température-pression à champ nul et (b) champ magnétique-température. La supraconductivité émerge autour du QCP induit sous pression (a) tandis que la phase antiferromagnétique est partagée en trois domaines, correspondant à différents arrangements des spins localisés (changements du vecteur de propagation) (b).

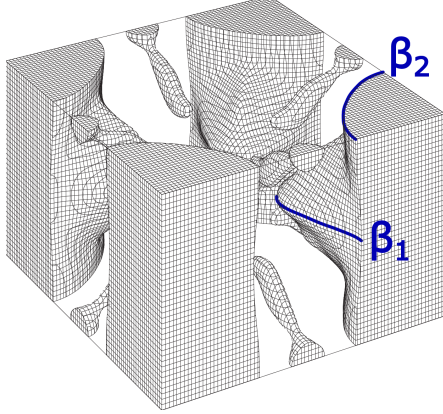
Une phase antiferromagnétique se développe en dessous de $T_N = 3.8$ K [44] à pression ambiante et disparaît sous pression à $P_c \simeq 2.4$ GPa [43] et sous champ à $B_c \sim 50$ T [25]. De plus, un dôme de supraconductivité induite sous pression apparaît autour du QCP, atteignant une température critique maximale de $T_c = 2.1$ K [45].

Des mesures de chaleur spécifique [46] et de diffraction de neutrons [44] ont mis en évidence la complexité du diagramme de phases champ magnétique-température : la phase antiferromagnétique est partagée en trois domaines (Fig. 1.12 (b)). A haute température, le magnétisme présente une phase incommensurable de vecteur de propagation $\vec{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.297)$ tandis qu'à basse température, fort champ magnétique, une onde de densité de spins domine le composé avec un vecteur d'onde $\vec{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$.

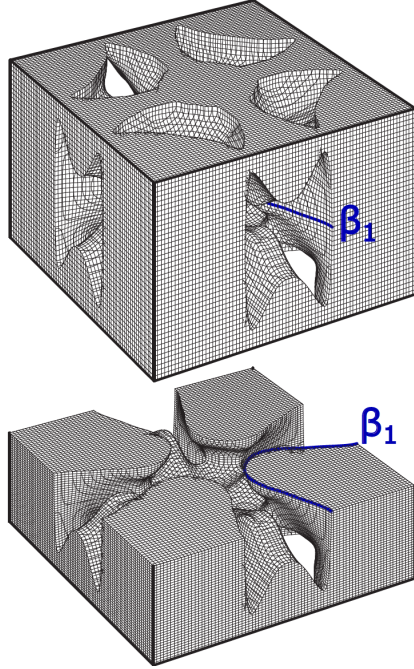
Cornelius et al. ont mesuré la chaleur spécifique du composé [46] et ont établi une forte contribution électronique $\gamma \sim 400$ mJ.mol⁻¹.K⁻².

Enfin, des mesures de dHvA ont été réalisées sous pression [27]. Elles suggèrent que les électrons $4f$ sont localisés à pression ambiante (en accord avec les calculs de structures de bandes de LaRhIn₅, Fig. 1.13). En dépassant P_c , les auteurs observent une augmentation brusque des fréquences $\alpha_{1,2,3}$, la disparition de la

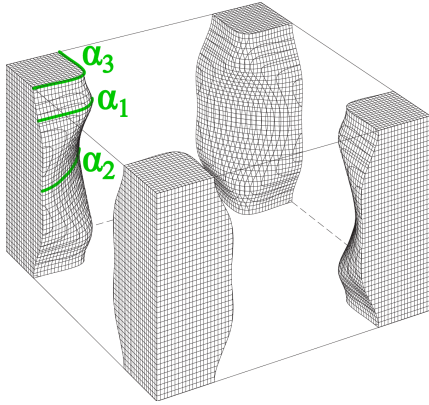
LaRhIn₅ band 14-electron



CeRhIn₅ band 14-electron



LaRhIn₅ band 15-electron



CeRhIn₅ band 15-electron

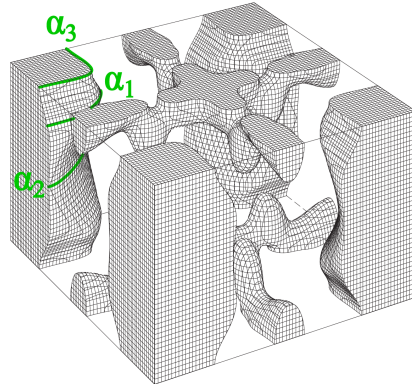


FIGURE 1.13 – A gauche, les surfaces de Fermi calculées de LaRhIn₅ correspondant au cas où les électrons $4f$ de CeRhIn₅ sont localisés. A droite, celles calculées pour CeRhIn₅, cas des électrons $4f$ itinérants. Le changement de comportement des électrons $4f$ implique la disparition de la fréquence dHvA β_2 ainsi qu'un grossissement des surfaces de Fermi α .

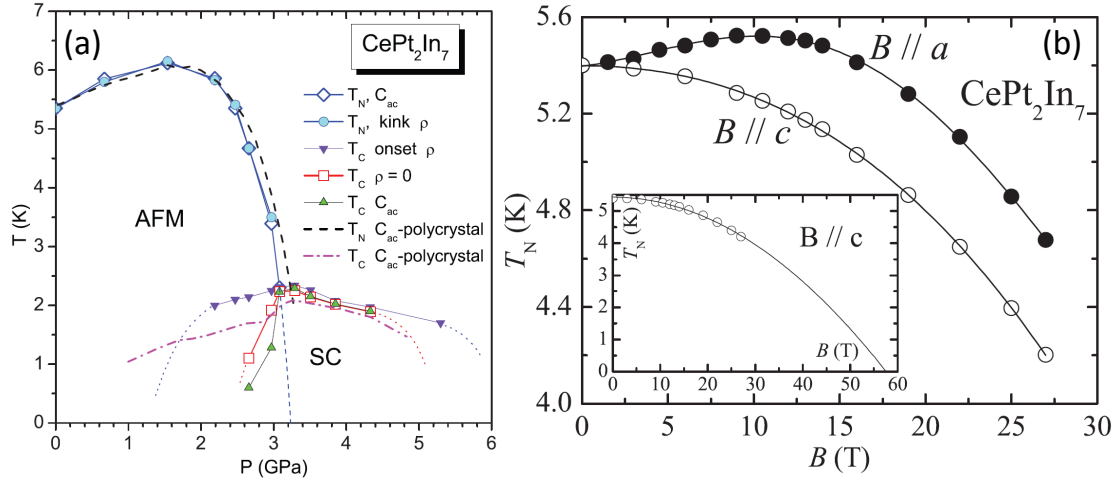


FIGURE 1.14 – Diagrammes de phases de CePt₂In₇ (a) température-pression à champ nul [20] et (b) température-champ magnétique à pression ambiante [49].

branche β_2 ainsi qu'une divergence des masses effectives à P_c . Au-delà de P_c , les nouvelles fréquences mesurées s'accordent avec les calculs de structures de bandes de CeRhIn₅ (où les électrons 4*f* sont itinérants, Fig. 1.13). En conclusion, la nature du QCP induit sous pression est locale.

Sous fort champ magnétique, une mesure controversée [25] indique que le scénario "onde de densité de spins" (paragraphe 1.1.2) est à l'oeuvre. A $B^* \sim 30$ T de nouvelles fréquences dHvA sont détectées ce qui, selon les auteurs, est la preuve que les électrons 4*f* deviendraient itinérants, tandis que l'ordre magnétique ne disparaît qu'à bien plus haut champ ~ 50 T. Cependant, et contrairement à ce qui se passe sous pression, aucune autre fréquence dHvA ne change ce qui constitue un argument fort contre une éventuelle reconstruction des surfaces de Fermi. Il semblerait que ces fréquences supplémentaires soient dues au phénomène de "magnetic breakdown" (cf section 2.4).

CePt₂In₇

CePt₂In₇ n'a été synthétisé que très récemment [47], bien après CeIn₃ ou CeRhIn₅. Jusqu'à aujourd'hui, il est le seul composé de la famille des CeR₂In₇ (R un métal de transition) disponible à ce jour. Sa structure cristallographique allongée selon l'axe *c* (Fig. 1.1) lui confère un comportement électronique bien plus bidimensionnel que CeRhIn₅ [48].

CePt₂In₇ devient antiferromagnétique en dessous de $T_N = 5.5$ K [20] à pression nulle. Cette phase disparaît sous pression en un QCP autour de $P_c \sim 3.2$ GPa [20], faisant émerger de la supraconductivité avec comme maximum $T_c = 2.3$ K [20].

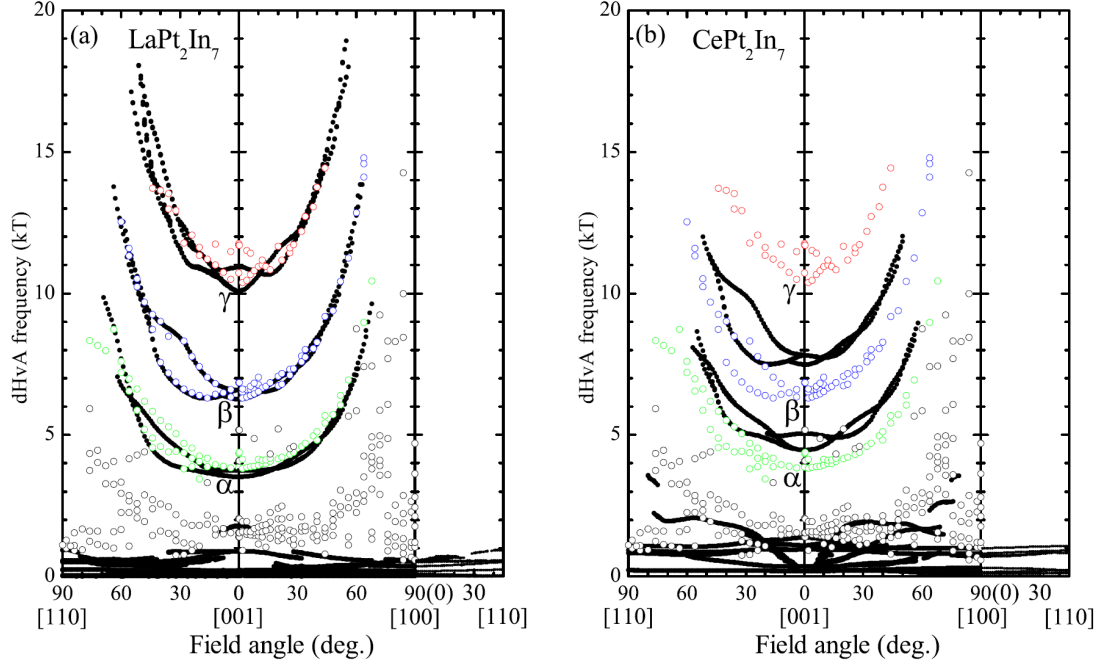


FIGURE 1.15 – Dépendances en angle des fréquences dHvA expérimentales de CePt_2In_7 (en couleurs) comparées aux résultats des calculs de DFT (noir) de LaPt_2In_7 (a) et de CePt_2In_7 (b) [48]. Les résultats expérimentaux sont en accord avec le scénario (a) où l'électron $4f$ de l'atome de Ce est localisé.

Sous champ, l'ordre magnétique semble être détruite pour $B_c \sim 55 - 60$ T [49].

Les mesures de chaleurs spécifiques faites par *Krupko et al.* [49] indique que la contribution électronique est de l'ordre de $\gamma \sim 180 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$.

Concernant la phase antiferromagnétique de ce composé, sa structure n'était pas connue avant le début de cette thèse. Des expériences sur des polycristaux en muons [50] et en NMR/NQR [51] suggéraient une phase commensurable. Plus tard, de nouvelles mesures de NMR/NQR [52] sur monocristaux et sous pression laissaient entendre qu'il existait une coexistence commensurable-incommensurable en dessous de 4 K. A très basse température et pression ambiante, cette incommensurabilité occuperait jusqu'à 75 % du volume de l'échantillon. L'application de la pression serait en revanche favorable à la phase commensurable. Dans tous les cas, le vecteur de propagation serait $\vec{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \delta)$, δ étant inconnu.

Il existe, en plus de cette inconnue sur la structure magnétique, un débat sur la nature du QCP induit sous pression dans ce composé. En effet, *Sidorov et al.* [20] ont observé par mesure de résistivité sous pression une forte augmentation de la masse effective autour de P_c , ce qui suggère que la nature du QCP est locale. En revanche, l'étude de *Sakai et al.* [52] semble indiquer qu'il existe une pression

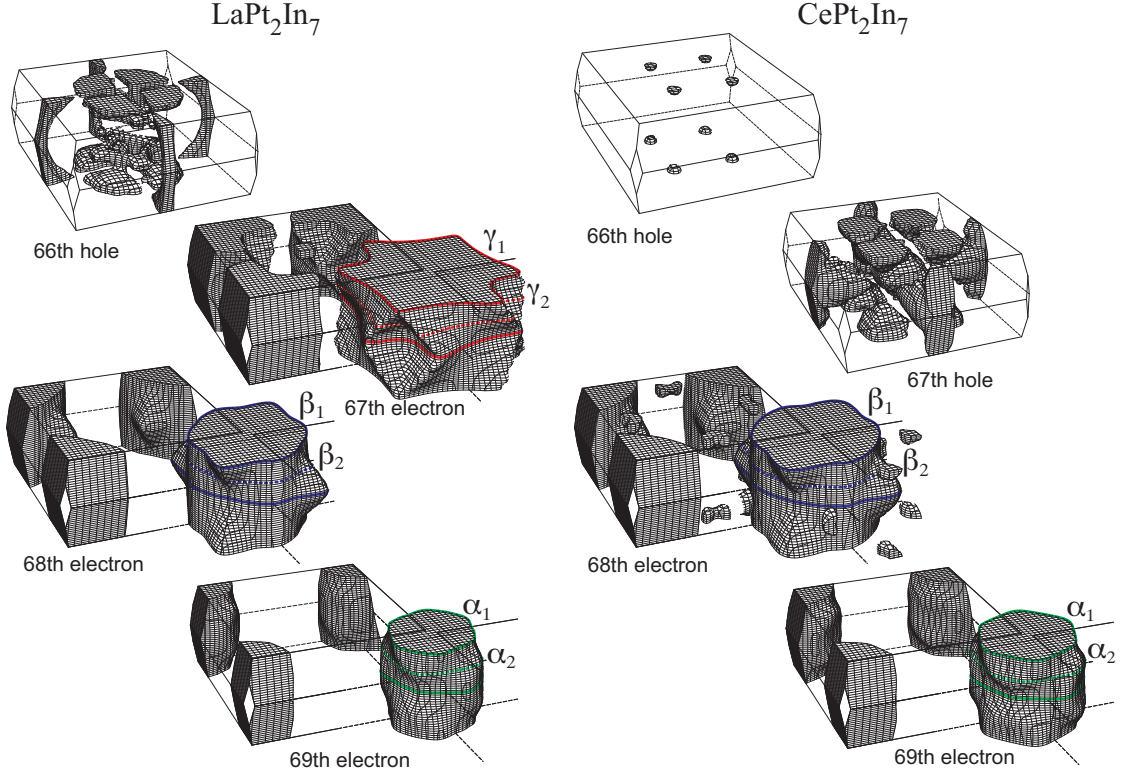


FIGURE 1.16 – Surfaces de Fermi calculées de CePt_2In_7 en lien avec la figure 1.15. Le passage de l'état localisé à itinérant pour l'électron $4f$ impose un changement de taille des surfaces de Fermi α et β et la disparition de la surface γ .

$P^* \sim 2.4$ GPa où les électrons $4f$ deviennent itinérants : le QCP serait du type "onde de densité de spin". La question est donc de savoir quelle est la nature du QCP ou si un troisième scénario existe.

Malheureusement, aucune étude d'oscillations quantiques sous pression n'a été publiée jusqu'à ce jour sur CePt_2In_7 . A pression ambiante et jusqu'à 35 T, les récentes mesures de *Götze et al.* [48] indiquent la nature localisée des électrons $4f$ (Fig. 1.15 et 1.16). Cette étude met également en exergue que le phénomène de "magnetic breakdown" (voir section 2.4) s'installe à partir d'environ 20 – 25 T. Sous fort champ magnétique (~ 60 T), *Altarawneh et al.* [53] ont observé par la technique TDO une anomalie autour de 45 T qui semble peu varier avec la température et avec l'orientation du champ. Cet anomalie est similaire à celle observée dans CeIn_3 à 45 T (voir section 1.1.4 sur CeIn_3).

1.2 Supraconducteurs à base de Fer

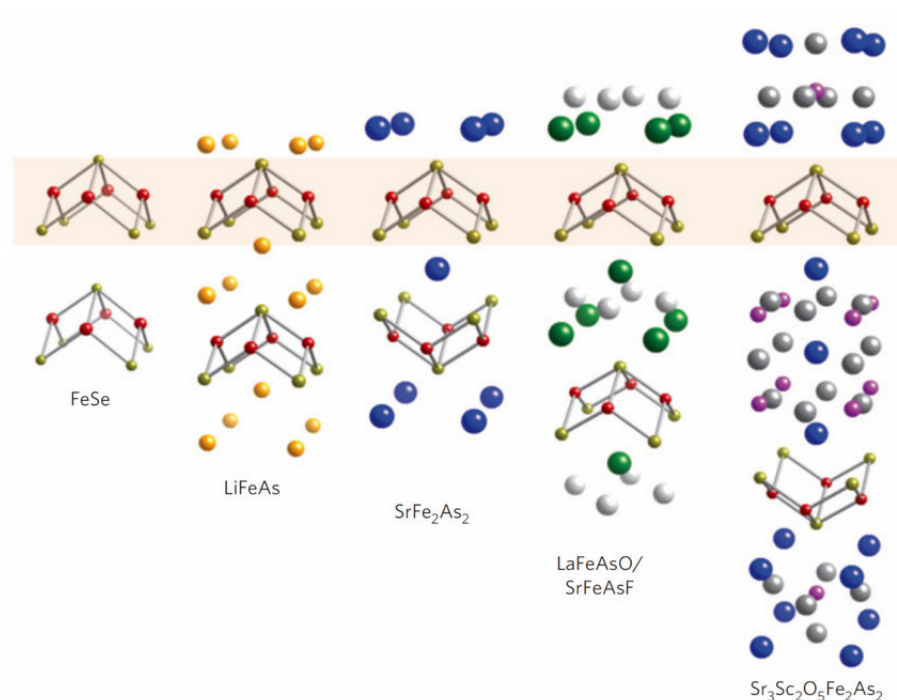


FIGURE 1.17 – Quelques représentants de la famille des supraconducteurs à base de Fer. De gauche à droite, des exemples des groupes "11", "111", "122", "1111" et "32522". Les structures mis en évidence (fond orangé) sont des feuillets de FeSe ou de FeAs. On voit que FeSe est la brique élémentaire de la famille.

En 2006 sont découverts les premiers supraconducteurs à base de Fer [54, 55]. Ces composés sont généralement formés de feuillets de FeSe⁸ ou de FeAs⁹ séparés par d'autres atomes (Fig. 1.17). Cette famille est divisée en groupes, chaque groupe portant le nom de la stoechiométrie des éléments : le groupe des "1111" englobe les composés LaFeAsO ou SmFeAsO par exemple, celui des "122" les très connus BaFe₂As₂, SrFe₂As₂, CaFe₂As₂ et d'autres, les "111" dont fait parti LiFeAs, etc. Un groupe possède un statut particulier : "11" n'est rempli que par le seul composé FeSe qui fera l'objet d'une étude plus approfondie (cf. section 1.2.2).

Ces composés présentent une phase de supraconductivité non-conventionnelle à basses températures, malgré la présence de Fer¹⁰, avec des températures critiques pouvant atteindre les 56 K [56]. Ils possèdent également de nombreuses similarités avec les fermions lourds, à savoir :

8. On parle alors de chalcogénures de Fer.

9. Ici, on parle de pnictures de Fer.

10. Selon la théorie BCS, le moment magnétique du Fer empêche toute émergence d'une phase supraconductrice.

1. Leurs structures en feuillets (Fig. 1.17) rappellent la succession de plans de CeIn_3 et de RIn_2 des fermions lourds à base de Cérium (Fig. 1.1).
2. Les feuillets de FeSe ou de FeAs sont les plans conducteurs (comme CeIn_3) tandis que les autres atomes jouent le rôle de réservoir de charges (comme RIn_2). Ces composés sont également de bons conducteurs électriques.
3. Conséquence des deux premières similarités : les surfaces de Fermi des supraconducteurs à base de Fer sont quasi cylindriques (Fig. 1.20), ce qui implique un comportement électronique 2D.
4. Le diagramme de phases générique des supraconducteurs à base de Fer (dont celui de BaFe_2As_2 est l'archétype, voir Fig. 1.18) présente une ligne de transition magnétique qui se termine par un point critique quantique, autour duquel se développe un dôme supraconducteur. Ceci laisse penser que les instabilités antiferromagnétiques seraient une des origines de la supraconductivité.
5. Enfin, dans le composé $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, une divergence des masses effectives à l'approche du QCP a été observée par une mesure d'oscillations quantiques dHvA [57]. Cette étude suggère également une renormalisation des masses effectives due aux corrélations électroniques.

La nature des interactions semble, elle, être différente. Un couplage entre les électrons de conduction, leurs spins et le réseau cristallin remplacerait le schéma "effet Kondo-interaction RKKY" des fermions lourds. Ce couplage mène à ce que l'on appelle l'ordre nématique (expliqué dans la section suivante 1.2.1). De plus, les électrons 3d du Fer seraient soumis à une forte répulsion due à la règle de Hund : cinq des six électrons 3d du Fer¹¹, contraints par leurs spins, seraient alors extrêmement limités dans leurs déplacements. Cette répulsion, qui se rapproche beaucoup de ce qui se passe dans un isolant de Mott (en remplaçant la répulsion de Pauli par la "répulsion de Hund"), conduirait à une symétrie s^{+-} du gap supraconducteur [58]. Cette symétrie du gap fait toujours l'objet d'intenses recherches. Il a également été proposé que la nature des interactions (attractives ou répulsives) donnerait lieu à des ondes de densité de spins ou de charges, occasionnant l'ouverture d'un gap à l'énergie de Fermi [59].

Cependant, un autre intérêt de ces composés réside dans le fait qu'ils sont également similaires aux cuprates (structure en feuillets avec les atomes de Fe remplaçant ceux de Cu, onde de spins antiferromagnétique, supraconductivité, etc) tout en présentant des diagrammes de phases simplifiés. Par la physique en jeu décrite ci-dessus, ils sont vus comme des intermédiaires entre les fermions lourds et les cuprates : les corrélations électroniques sont à mi-chemin entre une forte renormalisation des masses effectives (forte hybridation des électrons de conduction avec les couches 4*f* ou 5*f* via Kondo et RKKY) et la physique des isolants de Mott (forte répulsion coulombienne entre électrons). Ce sont donc des nouveaux candidats pour résoudre le problème de la supraconductivité non-conventionnelle.

11. Pour rappel, la couche 3d peut contenir jusqu'à 10 électrons.

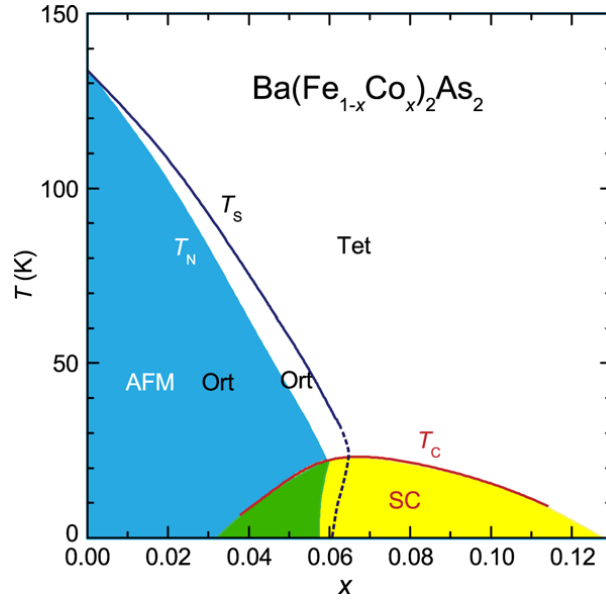


FIGURE 1.18 – Diagramme de phases température-dopage de BaFe_2As_2 dopé Co. Une transition structurale T_S de tétragonale à orthorhombique, intervenant en même temps qu’une transition vers un ordre antiferromagnétique T_N (domaine bleu), opère à ~ 133 K sans dopage. En augmentant x , T_S et T_N se séparent faisant apparaître un ordre nématique. Autour de $T_S = 0$ et $T_N = 0$ un dôme supraconducteur (domaine jaune) émerge avec une température maximale $T_c = 25.3$ K pour $x \simeq 0.07$. Figure tirée de la référence [60].

Dans cette partie, nous évoquerons les propriétés électroniques et cristallographiques communes à la majorité de ces composés en se basant sur BaFe_2As_2 pour ensuite s’intéresser au cas très particulier de FeSe .

1.2.1 Propriétés générales des supraconducteurs à base de Fer

BaFe_2As_2 fait partie des plus étudiés et peut être considéré comme représentatif de la famille des supraconducteurs à base de Fer. Il possède une structure cristallographique tétragonale (du type "122" sur la Fig. 1.17) à température ambiante et sans pression ou dopage. Lorsque l’on substitue les atomes de Fe par du Co (avec une substitution $x < 0.07$, voir Fig. 1.18), le composé subit à basse température une transition structurale T_S vers une symétrie orthorhombique suivi de près par une transition d’un état paramagnétique à antiferromagnétique T_N [60, 62]. Un dôme de supraconductivité non-conventionnelle apparaît à mesure que T_S et T_N s’approchent de 0 K [60, 62]. Ce dernier constat soulève la question d’un possible point critique quantique magnétique qui favoriserait l’apparition de la phase su-

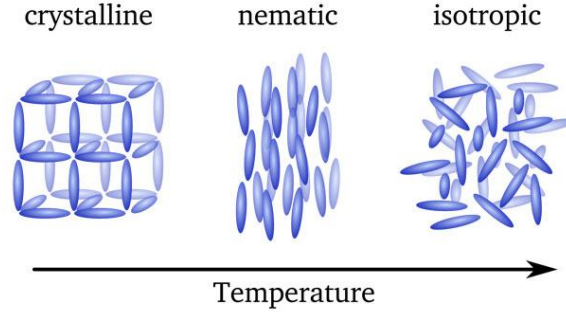


FIGURE 1.19 – Illustration de trois phases dans les cristaux liquides en fonction de la température. A haute température, les bâtonnets des cristaux liquides n'ont pas d'orientation privilégiée (direction isotrope). En baissant la température, les bâtonnets vont privilégier une direction : c'est la phase nématique. Le paramètre d'ordre de cette phase est donc relié à l'orientation moyenne des cristaux.

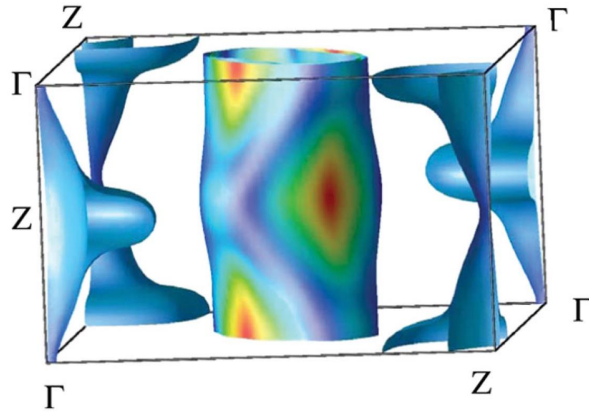


FIGURE 1.20 – Surfaces de Fermi du composé $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$. Elles présentent clairement des ressemblances avec les fermions lourds à base de Ce (CePt_2In_7 par exemple) avec leur forme quasi cylindrique. Figure tirée de la référence [61].

praconductrice à l'image des fermions lourds (voir, par exemple, le diagramme de phases de CePt_2In_7 Fig. 1.14 (a)).

Un second point extrêmement étudié dans ces composés par la communauté scientifique est le rôle d'un ordre appelé nématique. Le terme "nématicité" provient du comportement des cristaux liquides sous certaines conditions : en abaissant la température par exemple, les cristaux liquides, au départ désordonnés, vont s'arranger et tendre à pointer tous dans une direction unique (Fig. 1.19). Les comportements des cristaux liquides, dont la nématicité, ont beaucoup été étudiés : pour plus d'information, le lecteur est invité à consulter les ouvrages de référence en la matière [63, 64, 65].

Dans le cas des supraconducteurs à base de Fer, sa définition exacte peut s'avérer plus complexe, seule l'explication simplifiée qui suit sera exposée dans ce manuscrit (voir également la figure 1 de la référence [66]).

Cet ordre correspond à l'espace existant entre T_S et T_N . A haute température, le système possède une symétrie tétragonale sans ordre magnétique. En abaissant la température, la structure cristallographique va perdre sa symétrie C_4 (où les axes cristallographiques a et b sont égaux) au profit d'une symétrie C_2 (où $a \neq b$, structure orthorhombique) tout en restant paramagnétique. Cependant, la proximité de la transition magnétique a tendance à orienter les spins des atomes de Fe et, par ce fait, à privilégier une direction cristallographique ($a > b$ par exemple) sur de longues distances. Par la suite, pour $T < T_N$, on aura un ordre antiferromagnétique à longue distance également. La nématicité se caractérise ici par le fait que, lors de la brisure de la symétrie tétragonale, une direction cristallographique est favorisée plutôt qu'une autre.

La supraconductivité pourrait également trouver une partie de son origine dans cet ordre : en effet, le système subit des fluctuations associées à un réarrangement cristallographique et aux spins à proximité de T_S et de T_N . Ceci interroge sur l'origine de la supraconductivité : de plus en plus d'études, en faveur d'un mécanisme phonon-magnons pour expliquer la supraconductivité, apparaissent dans la littérature (par exemple les références [67, 68]).

1.2.2 Le cas de FeSe

Le composé FeSe attire beaucoup l'attention de la communauté scientifique pour sa place particulière dans la famille des supraconducteurs à base de Fer. En effet, tous les matériaux de la famille sont composés soit de feuillets de FeAs, soit de FeSe : il apparaît donc comme la brique élémentaire des supraconducteurs à base de Fer¹² à l'image de CeIn_3 pour les fermions lourds à base de Ce. Comprendre le comportement électronique de FeSe serait donc un tremplin vers une théorie de la supraconductivité non-conventionnelle.

12. A noter que, jusqu'à aujourd'hui, le composé FeAs pur n'existe pas.

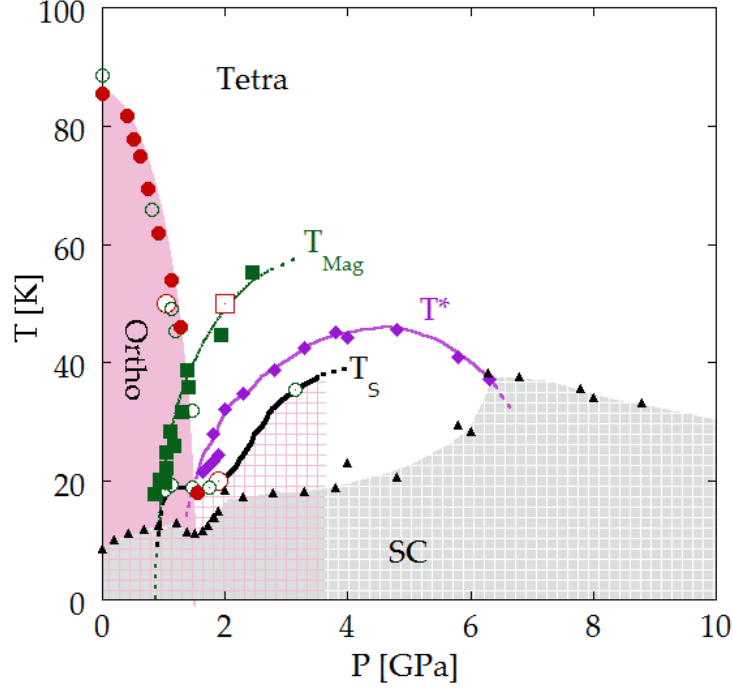


FIGURE 1.21 – Diagramme de phases température-pression de FeSe. La phase orthorhombique Cmma est établie à basse pression et basse température (domaine violet). La supraconductivité apparaît à basse température (domaine gris). La ligne T_{Mag} correspond à un ordre magnétique observé par *Bendele et al.* [69]. T^* fait référence à l’anomalie en résistivité vue par *Sun et al.* [70]. T_S est une nouvelle transition structurale mis en évidence par *Kothapalli et al* [71]. Pour plus de détail, se référer au texte.

Cependant, peu de temps après sa synthèse en 2008 [73], il s’est avéré que cette brique élémentaire ne se comportait comme aucun autre élément de la famille : FeSe ne présente pas de double transition structurale et magnétique. Seules une transition structurale de tétragonale à orthorhombique ($T_S \sim 90$ K) et une phase supraconductrice ($T_c \sim 8$ K) sont découvertes à pression ambiante ([74] et Fig. 1.21). FeSe conserve cependant l’ordre nématique.

Sous pression, beaucoup d’études sont rapportées dans la littérature ([69, 70, 71, 75, 76, 77] et Fig. 1.21). La phase supraconductrice possède une variation non monotone en fonction de la pression : la température critique présente un minimum autour de ~ 1.9 GPa, augmente fortement jusqu’à ~ 37 K vers 6 GPa puis diminue jusqu’à disparaître au-delà [70].

De plus, la transition structurale est totalement supprimée pour une pression ~ 1.9 GPa, à l’endroit même où la supraconductivité est affaiblie [75]. Une deuxième transition structurale T_S sera observée bien plus tard (en 2016 par *Kothapalli et al.* [71]) vers une structure cristallographique possédant une symétrie au mieux orthorhombique.

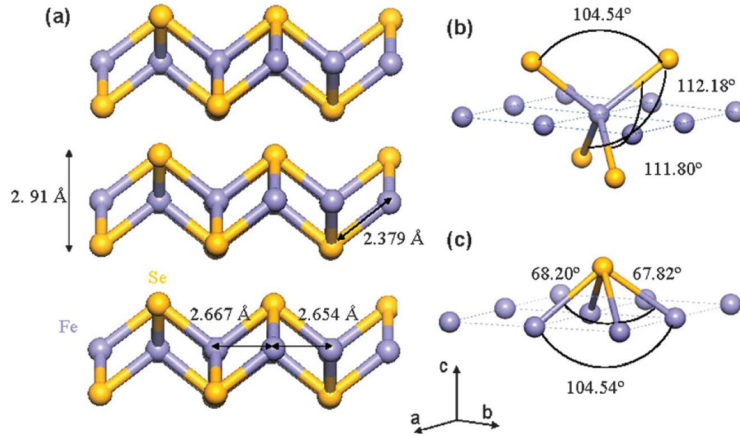


FIGURE 1.22 – Structure cristallographique orthorhombique $Cmma$ de FeSe à basse température établie par *Margadonna et al.* [72]. La structure en feuillets est clairement visible sur (a).

En 2012, *Bendele et al.* [69] a mis en évidence un ordre magnétique par mesure de muons ($ZF\mu SR$ ¹³). Il propose une phase antiferromagnétique (avec une température de transition T_{Mag}) apparaissant vers 1 GPa. T_{Mag} augmenterait au moins jusqu'à ~ 55 K à 2.4 GPa. Le moment magnétique est estimé à $0.2\mu_B$ à 2.4 GPa. Par ailleurs, des mesures de résistivité sous pression réalisées par *Sun et al.* [70] en 2015 mettent en évidence des accidents dans la résistivité : ces anomalies forment un dôme (T^* sur la figure 1.21) relativement proche de T_S . Les auteurs de cette étude assimilent ce dôme à un ordre magnétique du type onde de densité de spins. Jusqu'à aujourd'hui, aucune étude de diffraction de neutrons sous pression sur FeSe n'est disponible à ce jour dans la littérature.

13. $ZF\mu SR$ signifie "zero-field muon spin rotation".

Chapitre 2

Oscillations quantiques

Connaître les propriétés électroniques d'un métal est essentiel dans le domaine de la matière condensée. En effet, ces dernières permettent d'aboutir à une meilleure compréhension de la matière et, à plus long terme, de générer de multiples applications (dans les domaines de la micro-/nano-électronique, du médical, etc). Cependant, toutes ces propriétés trouvent une origine dans la structure de bandes du métal. Théoriquement, il suffit même de s'intéresser uniquement aux électrons ayant une énergie proche du niveau de Fermi (d'énergie notée généralement E_F) pour tout connaître du matériau en question. Ces électrons, régissant sur le comportement de l'échantillon, forment ce qu'on appelle la Surface de Fermi (SF) : c'est la surface dans l'espace réciproque (ou espace des k) pour laquelle on a intersection entre la structure de bandes et le niveau de Fermi. Cette surface est donc une iso-énergie des bandes.

Expérimentalement, deux principales méthodes permettent d'obtenir des connaissances sur les surfaces de Fermi :

- la mesure ARPES (pour "Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy" ou en français "Spectroscopie PhotoElectrique Résolue en Angle") est une technique de spectroscopie (donc de surface). Cette mesure renseigne sur la relation de dispersion, i.e. $E(\vec{k})$ avec $\vec{k}$ dans le plan sondé.
- la mesure des oscillations quantiques, qui utilise un fort champ magnétique et le phénomène de quantification de Landau. Cette mesure renseigne sur la taille et la topologie des surfaces de Fermi. C'est cette technique qui sera privilégiée ici.

Cependant, les oscillations quantiques dans un métal (qui doit être monocristallin et de très bonne qualité) sont généralement faibles en amplitudes et ne sont visibles qu'à basse température (typiquement en-dessous de 5 K) et sous haut champ magnétique (au-delà du Tesla). Le laboratoire du LNCMI de Grenoble, dont les champs les plus intenses atteignent 36 T, est donc le lieu idéal pour réaliser de telles mesures.

Dans un premier temps nous définirons ce que sont les oscillations quantiques et nous verrons quel phénomène sous-jacent est à l'oeuvre. La deuxième partie sera consacrée à comprendre comment remonter aux propriétés électroniques (masses effectives, temps de vie des électrons, etc). Une brève section s'intéressera ensuite aux conditions nécessaires pour l'observation des oscillations quantiques. Puis dans un quatrième temps, on expliquera ce qu'est le phénomène de "magnetic breakdown". Enfin nous terminerons par un rapide aperçu d'une méthode de calcul de structures électroniques (voir la section 2.5) complémentaire aux oscillations quantiques.

Il est à préciser que la totalité de ce chapitre (à l'exception de la dernière section) est basée sur la "Bible des oscillations quantiques", à savoir la référence [78]. Le lecteur est donc invité à consulter cet ouvrage pour un plus grand approfondissement théorique.

2.1 Les niveaux de Landau

2.1.1 Electrons libres dans un champ magnétique

L'application d'un champ magnétique sur un métal peut avoir pour conséquences l'effet Zeeman ou la polarisation de spins dans les cas simples. Il est à noter qu'un autre effet touchant directement la densité d'états apparaît : la quantification de Landau.

Afin d'expliquer simplement ce phénomène, considérons des électrons libres et indépendants dans un métal (modèle de Sommerfeld). L'équation de Schrödinger indépendante du temps est :

$$\frac{1}{2m}(P_x\vec{e}_x + P_y\vec{e}_y + P_z\vec{e}_z)^2\psi = E\psi \quad (2.1)$$

dans une base orthogonale $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ où m est la masse de l'électron libre, $P_{x,y,z}$ sont les impulsions selon les axes x , y et z et ψ la fonction d'onde. L'énergie E de l'électron s'écrit alors :

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.2)$$

Cependant, l'application d'un champ magnétique $\vec{B}$, de potentiel vecteur $\vec{A}$ défini par $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ modifie l'équation précédente en :

$$\frac{1}{2m}(P_x\vec{e}_x + P_y\vec{e}_y + P_z\vec{e}_z + e\vec{A})^2\psi = E\psi \quad (2.3)$$

où e est la charge de l'électron. En se plaçant dans le cas où $\vec{B}$ est parallèle à $\vec{e}_z$,

le potentiel vecteur peut prendre la forme suivante :

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} 0 \\ Bx \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Ce qui amène l'équation 2.3 à devenir :

$$\frac{1}{2m}(P_x \vec{e}_x + (P_y + eBx) \vec{e}_y + P_z \vec{e}_z)^2 \psi = E\psi \quad (2.5)$$

Et donc :

$$\frac{1}{2m}(P_x^2 + (\hbar k_y + eBx)^2 + \hbar^2 k_z^2) \psi = E\psi \quad (2.6)$$

En réalisant les substitutions $E' = E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$ et $x_0 = -\frac{\hbar k_y}{eB}$, on trouve :

$$\frac{1}{2m}(P_x^2 + e^2 B^2 (x - x_0)^2) \psi = E' \psi \quad (2.7)$$

On voit clairement ici l'équation de l'oscillateur harmonique :

$$\frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (x - x_0)^2 = E' \psi \quad (2.8)$$

où $\omega = \frac{eB}{m}$ est la pulsation cyclotron. Ainsi, la résolution de cette équation nous amène à $E'_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$, donc les niveaux d'énergie des électrons s'écrivent :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (2.9)$$

Cette dernière équation est celle qui explique la quantification de Landau par ce qui est couramment appelé des "tubes de Landau". Ce sont des tubes dans l'espace réciproque parallèle au champ magnétique, avec pour rayon $k_n = \sqrt{2 \frac{eB}{\hbar} \left(n + \frac{1}{2}\right)}$ et qui sont les seuls états autorisés pour les électrons (Fig. 2.1).

2.1.2 Tailles des surfaces de Fermi

Le champ magnétique a donc le pouvoir de quantifier les énergies des électrons. A présent, nous allons étudier l'intérêt de cette quantification pour en mesurer la taille des surfaces de Fermi.

Tout d'abord, il est à remarquer que le rayon de chaque tube dépend du champ magnétique B : plus le champ est grand, plus les tubes sont larges. Par conséquent, la surface de Fermi sera traversée par plusieurs tubes de Landau à mesure que le champ augmente. La densité d'états à l'énergie de Fermi variera donc avec le champ (voir Fig. 2.2). En effet, chaque tube qui traverse la surface de Fermi se verra vidé

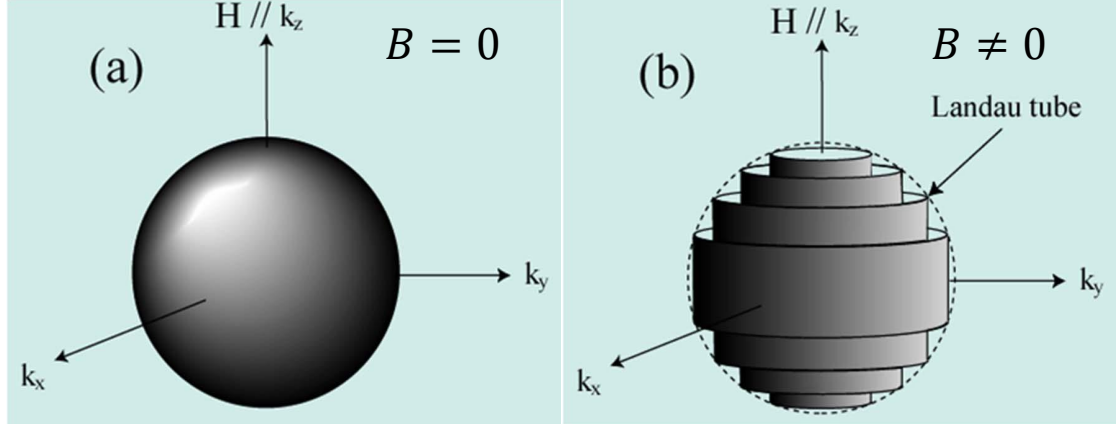


FIGURE 2.1 – Vision schématique d’une surface de Fermi sphérique sans (a) et soumise (b) à un champ magnétique. L’application d’un champ quantifie la sphère de Fermi en tubes de Landau. Les pointillés délimitent le vecteur d’onde de Fermi $k_F = \frac{\sqrt{2mE_F}}{\hbar}$.

de ses électrons au profit de celui qui le suit.

A présent, considérons que le tube de Landau n se trouve à une énergie $E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ au champ B_n . On augmente désormais le champ magnétique jusqu’à B_{n-1} , de sorte que le tube $n - 1$ se trouve à son tour à l’énergie E . On a donc le couple d’égalité suivante :

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \hbar \frac{eB_n}{m} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.10)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \hbar \frac{eB_{n-1}}{m} \left(n - \frac{1}{2} \right) \quad (2.11)$$

On en déduit donc que :

$$\frac{1}{B_n} = \frac{2e}{\hbar k_0^2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{B_{n-1}} = \frac{2e}{\hbar k_0^2} \left(n - \frac{1}{2} \right) \quad (2.13)$$

Ainsi en soustrayant les équations 2.12 et 2.13, on obtient :

$$\frac{1}{B_n} - \frac{1}{B_{n-1}} = \frac{2e}{\hbar k_0^2} \quad (2.14)$$

On définit la section de la surface de Fermi normale au champ par $S = \pi k_0^2$. Ainsi :

$$\Delta \left(\frac{1}{B} \right) = \frac{1}{B_n} - \frac{1}{B_{n-1}} = \frac{2\pi e}{\hbar S} \quad (2.15)$$

Par conséquent, on remarque sur cette dernière équation que les variations de la densité d’états sont périodiques en $1/B$ de période $\frac{2\pi e}{\hbar S}$. Ces variations sont donc

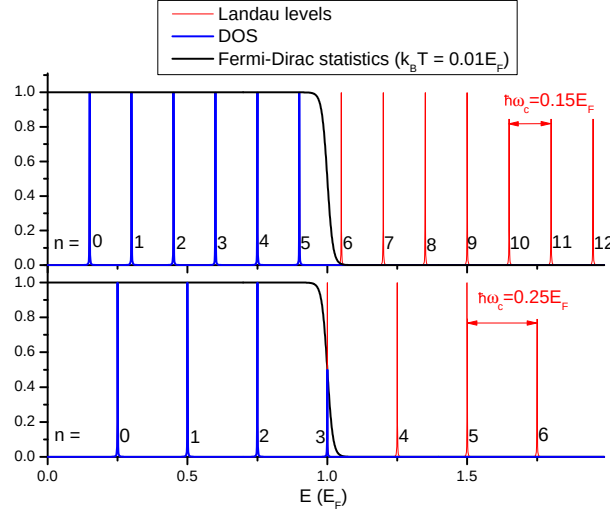


FIGURE 2.2 – Représentation schématique des niveaux de Landau et de la statistique de Fermi-Dirac en fonction de l'énergie à deux champs différents. En noir est représentée la statistique de Fermi-Dirac, en rouge la densité d'états totaux et en bleu ceux occupés par les électrons. n correspond à la quantification de Landau. On remarque qu'à mesure que le champ augmente, l'énergie E_F est franchie par plusieurs niveaux, faisant varier la densité d'états (DOS) au niveau de Fermi.

des oscillations qu'on appelle communément "oscillations quantiques". Ainsi, en considérant la fréquence F de ces oscillations en $1/B$, on obtient :

$$F = \frac{\hbar}{2\pi e} S \quad (2.16)$$

Cette équation fait directement le lien entre la fréquence des oscillations de la densité d'états en fonction de $1/B$ et la taille de la section de la surface de Fermi S . Pour être plus précis, la section S est, dans un cas concret, une section **extrémale**, normale au champ, d'une surface de Fermi (voir Fig. 2.3). C'est en effet dans cette condition qu'un maximum d'états est impliqué dans les tubes de Landau. Ainsi, à chaque fréquence fondamentale visible sur une expérience d'oscillations quantiques correspond une section extrémale d'une surface de Fermi.

A noter que cette fréquence F s'exprime en Tesla. Pour la suite, on parlera de la taille des surfaces de Fermi en T voire en kT.

D'un point de vue pratique, l'extraction des fréquences se fait généralement via une transformation de Fourier (FFT pour "Fourier Fast Transform") des données des oscillations en fonction de $1/B$. Un exemple de résultat est présenté sur la figure 2.4, chaque pic correspondant à une fréquence F .

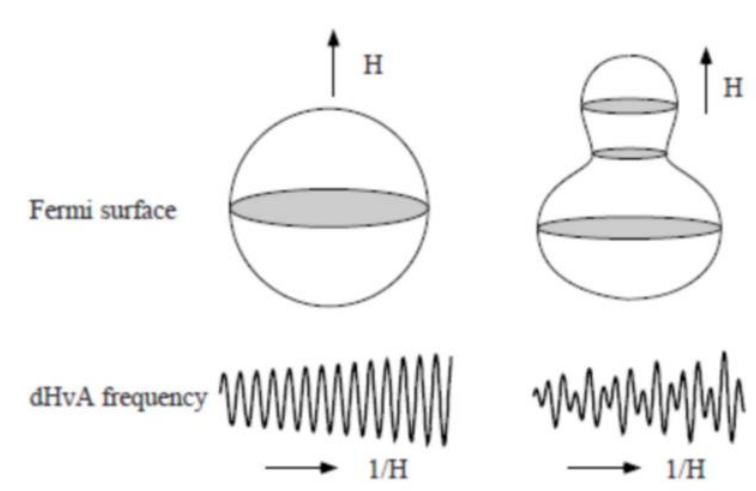


FIGURE 2.3 – Sections sondées par la technique des oscillations quantiques sur deux surfaces de Fermi différentes. A gauche, une sphère ne possède qu’une section extrême, donc une seule fréquence sera visible. A droite, une forme en quille possède trois sections extrêmes, donc trois fréquences seront mesurées pour la même surface de Fermi.

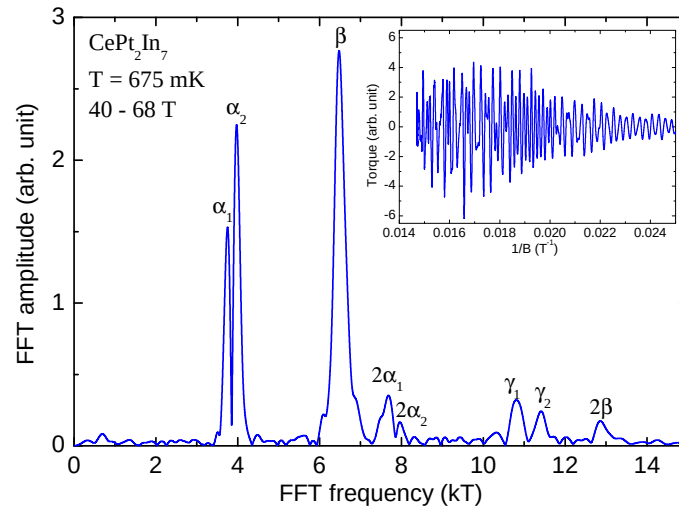


FIGURE 2.4 – Transformation de Fourier d’oscillations quantiques de CePt_2In_7 vues par la technique du ”torque” (cf. section 3.2.2). Les différents pics visibles sur ce graphique correspondent à différentes fréquences visibles en $1/B$. Chaque lettre (α , β , γ) correspond à une surface de Fermi, le chiffre en indice à une section extrême (voir la section 1.1.4 sur CePt_2In_7 et la figure 1.16). L’amplitude de chaque pic est définie dans la section 2.2 de ce manuscrit. En insert sont tracées les oscillations en fonction de l’inverse du champ.

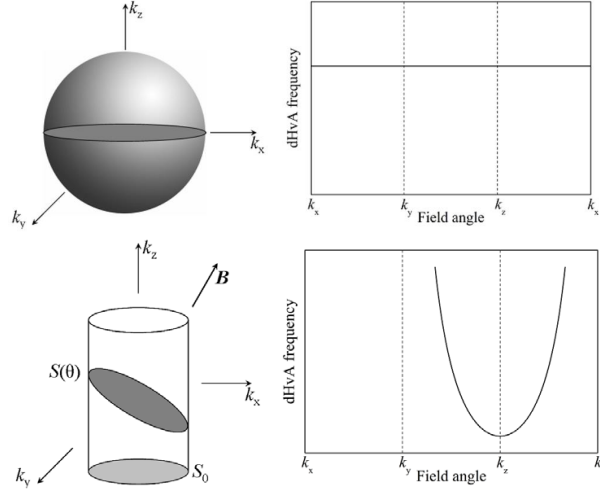


FIGURE 2.5 – Illustration d’une dépendance angulaire. θ est l’angle entre l’axe $\vec{k}_z$ et $\vec{B}$. La dépendance angulaire d’une surface de Fermi sphérique n’induirait aucun changement de fréquence avec l’angle (haut). En revanche, la fréquence varierait en $1/\cos(\theta)$ dans le cas d’un cylindre.

2.1.3 Topologies des surfaces de Fermi

Connaître la topologie d’une surface de Fermi est une des clés pour comprendre le comportement électronique des matériaux fortement corrélés. Cependant, les oscillations quantiques ne donnent qu’une partie de l’information : en effet, les fréquences ne reflètent que les sections extrémales des différentes surfaces de Fermi, pas les surfaces entières. Afin d’obtenir un maximum d’information sur la forme des surfaces, il est possible de faire tourner le champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques de l’échantillon comme illustré sur la figure 2.5. Cette méthode, appelée ”dépendance angulaire”, a pour intérêt de rendre compte, dans la plupart des cas, de la forme générale des surfaces de Fermi (sphérique, cylindrique, etc). Dans les cas plus complexes, ou pour plus de précision sur les surfaces, il est alors nécessaire de comparer ces résultats avec les calculs numériques (cf. section 2.5).

2.2 L’équation de Lifshitz-Kosevich

Nous connaissons désormais le mécanisme faisant apparaître les oscillations quantiques. Nous savons même comment en extraire des informations sur les tailles et les topologies des surfaces de Fermi via les fréquences des oscillations. Cependant, une autre grandeur est à étudier : l’amplitude de chaque fréquence des oscillations. En effet, dans l’introduction de ce chapitre, il a été dit que leurs amplitudes sont généralement faibles et visibles uniquement à basse température, sous un fort champ magnétique et sur des monocristaux de très bonne qualité. L’objectif de cette section est d’expliquer la raison de ces conditions extrêmes et ce qui est

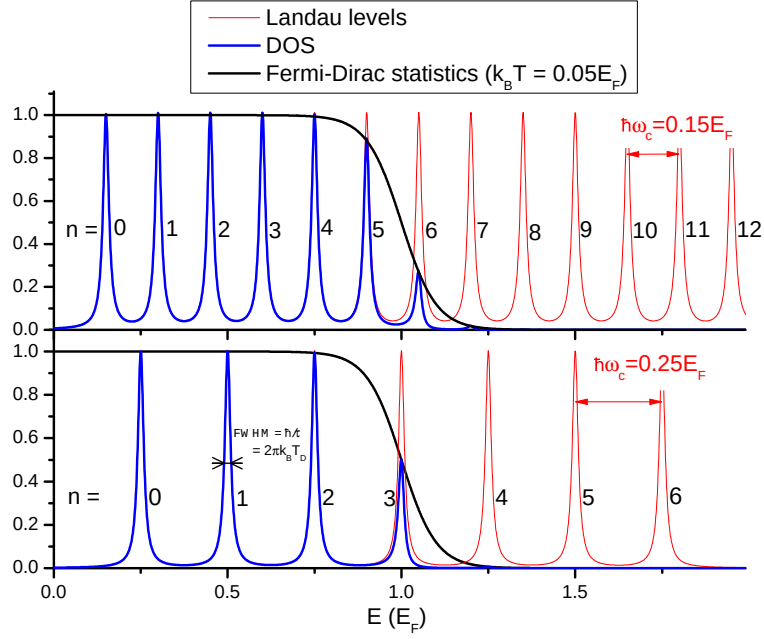


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des niveaux de Landau avec l’impact de la statistique de Fermi-Dirac et du temps de relaxation à deux champs différents. Plus une température est grande, moins le phénomène d’oscillations quantiques sera marqué. De même, plus le temps de relaxation τ est petit (plus la température de Dingle T_D est grande), plus les niveaux de Landau sont larges (largeur d’une lorentzienne [79]) et moins le phénomène d’oscillations quantiques sera marqué. La figure 2.2 représente le cas d’un système sans défaut (niveaux infiniment fins).

possible d’en tirer.

L’étude théorique des amplitudes des oscillations a été réalisée par Ilya Mikhailovich Lifshitz et Arnold Markovich Kosevich entre 1954 et 1955 [80, 81] à partir des résultats expérimentaux de Wander Johannes de Haas et de Pieter M. van Alphen. Le résultat de leur travail se traduit en une formule, appelée ”équation de Lifshitz-Kosevich”, dont l’amplitude d’une oscillation s’écrit sous la forme :

$$A = \frac{VF}{m} \sqrt{\frac{e^5 B}{2\hbar\pi^5}} \left| \frac{\partial^2 S}{\partial k_B^2} \right|_{k_B=0}^{-\frac{1}{2}} R_T R_D R_S \quad (2.17)$$

où V est le volume de l’échantillon étudié. Le facteur de courbure de la surface de Fermi $\left| \frac{\partial^2 S}{\partial k_B^2} \right|_{k_B=0}^{-\frac{1}{2}}$ (avec $\vec{k}_B$ un vecteur de l’espace réciproque parallèle à $\vec{B}$) prend en compte le nombre d’états qui contribuent à l’orbite extrême. Il est grand dans le cas d’une surface de Fermi cylindrique et petit dans le cas d’un disque plat. R_T , R_D et R_S sont appelés respectivement facteurs de réduction de température, de Dingle et d’amortissement de spin.

Dans la suite de cette section, nous allons étudier ces facteurs afin d’en déduire de précieuses informations sur le système étudié, à savoir, la masse effective, la

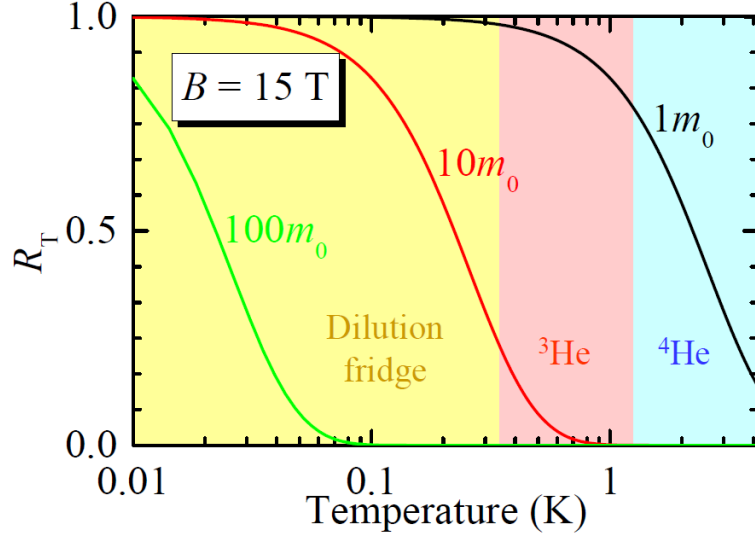


FIGURE 2.7 – Facteur de réduction de température en fonction de la température pour plusieurs masses effectives à 15 T. Plus la masse effective est grande, plus la température d’observation des oscillations est basse.

température de Dingle et la dégénérescence de spin sous champ.

Le pré-facteur de cette formule $\frac{VF}{m} \sqrt{\frac{e^5 B}{2h\pi^5}}$ correspond à l’amplitude de l’oscillation de l’aimantation (l’effet de Haas-van Alphen, dHvA) de l’échantillon. Dans le cas d’une mesure de la résistivité électrique [82] (effet Shubnikov-de Haas, SdH), l’amplitude des oscillations se déduit de la valeur absolue de la densité d’états $\mathcal{D}_0(E_F)$ et de sa partie oscillante $\tilde{\mathcal{D}}(E_F)$ par :

$$\tilde{\sigma} = \sigma_0 R_T \left[\frac{5}{2} \frac{\tilde{\mathcal{D}}(E_F)}{\mathcal{D}_0(E_F)} + \frac{3}{2} \left(\frac{\tilde{\mathcal{D}}(E_F)}{\mathcal{D}_0(E_F)} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

avec $\tilde{\sigma}$ et σ_0 les parties oscillante et moyenne de la conductivité électrique, et :

$$\frac{\tilde{\mathcal{D}}(E_F)}{\mathcal{D}_0(E_F)} = \frac{1}{(3n)^{1/3}} \sqrt{\frac{2\pi e B}{\hbar}} \left| \frac{\partial^2 S}{\partial k_B^2} \right|_{k_B=0}^{-\frac{1}{2}} R_D R_S \quad (2.19)$$

où n est la densité d’électrons.

2.2.1 Facteur de réduction de température et masses effectives

Le facteur de réduction de température apparaît dans l’équation de l’amplitude afin de prendre en compte l’effet de la température sur le système étudié. Cette prise en compte se fait via la statistique de Fermi-Dirac et elle est illustrée sur la

figure 2.6.

L'explication réside dans le nombre de niveau de Landau se trouvant dans la partie transitoire de la fonction de Fermi-Dirac. En effet, plus le nombre de niveaux est grand, moins les variations du nombre d'électrons de conduction se fera sentir : les cas extrêmes étant lorsque les niveaux sont infiniment proches (équivalant à une densité d'états continue, pas d'oscillations, faible champ et haute température) et infiniment éloignés (passage d'un seul niveau de Landau à la fois, fortes oscillations, fort champ et basse température).

Le traitement mathématique complet de ce phénomène est parfaitement expliqué par Shoenberg [78] dans les sections 2.3.7 *Phase smearing* et 2.3.7.1 *Effect of finite temperature*. La solution s'écrit :

$$R_T = \frac{\alpha p m^* T / B}{\sinh(\alpha p m^* T / B)} \quad (2.20)$$

avec :

$$\alpha = \frac{2\pi^2 m_0 k_B}{\hbar e} \simeq 14.69 \text{ T.K}^{-1} \quad (2.21)$$

où $m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ est la masse de l'électron libre et m^* est la masse effective (en unité de m_0) de l'électron. Le nombre entier p désigne l'harmonique ($p = 1$ pour le fondamental).

On remarque, dans cette équation, l'implication de la masse effective : plus m^* est grand, plus la décroissance de l'amplitude avec la température sera rapide (Fig. 2.7). Une application de cette caractéristique est la mesure de la masse effective. En effet, en effectuant une série de mesures d'oscillations quantiques à différentes températures et en utilisant l'équation 2.20, il est possible d'obtenir la masse effective des électrons de chaque surface de Fermi.

Un exemple de détermination de masses effectives est présenté sur la figure 2.8.

2.2.2 Facteur de réduction de Dingle et température de Dingle

Le facteur de réduction de Dingle R_D apparaît dans l'équation de l'amplitude afin de prendre en compte la qualité du système étudié. Cette prise en compte se fait en considérant la température de Dingle T_D , reliée au temps de relaxation de l'électron τ par :

$$T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B \tau} \quad (2.22)$$

Ce temps de relaxation a pour effet d'élargir "l'épaisseur" (la dispersion en énergie) de chaque niveau de Landau, dont la forme est une lorentzienne avec pour largeur à mi-hauteur $2\pi k_B T_D = \hbar/\tau$ [79]. Cela est illustré sur la figure 2.6.

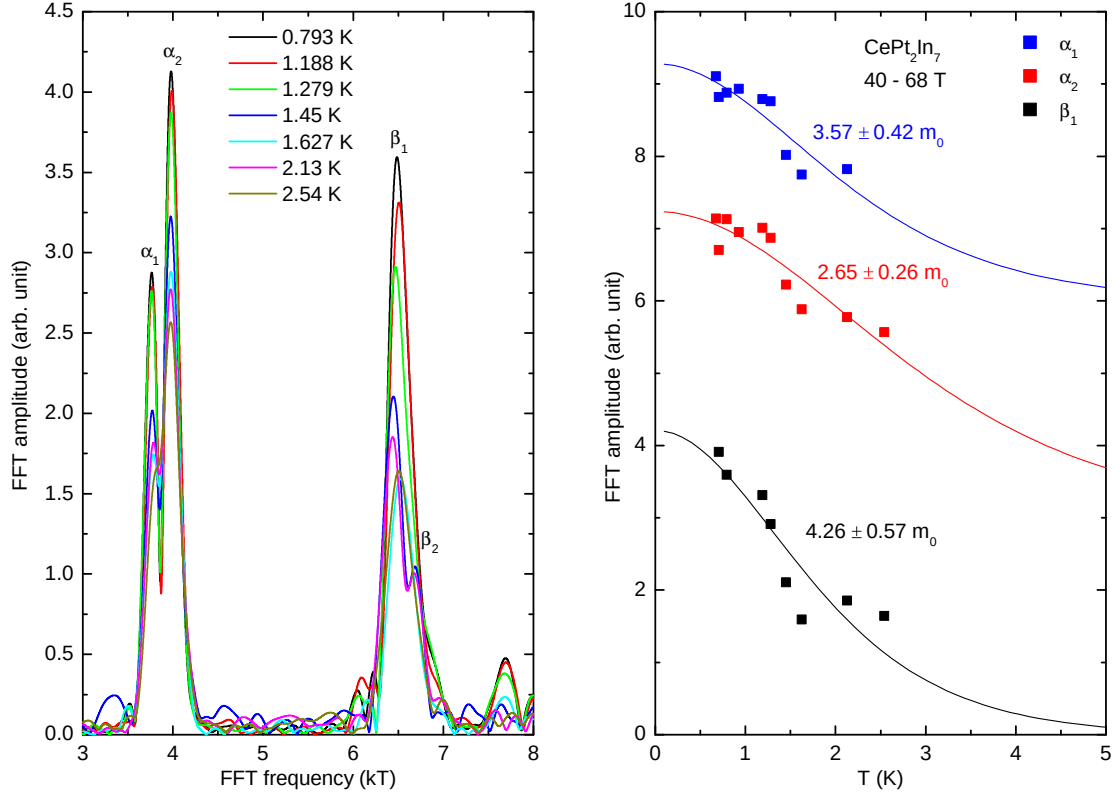


FIGURE 2.8 – Exemple de détermination de masses effectives. A gauche : plusieurs spectres FFT à plusieurs températures. On voit clairement que l’amplitude de chaque pic diminue avec la température. A droite : amplitude maximale de chaque pic en fonction de la température (points) avec détermination des masses effectives (traits) en utilisant la formule de R_T .

L’élargissement des niveaux de Landau a le même effet que la température : elle diminue l’amplitude des oscillations. Le traitement mathématique complet se trouve dans la référence [78] dans les sections 2.3.7 *Phase smearing* et 2.3.7.2 *Effect of finite relaxation time*. La solution s’écrit :

$$R_D = \exp\left(-\frac{\pi p m^*}{e B \tau}\right) = \exp\left(-\frac{2\pi^2 p m^* k_B T_D}{\hbar e B}\right) \quad (2.23)$$

où m^* est la masse renormalisée.

2.2.3 Facteur d’amortissement de spin et dégénérescence de spins

La présence d’un fort champ magnétique agit sur le spin de l’électron et conduit à une (ou plusieurs) levée(s) de dégénérescence de spins. Cet effet peut participer

à l'amplitude des oscillations via le facteur d'amortissement de spins qui s'écrit :

$$R_S = \cos\left(\frac{p\pi m^* \Delta\epsilon}{\hbar e B}\right) = \cos\left(\frac{1}{2}p\pi g \frac{m^*}{m_0}\right) \quad (2.24)$$

où $\Delta\epsilon$ est la différence d'énergie entre les niveaux de spins, g le facteur de Landé, m^* la masse renormalisée de l'électron et $m_0 = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg la masse de l'électron libre.

Cet effet dépend de l'harmonique p étudiée, il est donc possible d'en déduire le facteur de Landé g .

2.3 Conditions pour l'observation des oscillations quantiques

Il existe a minima trois conditions pour voir les oscillations quantiques dans un métal. Deux d'entre elles concernent principalement les conditions expérimentales de température et de champ. La troisième est intrinsèque à la qualité de l'échantillon.

Critère d'homogénéité du champ magnétique

La première condition concerne l'homogénéité du champ magnétique. Considérons que l'amplitude des oscillations suivent une loi sinusoïdale du type $\sin(2\pi F/B)$, avec $F = 1/\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$ la fréquence des oscillations. Imaginons qu'un échantillon, de taille caractéristique d , subisse une distribution de champ allant de B à $B + \Delta B$ ($\Delta B \ll B$), on mesurera alors la moyenne d'une distribution d'amplitudes d'oscillations quantiques :

$$Amp \propto \frac{1}{\Delta B} \int_B^{B+\Delta B} \sin\left(\frac{2\pi F}{B}\right) dB \quad (2.25)$$

Or, si ΔB est plus grand qu'une période d'oscillation, l'amplitude mesurée sera nulle. Pour éviter ce problème, il faut que la distribution de champ n'implique qu'un tout petit changement de l'argument du sinus, ce qui s'écrit par :

$$\frac{2\pi F}{B} - \frac{2\pi F}{B + \Delta B} \ll 2\pi \quad (2.26)$$

Cette inégalité nous amène à :

$$\Delta B \ll \frac{B^2}{F - B} \quad (2.27)$$

Par conséquent, l'homogénéité du champ $\frac{1}{B} \frac{dB}{dV}$ subi par l'échantillon doit respecter la condition suivante :

$$\frac{1}{B} \frac{dB}{dV} \ll \frac{1}{B} \frac{\Delta B}{d^3} = \frac{B}{d^3(F - B)} \quad (2.28)$$

L'application numérique de cette condition, dans un cas "défavorable", indique que l'homogénéité du champ doit être très inférieure à $4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-3}$, en considérant les paramètres suivants : $B = 36 \text{ T}$, $F = 100 \text{ kT}$ et $d = 1 \text{ mm}$. Cette condition est très largement respectée au LNCMI de Grenoble : en effet, l'homogénéité est de l'ordre de $\sim 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-3} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^{-3}$ au centre des aimants résistifs [83].

Critère des basses températures et hauts champs magnétiques

La deuxième condition est illustrée sur la figure 2.6 : il faut que la largeur typique de la transition de Fermi-Dirac ($\sim k_B T$) soit beaucoup plus petite que la différence d'énergie entre deux niveaux de Landau ($\hbar\omega_c = \hbar e B / m^*$). Le critère associé est donc :

$$k_B T \ll \hbar\omega_c \quad (2.29)$$

D'où l'inégalité suivante :

$$\frac{B}{T} \gg \frac{k_B}{\hbar e} m^* = 0.75 \frac{m^*}{m_0} \text{ (T/K)} \quad (2.30)$$

où m^* est la masse effective.

On voit ici l'importance d'atteindre les très basses températures et les hauts champs magnétiques pour des mesures d'oscillations quantiques, notamment dans certains fermions lourds où on peut avoir $m^* > 1000 m_0$.

Par conséquent, on peut, par ce critère, estimer une limite haute à l'observation des électrons très lourds en fonction des laboratoires (et du type de champ) :

- Au LNCMI de Grenoble, le matériel mis à disposition du chercheur permet d'atteindre 36 T à $\sim 30 \text{ mK}$ en champ statique, donc $m^* \ll 1500 m_0$. Ainsi, les électrons les plus lourds observables peuvent avoir des masses $m^* \sim 100 - 150 m_0$.
- Au laboratoire de champs pulsés HLD-HZDR de Dresde¹, les aimants atteignent facilement 70 T mais avec une température de base de $\sim 600 \text{ mK}$, donc $m^* \ll 150 m_0$. Les électrons les plus lourds observables peuvent donc avoir des masses $m^* \sim 10 - 15 m_0$.

Par conséquent, les champs statiques permettent une bien meilleure observation des oscillations quantiques et des masses lourdes. Cependant, les champs pulsés possèdent l'avantage d'atteindre des champs bien plus élevés, indispensables dans certains cas pour observer des surfaces de Fermi par magnetic breakdown (voir section 2.4).

1. Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD, en français laboratoire de champ magnétique intense de Dresde, Allemagne) du centre Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf (HZDR). Ce laboratoire fait partie du consortium European Magnetic Field Laboratories (EMFL).

Critère de qualité de l'échantillon

La troisième condition est basée sur le facteur de réduction de Dingle (section 2.2.2). Pour que les oscillations soient visibles, il faut que l'argument de l'exponentielle de l'équation 2.23 soit petit, d'où :

$$\frac{\pi m^*}{eB\tau} < 1 \quad (2.31)$$

et donc :

$$\frac{\tau\omega_c}{\pi} > 1 \quad (2.32)$$

Cette condition indique que l'électron doit pouvoir effectuer plusieurs tours cyclotrons sans être diffusé afin d'exhiber des oscillations quantiques. En considérant le modèle de la résistivité de Drude $\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau}$, on peut estimer approximativement la résistivité maximale pour laquelle on aura des oscillations quantiques :

$$\rho < \frac{B}{\pi ne} \quad (2.33)$$

où n est la densité d'électrons.

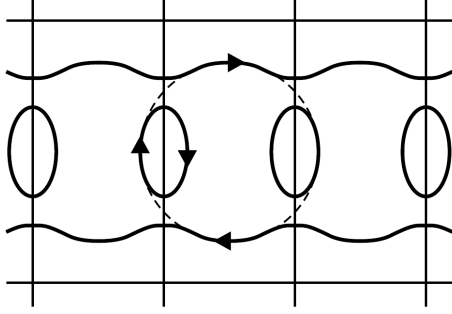
Ce critère montre l'importance d'avoir des systèmes de très bonne qualité. En effet, plus l'échantillon contient de défauts (impuretés, dislocations, etc), plus τ est petit et plus le champ devra être fort pour voir les oscillations.

2.4 Le phénomène de "magnetic breakdown"

En 1960, M. G. Priestley présenta des mesures de dHvA sous champ pulsé d'un échantillon de magnésium (Mg) pur à la conférence "The Fermi surface of metals" à Cooperstown. Il montra des fréquences "géantes" (également appelées "orbites géantes"), correspondant à des sections de surfaces de Fermi supérieures à la section de la zone de Brillouin elle-même [84]. Ces résultats, jugés auparavant impossibles, attirèrent l'attention de M. H. Cohen et L. M. Falicov qui, en 1961, expliqueront ce phénomène. Ils le nommeront "magnetic breakdown" [85].

Le phénomène de "magnetic breakdown" peut s'expliquer en étudiant l'orbite d'un électron dans l'espace réciproque. Considérons deux surfaces de Fermi proches l'une de l'autre dans l'espace réciproque. Sous un faible champ, un électron va "faire le tour" de sa surface de Fermi et uniquement de celle-ci (Fig. 2.9 (a)). Cependant, plus le champ magnétique augmente, plus l'électron acquiert de l'énergie. Au-delà d'un certain champ critique B_{MB} , l'électron possède suffisamment d'énergie pour passer d'une surface de Fermi à une autre par effet tunnel : l'orbite de l'électron se trouve être agrandie (Fig. 2.9 (b)). En conséquence, des fréquences "géantes" sont observées lors d'une mesure d'oscillations quantiques.

(a) Weak magnetic field



(b) High magnetic field

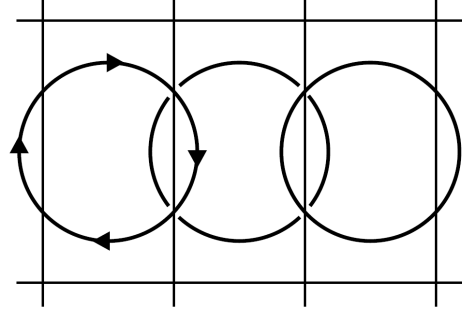


FIGURE 2.9 – Illustration dans l’espace réciproque du phénomène de ”magnetic breakdown”. Les trajectoires des électrons sont en trait plein. (a) A faible champ, seules les surfaces de Fermi fermées ne sont visibles par une mesure d’oscillations quantiques (petites fréquences). (b) A fort champ, les électrons tunnelent d’une surface de Fermi à une autre : on a alors une orbite ouverte sur plusieurs surfaces de Fermi (fréquences ”géantes”).

En 1967, R. W. Stark et L. M. Falicov [86] ont montré que, pour les ”faibles champs”, le champ critique B_{MB} peut être évalué par un traitement semi-classique du problème en utilisant un simple argument de diffraction : l’électron subit des réflexions de Bragg le long de sa trajectoire circulaire avec une certaine probabilité P :

$$P = \exp\left(-\frac{B_{MB}}{B}\right) \quad (2.34)$$

avec :

$$B_{MB} \sim \frac{m^* \epsilon_g^2}{e \hbar E_F} \quad (2.35)$$

où ϵ_g est l’énergie du gap qui sépare les surfaces de Fermi. Ils ont alors défini le critère de ”magnetic breakdown”, appelé également critère de Blount [87], par :

$$\hbar \omega_c \gtrsim \frac{\epsilon_g^2}{E_F} \quad (2.36)$$

Le traitement théorique pour les ”champs magnétiques forts” est beaucoup plus complexe et ne sera pas abordé ici. Le lecteur est convié de lire le chapitre 7. *Magnetic Breakdown* de Shoenberg [78] pour de plus amples informations à ce sujet.

2.5 Limite des oscillations quantiques et calculs de DFT

Les oscillations quantiques révèlent donc beaucoup de propriétés électroniques d'un système métallique. Cependant, on a vu que cette technique ne permet pas de connaître les surfaces de Fermi dans leur totalité (topologie, forme, densité d'états). Une solution consiste à calculer numériquement les surfaces de Fermi que l'on devrait obtenir pour un matériau donné, d'en déduire les sections extrémales des surfaces de Fermi en fonction de l'angle et de comparer la solution numérique aux résultats expérimentaux. Pour beaucoup, ces calculs sont dérivés de la théorie de la fonctionnelle de la densité et sont appelés généralement DFT (pour "Density Functional Theory" en anglais).

A noter que cette thèse étant concentrée uniquement sur la partie expérimentale, cette section ne sera qu'une illustration de la confrontation entre résultats numériques théoriques et expérimentaux. Pour plus d'informations, il existe de nombreux ouvrages dont les références [88, 89].

Un exemple de la confrontation entre calculs numériques et résultats expérimentaux est l'étude des oscillations quantiques de CePt_2In_7 sous champ statique [48]. La comparaison est visible sur les figures 1.15 et 1.16. Deux scénarii sont présentés : le premier (a) où on considère que l'électron $4f$ de l'atome de cérium est localisé (pour le calcul on le remplace donc par l'atome de La qui est équivalent à Ce sans électron f) ; le second (b) où cet électron est itinérant. On remarque que le comportement de cet électron influence énormément la structure de bande du matériau et que, en l'occurrence, l'électron $4f$ est ici localisé.

D'autres exemples sont visibles sur d'autres fermions lourds, comme CeRhIn_5 et LaRhIn_5 [43] ou CeIn_3 [39, 41].

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le phénomène des oscillations quantiques résulte d'une modulation de la densité d'états par des niveaux de Landau. Or la quasi totalité des grandeurs physiques mesurables sont liées à la densité d'états au niveau de Fermi d'un matériau. Par conséquent, il est possible théoriquement d'obtenir ces oscillations lors d'une mesure de résistivité électrique, d'aimantation, de chaleur spécifique, d'ultrasons, etc. Cependant, la faiblesse des amplitudes nécessite des instrumentations sensibles et très bas bruit. Ainsi, en pratique ce sont souvent la résistivité et l'aimantation d'un échantillon qui sont étudiées.

A noter qu'une oscillation de l'aimantation est souvent appelée effet de "de Haas-van Alphen" (dHvA) tandis qu'une oscillation de la résistivité porte le nom de "Shubnikov-de Haas" (SdH) des noms des scientifiques ayant vu pour la première fois ces phénomènes.

Durant ces trois années de doctorat, ces deux grandeurs ont été mesurées. Ce chapitre introduira trois techniques expérimentales pour mesurer les oscillations quantiques, à savoir la technique Tunnel Diode Oscillator (abrégé en TDO, utilisée pour la mesure de résistivité sans contact), le torque et la modulation de champ. La suite sera consacrée à une mesure d'aimantation spécifique (proche de celle du torque) et aux mesures de diffractions (rayons X synchrotrons et neutrons). Enfin, la dernière partie se concentrera sur l'utilisation de cellules de pression.

3.1 Mesure de résistivité sans contact

Mesurer des oscillations quantiques d'un métal exige de connaître les variations de densité d'états au niveau de Fermi. Mesurer la résistance ou la résistivité électrique de cet échantillon est donc un moyen direct d'y parvenir. Cependant, selon la qualité de l'échantillon, les masses effectives du système étudié et des conditions expérimentales, les variations de résistivité peuvent être très petites : expérimentalement, dans les échantillons de CePt_2In_7 étudiés durant cette thèse,

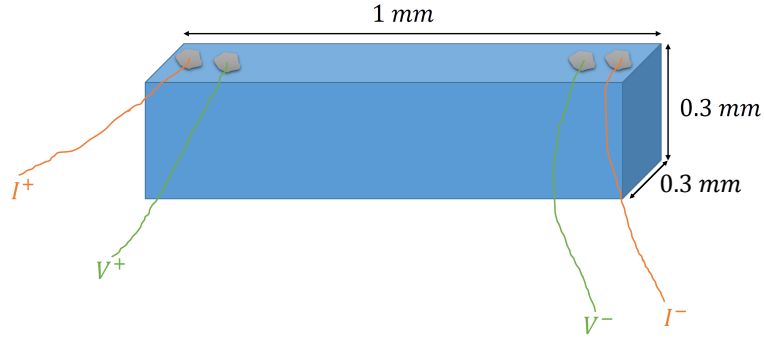


FIGURE 3.1 – Schéma d'une mesure de résistance 4 fils. Deux fils portent le courant tandis que les deux autres mesurent la tension. Les dimensions de l'échantillon visible sur la figure sont typiquement de $1 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ ce qui correspond à un facteur de forme de 10000 m^{-1} .

ces variations sont de l'ordre de $100 \text{ p}\Omega\cdot\text{cm}$ (voir les résultats section 4.1.4).

La façon la plus simple de mesurer la résistivité consiste en une mesure 4 fils. Deux fils servent à transporter le courant et les deux autres à mesurer la tension. Ces fils sont disposés comme indiqué sur la figure 3.1. La résistance de l'échantillon sera donnée par la loi d'Ohm $R = \frac{U}{I}$, et la résistivité par $\rho = \frac{S}{L}R$, où L et S sont les paramètres géométriques de l'échantillon. Le rapport $\frac{L}{S}$ est appelé facteur de forme : plus il est grand, plus la mesure de la résistivité sera précise.

Un cas extrêmement favorable est lorsque $\frac{L}{S} = 10000 \text{ m}^{-1}$, ce qui correspond visuellement au schéma sur la figure 3.1 (il est parfois difficile d'obtenir de tels échantillons). En considérant une mesure de différence de potentiels résolue à $\Delta U = 1 \text{ nV}$ avec un courant d'excitation de $I = 1 \text{ mA}$, on en déduit que la plus petite différence de résistance mesurable est de l'ordre de $\Delta R = 10^{-6} \Omega$, ce qui nous amène à une limite de détection en résistivité de $\Delta \rho = 10^{-10} \Omega\cdot\text{m} = 10 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm}$. On se rend compte que, même dans ce cas favorable, les oscillations quantiques de CePt_2In_7 ne sont pas visibles expérimentalement. Une méthode simple consisterait à augmenter le courant de mesure I jusqu'à 100 mA afin d'abaisser cette limite à $\Delta \rho = 100 \text{ p}\Omega\cdot\text{cm}$. Cependant les résistances de contact et des fils de mesures traversés par un tel courant dissiperaient beaucoup trop de puissance rendant impossible toute expérience à très basse température.

Une autre méthode de mesure de la résistivité a donc été adoptée pour cette thèse : la **mesure de résistivité sans contact avec un circuit à diode tunnel**. Nous verrons tout d'abord dans ce chapitre les composants essentiels d'un tel circuit. Ensuite, nous verrons sur quel phénomène repose cette mesure et son lien avec la résistivité de l'échantillon. Enfin, nous terminerons par des évaluations de sensibilités, de résolutions et d'échauffement de ce système avant de conclure cette partie.

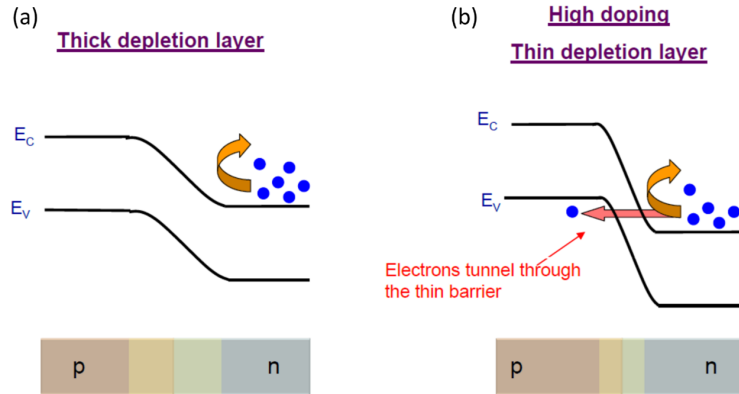


FIGURE 3.2 – Origine de la zone de depletion d’une jonction P-N à faibles dopages (a) et à fort dopage (b).

3.1.1 Le résonateur à diode tunnel

Un résonateur à diode tunnel est un circuit électrique basé sur trois composants essentiels : une inductance et une capacité formant le résonateur LC, et une diode tunnel. D’autres résistances, capacités et instruments sont nécessaires pour une lecture correcte du signal.

Le but d’un tel système est de mesurer la fréquence de résonance du résonateur LC donnée par $f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$ car elle contient l’information sur la résistivité de l’échantillon à mesurer (cf. section 3.1.2).

La diode tunnel est utilisée ici comme une source de courant s’ajustant naturellement à la fréquence de résonance du résonateur.

Dans cette section, nous verrons tout d’abord ce qu’est une diode tunnel ainsi que ses caractéristiques afin de comprendre son utilisation. Ensuite, nous nous intéresserons au résonateur et à la chaîne de mesure aboutissant à la lecture de la fréquence.

La diode tunnel

La diode tunnel fut développée par le physicien japonais (prix Nobel 1973) : Professeur Leo Esaki. Ce composant électrique passif est fait d’une jonction P-N fortement dopée qui permet l’existence, sous certaines conditions, d’une résistance différentielle négative. [90]

Une diode est constituée de deux semi-conducteurs dopés l’un N (dopé en électrons) l’autre P (dopé en trous). La mise en contact de ces deux parties forme une zone de déplétion à la jonction, c’est à dire une zone de transition dans laquelle les bandes de valence et de conduction se courbent (Fig. 3.2. (a)). Cependant l’épaisseur de cette zone, et donc la courbure des bandes, dépend du dopage des

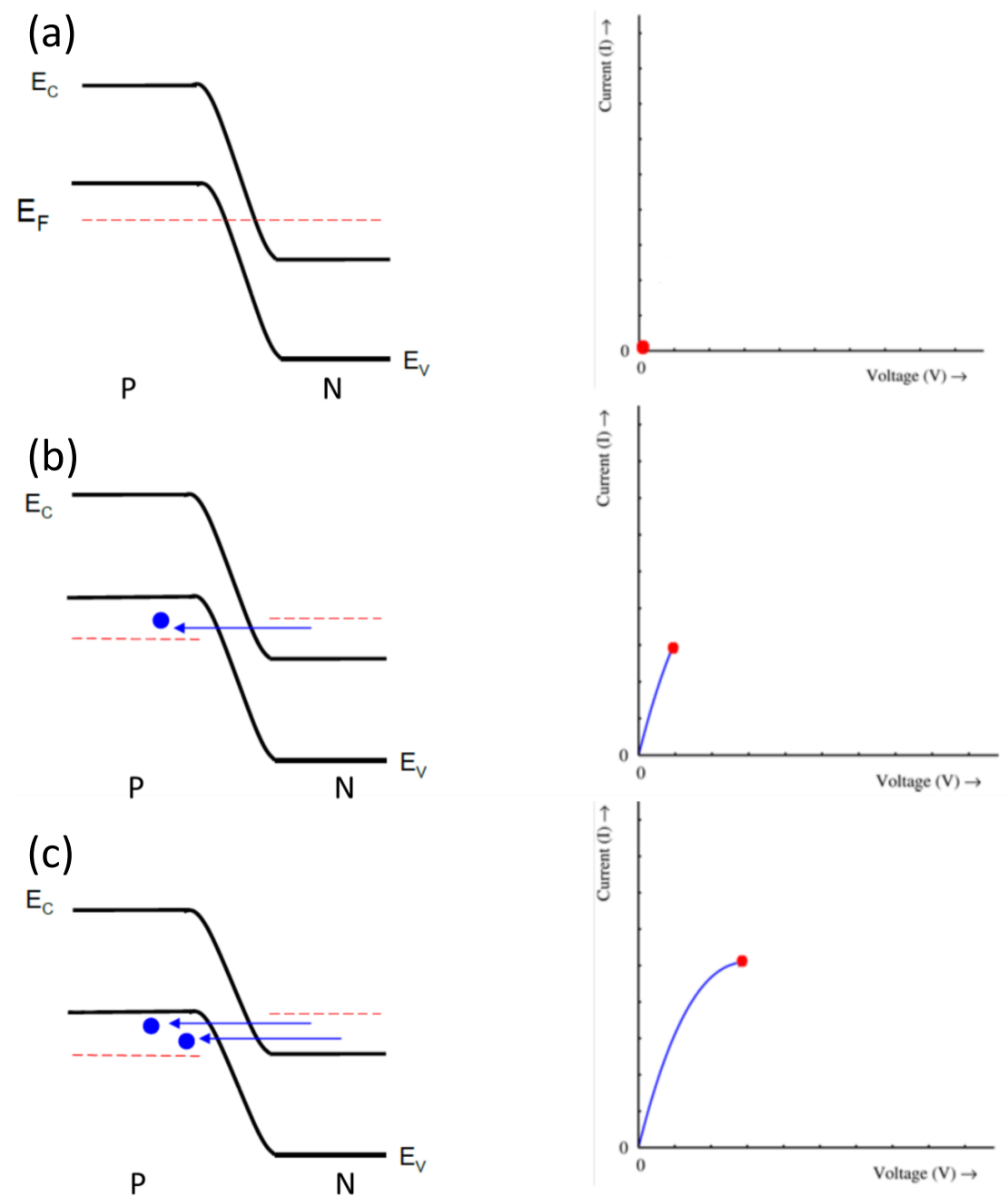


FIGURE 3.3 – Schéma de fonctionnement d’une diode tunnel pour une tension grandissante. (a) pas de courant. (b) et (c) le courant augmente et passe de la jonction N à la jonction P grâce à l’effet tunnel.

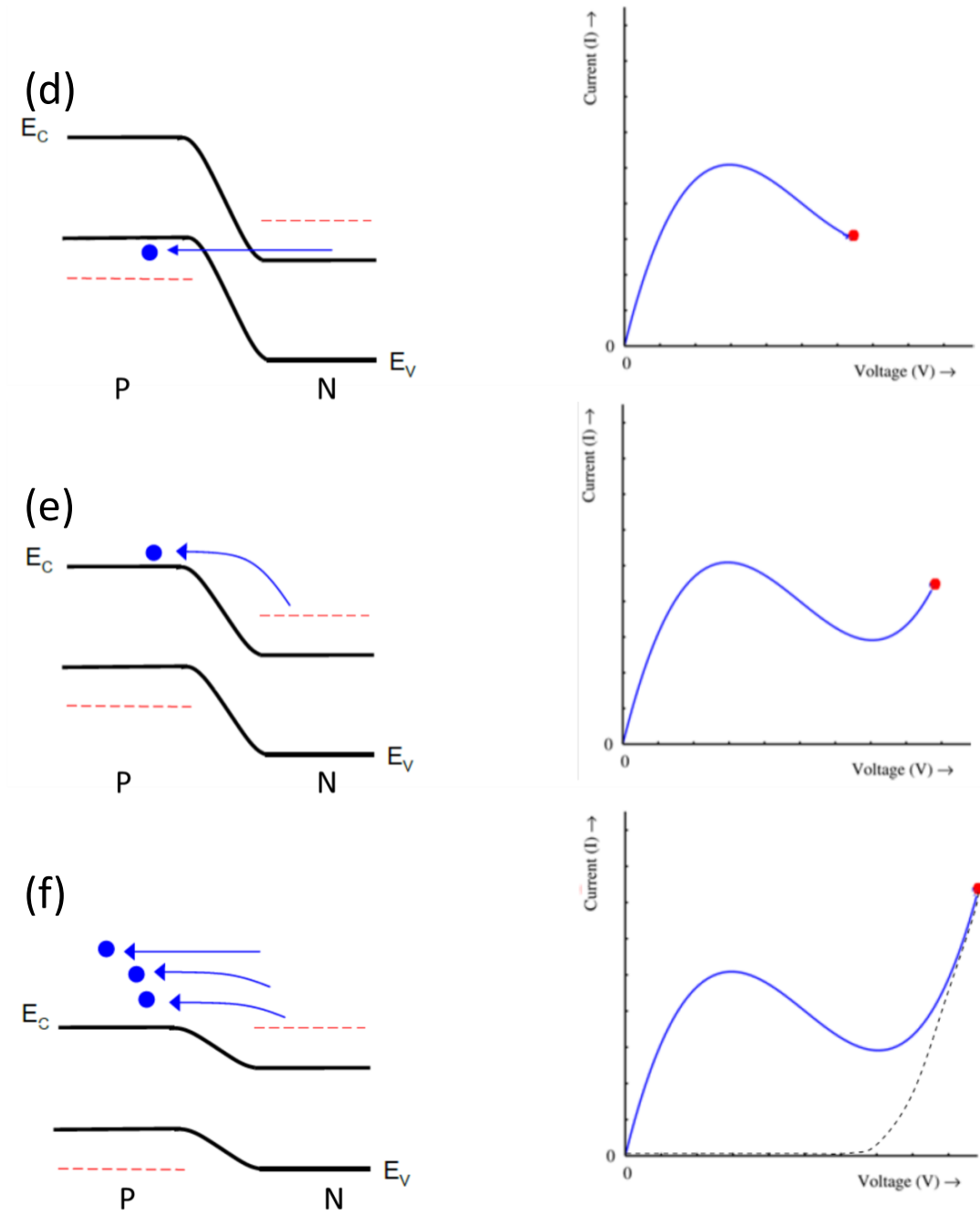


FIGURE 3.4 – (d) le courant diminue car $E_V^P \simeq E_C^N$ (le passage tunnel "se rétrécit"). (e) et (f) le courant augmente de nouveau, fonctionnement normal d'une diode.

deux parties : plus le dopage est fort, plus la zone est petite. Ainsi, en dopant très fortement, il est possible de rendre cette zone suffisamment petite pour permettre un régime tunnel entre la bande de valence côté P (E_V^P) et la bande de conduction côté N (E_C^N) (Fig. 3.2. (b)).

Les figures 3.3 et 3.4, tirées de la référence [91], expliquent l'origine de la courbe courant-tension (I-V) caractéristique de la diode tunnel : sous une faible tension électrique, le flux d'électrons traverse la barrière (zone de depletion) grâce au régime tunnel (Fig. 3.3. (a), (b) et (c)). Cependant, à plus forte tension, après avoir passé un maximum le flux diminue car le "passage tunnel" se réduit (Fig. 3.4. (d)), on a $E_V^P \simeq E_C^N$. Enfin, à haute tension, le comportement classique d'une diode s'installe : le courant repart à la hausse avec la tension. Cette courbe caractéristique a été mesurée sur des diodes tunnels utilisées à l'Institut Néel et au LNCMI (voir Fig. 3.5).

Techniquement, une diode tunnel est caractérisée par quatre points :

- Le courant pic qui correspond au courant maximum "Peak".
- Le courant vallée qui correspond au minimum "Valley".
- Le point de fonctionnement. C'est le point où la pente négative est la plus forte, également appelé "Working point" ou plus simplement "WP".
- La résistance négative (notée R_n). C'est l'inverse de la conductance différentielle (la valeur de la pente au point de fonctionnement) :

$$R_n = \frac{dV_d}{dI_d}(WP) = \frac{1}{\frac{dI_d}{dV_d}(WP)}$$

L'intérêt d'une résistance négative est de pouvoir fournir de l'énergie à un système. En effet, une résistance positive (classique) dissipe de l'énergie par effet Joule lorsqu'un courant électrique le traverse. A l'inverse, une résistance négative est susceptible de fournir de l'énergie à un système électrique. Ainsi, si on polarise la diode tunnel au point de fonctionnement avec un courant DC et si on place un circuit oscillant LC après la diode, alors elle va fournir de l'énergie au résonateur et osciller dans le mode le plus favorable énergétiquement : à la fréquence de résonance du circuit LC (voir la partie suivante sur le résonateur LC).

Cette puissance fournit P peut se quantifier en considérant l'équation :

$$P = \frac{\Delta V_d^2}{|R_n|} \quad (3.1)$$

où ΔV_d est la plage de tension sur laquelle la diode oscille (typiquement 10 mV autour du point de fonctionnement).

Le résonateur LC

Le résonateur LC est le deuxième élément essentiel du circuit. Ce dernier est composé simplement d'une petite bobine L mis en parallèle d'une capacité C .

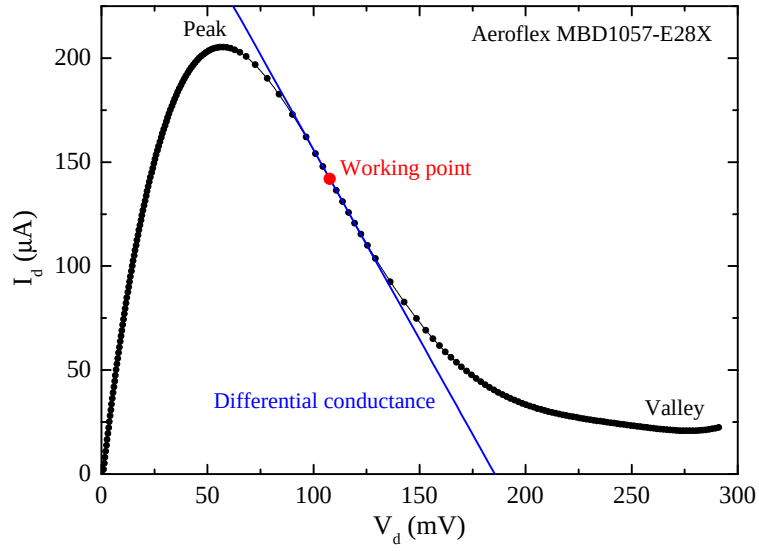


FIGURE 3.5 – Mesure de la caractéristique I-V d’une diode tunnel Aeroflex MBD1057-E28X. On remarque que le point de fonctionnement est atteint en envoyant un courant DC d’environ $140 \mu\text{A}$.

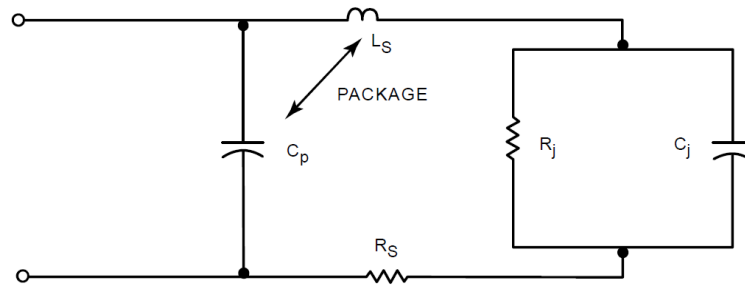


FIGURE 3.6 – Circuit équivalent d’une diode tunnel Aeroflex MBD1057-E28X tiré de la ref. [92]. On remarque la présence de deux capacités C_p et C_J introduisant une capacité parasite dépendante de la tension de polarisation de la diode d’environ 0.4 pF en parallèle de la diode.

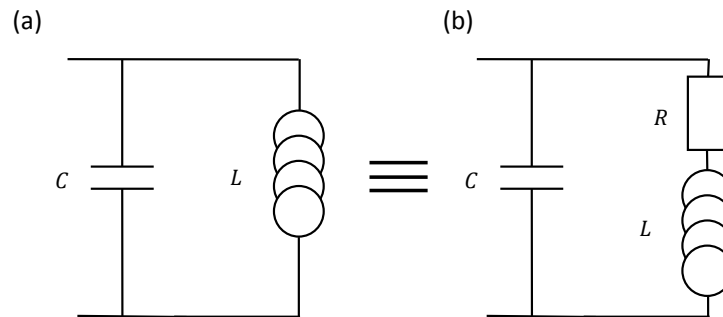


FIGURE 3.7 – (a) Schéma électrique du circuit LC réel (avec inductance résistive) dont le schéma équivalent est représenté en (b).

Cependant, le cas concret intègre en plus une résistance R en série avec l'inductance (Fig. 3.7). Cette résistance est ici pour prendre en compte les pertes par effet Joule dues à la résistance des fils de cuivre du bobinage. L'impédance équivalente de ce circuit se calcule facilement et vaut :

$$Z_{RLC} = \frac{R + jL\omega}{1 + jRC\omega - LC\omega^2} \quad (3.2)$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation et f la fréquence. A partir de cette équation, on peut en déduire 3 quantités :

- la pulsation naturelle : $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$. C'est la pulsation de résonance pour un circuit idéal (non résistif)
- la bande passante : $\Delta\omega = \frac{R}{L}$. Elle correspond à la largeur du pic de résonance (à la largeur $\frac{|Z_{RLC}|_{max}}{\sqrt{2}}$, voir Fig. 3.8)
- le facteur de qualité : $Q = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}} = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}$. C'est un nombre sans dimension qui quantifie la qualité du circuit (inverse de l'amortissement de l'oscillateur), c'est-à-dire la facilité que le circuit aura à osciller à la fréquence de résonance.

Ainsi, on peut ré-écrire l'équation 3.2 sous la forme suivante :

$$Z_{RLC} = R \frac{1 + j\frac{Q}{\omega_0}\omega}{1 + j\frac{1}{Q\omega_0}\omega - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} \quad (3.3)$$

La représentation de la dépendance de $\frac{|Z_{RLC}|}{R}$ en fonction de $\frac{\omega}{\omega_0}$ est visible sur la figure 3.8. On remarque sur le graphique (b) que plus Q est grand, plus le pic d'impédance est significatif. Le maximum du pic marque la fréquence de résonance du circuit $f_R = \frac{\omega_R}{2\pi}$. Cette fréquence correspond à l'état du système RLC le plus favorable énergétiquement. La détermination analytique de ω_R commence par considérer que :

$$\frac{d|Z_{RLC}|}{d\omega}(\omega = \omega_R) = 0 \quad (3.4)$$

Ainsi, en développant le calcul on trouve que :

$$\omega_R = \omega_0 \sqrt{\sqrt{1 + \frac{2}{Q^2}} - \frac{1}{Q^2}} \quad (3.5)$$

De même, le maximum d'impédance, défini par $|Z_{RLC}|_{max} = |Z_{RLC}|(\omega = \omega_R)$, vaut :

$$|Z_{RLC}|_{max} = \frac{RQ}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \frac{2}{Q^2}}}{1 - \sqrt{1 + \frac{2}{Q^2}}(1 + \frac{1}{2Q^2}) + \frac{2}{Q^2}}} \quad (3.6)$$

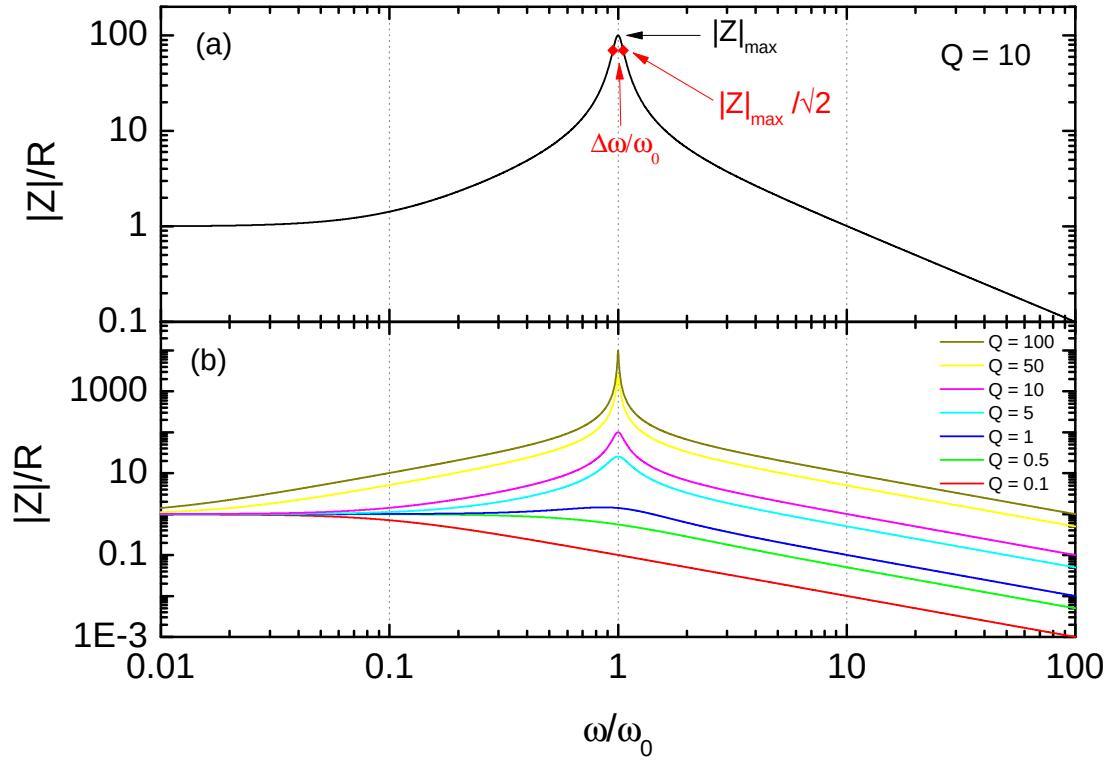


FIGURE 3.8 – $\frac{|Z_{RLC}|}{R}$ en fonction de $\frac{\omega}{\omega_0}$. (a) pour $Q = 10$ sur lequel est représenté $\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{Q}$. (b) pour différentes valeurs de Q . On remarque qu'un pic de résonance n'apparaît que lorsque l'oscillateur n'est pas trop amorti, i.e. pour des valeurs de Q suffisamment élevées.

L'expression de ω_R nous montre que ω_0 est la limite maximum de la pulsation de résonance, lorsque $Q \rightarrow \infty$ ce qui correspondrait à $R = 0$: une bobine non résistive (faite avec un matériau supraconducteur par exemple). Cependant, la dépendance de ω_R avec Q n'est significative que pour $Q < 2$; pour les valeurs de Q supérieures à 2 on peut considérer que $\omega_R = \omega_0$ avec moins de 1% d'erreur.

De même, il est possible de simplifier l'équation 3.6 dans la limite de $Q \gg 1$. On trouve simplement que :

$$|Z_{RLC}|_{\max} = RQ^2 \quad (3.7)$$

Cette équation, ramenée à nos données du circuit, devient :

$$|Z_{RLC}|_{\max} = \frac{L}{RC} \quad (3.8)$$

Enfin, il est possible de trouver une valeur minimale du facteur de qualité pour permettre au circuit d'osciller. Cette valeur est définie par : $\omega_R(Q = Q_{\min}) = 0$.

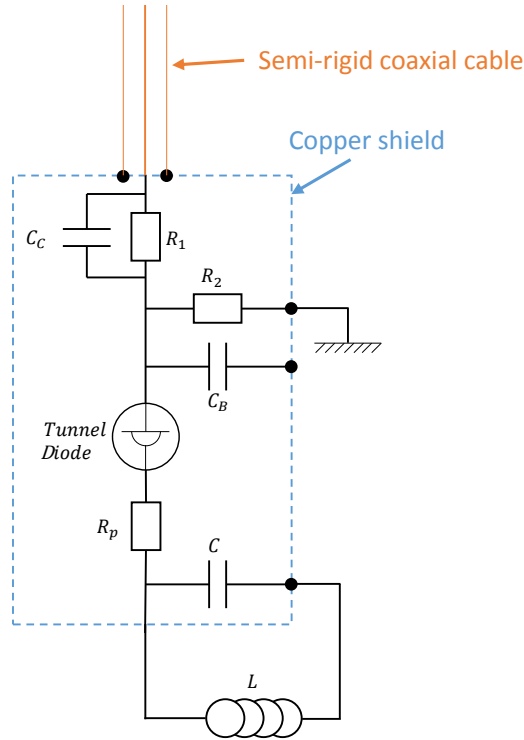


FIGURE 3.9 – Schéma du circuit TDO utilisé sur lequel on voit la diode tunnel et le résonateur LC. Tout le système (exceptée parfois la bobine) est protégé du bruit électromagnétique ambiant par un blindage en cuivre (rectangle bleu). Le signal est récupéré grâce à un câble coaxial semi-rigide (orange).

On trouve :

$$Q_{min} = \frac{1}{\sqrt{1 + \sqrt{2}}} \simeq 0.6436 \quad (3.9)$$

D'un point de vue pratique, les résonateurs LC utilisés dans le cadre d'une mesure de résistivité sans contact ont des facteurs de qualité de l'ordre de $Q \sim 10 - 100$ et des fréquences de résonance de $f_R \sim 10 - 100$ MHz. On pourra donc utiliser les équations simplifiées 3.7 et 3.8 et considérer que $\omega_R = \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$.

Le circuit TDO

Présentation du circuit TDO : Le circuit TDO (pour "Tunnel Diode Oscillator") consiste à combiner la diode tunnel avec le résonateur LC tout en permettant la polarisation de la diode au point de fonctionnement. La réalisation de ce circuit repose essentiellement sur les travaux de Craig T. Van Degrift [93] desquels on en déduit le schéma électrique de la figure 3.9.

Ce circuit est placé sur la canne de mesure dans l'hélium liquide (1.3 K).

En effet, les caractéristiques du circuit, notamment la conductivité différentielle de la diode au point de fonctionnement et la conductivité de l'inductance, sont améliorées dans de telles conditions [93].

Sur ce circuit, les résistances R_1 et R_2 sont ici pour polariser la diode tunnel. En effet, en régime DC à l'équilibre les capacités ne jouent aucun rôle, laissant place à un circuit d'éléments purement résistifs. Ils est alors aisé de calculer des valeurs possibles des résistances R_1 et R_2 pour n'envoyer qu'environ $140 \mu\text{A}$ dans la diode (cf. Fig. 3.5). Pour la totalité de la thèse, le couple de résistance $R_1 = 2 \text{ k}\Omega$ et $R_2 = 300 \Omega$ a été choisi. Ainsi, pour polariser la diode correctement il faut envoyer un courant DC d'environ $500 \mu\text{A}$ au circuit.

Le rôle de la résistance R_P est ici d'éviter des oscillations parasites pouvant perturber notre signal. En effet, la figure 3.6 nous indique qu'une capacité dépendante de la tension de polarisation existe dans la diode. Or, cette capacité peut entrer en résonance avec l'inductance L ajoutant à notre signal un bruit parasite. La résistance R_P a donc pour but de découpler L de cette capacité parasite (le couple C_p et C_j sur la figure 3.6). Cependant, une trop grande valeur de cette résistance aboutit à rendre le système trop résistif et donc à ne pas faire osciller le circuit TDO. D'un point de vue pratique, R_P sera ajustée dans certains cas afin de permettre les oscillations tout en évitant les parasites. Sa valeur nominale est $R_P = 50 \Omega$.

La capacité C_B permet de découpler le circuit oscillant des capacités se trouvant "haut dessus" de la diode. Par exemple, le câble coaxial semi-rigide possède une capacité linéaire (typiquement 100 pF/m) qui peut varier selon la température, l'inclusion d'atome d'hélium dans le diélectrique, etc. Également, si la longueur de ce câble change (par dilatation thermique ou en changeant de canne de mesure), sa capacité va également varier. Pour que le résonateur LC ne soit pas sensible à ces variations, la capacité C_B doit avoir une valeur suffisamment grande afin de minimiser ces variations de capacité. De plus, notre signal haute fréquence doit pouvoir faire la boucle "diode tunnel - R_P - résonateur LC - diode tunnel" sans entrave (un peu à la manière d'une cavité laser). Pour y parvenir, il faut que C_B soit très grand comparée aux autres capacités pour minimiser son impédance. Typiquement, on prend $C_B = 10 \text{ nF}$.

Enfin, la capacité C_C n'a pour but que de laisser passer une petite portion du signal dans le coax semi-rigide. Pour ce faire, elle doit être faible face à C_B . La valeur choisie est $C_C = 10 \text{ pF}$.

Condition de fonctionnement du circuit TDO : Comme indiqué dans la section 3.1.1 sur le résonateur LC, une condition est nécessaire pour que le couple inductance L , capacité C puisse avoir une fréquence de résonance. Cette condition dépend du facteur de qualité du circuit (dépendant de la résistance R) et est (voir

équation 3.9) :

$$Q > Q_{min} \simeq 0.6436 \quad (3.10)$$

Or, ce n'est pas cette condition qui est généralement limitante. Une seconde est en général bien plus contraignante et prend en compte la capacité de la diode tunnel à fournir de l'énergie au système LC. Cette dernière se formalise par l'équation suivante :

$$|R_n + R_P| < |Z_{RLC}|_{max} = RQ^2 \quad (3.11)$$

avec $R_n < 0$. Dans le cas de la diode Aeroflex MBD1057-E28X, on a $R_n \simeq -600 \Omega$ et $R_P = 50 \Omega$ donc $|R_n + R_P| = |R_n| - R_P$, ce qui nous amène à :

$$Q > \sqrt{\frac{|R_n| - R_P}{R}} \quad (3.12)$$

En prenant un ordre de grandeur typique pour la résistance R de 1Ω , on obtient que : $Q > 23.45 \gg Q_{min}$.

Ce résultat montre que le facteur limitant pour obtenir une résonance du circuit TDO n'est plus la condition de résonance du circuit LC mais bien une caractéristique propre à la diode tunnel : la résistance différentielle R_n , image de la puissance de la diode (voir l'équation 3.1). Plus $|R_n|$ est petite (plus la puissance fournie est grande), plus il sera facile de faire osciller un résonateur LC avec un faible facteur de qualité.

A noter que l'équation 3.12 peut être écrite sous la forme suivante :

$$R < \frac{L}{C(|R_n| - R_P)} \quad (3.13)$$

La chaîne complète de mesure : La chaîne de mesure complète est montrée sur la figure 3.10.

La totalité de la chaîne de mesure nécessite d'être très bas bruit (car le signal remontant le câble coaxial est de l'ordre de $10 \mu V$). C'est pourquoi nous utilisons une chaîne de mesure composée que de câbles coaxiaux ainsi qu'un maximum de composants et d'instruments passifs (diode tunnel, mixer notamment).

3.1.2 Mesurer la résistivité

L'effet de peau

L'effet de peau est un phénomène commun à travers la physique. En effet, on peut le retrouver aussi bien dans des problèmes de thermiques (appelé généralement "profondeur de pénétration de température" ou "profondeur de peau thermique") ou en électromagnétisme.

C'est ce dernier cas qui nous intéresse. L'effet de peau n'intervient qu'en présence d'un champ électromagnétique alternatif (de pulsation $\omega = 2\pi f$). Avec le circuit TDO, il nous est donné la possibilité de mesurer la longueur de peau δ (que l'on

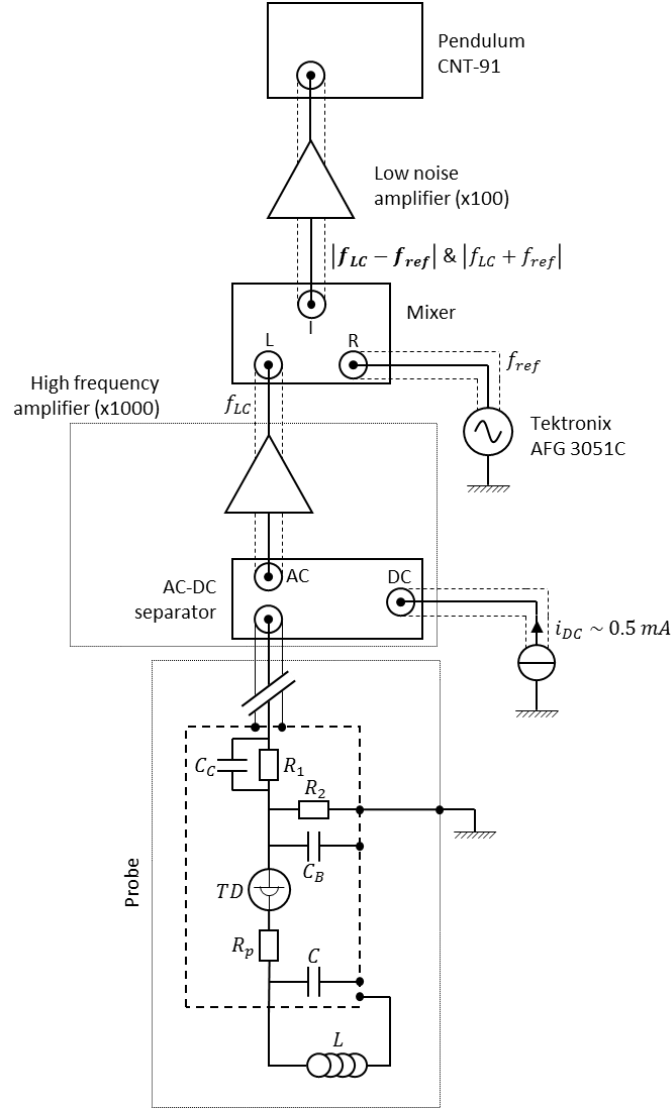


FIGURE 3.10 – Chaîne de mesure complète où on retrouve le circuit TDO en bas. La polarisation de la diode se fait grâce à une source de courant (visible à droite, " $i_{DC} \sim 0.5 \text{ mA}$ ") très stable basé sur le composant électronique TI REF102 (la réalisation d'une telle source de courant est visible sur la ref. [94]). Un amplificateur haute fréquence réalise un double objectif : il permet de séparer le courant DC du signal AC haute fréquence (de l'ordre de 10 – 100 MHz et de 10 μV) puis d'amplifier ce dernier. La présence d'un mixer couplé avec un générateur basse fréquence (GBF, noté ici "Tektronix AFG 3051C") permet de réduire la fréquence de résonance du circuit LC de f_{LC} à $|f_{LC} - f_{ref}|$ où f_{ref} est la fréquence de sortie du GBF. Enfin, avant d'être lu par un fréquencemètre, l'amplitude du signal $|f_{LC} - f_{ref}|$ est encore amplifiée pour atteindre le volt.

va définir dans la suite) d'un échantillon métallique afin d'en déduire sa résistivité (voir la partie 3.1.2 pour plus de détail).

Nous nous placerons dans un cas simple. Tout d'abord, considérons un volume métallique semi-infini, de conductivité électrique σ , occupant la partie $x > 0$ comme montré sur la figure 3.11. On applique dans le vide (partie de gauche, $x < 0$) un champ magnétique alternatif $\vec{B}_0 = \vec{B}_0 \cos(\omega t)$. Le but est de connaître le champ magnétique $\vec{B}$ pour tout x .

Pour résoudre ce problème, nous devons faire appel aux équations de Maxwell qui sont :

— équation de Maxwell-Ampère :

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu \vec{J} \quad (3.14)$$

— équation de Maxwell-Faraday :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.15)$$

— équation locale de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.16)$$

où $\vec{\nabla}$ est l'opérateur "nabla", $\vec{E}$ et $\vec{B}$ sont respectivement les champs électrique et magnétique, $\vec{J}$ est la densité de courant et $\mu = \mu_r \mu_0$ est la perméabilité magnétique du milieu. Dans la partie métallique, on a également la loi d'Ohm locale qui intervient :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.17)$$

La combinaison de ces quatre lois nous fait ressortir que :

$$\Delta \vec{B} - \mu \sigma \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{0} \quad (3.18)$$

où $\Delta \vec{B}$ est le Laplacien du champ magnétique. Cette dernière équation est généralement appelée "équation de diffusion", elle lie dépendances spatiales et temporelles d'une onde évanescence.

Pour résoudre l'équation 3.18, on cherche une solution complexe de la forme $\vec{B}(x) = \vec{B}_0 e^{-\frac{x}{\delta_c}} e^{j\omega t}$ où δ_c est un nombre *a priori* complexe, homogène à une longueur. En injectant cette solution dans l'équation 3.18, on a :

$$\frac{1}{\delta_c^2} \vec{B} - j\omega \mu \sigma \vec{B} = \vec{0} \quad (3.19)$$

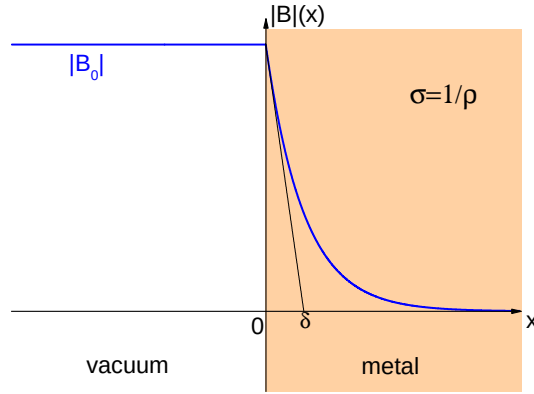


FIGURE 3.11 – Représentation graphique de la solution de la pénétration du champ magnétique dans l'espace métallique. Le champ magnétique décroît de façon exponentielle avec la distance.

Ce qui implique nécessairement :

$$\delta_c^2 = \frac{-j}{\mu\sigma\omega} \quad (3.20)$$

Et donc :

$$\delta_c = \frac{1+j}{\sqrt{\mu\sigma\omega}} = (1+j)\sqrt{\frac{\rho}{2\pi\mu f}} \quad (3.21)$$

Cette solution complexe indique que le champ magnétique va pénétrer à l'intérieur du métal sous la forme d'une onde évanescence et s'estomper de manière exponentielle sur une longueur caractéristique δ :

$$\delta = |\delta_c| = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu f}} \quad (3.22)$$

Cette longueur δ porte le nom de "longueur de pénétration" ou "profondeur de peau". La solution graphique de notre problème initial est visible sur la figure 3.11.

Une remarque importante est à signaler sur les dépendances de δ . En effet, on remarque que cette longueur dépend à la fois de la résistivité et de la perméabilité magnétique AC du métal. Dans les résultats discutés dans cette thèse, nous considérerons toujours que f est relativement constant et que $\mu = \mu_0$: en effet, les échantillons étudiés ont une perméabilité magnétique relative proche de l'unité du fait de leur magnétisme (antiferromagnétique ou paramagnétique). Cependant, dans le cas de matériaux ferromagnétiques, ceci devra être pris en compte.

Mesure de longueurs de pénétration

Dans cette partie, nous allons d'abord comprendre le lien physique et mathématique qui existe entre la résistivité d'un échantillon métallique (qui se situe dans

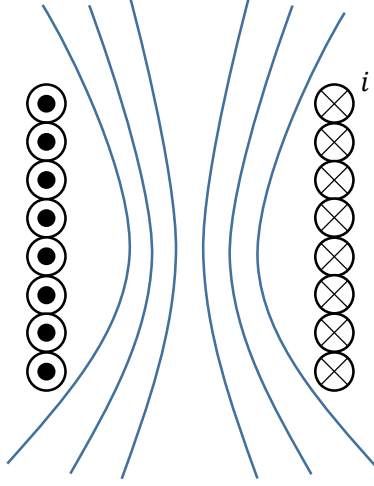


FIGURE 3.12 – Vue en coupe de l'inductance L sans échantillon. Les lignes bleues représentent les lignes de champ AC produites par l'inductance traversée par le courant i .

l'inductance L) et la fréquence de résonance du circuit TDO.

Avant de commencer, posons une hypothèse qui va nous permettre d'utiliser les résultats obtenus dans la partie 3.1.2 : nous considérerons que les dimensions de l'échantillon sont très grandes face à la longueur de pénétration δ à la fréquence de résonance du circuit LC.

Dans un premier temps, nous allons considérer qu'aucun échantillon n'est présent dans notre inductance L . Une vue de coupe de cette situation est visible sur la figure 3.12. On voit que les lignes de champ ne sont pas perturbées et le flux magnétique total de l'inductance vaut : $\phi_0 = L_0 i$, où L_0 est l'inductance de la bobine sans échantillon et i le courant passant dans le bobinage. La fréquence de résonance du résonateur LC vide est donc $f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 C}}$. Pour la suite, on notera V_L le volume de l'inductance (c'est le volume du cylindre que forme l'inductance).

Désormais, nous allons placer un échantillon métallique, de volume V_{sample} , dans l'inductance comme indiqué sur la figure 3.13. Comme le champ excitateur est alternatif, un effet de peau va apparaître sur la surface de l'échantillon, excluant le champ magnétique en son centre sur un volume $V_{expelled} = V_{sample} - S\delta$ (où S est la surface sur laquelle l'effet de peau apparaît). Ainsi, le nouveau flux magnétique ϕ , exclu en partie de la bobine, va être réduit tel que : $\frac{\phi}{\phi_0} = 1 - \frac{V_{expelled}}{V_L}$. On se retrouve alors avec :

$$\frac{L}{L_0} = 1 - \frac{V_{sample} - S\delta}{V_L} \quad (3.23)$$

On voit donc que la valeur de l'inductance est modifiée par la présence de l'échantillon. De plus, la longueur de pénétration, donc la résistivité de l'échantillon, a un effet direct sur l'inductance.

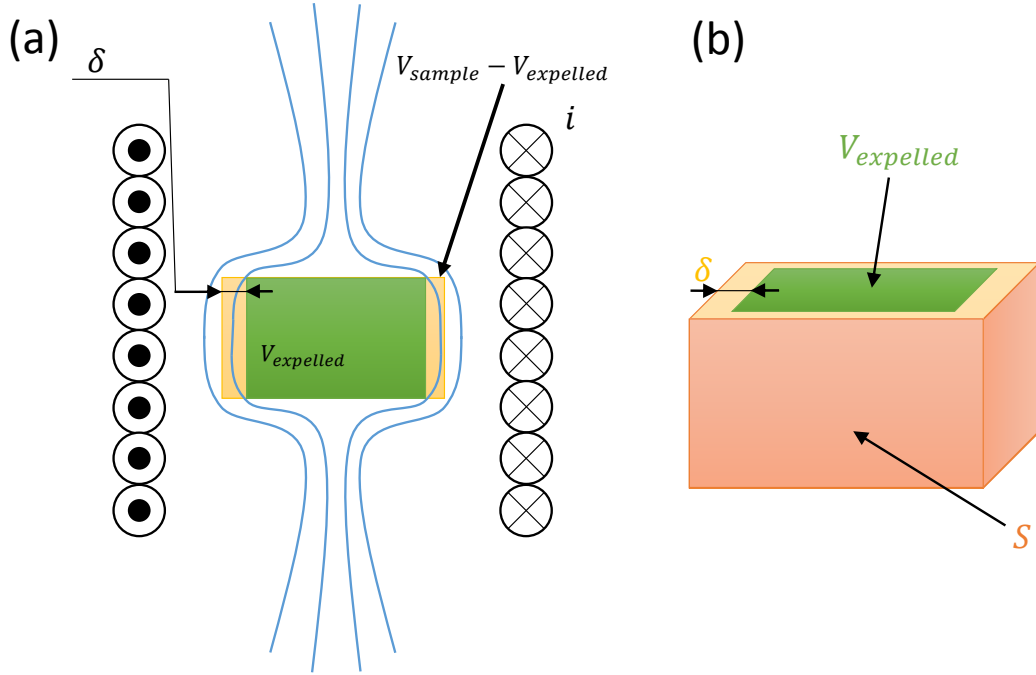


FIGURE 3.13 – (a) Vue en coupe de l'inductance L avec échantillon. Les lignes bleues représentent les lignes de champ AC déviées par la présence de l'échantillon et le phénomène d'effet de peau. V_{sample} est le volume de l'échantillon tandis que $V_{expelled}$ est le volume où le champ magnétique est totalement exclu. (b) Vue en 3D de l'échantillon et de l'effet de peau.

Comme l'inductance est reliée à la fréquence de résonance du circuit LC, il est facile de comprendre que $\frac{f_0^2}{f^2} = \frac{L}{L_0}$. Il est donc possible théoriquement de remonter à la valeur de la pénétration de peau en mesurant la fréquence de résonance :

$$\delta = \frac{1}{S} \left[V_L \left(\frac{f_0^2}{f^2} - 1 \right) + V_{sample} \right] \quad (3.24)$$

et donc à la résistivité avec l'équation 3.22.

Cette équation ne demande de connaître que la fréquence de résonance à vide et des paramètres géométriques relatifs à l'inductance et à l'échantillon. Cependant, dans la pratique cette équation n'est jamais utilisée mais elle prouve théoriquement le lien entre variations de fréquence de résonance et variations de résistivité de l'échantillon. Dans le cas des mesures d'oscillations quantiques, les variations de résistivité seront déterminées grâce à la méthode vue dans la section 3.1.3.

A noter qu'ici nous n'avons considéré que le cas où l'échantillon est métallique et non magnétique. Il est aussi possible, avec exactement le même procédé, de mesurer la longueur de pénétration de London λ d'un supraconducteur et d'en déduire la

densité superfluide. En poussant l'étude, on peut même arriver à déterminer la structure du gap supraconducteur. Cette étude ne faisant pas partie de la thèse, le lecteur curieux est invité à consulter la référence [95] pour plus de détails.

3.1.3 Performances du TDO

Résolutions et sensibilités

Nous connaissons désormais le principe de la mesure de résistivité sans contact adoptée dans cette thèse. Il serait à présent intéressant de comparer la résolution en résistivité de cette technique avec une mesure 4 fils.

Pour traiter cette étape, nous allons admettre que les variations de résistivité $d\rho$ et de fréquence df sont très petites, c'est-à-dire que $\frac{d\rho}{\rho} \ll 1$ et $\frac{df}{f} \ll 1$. Dans ce cas là, nous pouvons différencier l'équation de l'effet de peau 3.22 :

$$d\delta = \frac{\partial\delta}{\partial\rho}d\rho + \frac{\partial\delta}{\partial f}df \quad (3.25)$$

ce qui nous amène à :

$$d\delta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu f}}\frac{d\rho}{\rho} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu f}}\frac{df}{f} \quad (3.26)$$

d'où :

$$2\frac{d\delta}{\delta} = \frac{d\rho}{\rho} - \frac{df}{f} \quad (3.27)$$

En différenciant δ par f dans l'équation 3.24, on obtient que :

$$d\delta = -2\frac{V_L f_0^2}{S f^2} \frac{df}{f} \quad (3.28)$$

et donc :

$$\frac{d\delta}{\delta} = -2\frac{f_0^2 V_L}{f^2 S \delta} \frac{df}{f} \quad (3.29)$$

En combinant les équations 3.27 et 3.29, on arrive à :

$$\frac{d\rho}{\rho} = \left(1 - 4\frac{f_0^2 V_L}{f^2 S \delta}\right) \frac{df}{f} \quad (3.30)$$

A partir de cette équation, on définit alors la sensibilité par :

$$\frac{d\rho}{df} = \left(1 - 4\frac{f_0^2 V_L}{f^2 S \delta}\right) \frac{\rho}{f} \quad (3.31)$$

Elle est fonction du volume de l'inductance V_L et de la géométrie de l'échantillon S (surface sur laquelle agit l'effet de peau). On a également besoin des valeurs de résistivité, des fréquences avec et sans échantillon, et de pénétration de peau

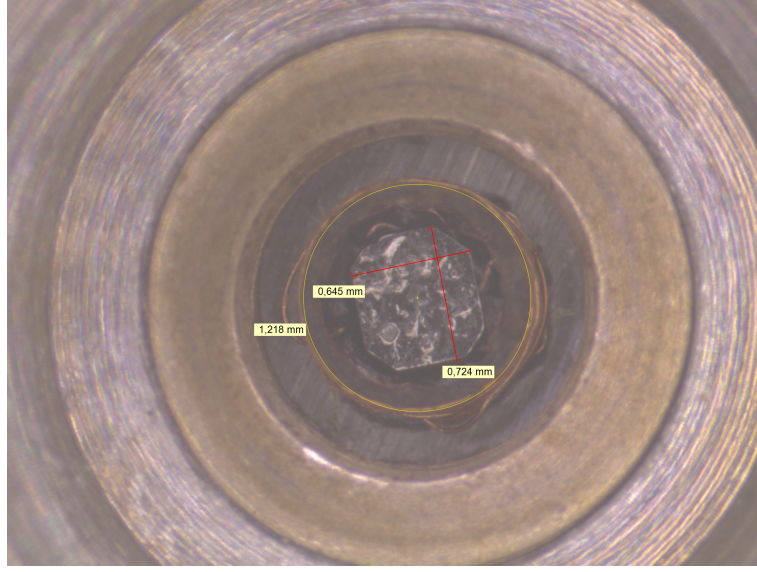


FIGURE 3.14 – Échantillon de CePt_2In_7 ($0.724 \text{ mm} \times 0.645 \text{ mm} \times 0.168 \text{ mm}$) dans une inductance ($1.2 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$) de 185 nH (240 nH sans l'échantillon).

(calculable à partir des deux premiers) pour déterminer ce ratio.

Pour bien comprendre l'utilisation de cette relation, nous allons voir un exemple de détermination de la sensibilité tiré d'une expérience. Le résultat est visible sur la figure 3.15. Cette expérience consistait à mesurer les oscillations quantiques d'un échantillon de CePt_2In_7 (Fig. 3.14) à 1.3 K jusqu'à 16 T . Dans ces conditions, la fréquence de résonance à vide est $f_0 = 62.95 \text{ MHz}$, tandis qu'en présence de l'échantillon elle vaut $f = 71.4 \text{ MHz}$. Enfin, la résistivité de l'échantillon est proche de $\rho = 0.05 \mu\Omega.\text{cm}$, ce qui nous amène à une épaisseur de peau de $\delta = 1.34 \mu\text{m}$ agissant sur la surface $S = 2 \times (0.724 \text{ mm} + 0.645 \text{ mm}) \times 0.168 \text{ mm} = 0.460 \text{ mm}^2$. On remarque qu'on vérifie bien l'hypothèse faite au début de la partie 3.1.2 sur l'amplitude de δ face aux dimensions de l'échantillon. L'application numérique nous donne une sensibilité de $1.24 \text{ p}\Omega.\text{cm}/\text{Hz}$.

A partir du résultat précédent, on peut également estimer la résolution en terme de résistivité en connaissant celle en fréquence. Celle-ci est estimée à environ $\pm 7 \text{ Hz}$, c'est-à-dire $\pm 10 \text{ p}\Omega.\text{cm}$. Comparée à l'étude introductive sur la mesure 4 fils (cf. début du chapitre 3.1), on remarque qu'on a atteint **une résolution 1000 fois plus fine** et, cette fois-ci, avec un échantillon de forme quelconque.

Échauffement de l'échantillon

La dernière partie de cette section consacrée au TDO concerne une estimation de l'échauffement de l'échantillon dû à la mesure. Pour cela, nous allons considérer deux sources de chaleur possibles par effet Joule :

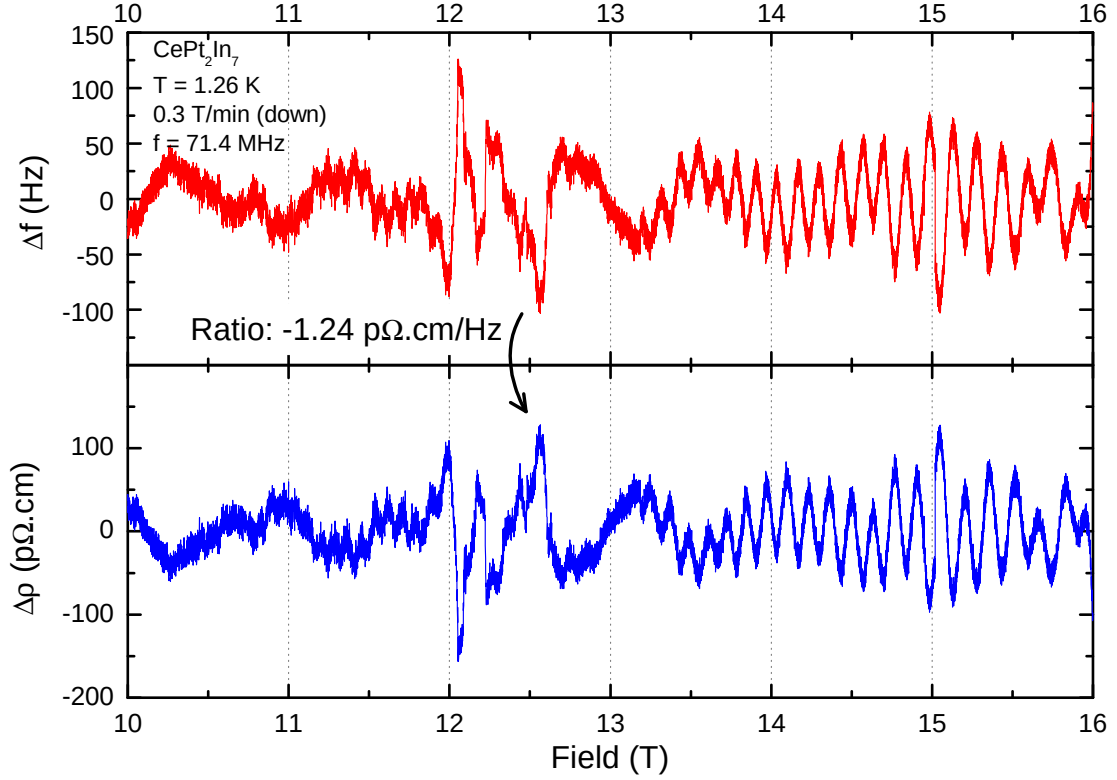


FIGURE 3.15 – Exemple de conversion de variations de fréquence de résonance en variations de résistivité où la sensibilité est de 1.24 pΩ.cm/Hz. On aperçoit clairement sur cette figure les oscillations quantiques sur CePt₂In₇ de l'ordre de 100 pΩ.cm d'amplitude.

- celle due au courant DC parcourant l'inductance.
- celle due aux courants de Foucault induits dans l'échantillon (car l'inductance génère un champ magnétique à haute fréquence).

Le premier est facile à estimer. En effet, on sait que le courant DC parcourant la diode tunnel est de l'ordre de $i_d = 140 \mu\text{A}$. En considérant que la résistance de l'inductance est toujours $R = 1 \Omega$, on en déduit que la puissance DC dissipée est $P_{DC} = Ri_d^2 = 20 \text{ nW}$.

Pour la deuxième source, nous partirons de la forme intégrale de l'équation de Maxwell-Faraday (eq. 3.15) qui est :

$$\oint_{\Gamma} \vec{E} \cdot d\vec{l} = - \iint_{S_{\Gamma}} \frac{d\vec{B}}{dt} \cdot d\vec{S} = - \frac{d\phi}{dt} \quad (3.32)$$

où Γ représente le contour de l'échantillon et S_{Γ} sa section (voir Fig. 3.16).

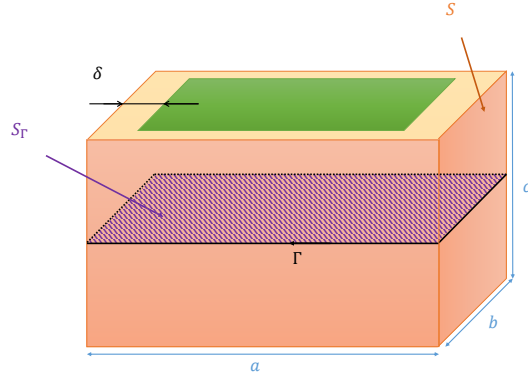


FIGURE 3.16 – Schéma d'un échantillon sur lequel est représenté l'effet de peau δ , mais aussi le contour Γ nécessaire au calcul d'échauffement par effet Joule des courants de Foucault.

A partir de la figure, on estime que l'intensité du champ électrique E est constante sur Γ , donc :

$$\oint_{\Gamma} \vec{E} \cdot d\vec{l} = 2(a + b)E \quad (3.33)$$

De même, le champ magnétique ne pénétrant l'échantillon que sur une épaisseur δ , on trouve que :

$$\iint_{S_{\Gamma}} \frac{d\vec{B}}{dt} \cdot d\vec{S} = 2(a + b)\delta \frac{d\widetilde{B}_0}{dt} \quad (3.34)$$

où $\widetilde{B}_0 = B_0 e^{j\omega t}$ est le champ magnétique extérieur généré par l'inductance. On obtient donc l'égalité suivante :

$$E = -j\omega\delta B_0 e^{j\omega t} \quad (3.35)$$

La puissance volumique moyenne dissipée dans l'échantillon se déduit de l'équation 3.17 et donc :

$$P_{vol} = \langle \vec{J} \cdot \vec{E} \rangle = \sigma \langle \vec{E}^2 \rangle = \frac{1}{\rho} \langle E^2 \rangle = \frac{\omega^2 \delta^2 B_0^2}{2\rho} \quad (3.36)$$

Le volume sur lequel est dissipée cette puissance est $S\delta$ où $S = 2(a + b)c$. Ainsi, la puissance moyenne dissipée par l'échantillon due aux courants de Foucault est :

$$P_{Foucault} = \frac{2\pi^2 f^2 B_0^2 S \delta^3}{\rho} = 2\pi^2 S B_0^2 \sqrt{\frac{\rho f}{\pi^3 \mu^3}} \quad (3.37)$$

Pour être complet, une estimation du champ B_0 produit par l'inductance doit être faite. Pour cela, nous allons nous placer dans un cas défavorable en considérant que :

$$B_0 = \frac{4Li_0}{\pi d^2} \quad (3.38)$$

où $i_0 = 100 \mu\text{A}$ est l'amplitude (surestimée) du courant AC circulant dans l'inductance et $d = 1.2 \text{ mm}$ son diamètre. On choisit également $L = L_0$ (toujours pour surestimer l'échauffement).

L'application numérique de ces deux dernières équations nous donne les valeurs suivantes : $B_0 = 21.2 \mu\text{T}$ et donc $P_{\text{Foucault}} = 60 \text{ nW}$.

Pour conclure sur cette partie, le système TDO possède l'énorme avantage de ne dissiper que peu de chaleur, ce qui en fait un système idéal pour des études à très basse température, même en dilution.

3.1.4 Conclusion sur la mesure de résistivité sans contact

A travers ce chapitre, nous avons vu les avantages que présente un circuit TDO pour la mesure de résistivité. C'est donc un candidat intéressant dans le but de mesurer de faibles variations de résistivité (grâce à sa sensibilité importante) à très basse température (très faible échauffement). Ce système est donc tout à fait adapté aux mesures d'oscillations quantiques à très basse température. De plus, il est à remarquer qu'il peut sans problème être combiné avec une cellule de pression, élargissant ainsi les opportunités d'exploration de la matière.

Cependant ce système présente quelques faiblesses. Techniquement, la capacité de la diode tunnel à osciller est parfois un frein (notamment lorsque la puissance demandée par le circuit LC devient trop grande). De plus, lors d'une mesure il est impossible de différencier variations de résistivité de celles de la susceptibilité magnétique AC. A cela s'ajoute que le TDO n'est pas adapté pour mesurer des valeurs absolues de résistivité : en effet, les équations font apparaître f_0 qui est la fréquence de résonance à vide. Connaître la résistivité absolue (sur une gamme de température, pression, champ magnétique) nécessiterait de faire deux mesures : une sans échantillon pour définir f_0 sur toutes les gammes, puis une avec échantillon. f_0 peut être assimilé comme un "signal de fond", dépendant des conditions expérimentales (déformation de l'inductance due à la pression, aux changements de températures, etc). C'est pourquoi, dans cette thèse nous avons développé une méthode pour convertir les faibles variations de fréquences en résistivité (équation 3.31, gammes où f_0 est relativement constante).

3.2 Autres techniques de mesures des oscillations quantiques

Cette section présentera deux techniques de mesure d'oscillations quantiques dHvA : "field modulation" (en français "modulation de champ") et "torque" (en français "couple").

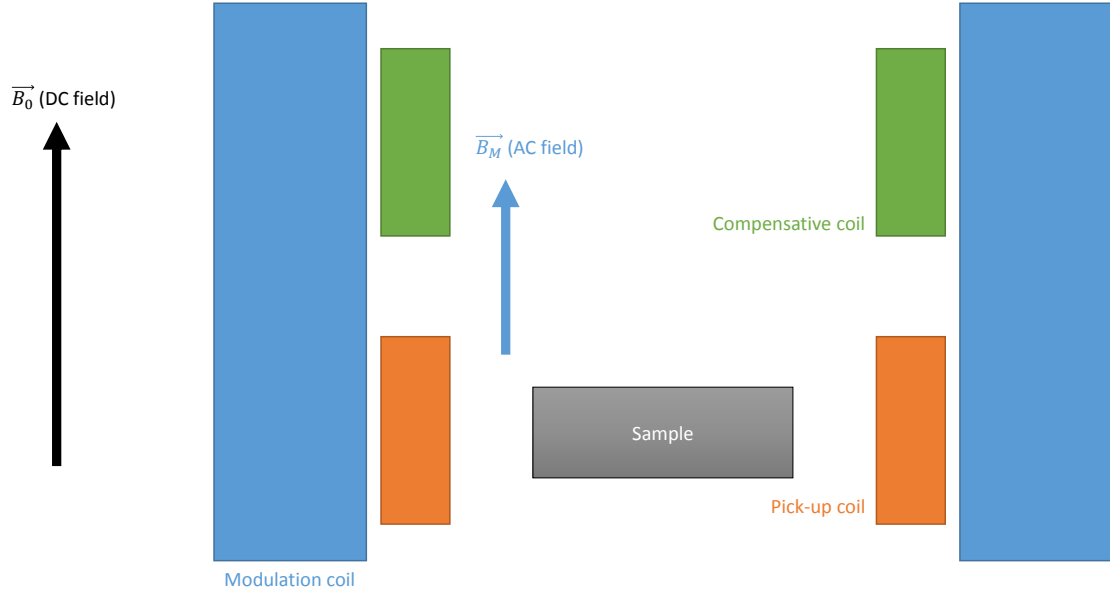


FIGURE 3.17 – Illustration de la modulation de champ. La bobine de modulation (en bleu) impose un champ alternatif basse fréquence ($B_M = 10 - 100 \text{ G} \ll B_0$) parallèle au champ statique (B_0). La bobine de compensation (vert) est connectée en série à la bobine de détection (orange) de façon à supprimer la tension induite due aux variations de $\vec{B}_M$ (i.e. elles sont en opposition). L'échantillon se trouve dans la bobine de détection. La tension induite dans l'ensemble bobines de détection (orange) et de compensation (vert) est proportionnelle à la dérivée par rapport au champ de l'aimantation de l'échantillon.

3.2.1 Technique dite de "Field modulation"

La technique de modulation de champ basse fréquence est une méthode couramment utilisée pour mesurer la dérivée par rapport au champ de l'aimantation d'un échantillon. La description technique complète est disponible à la référence [96].

D'un point de vue très simplifié, cette mesure nécessite trois bobines (de plusieurs centaines voire plusieurs milliers de tours) de tailles typiques de l'ordre de 1 à 10 mm. Deux d'entre elles, la bobine de détection et celle de compensation, sont placées à l'intérieur de la troisième, la bobine de modulation. L'échantillon est lui placé au centre de la bobine de détection, comme indiqué sur la figure 3.17.

La tension induite dans l'ensemble bobines de détection et de compensation ne sera affectée que par les changements d'aimantation M de l'échantillon, de façon à ce que la force électromotrice s'écrive :

$$e = -\frac{d\phi}{dt} = \alpha \frac{dM}{dt} \quad (3.39)$$

avec α un paramètre prenant en compte les géométries des bobines et de l'échantillon.

On a donc :

$$e = \alpha \frac{dM}{dB} \frac{dB}{dt} \quad (3.40)$$

Or, $B = B_0 + B_M \cos(\omega t)$ (champ statique plus champ de modulation), donc :

$$e = \alpha \omega B_M \sin(\omega t) \left(\frac{dM}{dB} \right)_{B=B_0} \quad (3.41)$$

Par conséquent, la tension maximale induite est reliée aux variations d'aimantation de l'échantillon par :

$$e_{max} = \alpha \omega B_M \left(\frac{dM}{dB} \right)_{B=B_0} \quad (3.42)$$

L'avantage de cette technique réside dans sa capacité à pouvoir régler sa sensibilité en modulant l'amplitude du champ B_M ou sa pulsation ω . D'après la référence [96], la sensibilité différentielle atteint 3×10^{-6} emu/gG. Il est également possible d'utiliser cette technique avec une cellule pression (avec un espace échantillon suffisamment grand). Cependant, la nécessité d'un champ alternatif de 10 G et plus produit des courants de Foucault dans l'échantillon qui peuvent être gênants pour les basses températures.

3.2.2 Technique dite de "Torque"

La technique du torque repose sur la mesure d'un effet mécanique : la déflexion d'une poutre (ou cantilever en anglais). Il en existe deux types :

- les capacitifs reposant sur la variation d'une capacité (Fig. 3.19 (a)). La poutre (métallique) est longue de quelques millimètres pour quelques dizaines ou centaines de micromètres de large et d'épaisseur.
- les piezo-résistifs reposant sur une variation de résistance (Fig. 3.19 (b)). Les tailles sont typiquement de l'ordre de $10 - 100 \mu m$.

Dans les deux cas, la mesure de ces grandeurs est rendue possible par l'utilisation d'un pont de Wheatstone (dont la poutre est un des composants, voir Fig. 3.18) et d'un lock-in. La relation liant Z_c à V_{out} s'écrit :

$$\frac{V_{out}}{V_{in}} = \frac{Z_c}{Z_2 + Z_c} - \frac{Z_3}{Z_1 + Z_3} \quad (3.43)$$

En choisissant Z_2 suffisamment grand par rapport à Z_c , on peut linéariser cette relation, qui devient :

$$\frac{V_{out}}{V_{in}} \simeq \frac{Z_c}{Z_2} - \frac{Z_3}{Z_1 + Z_3} \quad (3.44)$$

L'impédance variable Z_3 permet d'équilibrer le pont avant l'expérience, c'est-à-dire obtenir $V_{out} = 0$. La condition est la suivante :

$$Z_3 = \frac{Z_1 Z_c}{Z_2} \quad (3.45)$$

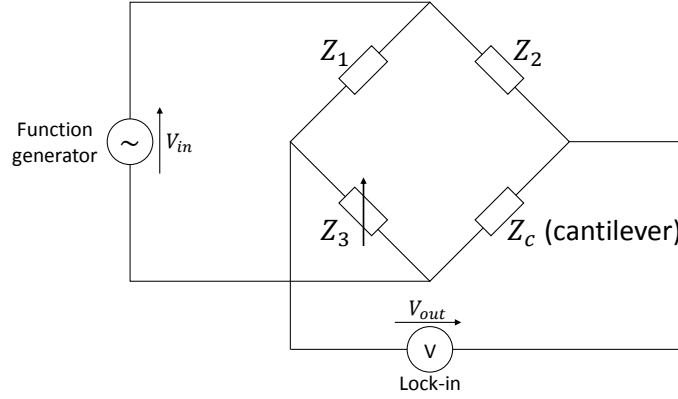


FIGURE 3.18 – Schéma de l'utilisation d'un pont de Wheaststone. Le pont en lui-même est constitué de deux impédances fixes Z_1 et Z_2 , d'une impédance variable Z_3 et de l'impédance inconnue (celle de la poutre) Z_c . Un générateur de basses fréquences excite le pont avec une tension V_{in} à la fréquence f et un lock-in recueille le signal V_{out} (à la fréquence f également). Le signal V_{out} est directement relié aux variations d'impédances de la poutre Z_c comme expliqué dans le texte.

A présent, considérons un échantillon d'aimantation $\vec{M}$ orientée selon l'axe de facile aimantation. En présence d'un champ magnétique quelconque $\vec{B}$, l'énergie magnétique s'écrit :

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -BM \cos \alpha \quad (3.46)$$

où α est l'angle entre $\vec{M}$ et $\vec{B}$. Par conséquent, à cause de l'anisotropie magnétique dans l'échantillon, on peut définir un couple dû à cette anisotropie τ_a par :

$$\tau_a = \frac{\partial E}{\partial \alpha} = BM \sin \alpha = |\vec{M} \times \vec{B}| \quad (3.47)$$

Ainsi, en plaçant l'échantillon sur un cantilever, ce dernier va subir le couple suivant :

$$\vec{\tau} = \vec{M} \times \vec{B} \quad (3.48)$$

Ainsi :

$$\tau = M_{\perp} B \quad (3.49)$$

où $M_{\perp} = M \sin \theta$ est la composante perpendiculaire au champ de l'aimantation.

Les oscillations de cette composante $\tilde{M}_{\perp}$ dépendent fortement de l'anisotropie de la surface de Fermi étudiée par la relation :

$$\tilde{M}_{\perp} = -\frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial \theta} \tilde{M}_{\parallel} \quad (3.50)$$

avec $\tilde{M}_{\parallel}$ la composante parallèle au champ, F la fréquence dHvA et θ l'orientation de la surface de Fermi par rapport au champ. Cette particularité est expliquée par Shoenberg [78] dans le chapitre 2.3. *Calculation of the free energy*. Par conséquent,

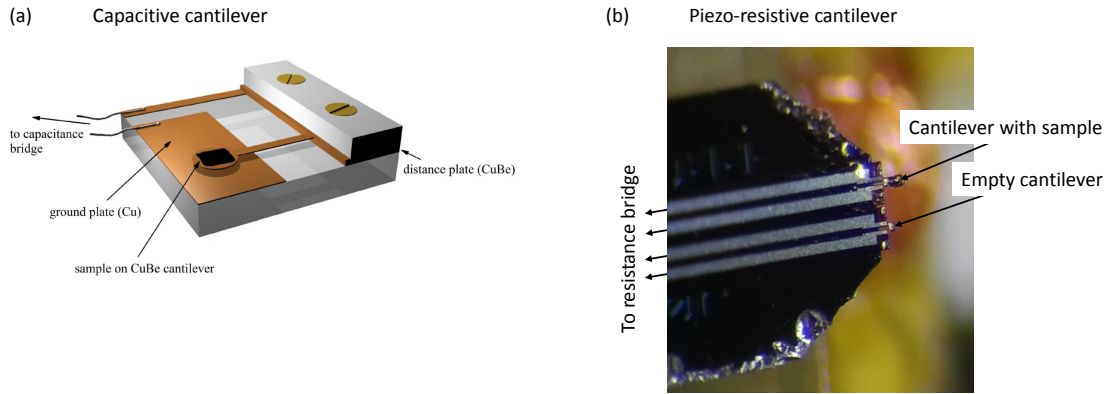


FIGURE 3.19 – (a) Cantilever capacitif utilisé en Torque. L'échantillon à étudier est collé sur la poutre (cantilever) faite en CuBe. Un changement de l'aimantation $M_{\perp}$ de l'échantillon modifie la force s'exerçant sur l'échantillon, courbant la poutre. Le changement de distance entre la poutre et la plaque "ground plate" entraîne une modification de l'effet capacitif entre la poutre et la plaque "ground plate". (b) Deux cantilevers piezo-résistifs dont un avec un échantillon. Les variations de résistances des deux poutres sont mesurées en même temps dans le but de soustraire la contribution de la magnéto-résistance.

les surfaces de Fermi isotropes (sphériques) ne sont pas visibles avec cette technique à l'inverse des matériaux 2D (surfaces de Fermi cylindriques).

L'intérêt de la technique de torque est son extrême sensibilité et sa possible utilisation à très basse température (dilution, ~ 10 mK). Cependant, l'utilisation d'une cellule pression n'est pas possible à cause de son principe de fonctionnement : la mesure repose sur un effet mécanique, impossible donc de mesurer quoi que ce soit sous pression.

3.3 Mesure d'aimantation

L'aimantation d'un échantillon est une grandeur largement mesurée par la communauté scientifique. En effet, des changements d'aimantation nous renseignent par exemple sur de possibles transitions magnétiques ou métamagnétiques.

Comme nous l'avons vu précédemment, cette grandeur peut être mesurée via la technique de modulation de champ (section 3.2.1) ou, partiellement, par la technique de torque (section 3.2.2). La première nécessite un espace assez conséquent pour la bobine de modulation qui fournit le champ alternatif. La seconde technique, telle qu'elle a été présentée, ne permet de sonder que l'aimantation perpendiculaire au champ appliqué.

Cette section, largement inspirée des travaux de *McCollam et al.* [97], a pour

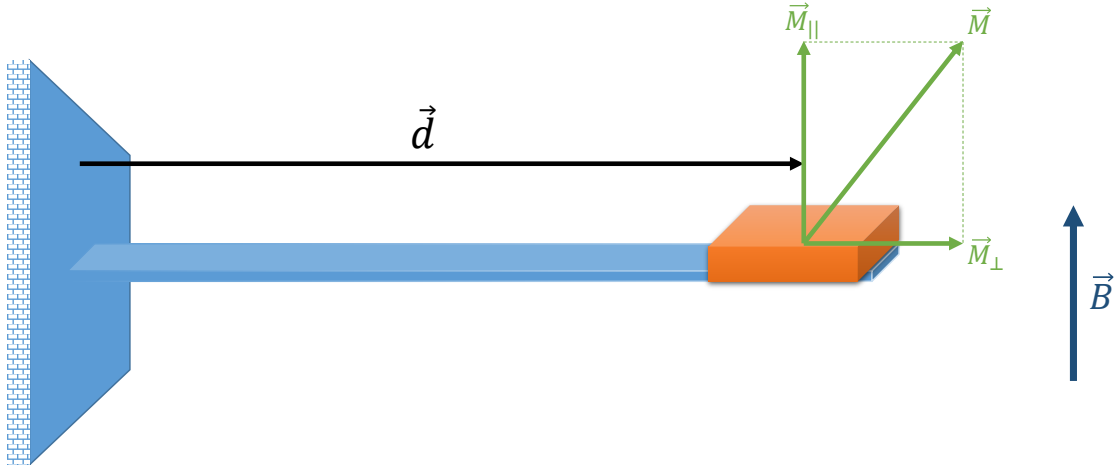


FIGURE 3.20 – Schéma montrant un échantillon d'aimantation $\vec{M}$ monté sur une poutre de longueur $|\vec{d}|$.

objectif de présenter une technique de mesure d'aimantation basée sur celle du torque.

3.3.1 Principe de fonctionnement

Nous avons vu dans la partie précédente (3.2.2) que l'anisotropie magnétique de l'échantillon conduit à un couple $\vec{\tau}_a = \vec{M} \times \vec{B}$, où $\vec{B}$ est le champ magnétique et $\vec{M}$ l'aimantation de l'échantillon.

Cependant, en présence d'un gradient de champ magnétique, il faut prendre en compte une nouvelle contribution : la force $\vec{F}$ exercée par ce gradient sur l'échantillon. Elle se note ainsi :

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} \left(-\vec{M} \cdot \vec{B} \right) = \vec{\nabla} (M_{\parallel} B) \quad (3.51)$$

d'où au final, en faisant l'hypothèse que l'aimantation $M_{\parallel}$ est la même dans tout l'échantillon :

$$\vec{F} = M_{\parallel} \vec{\nabla} B \quad (3.52)$$

En plaçant l'échantillon sur un cantilever de longueur $|\vec{d}|$ comme indiqué sur la figure 3.20, le moment de la force $\vec{F}$ dû au gradient du champ s'écrit :

$$\vec{\tau}_g = M_{\parallel} \vec{d} \times \vec{\nabla} B \quad (3.53)$$

Par conséquent, en appliquant un gradient de champ magnétique selon la verticale (selon $\vec{B}$, voir la figure 3.20), le moment fera alors plier la poutre de haut en bas.

Au final, le couple total subit par le cantilever s'écrit dans sa forme vectorielle :

$$\vec{\tau} = \vec{\tau}_a + \vec{\tau}_g = \vec{M} \times \vec{B} + M_{\parallel} \vec{d} \times \vec{\nabla} B \quad (3.54)$$

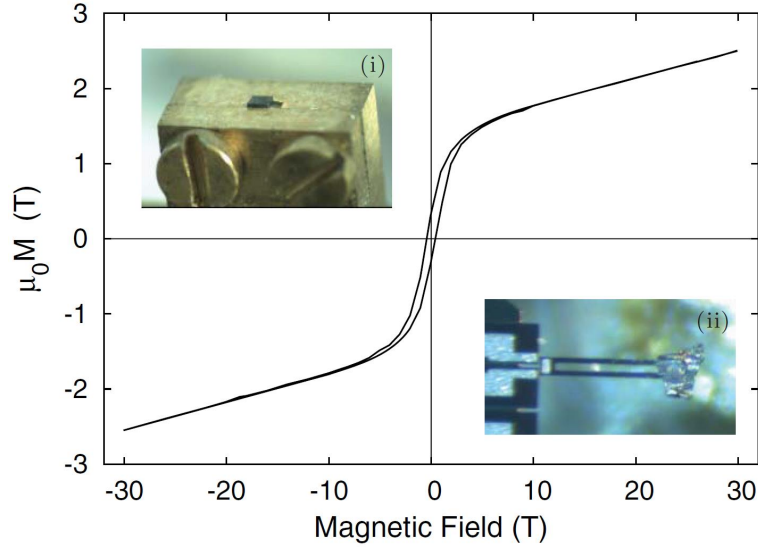


FIGURE 3.21 – Courbe d’aimantation de la barre de Dy utilisée comme aimant permanent. (i) Photographie de la barre de Dy (noir, $1.0 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$). (ii) Photographie du piezo-microcantilever avec un échantillon de $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ utilisé pour la calibration de la mesure. Figure tirée de la référence [97].

ou dans sa forme scalaire :

$$\tau = \tau_a + \tau_g = M_{\perp}B + M_{\parallel}d\frac{dB}{dz} \quad (3.55)$$

L’idée de *McCollam et al.* consiste à faire une mesure sous un champ homogène (i.e. sans gradient) afin de récupérer τ_a , puis de recommencer la mesure mais avec un gradient de champ pour obtenir le couple total τ . Ce gradient provient d’un aimant permanent (en dysprosium (Dy), voir Fig. 3.21) pouvant générer un gradient jusqu’à 4500 T/m (Fig. 3.22). Ensuite, l’aimantation de l’échantillon se déduit par $M_{\parallel} \propto \tau_g = \tau - \tau_a$.

3.3.2 Sensibilités

Finalement, connaissant la plus petite amplitude de torque détectable (selon les auteurs de l’étude celle-ci est de $\delta\tau \sim 4 \cdot 10^{-14} \text{ N.m}$) et en utilisant un échantillon de $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ connu [98] sur un cantilever de $d = 400 \text{ }\mu\text{m}$ de long, les auteurs ont déduit que la sensibilité de leur expérience atteint $\delta M_{\parallel} \simeq 2.4 \cdot 10^{-14} \text{ A/m}$ à 30 T (le gradient pris en compte est de 4200 T/m). Ce système est donc présenté comme bien plus sensible que les magnétomètres commerciaux, dont les meilleurs atteignent une sensibilité de l’ordre de $\sim 10^{-8} - 10^{-11} \text{ A/m}$.

Ils ont pu également estimer une sensibilité pour l’aimantation anisotrope de $\delta M_{\perp} \simeq 1.3 \cdot 10^{-15} \text{ A/m}$ à 30 T.

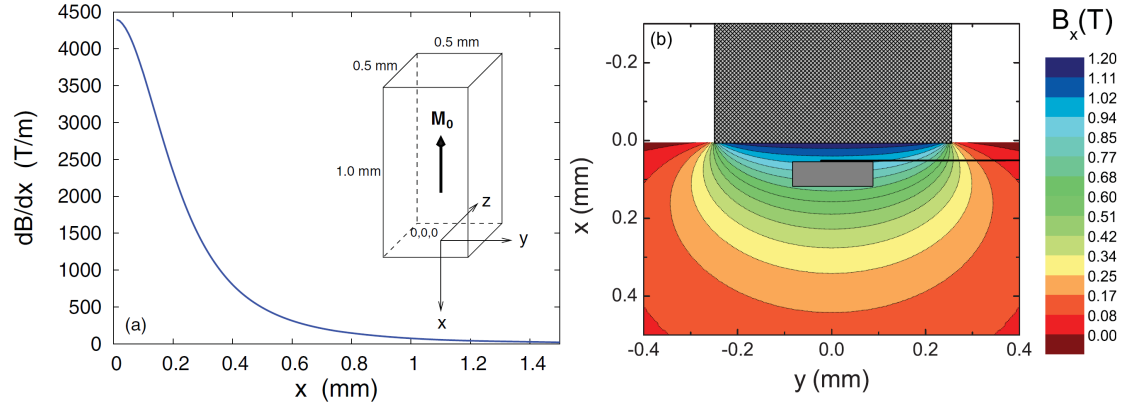


FIGURE 3.22 – (a) Gradient de champ magnétique produit par une barre de Dy (représenté schématiquement en insert) en fonction de la distance à cette barre. Le gradient peut atteindre 4500 T/m et est presque nul au-delà de 1 mm de distance. (b) Schéma de la même barre de Dy (points gris en haut) montée près du cantilever avec l'échantillon (rectangle gris) avec, en fond, le profil de champ généré par la barre ferromagnétique. Ces figures sont extraites de la référence [97].

3.4 Diffraction

La diffraction d'échantillons permet de connaître la structure cristallographique (et magnétique avec les neutrons). Elle a été fortement développée au cours du XX^e siècle et est maintenant largement utilisée.

Un faisceau monochromatique incident, composé de photons ou de neutrons, vient frapper un échantillon. Si sa longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des paramètres de maille de la structure à caractériser, on observe le phénomène de diffraction. La diffraction n'est possible que si les conditions expérimentales respectent la fameuse loi de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (3.56)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, θ son angle d'incidence et d_{hkl} la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques d'indice de Miller h , k et l (voir Fig. 3.23). Le faisceau diffracté ressort de l'échantillon avec un angle de 2θ par rapport au faisceau incident. La diffraction est un phénomène élastique, i.e. sans modification de l'énergie du faisceau (la longueur d'onde est conservée tout au long du processus).

Une expérience de diffraction sur poudre donne lieu à un diagramme de poudre (Fig. 3.24 (b)) : on y voit l'intensité du faisceau diffracté généralement en fonction de 2θ . Chaque pic correspond à une réflexion de Bragg (lorsque la loi de Bragg est respectée), donc à un d_{hkl} . Par conséquent, en étudiant la position 2θ de chaque pic, il est possible de déterminer les paramètres et la symétrie de la maille

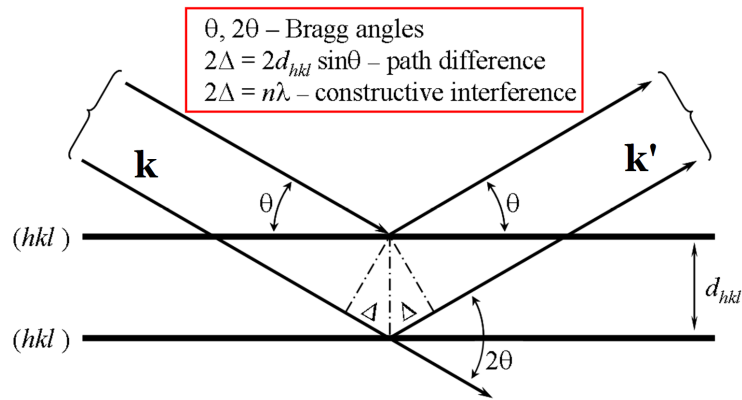


FIGURE 3.23 – Illustration de la loi de Bragg. $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ sont respectivement les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffracté. d_{hkl} est la distance interréticulaire entre les plans d'indices de Miller h , k et l .

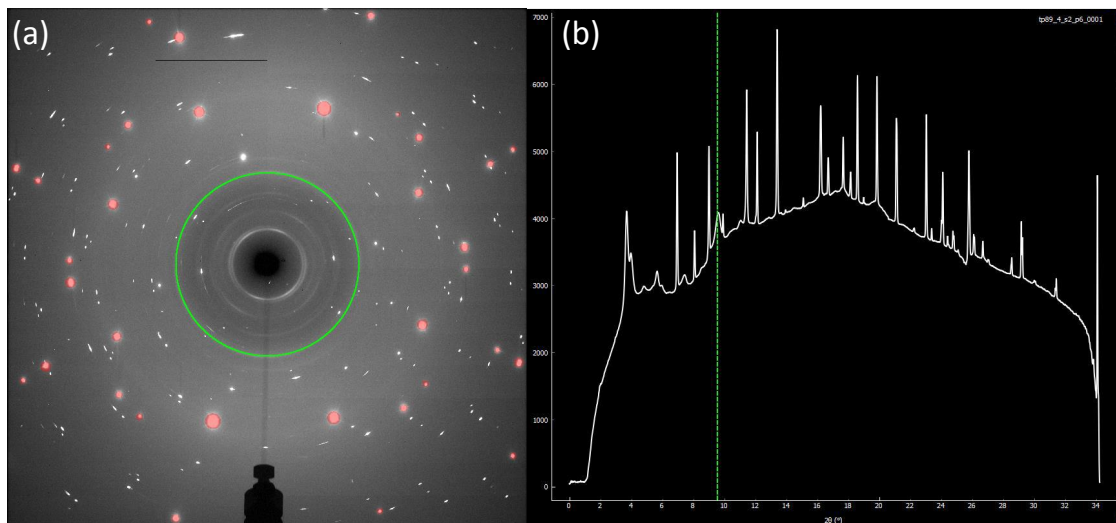


FIGURE 3.24 – (a) Image 2D de la diffraction de rayons X sur monocristal de FeSe sous pression (cellule de pression à enclumes diamants). Les points blancs correspondent à des réflexions de Bragg de l'échantillon tandis que les rouges sont celles du diamant de la cellule pression. (b) Diagramme de poudre du même échantillon. L'ellipse verte en (a) est transposée par la ligne en pointillés en (b).

étudiée. L'information de la position des atomes dans la maille est contenue dans les amplitudes relatives de chaque pic.

Le résultat d'une diffraction sur monocristal est généralement présentée par une image 2D sur laquelle on voit des "points blancs", les pics de Bragg (Fig. 3.24 (a)). Chacun de ces points est un noeud de la maille du réseau réciproque du cristal. Il est important ici de savoir qu'il est possible de transposer une image de diffraction 2D en diagramme de poudre : chaque angle de Bragg 2θ correspond à une ellipse sur l'image 2D. Il suffit alors d'intégrer l'intensité le long de cette ellipse pour obtenir l'intensité à l'angle de Bragg correspondant (sur la figure 3.24, ceci correspond au passage de (a) à (b)).

Dans la suite de cette section, nous nous intéresserons aux détails expérimentaux d'une expérience de diffraction X d'un monocristal de FeSe sous pression hydrostatique faite à l'ESRF¹ sur la ligne ID27. Enfin, nous verrons l'utilité de la diffraction de neutrons pour déterminer la structure magnétique de CePt₂In₇.

3.4.1 Diffraction d'un rayonnement synchrotron X

Présentation du synchrotron ESRF et de la ligne ID27

Un synchrotron est un grand instrument composé principalement d'un anneau dans lequel circulent des électrons à une vitesse proche de celle de la lumière. Ces électrons, relativistes, sont régulièrement soumis à un champ magnétique les accélérant : ils émettent alors une lumière dite synchrotron, i.e. cohérente et très brillante. La longueur d'onde de cette lumière est de l'ordre de 0.1–1 Å. L'ESRF est le synchrotron européen basé à Grenoble en service depuis 1994. Sa brillance, une des plus puissantes au monde, atteint 10^{21} photons/s/mm²/ mrad²/0.1%BW [99]. Il contient 43 lignes d'expériences dont plusieurs de diffraction de rayons X.

En particulier, la ligne ID27 [100] est dédiée à la diffraction X sur poudre ou sur monocristaux dans des conditions extrêmes de pressions (jusqu'à 300 GPa) et de températures (de 5 à 5000 K). Ses principales caractéristiques sont :

- Une énergie de faisceau pouvant aller de 20 à 90 keV (donc une longueur d'onde allant de 0.1379 Å à 0.6206 Å).
- Une taille de faisceau pouvant aller du μm^2 au mm².
- Une variété de cellules de pression : quatre types de cellules à enclumes diamants (voir la section 3.5.2) pour les petits échantillons (μm^2) et une presse Paris-Edinburgh jusqu'à 15 GPa à 2200 K pour les plus gros échantillons (de l'ordre du mm³).

La production de photons sur ID27 est rendue possible grâce à deux onduleurs, éléments composés d'une succession d'aimants permanents (Fig. 3.25).

1. European Synchrotron Radiation Facility à Grenoble

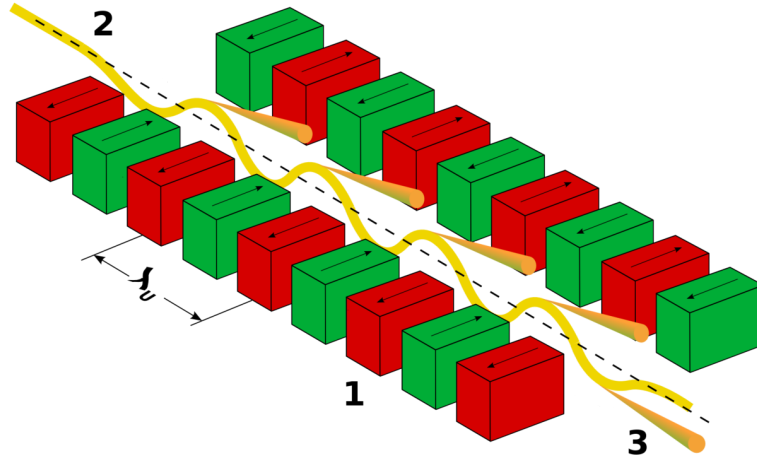


FIGURE 3.25 – Illustration de la production de photons synchrotrons avec deux onduleurs. Deux rangées d’aimants (dont les polarités sont alternées) vont soumettre les électrons à un champ magnétique alternatif dans l’espace, de période λ_U (sur ID27, $\lambda_U = 23$ mm). Ce champ accélère les électrons qui émettent une lumière synchrotron.

Lorsque les électrons sont soumis au champ de ces aimants, ils sont accélérés et émettent une lumière. Il est à noter que la cohérence et la divergence du faisceau de photons sont intrinsèquement liées à la vitesse des électrons : plus leur vitesse s’approche de celle de la lumière, plus le faisceau est cohérent et faiblement divergent. Le caractère relativiste des électrons est donc un enjeu crucial pour le synchrotron. Sur ID27, la divergence du faisceau atteint 1 mm^2 à 30 m en sorti des onduleurs. On peut également noter que la distance entre les deux onduleurs peut permettre de sélectionner grossièrement la longueur d’onde : plus elles sont proches, plus les électrons subissent des champs forts et donc de fortes accélérations, plus l’énergie du photon émis augmente [101].

Le choix précis d’une longueur d’onde se fait grâce à un monochromateur. Celui de ID27 est composé de deux monocristaux de silicium (i.e. Si(111) et Si(311)), autorisant deux configurations en fonction des besoins expérimentaux (énergie, résolution, flux de photons, etc). Ici, on utilise donc la loi de Bragg et la diffraction pour sélectionner une longueur d’onde. Ces cristaux sont plongés dans un bain d’azote liquide afin de les maintenir à une température constante (afin d’éviter tout changement thermique dû à l’intense faisceau de photons incident). Le cristal le plus utilisé, le Si(111), permet une sélection d’énergie de 20 à 90 keV.

En plus de tous ces éléments, la ligne ID27 est équipée de miroirs permettant de focaliser le faisceau sur l’échantillon. C’est ainsi qu’il est possible d’atteindre une taille de faisceau de quelques μm^2 .

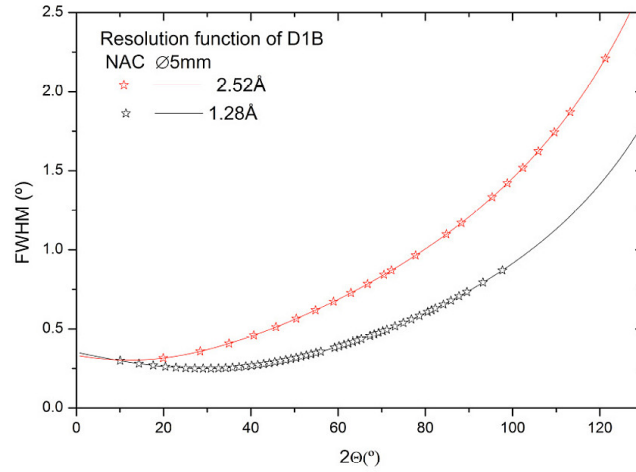


FIGURE 3.26 – Résolution instrumentale de la ligne D1B en fonction de l’angle 2θ pour les deux longueurs d’onde disponibles (1.28 Å et 2.52 Å).

3.4.2 Diffraction de neutrons

Présentation l’ILL et des lignes D1B-D10-D23

L’Institut Laue-Langevin (ILL) basé à Grenoble est un réacteur nucléaire dédié à la production de neutrons à des fins scientifiques [102]. Le réacteur de l’ILL est qualifié de "haut flux" : il possède en effet le plus haut flux de neutrons au monde et affiche $1.5 \cdot 10^{15}$ neutrons par seconde et par cm^2 , pour une puissance thermique de 58.3 MW. Les neutrons possèdent de nombreux avantages pour explorer la matière. L’un d’entre eux est qu’ils sont électriquement neutres, ils n’interagissent pas avec les électrons et sont donc insensibles aux ordres de charges. Également, ils possèdent un moment magnétique ce qui permet leur utilisation pour déterminer la structure d’ordres magnétiques. Enfin, leur longueur d’onde peut être modulée aux besoins de l’expérience ($\lambda \sim 0.1 - 1000$ Å).

L’ILL possède 40 instruments dont plusieurs dédiés à la diffraction et à la détermination de structure magnétique.

La ligne D1B [103] est un diffractomètre sur poudre, possédant deux axes et un fort flux de neutrons (jusqu’à $7.9 \cdot 10^6$ neutrons/ cm^2/s). L’acquisition des neutrons diffractés est possible grâce à un multidétecteur cylindrique à ^3He possédant 1280 cellules réparties sur 128° . Ce dernier est placé à 1.5 m de l’échantillon. La résolution instrumentale (i.e. la largeur des pics de Bragg) est fonction de l’angle de diffraction, comme montré sur la figure 3.26.

La forte intensité du faisceau de neutrons combinée avec la qualité du multidétecteur font de D1B une ligne principalement dédiée à la détermination de structures magnétiques de matériaux sous forme de poudre (souvent plus facile à

obtenir qu'un monocristal).

La ligne D10 [104] est un diffractomètre quatre cercles possédant un analyseur en énergie trois axes pour monocristaux. Cette configuration offre une grande résolution (résolution relative en énergie : $\delta E/E = 5 \cdot 10^{-3}$) avec un flux relativement élevé ($5 \cdot 10^6$ neutrons/cm²/s), le tout combiné avec un faible bruit de fond (3 coups pour mille). Ce diffractomètre peut donc être utilisé pour une résolution de structure cristalline ou magnétique, mais aussi pour une analyse en énergie grâce à son analyseur trois axes en graphite pyrolytique. De plus, il est possible de sélectionner la longueur d'onde entre 1.1 Å et 6 Å grâce à deux monochromateurs (graphite pyrolytique et Cu(200)).

La ligne D23 [105] est un diffractomètre deux axes de neutrons thermiques pour monocristaux. Elle est dédiée aux déterminations de structures magnétiques, de cartes de densité d'aimantation et à l'établissement de diagrammes de phases magnétiques sous champ magnétique (15 T), sous pression (3 GPa) et à basse température (30 mK). Le flux de neutrons arrivant sur l'échantillon atteint les $7.1 \cdot 10^6$ neutrons/cm²/s grâce à un monochromateur en graphite pyrolytique. D23 autorise l'utilisation de neutrons polarisés pour des mesures spécifiques (comme par exemple la détermination d'une carte de densité d'aimantation) mais diminue le flux ($2 \cdot 10^6$ neutrons/cm²/s).

3.5 Pression

Dans cette dernière partie consacrée aux techniques expérimentales, nous nous intéresserons aux deux types de cellules de pression utilisées au cours de cette thèse.

Le premier type est la cellule Bridgman. Elle a été utilisée pour réaliser les mesures d'oscillations quantiques de CePt₂In₇ sous pression avec la technique TDO (voir les sections 3.1 pour le TDO et 4.1.4 pour les résultats).

Le second type est la cellule à enclumes diamants. Cette dernière nous a permis de sonder la structure cristallographique de FeSe sous pression par diffraction de rayons X synchrotrons (voir les sections 3.4.1 pour la diffraction et 4.2 pour les résultats).

Dans la suite, nous verrons chacune de ces cellules en précisant son principe de fonctionnement, les conditions d'utilisations (gammes de pression, températures, milieux transmetteurs de pression) ainsi que les méthodes utilisées pour mesurer la pression.

3.5.1 Les cellules de type Bridgman

La cellule Bridgman est composée de six pièces principales (Fig. 3.27) qui sont :

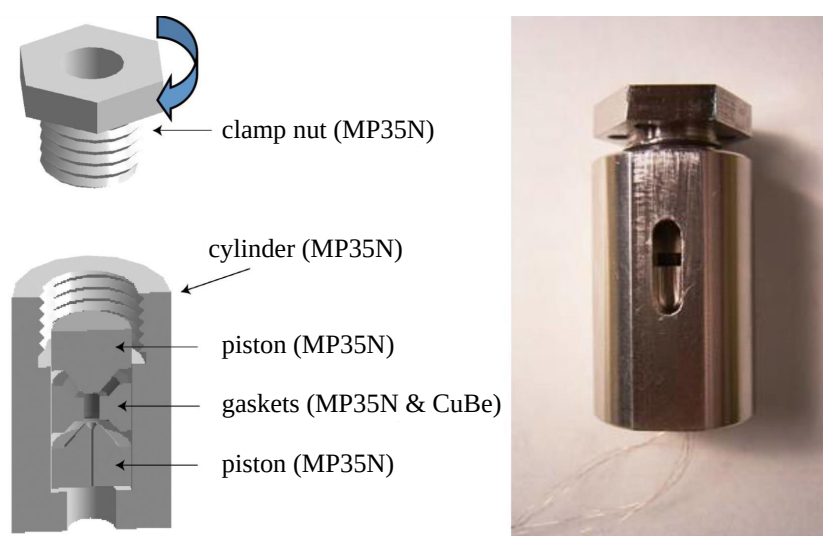


FIGURE 3.27 – Vue en coupe (gauche) et photographie d’une cellule de type Bridgman. La plupart des pièces sont fabriquées en MP35N, un alliage métallique de NiCoCrMo, excepté pour un des joints qui est en CuBe.

- Le corps de la cellule ("cylinder" sur la figure 3.27). C’est un tube dont une des extrémités est taraudée pour accueillir la vis de serrage, tandis que l’autre voit son diamètre rétrécir pour retenir un des pistons.
- Deux pistons ou enclumes. L’un d’eux est immobile (celui retenu par le corps), tandis que l’autre peut glisser dans le corps de la cellule. C’est grâce à ce mouvement qu’il est possible d’appliquer la pression entre les deux pistons (i.e. l’espace échantillon). Le piston immobile possède un "puits" en son centre, permettant le passage des fils de mesure dans l’espace échantillon. Le sommet de ce puits est ensuite rendu étanche avec de la stycast noir.
- Deux joints métalliques ("gaskets" sur la figure 3.27). Ces derniers sont placés entre les deux pistons et permettent de réaliser l’étanchéité de la cellule. Lors de la mise sous pression, les deux pistons se rapprochent et les joints sont écrasés et se déforment plastiquement.
- La vis de serrage ("clamp nut" sur la figure 3.27). Cet élément vient se visser sur la partie taraudée du corps et permet de maintenir le piston mobile. Il est percé d’un trou en son centre permettant un accès direct sur le piston mobile. C’est en appuyant avec une presse sur ce piston, via ce trou, que l’on applique la pression.

On remarquera que tous les matériaux utilisés sont non magnétiques, ce qui est totalement nécessaire pour réaliser des expériences en champ magnétique intense.

Les cellules Bridgman offrent, grâce à leur configuration, un espace échantillon relativement confortable. Dans le cas d'une cellule de 20 mm de diamètre pour 4 cm de haut, l'espace échantillon est un cylindre de 2 mm de diamètre et 0.5 mm de haut, atteignant les 5 GPa. Cet espace, en plus d'accueillir l'échantillon, est rempli par un milieu transmetteur de pression (PTM pour "Pressure Transmitting Medium" en anglais). Ce PTM permet d'appliquer la pression de manière homogène sur toute la surface de l'échantillon : on parle d'hydrostaticité du PTM. Par conséquent, un liquide aura une hydrostaticité bien plus grande (i.e. la pression sera bien plus homogène) qu'une pâte ou un solide. Le choix du PTM est donc crucial : il faut qu'il garde de bonnes propriétés d'hydrostaticité sur une grande gamme de température et de pression.

Dans le cas de notre utilisation de la cellule Bridgman, le milieu est une huile largement utilisée : Daphne 7373. Cette huile reste liquide à température ambiante jusqu'à 2 GPa [106]. Au-delà, elle se solidifie : il faut donc chauffer le milieu dans le but de le liquéfier afin d'atteindre les pressions plus hautes.

Comme indiqué un peu plus haut, la pression est appliquée à l'aide d'une presse : il est donc nécessaire, à chaque changement de pression, de sortir la cellule du cryostat, de la mettre sous la presse, d'appliquer la pression et enfin de remettre la cellule dans le cryostat. Cette opération prend du temps et est limitée par le temps de refroidissement (plusieurs heures dans le cas d'un cryostat à dilution ou à ^3He).

Enfin, la mesure de la pression est rendue possible par la lecture du comportement d'un échantillon de plomb : ce métal possède en effet la propriété de voir sa température de transition supraconductrice changer avec la pression.

A pression ambiante, le plomb transite dans son état supraconducteur à une température $T_{c,0} = T_c(P = 0) = 7.2$ K. Cependant, appliquer de la pression sur du plomb va modifier le spectre de phonons du matériau (les atomes de Pb se rapprochent) et donc T_c (via le couplage électron-phonon) [107]. Des mesures expérimentales conduisent à une dépendance linéaire de T_c avec la pression (au moins jusqu'à 5 GPa) sous la forme :

$$T_c(P) = T_{c,0} + \alpha P \quad (3.57)$$

avec $\alpha \simeq -0.39$ K/GPa [108].

3.5.2 Les cellules à enclumes diamants

Dans son principe, la cellule à enclumes diamants (ou DAC pour "Diamond Anvil Cell" en anglais) est très proche de la cellule Bridgman : l'espace échantillon, rempli d'un PTM, se situe entre un joint et deux enclumes (Fig. 3.28). La pression est appliquée en poussant une des enclumes.

Là où elle se distingue est dans les matériaux utilisés, dans son volume échantillon et dans la gamme de pression. Une DAC est composée de deux enclumes en

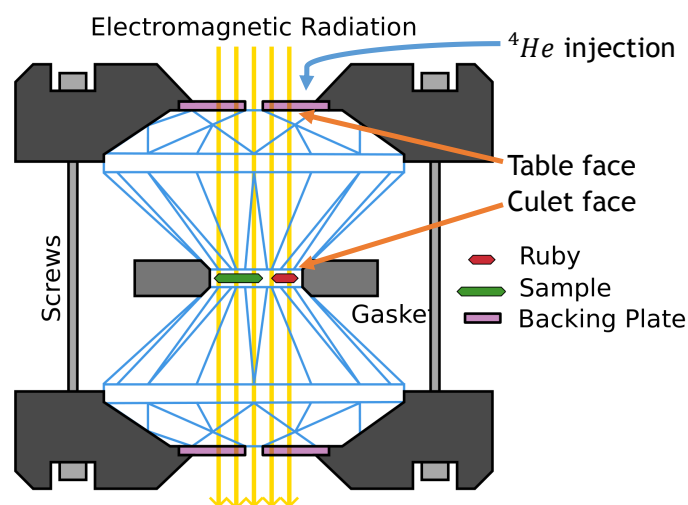


FIGURE 3.28 – Vue en coupe d’une cellule à enclumes diamants. Deux diamants écrasent un joint métallique. Au milieu se trouve l’échantillon à étudier et un petit rubis qui permet de mesurer la pression *in-situ*. Le faisceau de photons X traverse sans encombre les diamants et est focalisé sur l’échantillon. La pression est modifiée en injectant de l’Hélium gazeux sur la ”table face” du diamant mobile.

diamant (dont le diamètre de la pointe vaut $\sim 10 - 1000 \mu\text{m}$, $500 \mu\text{m}$ dans notre étude section 4.2) et d’un joint métallique (en rhénium avec un trou d’un diamètre de $250 \mu\text{m}$ de diamètre dans cas). La taille des diamants et du trou du joint est à adapter en fonction des pressions que l’on souhaite atteindre : plus les pressions seront hautes, plus le trou et la taille des diamants seront petits. Dans les cas extrêmes, il est possible d’atteindre des pressions supérieures à 500 GPa , comme par exemple 750 GPa par *Dubrovinsky et al.* [109].

Un autre intérêt de la DAC est qu’il est possible de modifier la pression *in-situ*. Comme on peut le voir sur la figure 3.28, les diamants possèdent deux faces : une grande appelée ”table face” et une petite ”culet face”. De plus, les cellules sont équipées d’une petite chambre située au-dessus du diamant mobile (côté ”table face”) et qui est remplie d’Hélium (à environ une centaine de bars). Grâce à un petit capillaire relié à cette chambre, il est possible de modifier sa pression et donc d’appliquer plus ou moins de force sur le diamant mobile. La conséquence : à cause de la différence de surface des faces du diamant, en augmentant de quelques bars la pression dans la chambre, la pression dans l’espace échantillon augmente de quelques dixièmes de GPa , voire de quelques GPa selon la configuration utilisée. Cette technique est très intéressante car elle permet de modifier la pression sans retirer la cellule du cryostat pour l’installer sous une presse : un simple appareil de contrôle de pression connecté au capillaire suffit à modifier la pression sur l’échantillon.

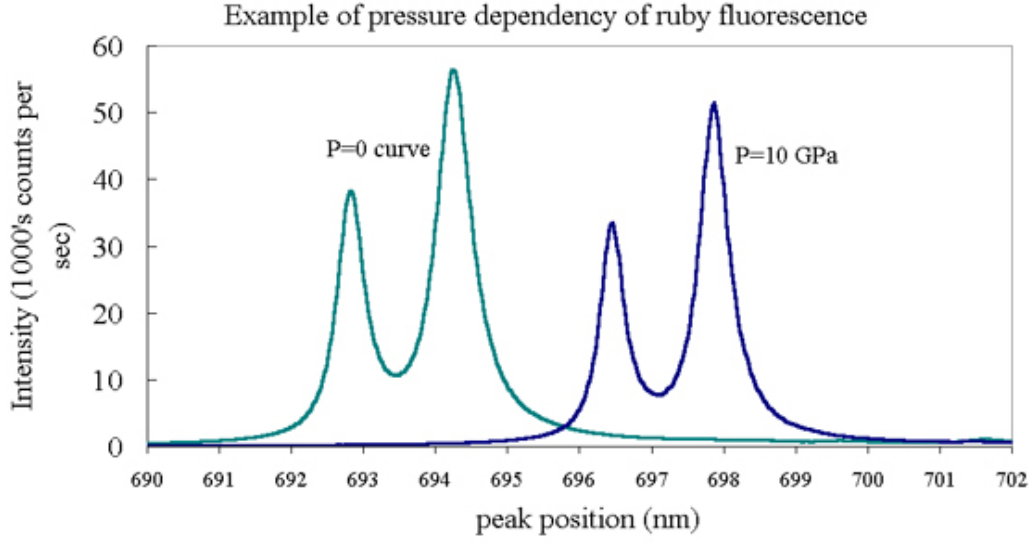


FIGURE 3.29 – Exemple de la dépendance en pression de la fluorescence du rubis pour $P = 0$ et $P = 10$ GPa. Cette figure présente l'intensité de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde. Sous pression, le double pic de fluorescence est déplacé vers les grandes longueurs d'onde.

L'espace échantillon contient lui trois éléments : l'échantillon à étudier, un rubis pour la mesure de pression (voir ci-dessous) et un PTM. Généralement, à cause des très hautes pressions atteintes, il est nécessaire d'avoir les meilleures conditions hydrostatiques possibles : l'Hélium semble être le candidat idéal pour cela [110, 111].

La mesure de la pression *in-situ* est rendue possible grâce à un petit échantillon de rubis.

Le rubis, lorsqu'il est illuminé avec une lumière verte, émet une lumière rouge par fluorescence. L'analyse détaillée de ce phénomène montre que cette fluorescence est composée de deux longueurs d'onde très proches : c'est le double pic du rubis (Fig. 3.29). La technique utilisée exploite cette propriété optique du rubis : sous pression, sa fluorescence est modifiée, i.e. le double pic est déplacé vers des longueurs d'onde plus grandes [112]. La dépendance du pic de plus grande longueur d'onde (nommé R1) a été calibrée et vaut :

$$P = \frac{A}{B} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right] \quad (3.58)$$

où P est la pression en GPa, $A = 1876 \pm 6.7$, $B = 10.71 \pm 0.14$, λ est la longueur d'onde à la pression P et λ_0 à pression nulle. A noter que λ_0 dépend également de la température : à 298 K, $\lambda_0 = 694.24$ nm [112].

L'idée de la mesure de la pression *in-situ* est d'utiliser la transparence du diamant dans ces longueurs d'onde pour éclairer avec un laser vert le rubis et recueillir sa fluorescence. Par conséquent, cette technique ne requiert aucun fil allant à l'intérieur de la cellule pour mesurer la pression (comme c'est le cas avec le plomb dans la cellule Bridgman, voir la section 3.5.1), facilitant grandement son utilisation.

Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1 CePt₂In₇

4.1.1 Structure magnétique

Comme indiqué dans la section 1.1.4, la structure magnétique de CePt₂In₇ est sujette à une controverse concernant son vecteur de propagation : il serait commensurable pour certains [50, 51], incommensurable pour d'autres [52] (voir également section 1.1.4). Cependant, dans tous les cas, il serait de la forme $\vec{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \delta)$ où δ est inconnu.

Lors de cette thèse, des expériences de diffractions de neutrons sur poudre (sur la ligne D1B de l'ILL) et sur monocristal (sur les lignes D10 et D23) ont été menées pour lever ce doute. Cette section se propose de décrire les conditions expérimentales et les résultats qui en découlent. La première partie de cette étude (sur D1B et D10) a conduit à la publication d'un article [113].

Nous avons utilisé les trois instruments D1B, D10 et D23 :

- Sur la ligne D1B, nous avons utilisé un cryostat ⁴He, un monochromateur en graphite pyrolytique (002) sélectionnant la longueur d'onde 2.52 Å ainsi que le détecteur 128°. L'échantillon, une poudre d'une masse de 1.6 g, provenait de monocristaux qui avaient été broyés au mortier.
- Sur la ligne D10, en plus de la configuration initiale de l'instrument, nous avons utilisé un filtre en graphite pyrolytique pour réduire la contamination du signal par des harmoniques à 10⁻⁴ de l'intensité du faisceau primaire. La résolution en énergie annoncée est de $\delta E/E = 5.10^{-3}$. La longueur d'onde du faisceau était de 2.36 Å. Un cryostat ⁴He à flux a été utilisé pour descendre jusqu'à 2 K. L'échantillon était un monocristal de taille 1.9 × 1.9 × 1.0 mm³.
- Sur la ligne D23, un monochromateur graphite pyrolytique (002) nous a permis de fixer la longueur d'onde à 2.364 Å. Cette expérience sur monocristal se distingue de celle faite sur D10 par l'utilisation d'un cryostat orange avec

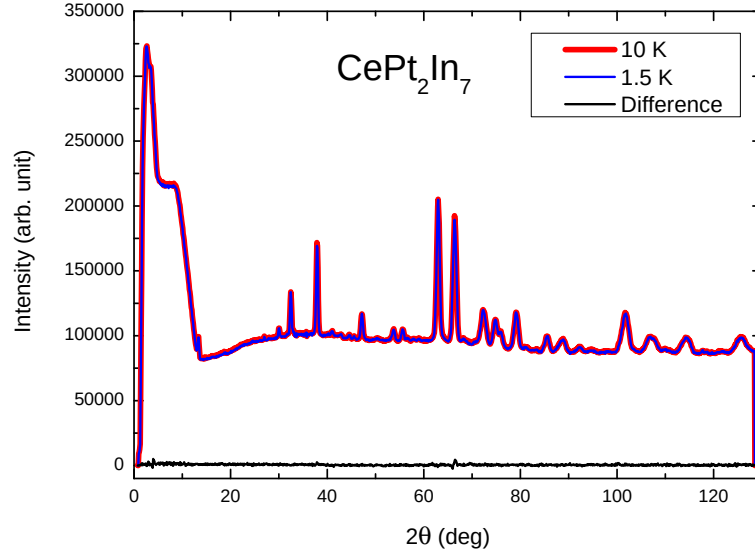


FIGURE 4.1 – Diagrammes de poudre de la diffraction de neutrons de CePt_2In_7 à 10 K (rouge) et 1.5 K (bleu) sur 10 heures d’acquisition. La différence des deux courbes (noir) ne fait apparaître aucun signal de la structure magnétique du composé. Les pics visibles proviennent uniquement de la diffraction des neutrons par les noyaux des atomes (cristallographiques).

un système ^3He nous permettant d’analyser la structure magnétique jusqu’à 0.4 K.

Les résultats expérimentaux obtenus sur D1B n’ont pas été concluants. En effet, malgré deux acquisitions de 10 heures chacune à 10 K (au-dessus de T_N) et à 1.5 K (en-dessous de T_N), aucun signal magnétique n’a pu être observé (Fig. 4.1).

Grâce au logiciel FullProf [114], il est possible d’ajuster une structure cristallographique et magnétique sur un diagramme de poudre expérimental. La figure 4.2 (a) présente un modèle cristallographique de CePt_2In_7 ajusté sur les données expérimentales obtenues sur D1B à 1.5 K. On remarque que, pour certains pics, l’ajustement ne correspond pas à ce qui est observé : ces pics correspondent à des plans (hkl) possédant une forte composante l (par exemple, le pic à $\sim 72^\circ$ correspond au plan (109)). Or, la poudre étudiée provient de monocristaux broyés au mortier : il est très probable qu’elle soit constituée de petites plaquettes pour la plupart orientées selon l’axe c . Cette hypothèse est d’autant plus probable que CePt_2In_7 est constitué de plans de CeIn_3 et de PtIn_2 empilés selon ce même axe. Le résultat de ce raffinement donne les paramètres de maille suivant (entre parenthèses, les valeurs trouvées par *Klimczuk et al.* [3] à 173 K par diffraction de rayons X sur un monocristal) :

$$\begin{cases} a = b = 4.595 \text{ \AA} (4.5990(4) \text{ \AA}) \\ c = 21.545 \text{ \AA} (21.580(2) \text{ \AA}) \end{cases} \quad (4.1)$$

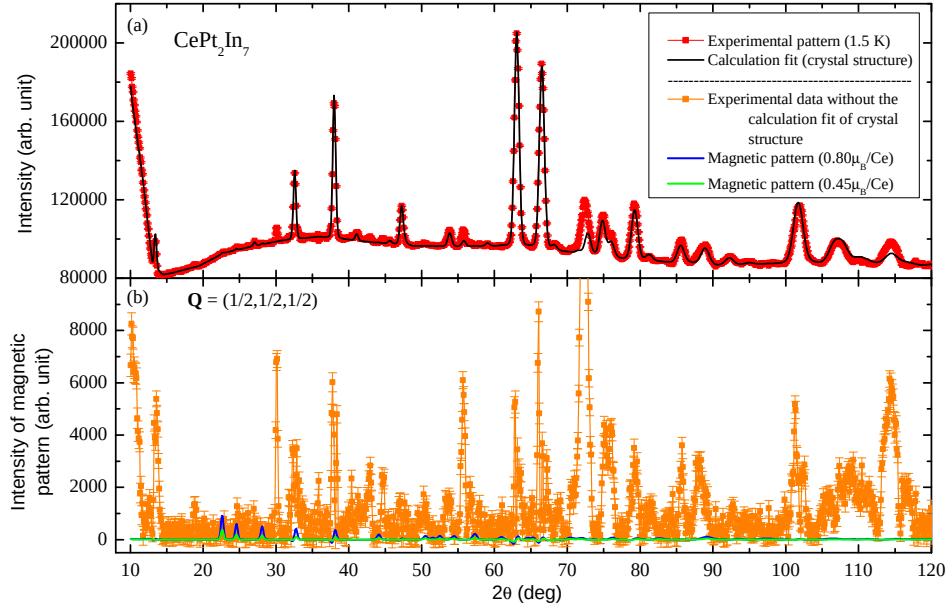


FIGURE 4.2 – (a) Diagramme de poudre des données obtenues expérimentalement sur D1B à 1.5 K (points rouges). La ligne noire est un ajustement du modèle cristallographique de CePt_2In_7 . (b) Diagramme de poudre de la structure magnétique de CePt_2In_7 obtenu par soustraction des données expérimentales (rouge) par la contribution cristallographique calculée (noir). Les lignes représentent les diagrammes de poudre calculés pour un vecteur de propagation $(1/2, 1/2, 1/2)$ pour un moment de $0.45\mu_B$ (vert) et de $0.8\mu_B$ (bleu). Aux vues de la statistique, il n'était pas possible de détecter la structure magnétique (la ligne verte est complètement dans les barres d'erreur). Seuls quelques pics magnétiques auraient été visibles dans le cas où le moment valait $0.8\mu_B$.

Le très faible écart observé est très certainement dû à la contraction de la maille avec les basses températures.

La soustraction des données expérimentales avec l'ajustement de la structure cristalline donne la contribution de la structure magnétique au diagramme de poudre. Ce sont les points oranges de la figure 4.2 (b). Deux simulations de la contribution magnétique (vecteur de propagation $(1/2, 1/2, 1/2)$) sont montrées avec les lignes verte ($0.45\mu_B/\text{Ce}$) et bleue ($0.8\mu_B/\text{Ce}$). On voit que le premier pic magnétique se démarque des barres d'erreur pour un moment supérieur à $0.8\mu_B/\text{Ce}$, ce qui en fait une valeur haute du moment magnétique. La courbe avec la valeur de $0.45\mu_B/\text{Ce}$ (valeur établie sur D10, voir ci-dessous) est, elle, bien en dessous des barres d'erreur.

De façon très similaire au composé CeRhIn_5 , où la structure magnétique a été vue en diffraction de neutrons sur monocristaux et pas sur poudre [115], l'expérience sur D10 a permis de lever un voile sur la structure magnétique de CePt_2In_7 . Les paramètres de maille mesurés à 1.5 K sont $a = 4.5951(16)$ Å et $c = 21.5578(51)$ Å. La figure 4.3 montre clairement un pic magnétique définissant

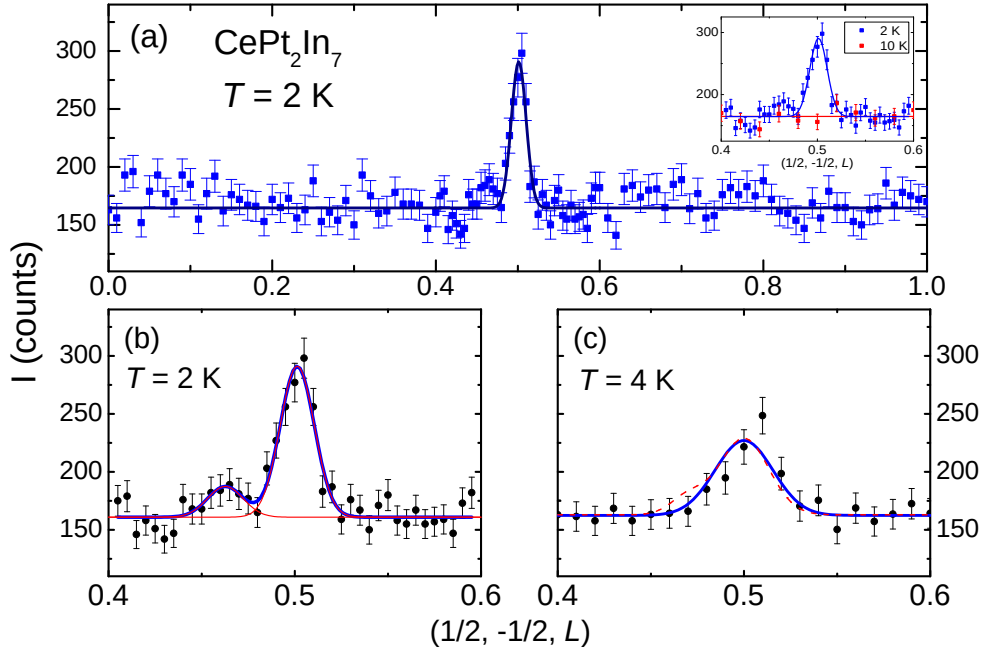


FIGURE 4.3 – (a) **Q**-scans complets dans le réseau réciproque le long de la direction [001] à 2 K. **Q**-scans détaillés à (b) 2 K et (c) 4 K. Les lignes sont des gaussiennes ajustées aux résultats expérimentaux. (b) A 2 K, on voit un pic principal en $(1/2, -1/2, 1/2)$ et un satellite en $(1/2, -1/2, 0.47)$. L'intensité intégrée de ce satellite est égale à 21% de celle du pic de Bragg magnétique commensurable. (c) A 4 K, les pointillés rouges représentent un essai infructueux d'une double gaussienne centrée en $L = 1/2$ et en $L = 0.47$ (avec 21% de l'intensité intégrée du premier). Seul le pic principal émerge du bruit de fond, le satellite a disparu. L'intensité de chaque point correspond à une acquisition de 7 minutes.

le vecteur de propagation $\vec{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Ce pic disparaît exactement à T_N et semble ne pas changer de position avec la température (Fig. 4.4). A noter que la même conclusion a été tirée d'une étude diffraction de rayons X par résonance magnétique par *Gauthier et al.* [116].

On peut noter que la largeur du pic $(1/2, 1/2, 1/2)$, d'environ 0.02 (en unité de l'indice de Miller l , voir Fig. 4.8), est complètement due à la résolution instrumentale. En effet, on peut estimer cette résolution en exprimant la résolution relative en énergie du neutron $\delta E/E$ avec sa longueur d'onde par :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \frac{\delta E}{E} = -2 \frac{\delta \lambda}{\lambda} \quad (4.2)$$

car $k \sim 1/\lambda$. De même avec la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \Rightarrow \frac{\delta \lambda}{\lambda} = \frac{\delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \quad (4.3)$$

Donc :

$$\frac{\delta E}{E} = -2 \frac{\delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \quad (4.4)$$

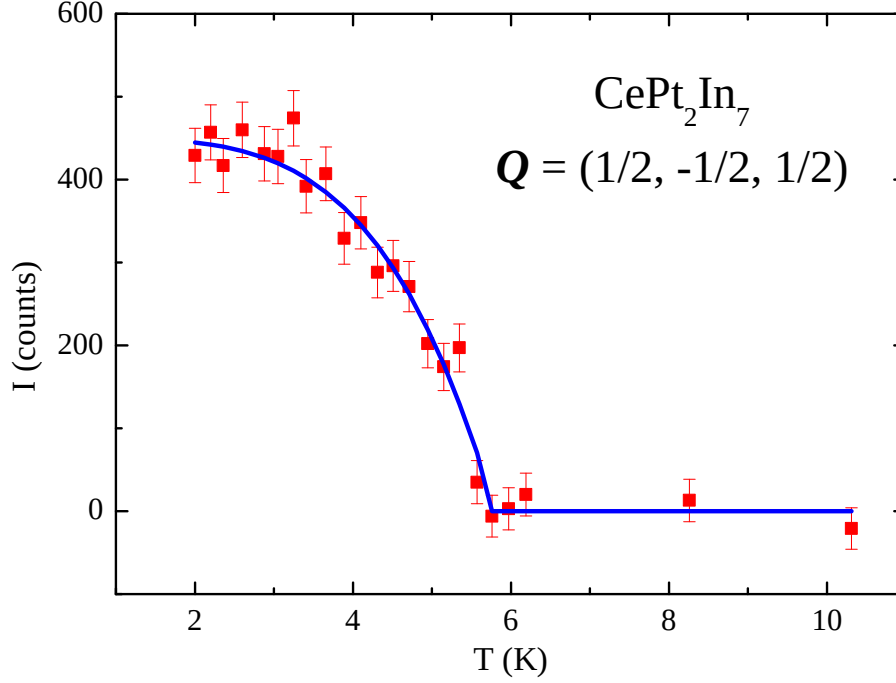


FIGURE 4.4 – Dépendance en température de l'intensité du pic de Bragg magnétique $(1/2, -1/2, 1/2)$ après soustraction du niveau de fond. L'intensité de chaque point correspond à une acquisition de 28 minutes. La ligne est un ajustement phénoménologique du type $I/I_0 = 1 - (T/T_N)^\alpha$. On trouve $T_N = 5.7 \pm 0.1$ K, en accord avec les mesures précédentes [20, 49, 51].

Or, dans le cas de CePt_2In_7 , la distance interréticulaire s'exprime par :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (4.5)$$

La résolution δl (de l'indice de Miller l) s'exprime par :

$$\delta l = -\frac{c^2}{ld_{hkl}^3} \delta d_{hkl} \quad (4.6)$$

Et donc :

$$\delta l = \frac{c^2}{2ld_{hkl}^2} \frac{\delta E}{E} \quad (4.7)$$

Par conséquent, la résolution annoncée sur D10 est $\delta E/E = 5.10^{-3}$, donc pour $(hkl) = (1/2, 1/2, 1/2)$, on trouve une résolution de $\delta l = 0.056$. Ce résultat est un ordre de grandeur mais il montre que la largeur observée du pic est principalement due à la résolution en énergie.

Un vecteur de propagation $(1/2, 1/2, 1/2)$ signifie que la maille magnétique est huit fois plus grande que la cristallographique, i.e. $a_{mgn} = 2a_{cry} = 9.198$ Å et

$\mathbf{Q}$	I_{obs}	I_{calc}
(1/2,-1/2,-1/2)	8(1)	8.2
(-1/2,-1/2,-1/2)	7(1)	8.2
(-1/2,-1/2,1/2)	7(1)	8.2
(1/2,-1/2,1/2)	7.0(9)	8.2
(1/2,-1/2,-5/2)	10(1)	10.6
(-1/2,-1/2,-5/2)	9(1)	10.6
(-1/2,-1/2,5/2)	11(1)	10.6
(1/2,-1/2,5/2)	9(1)	10.6
(1/2,-1/2,-3/2)	10(1)	9.3
(-1/2,-1/2,-3/2)	9(1)	9.3
(-1/2,-1/2,3/2)	8(1)	9.3
(1/2,-1/2,3/2)	7(1)	9.3
(1/2,-1/2,-9/2)	12(2)	12.0
(-1/2,-1/2,-9/2)	19(3)	12.0
(-1/2,-1/2,9/2)	13(2)	12.0
(1/2,-1/2,9/2)	15(2)	12.0
(1/2,-1/2,-7/2)	14(2)	11.5
(-1/2,-1/2,-7/2)	13(2)	11.5
(-1/2,-1/2,7/2)	12(1)	11.5
(1/2,-1/2,7/2)	11(2)	11.5
(1/2,-1/2,-11/2)	15(2)	12.0
(-1/2,-1/2,-11/2)	18.8(25)	12.0
(1/2,1/2,11/2)	13(2)	12.0
(-1/2,1/2,11/2)	18(3)	12.0

TABLE 4.1 – Intensités des pics magnétiques mesurées sur D10 (I_{obs}) et raffinées (I_{calc}) pour différents vecteurs du réseau réciproque $\mathbf{Q}$. Ce raffinement a permis d'extraire la valeur du moment magnétique qui est de $0.45\mu_B$ par atome de Ce.

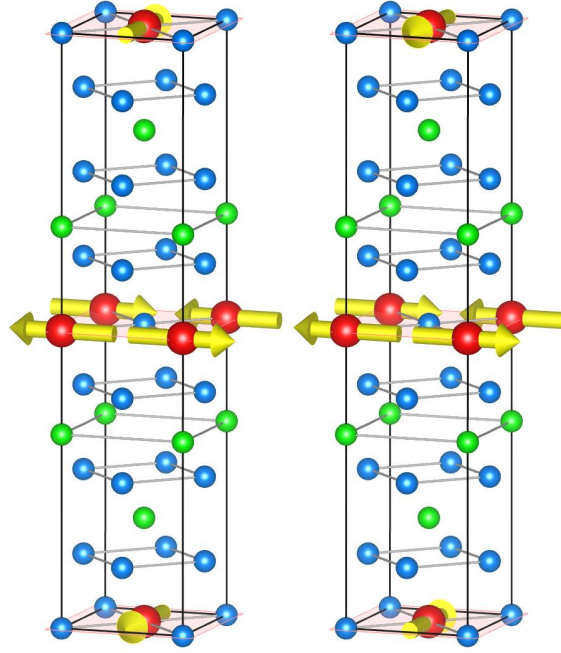


FIGURE 4.5 – Structure magnétique de CePt_2In_7 dans une maille cristallographique. Les moments magnétiques, représentés par les flèches jaunes, sont alignés dans le plan basal. Les deux domaines magnétiques sont montrés.

$c_{\text{mgn}} = 2c_{\text{cry}} = 43.16 \text{ \AA}$. La structure magnétique trouvée correspond donc à une rotation des moments magnétiques de 90° entre plans d'atomes de Ce (Fig. 4.5). En effet, par construction, une rotation de 180° des moments sur la hauteur d'une maille cristallographique (selon l'axe c , donc deux plans de CeIn_3) impose que les moments de Ce tournent de 90° d'un plan de CeIn_3 au suivant. Cette rotation peut se faire aussi bien dans le sens horaire qu'anti-horaire : le composé possède donc deux domaines magnétiques équiproportés. Enfin, les données de NQR [51, 117] suggèrent que les moments sont parallèles à la direction $[100]$.

L'ajustement des amplitudes de 24 pics magnétiques avec les calculs (Table 4.1) montre qu'à 2 K le moment magnétique est de $0.45\mu_B$ par Ce.

Enfin, pour être complet, le groupe d'espace magnétique est $I_c\bar{4}2m$.

Il est à remarquer cependant la présence d'un petit satellite situé en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.47)$ à 2 K uniquement. La question d'une phase incommensurable, inexistante à 4 K et apparaissant à plus basse température, se pose. Selon la littérature, le comportement du magnétisme à plus basse température dans CePt_2In_7 change en dessous de 4 K [52] (voir également la section 1.1.4) : elle changerait progressivement de commensurable à incommensurable. De plus, l'absence d'un tel satellite autour des pics de Bragg nucléaires (Fig. 4.6) indique qu'il ne peut pas s'agir d'une cristallite.

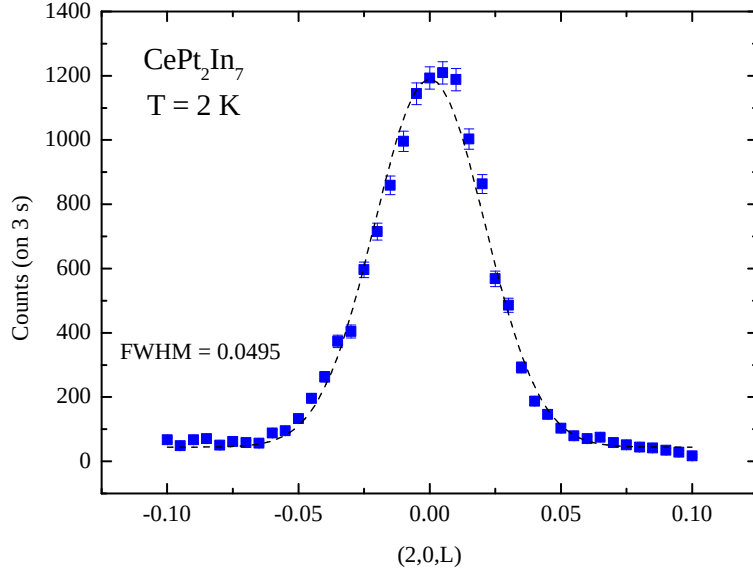


FIGURE 4.6 – $\mathbf{Q}$ -scan à 2 K du pic de Bragg nucléaire (200). Aucune trace d'une cristallite (satellite) n'est visible.

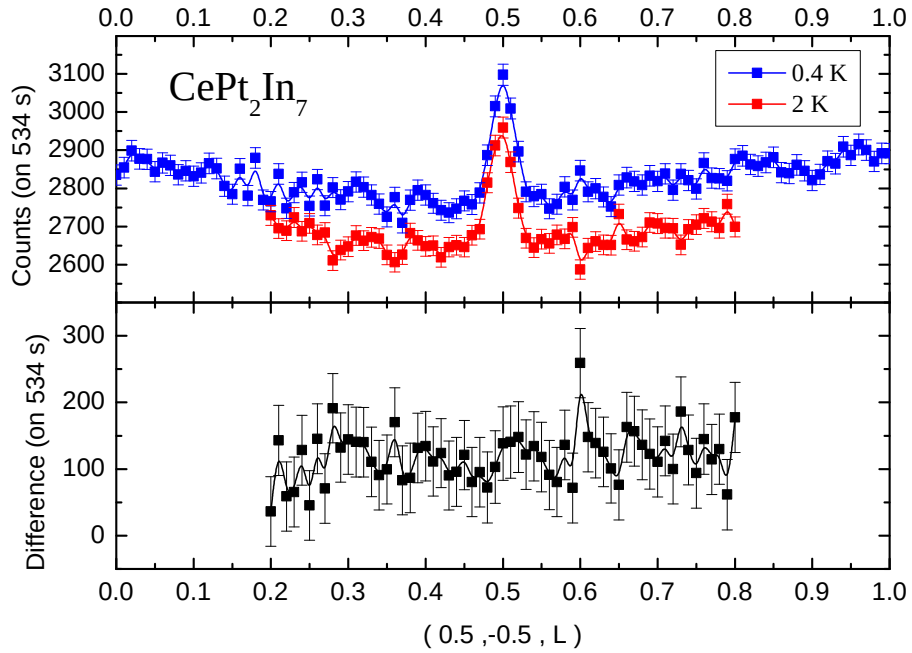


FIGURE 4.7 – (a) $\mathbf{Q}$ -scans à 0.4 K et 2 K entre $(1/2, -1/2, 0)$ et $(1/2, -1/2, 1)$. (b) La différence des deux précédents $\mathbf{Q}$ -scans ne montre aucun signe d'une phase incommensurable dans la limite des barres d'erreurs. Elle n'est cependant pas nulle, signe que l'échantillon a peut-être bougé lors de la mesure.

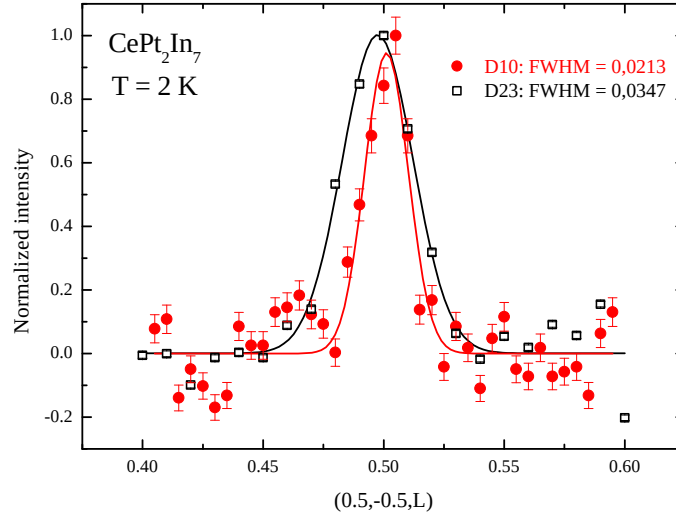


FIGURE 4.8 – Comparaison de la résolution entre les lignes D10 et D23 sur le même pic $(1/2, -1/2, 1/2)$ du même échantillon de CePt_2In_7 à 2 K. On voit que D23 possède une résolution légèrement plus faible.

Une seconde étude a donc été menée¹ en ^3He sur D23 afin de répondre à cette interrogation. Deux $\mathbf{Q}$ -scans, allant au moins de $(1/2, -1/2, 0.2)$ à $(1/2, -1/2, 0.8)$, ont été réalisés à 0.4 K et 2 K, ainsi qu’une dépendance en température de 0.4 K à 10 K en $(1/2, -1/2, 1/2)$. Les résultats sont visibles sur les figures 4.7 et 4.9.

Aucune différence notable n’est détectée entre les deux $\mathbf{Q}$ -scans sur la figure 4.7, ce qui nous amène à considérer qu’aucune phase incommensurable n’est majoritaire dans le composé. Le satellite vu pour $L = 0.47$ sur D10 n’a pas pu être reproduit lors de cette dernière expérience, ce qui semble indiquer qu’il s’agirait d’un artefact. Cette dernière affirmation est cependant à nuancer : en effet, la résolution expérimentale de D23 est moins bonne que celle de D10 (Fig. 4.8), la largeur à mi-hauteur du pic commensurable est plus importante ce qui, possiblement, ”noie” le satellite dans le pic principal. Il est à noter que la différence entre les $\mathbf{Q}$ -scans à 0.4 K et 2 K est constante et de l’ordre de 100 coups sur 534 s, donc non-nulle. Le bruit de fond a donc changé avec la température. Cette observation intéressante se voit également sur la dépendance en température du pic de Bragg magnétique commensurable : l’intensité du pic semble subir un accident en dessous de 1 K (Fig. 4.9). Cette information est cependant critiquable : il est peu probable qu’une interprétation physique puisse expliquer une montée de l’ensemble du background. L’hypothèse émise est que l’échantillon ait légèrement bougé tout au long de la mesure².

1. Les résultats de cette étude ne sont pas encore publiés.

2. La mesure a duré un peu plus de 2 jours pour l’ensemble des points de la courbe en température.

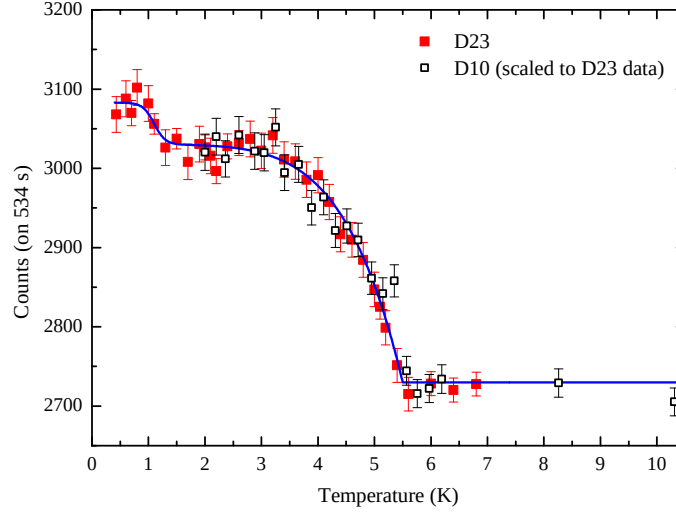


FIGURE 4.9 – Dépendance en température de l'intensité du pic de Bragg magnétique ($1/2, -1/2, 1/2$) jusqu'à 430 mK (rouge). Une anomalie d'environ 100 coups sur 534 s est visible pour $T < 1$ K. La ligne bleu est un guide pour les yeux. Les points obtenus précédemment sur D10 ont été rajoutés pour comparaison (ces points ont subi une mise à l'échelle pour les besoins de l'affichage).

4.1.2 Révision du diagramme de phases température-champ magnétique

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux de mesures de couple (ou torque) sous champ pulsé et d'aimantation en champ statique. La première expérience, bien qu'au départ dédiée aux mesures d'oscillations quantiques, nous a fourni quantité d'informations concernant l'aimantation perpendiculaire au champ de CePt_2In_7 . Le diagramme de phases température-champ de CePt_2In_7 a donc pu être complété.

Détails expérimentaux

Pour réaliser la première étude, nous avons utilisé une bobine de champ pulsé 70 T du HLD-HZDR³. Une canne ^3He équipée d'un cantilever piezo-résistif (Fig. 4.10 et voir section 3.2.2 pour plus d'information) nous ont permis d'obtenir 16 courbes jusqu'à au moins 66.3 T à différentes températures. La fréquence du signal de mesure était fixée à 90.90909 kHz. L'utilisation d'un lock-in digital est ensuite nécessaire pour extraire les courbes à partir des données brutes (Fig. 4.11).

La seconde étude a nécessité les moyens expérimentaux du HFML-EMFL⁴,

3. Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD, en français laboratoire de champ magnétique intense de Dresde, Allemagne) du centre Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf (HZDR). Ce laboratoire fait parti du consortium European Magnetic Field Laboratories (EMFL).

4. High Field Magnet Laboratory de l'université Radboud à Nijmegen, Pays-Bas. Ce laboratoire fait parti du consortium European Magnetic Field Laboratories (EMFL).

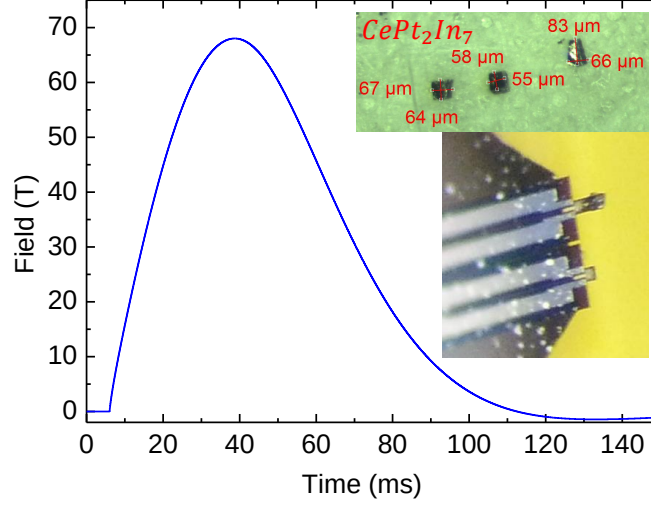


FIGURE 4.10 – Profil de l'intensité du champ magnétique en fonction du temps dans la bobine 70 T du HLD-HZDR. En insert, en haut, les échantillons de CePt_2In_7 utilisés pour l'expérience et en bas un échantillon monté sur le cantilever piezo-résistif.

à savoir la technique de mesure d'aimantation présentée dans la partie 3.3, ainsi qu'un champ atteignant les 33 T jusqu'à 300 mK.

Révision du diagramme de phases

Une première analyse de ces données nous a permis de réviser le diagramme de phases température-champ de CePt_2In_7 .

Tout d'abord, les courbes obtenues (Fig. 4.12) montrent clairement une anomalie en torque à ~ 47 T, très peu dépendante de la température (traits en pointillés). Afin de définir expérimentalement cette anomalie, la ligne de base de chaque courbe a été extraite (Fig 4.13 (a)) : on remarque que les dérivées secondes de ces lignes (Fig 4.13 (b)) présentent toutes un maximum à l'endroit même de l'irrégularité. À partir de ces maxima, il est possible de connaître, pour chaque température, le champ auquel cette cassure apparaît (champ du maximum), ainsi que sa netteté (i.e. l'angle entre avant et après l'anomalie) qui est reliée à l'amplitude du maximum de la dérivée seconde. La figure 4.13 (c) montre cette netteté en fonction de la température : plus la température est basse, plus la "cassure" est nette. Cet accident a également été vu par la technique TDO par *Altarawneh et al.* [53] autour de 45 T, analogue à une anomalie vue dans CeIn_3 (voir section 1.1.4).

Il est à remarquer que sur nos données (Fig. 4.12) il n'y a pas d'hystérésis entre la montée en champ et la descente⁵ : par conséquent, il est peu probable qu'il s'agisse d'une transition du 1^{er} ordre. Une transition du 2nd ordre ou un

5. L'écart entre la montée et la descente en champ que l'on voit sur certaines courbes est dû à l'échauffement de l'échantillon par effet Joule (à cause du grand dB/dt en champ pulsé) et donc un changement du torque (i.e. aimantation perpendiculaire au champ).

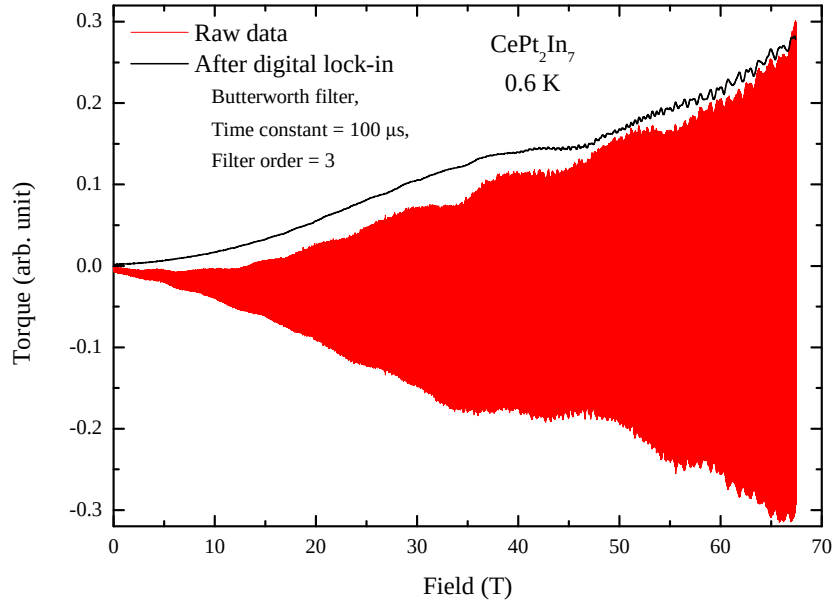


FIGURE 4.11 – Graphique montrant le couple en fonction du champ pour CePt_2In_7 à 0.6 K. Les données brutes sont en rouge. En noir, la courbe exploitable est obtenue après l'utilisation d'un lock-in digital (un programme développé par Johannes Klotz, actuellement au HLD-HZDR) avec application d'un filtre Butterworth d'ordre 3 et de constante de temps 100 μs .

crossover est bien plus plausible.

De même, il ne s'agit pas de la transition de la phase antiferromagnétique à paramagnétique observée à $T_N = 5.5$ K à champ nul. En effet, nous savons, par des mesures de chaleur spécifique sous champ [49], que cette transition intervient à 27 T à 4.2 K, ce qui est en désaccord avec ce que nous observons (~ 47 T à 4.2 K). Pour s'en assurer, la figure 4.17 (a) présente les points de chaleur spécifique et ceux de cette anomalie sur un diagramme de phases température-champ magnétique. Il est également très improbable qu'il s'agisse d'une autre transition magnétique aux vues de l'isotropie du phénomène : les mesures TDO de *Altarawneh et al.* [53] affichent une faible dépendance de l'anomalie avec l'angle entre le plan (001) et le champ (insert de la Fig. 4.14 (b)), contrairement à ce qui est attendu avec une transition magnétique. De plus, ils ont constaté que cette anomalie persiste bien au-delà de $T_N = 5.5$ K.

Il est à noter l'absence de signes de la transition antiferromagnétique T_N sur nos mesures de torque sur la figure 4.12. D'autres mesures, d'aimantation cette fois-ci, faites aux HFML, n'avaient également rien détecté (Fig. 4.15). Cependant, nous avons déjà noté cette absence dans d'autres composés de la même famille, à savoir CeIn_3 et CeRhIn_5 (Fig. 4.16).

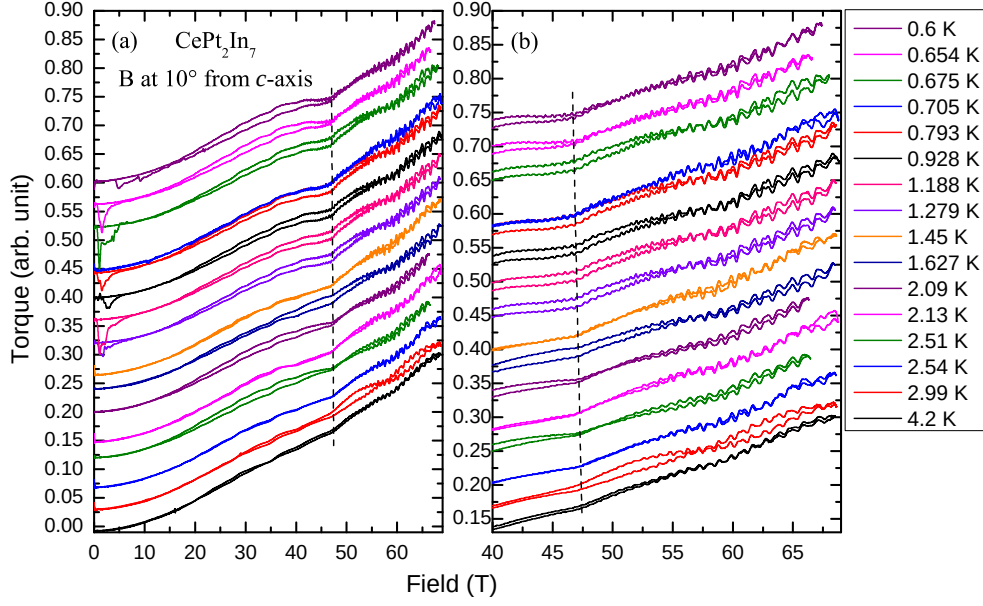


FIGURE 4.12 – (a) Mesures faites au HLD-HZDR : courbes montrant le couple en fonction du champ magnétique pour 16 températures. Chaque courbe est doublée car les montées et les descentes en champ sont affichées. Autour de 47 T (lignes en pointillées) apparaît clairement une anomalie très peu dépendante de la température, en accord avec les observations de *Altarawneh et al.* (Fig. 4.14). (b) Zoom sur la partie haut champ ($B > 40$ T) où on voit clairement les oscillations quantiques.

Par conséquent, l'origine la plus probable de cette anomalie⁶, celle privilégiée dans cette thèse, est celle du valence crossover (voir section 1.1.3).

En effet, cette théorie indique que l'aimantation globale de l'échantillon est probablement affectée, ce qui est en accord avec nos observations en torque et celles de *Altarawneh et al.* [53] en TDO.

De plus, cette théorie prédit que, dans le cas d'un valence crossover, la netteté de l'irrégularité diminue avec les hautes températures [38], comme l'indiquent nos observations sur la figure 4.13 (c).

Enfin, la position des points de cette anomalie par rapport au QCP semble être similaire à ce qui est proposé théoriquement (voir le diagramme de phases Fig. 4.17).

A priori ce crossover ne devrait pas modifier de façon significative la taille des surfaces de Fermi. Pour aider à s'en convaincre, considérons un modèle très simple d'une surface de Fermi cylindrique de rayon k_R et de hauteur $k_h = \frac{4\pi}{c}$ ($c = 21.58$ Å). Un rapide calcul montre que la densité d'électrons vaut :

$$n = \pi k_R^2 k_h = \frac{4\pi^2}{c} k_R^2 \quad (4.8)$$

6. Également visible sur CeIn_3 , voir section 1.1.4 sur CeIn_3 .

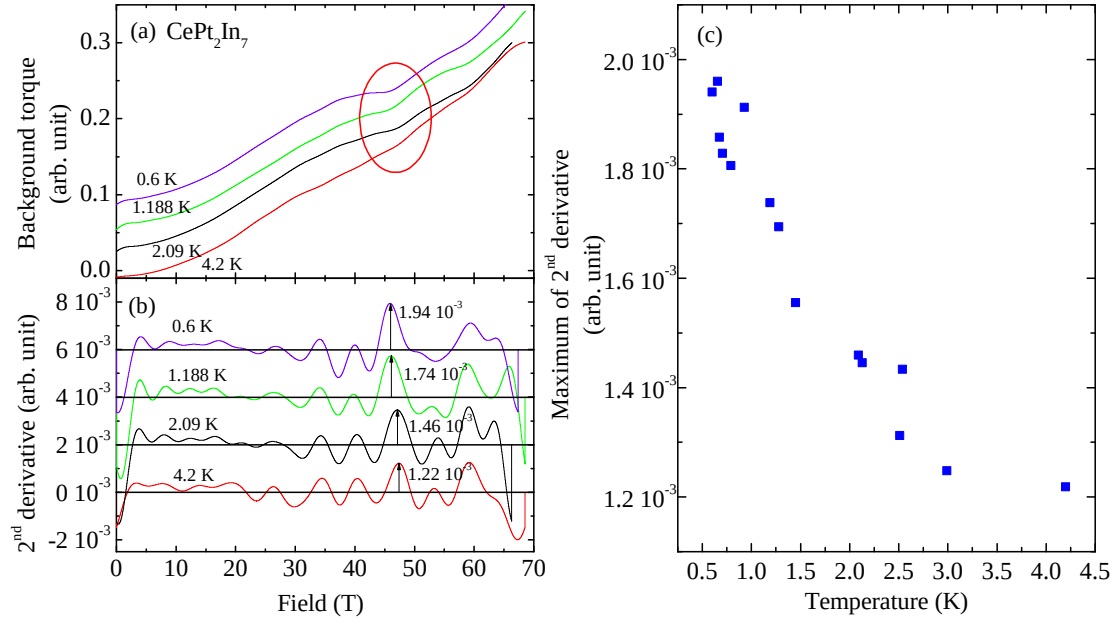


FIGURE 4.13 – (a) Lignes de base des couples (i.e. couples sans les oscillations quantiques) en fonction du champ pour quatre températures. Le cercle rouge indique l’anomalie. (b) Dérivées secondes des lignes de base en fonction du champ (décalées vers le haut pour plus de clarté). On voit que ces dérivées présentent des maxima dus à l’anomalie. On a ainsi accès à la position de l’anomalie avec le maximum de chaque pic. L’amplitude nous renseigne sur la netteté du crossover (i.e. l’angle entre avant et après l’anomalie est grand). (c) Maxima des dérivées secondes en fonction de la température : on remarque une diminution avec la température (donc une anomalie de plus en plus "large"), en accord avec le phénomène de valence crossover [38].

Or, nous avons montré dans la partie 2.1.2 que $F = \frac{\hbar}{2\pi e} S$ (équation 2.16), où F est la fréquence dHvA et S la section extrême de la surface de Fermi. Par conséquent, il est possible de convertir la section du notre cylindre en une fréquence avec :

$$S = \pi k_R^2 = \frac{2\pi e}{\hbar} F \quad (4.9)$$

On peut alors remonter à la densité d’électrons en connaissant la fréquence dHvA par :

$$n = \frac{8\pi^2 e}{\hbar c} F \quad (4.10)$$

Le lien entre n et F étant linéaire, on en déduit que :

$$\frac{\delta n}{n} = \frac{\delta F}{F} \quad (4.11)$$

où δn est une variation de la densité d’électrons entraînant une variation δF dans la fréquence dHvA mesurée. Dans le cas de CePt₂In₇, on peut considérer qu’on

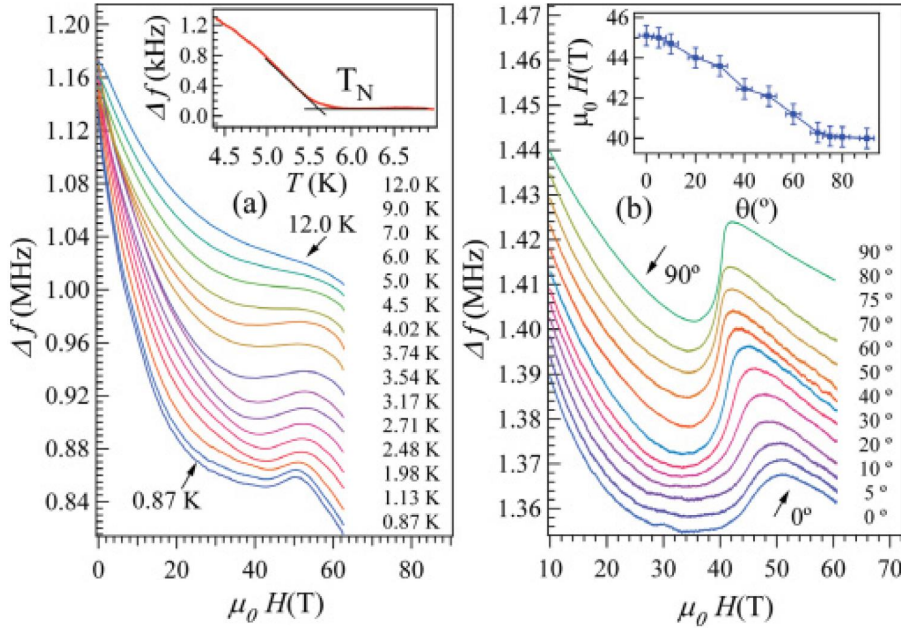


FIGURE 4.14 – (a) et (b) sont tirées de l'étude de *Altarawneh et al.* [53] sur CePt_2In_7 . Variations de la fréquence du circuit TDO en fonction du champ magnétique (a) pour différentes températures et (b) pour différents angles θ (défini comme l'angle entre le plan (001) et la direction du champ). Ces courbes présentent un point d'inflexion vers 45 T, ne dépendant que très peu de la température et de l'orientation du champ.

à $n = 3$ électrons/Ce. Dans le cas où le changement de valence est de l'ordre de $\delta n = 0.01$ électrons/Ce, on a $\delta F/F \simeq 3.10^{-3}$. Ramené à la fréquence γ ($F \sim 11$ kT, la plus haute fréquence), le changement de fréquence est alors de $\delta F \simeq 40$ T. Un tel changement de fréquence n'est pas observable expérimentalement : la largeur à mi-hauteur des pics est de l'ordre de 100 – 1000 T en général.

4.1.3 Oscillations quantiques sous fort champ magnétique

L'étude des surfaces de Fermi à proximité d'un point critique quantique a été centrale tout au long de cette thèse. Les résultats, de l'expérience de torque en champ pulsé décrite précédemment, sont présentés dans cette section, à savoir, le comportement des surfaces de Fermi en traversant le QCP induit sous champ ($B_c \sim 55 - 60$ T, voir la section 1.1.4).

Surfaces de Fermi

Une analyse des oscillations quantiques à différents champs magnétiques (Fig. 4.18) montre qu'il n'existe aucune dépendance des tailles et de la topologie des surfaces de Fermi avec le champ jusqu'à 68 T. De plus, nos données sont en complet accord avec les résultats des calculs de structures de bandes de LaPt_2In_7 (cas

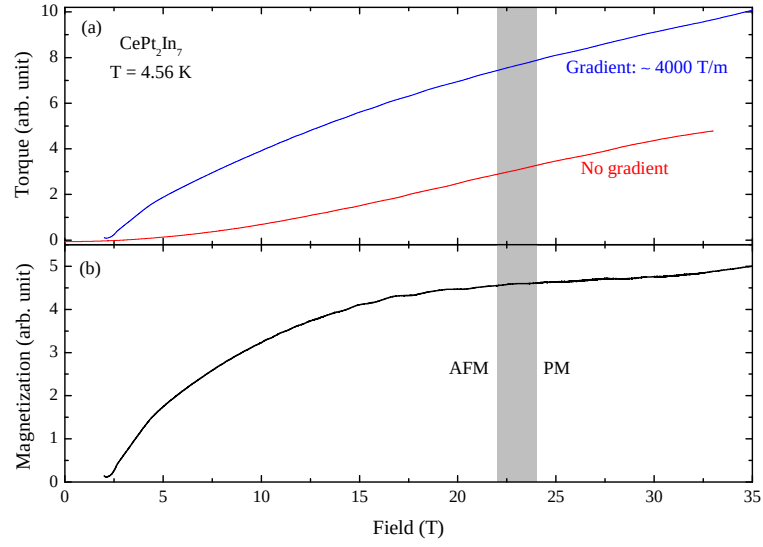


FIGURE 4.15 – (a) Mesures de torque sur CePt_2In_7 à 4.56 K avec (bleu) et sans (rouge) gradient de champ. Le gradient est de l'ordre de 4000 T/m. La technique de mesure est présentée dans la partie 3.3. (b) Aimantation de CePt_2In_7 en fonction du champ obtenue par soustraction des deux courbes de torque (avec et sans gradient de (a)). La transition antiferromagnétique, attendue à ~ 23 T à 4.56 K, ne présente aucun signe sur l'aimantation.

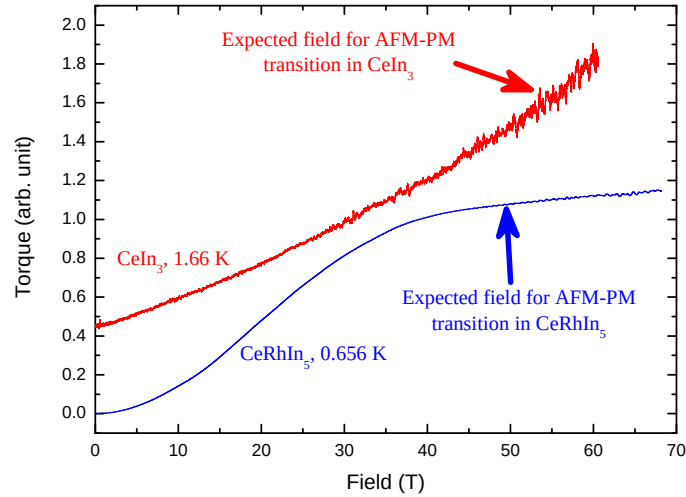


FIGURE 4.16 – Couples en fonction du champ pour CeIn_3 et CeRhIn_5 , mesurés en champ pulsé au HLD-HZDR. Sur ces composés également la transition antiferromagnétique-paramagnétique n'est pas visible en torque.

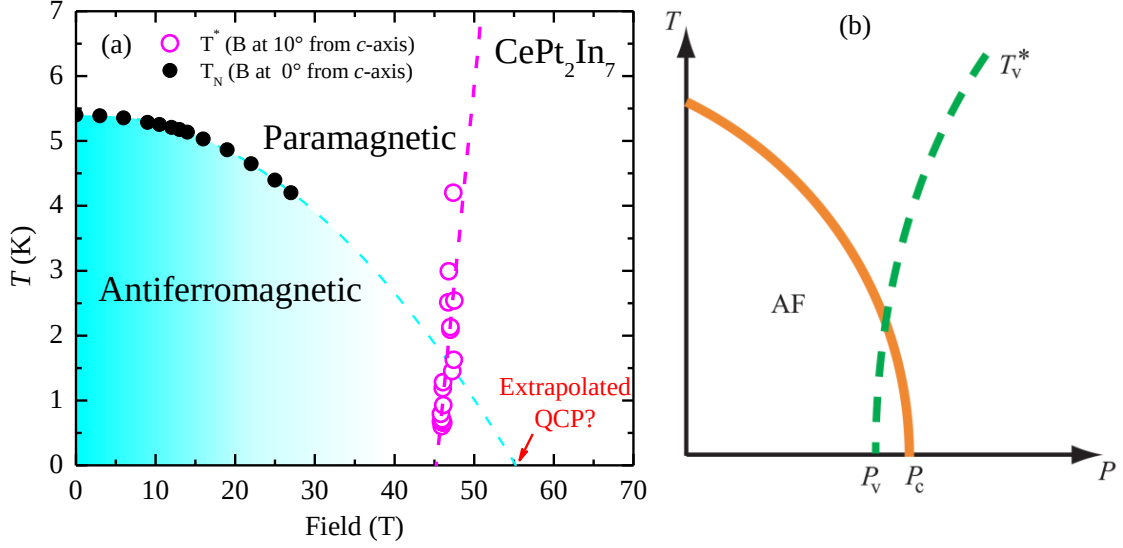


FIGURE 4.17 – (a) Diagramme de phases température-champ magnétique de CePt_2In_7 avec les points (et l’extrapolation) des mesures de chaleur spécifique de *Krupko et al.* [49] (T_N) et l’anomalie en torque observée sur les courbes de la figure 4.12 (T^*). Ces derniers points ont été extraits via la méthode de la figure 4.13. (b) Schéma d’un diagramme de phases température-pression (équivalent à température-champ magnétique) montrant la ligne de ”valence crossover” autour de laquelle il y aurait des fluctuations de valence [28].

de CePt_2In_7 avec les électrons $4f$ localisés) et avec les mesures dHvA en champ statique de *Götze et al.* [48], à savoir que les fréquences α , β et γ se positionnent respectivement à 3.9 kT, 6.4 kT et 11 kT ($\gamma_1 = 10.6$ kT et $\gamma_2 = 11.5$ kT sont visibles pour les hauts champs uniquement). En conséquence, les électrons $4f$ restent localisés lors de la traversée du QCP induit sous champ, à l’image du cas de CeIn_3 (voir la référence [39] et la section 1.1.4). Au final, aucun des deux scénarii proposés dans la section 1.1.2 ne décrit correctement l’ensemble de nos observations faites ci-dessus (en effet, ils impliquent a minima des changements de taille et de topologie des surfaces de Fermi non observés ici).

Masse effective en fonction du champ magnétique

En revanche, l’étude des masses effectives en fonction du champ magnétique révèle une anomalie autour de 50 T, proche de l’anomalie vue en torque (Fig. 4.19). En effet, la masse effective de la fréquence α chute de $m^* \sim 4 m_0$ à $\sim 1.5 - 2 m_0$ avec une saturation à $2.4 m_0$.

Cependant, il a déjà été établi par le passé que ce changement de masse effective (extraite à partir du coefficient A des mesures de résistivité) pouvait être lié à un changement de la valence du Ce dans le composé CeCu_2Si_2 [33]. La relation

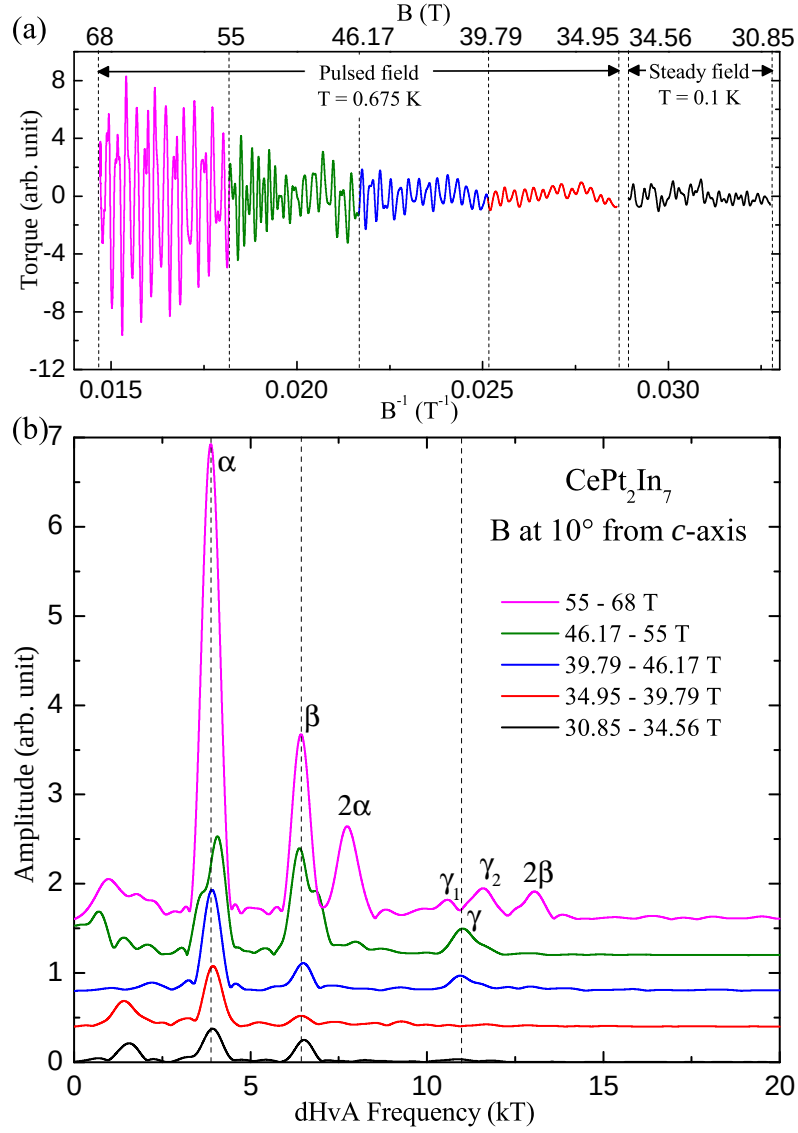


FIGURE 4.18 – (a) Couple mesuré en fonction de l'inverse du champ après soustraction du background à 675 mK sous champ pulsé et à 100 mK sous champ continu (cette dernière mesure a été faite au LNCMI à Grenoble et permet de comparer les résultats sous champ pulsé et sous champ continu). La première courbe a été étudiée dans 4 domaines de champ (couleurs) ayant des gammes de $1/B$ égales. (b) FFT des 5 gammes vues en (a) (4 en champ pulsé + 1 en champ continu). On y voit clairement les fréquences α , β et γ rester les mêmes quel que soit le champ.

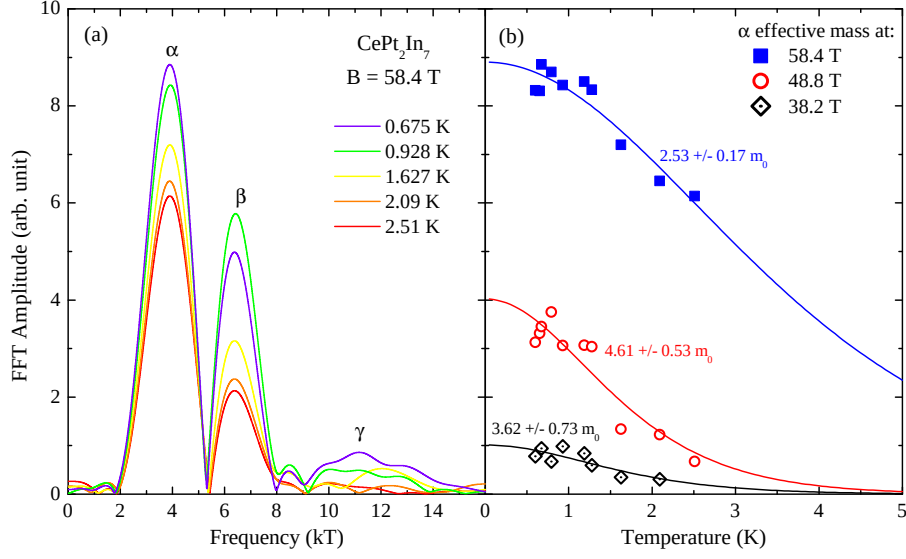


FIGURE 4.19 – (a) FFT à plusieurs températures sur la gamme de champ 56.74 – 60.15 T ($B_{moy} = 58.4$ T, $\Delta B^{-1} = 1.10^{-3}$ T $^{-1}$). On voit clairement les fréquences α et β . La fréquence γ est difficile à distinguer pour cette gamme de champ. (b) Détermination de la masse effective α pour plusieurs champs. Les points sont les amplitudes mesurées (amplitudes des FFT) en fonction de la température. Les lignes sont des fits du facteur de réduction de température permettant d’extraire la masse effective (voir section 2.2.1).

utilisée [33, 118] est la suivante :

$$\frac{m^*}{m_b} \simeq \frac{1 - \frac{n_f}{2}}{1 - n_f} \quad (4.12)$$

où m^* est la masse effective, m_b la masse de bande et n_f le nombre d’électrons f par atome de Ce. Cette équation nous mène à la suivante :

$$n_f = \frac{m^*/m_b - 1}{m^*/m_b - \frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

La masse de bande calculée dans le cas de LaPt₂In₇ (cas où les électrons f sont localisés) est d’environ $m_b \simeq 0.5 m_0$ [48]. Par conséquent, les applications numériques montrent que le nombre d’électrons f par atome de Ce passe de $n_f = 0.94$ ($m^* = 4.6 m_0$) à $n_f = 0.88$ ($m^* = 2.4 m_0$), soit une variation de $\delta n_f \simeq 0.06$, ce qui est tout à fait l’ordre de grandeur attendu. En effet, des mesures de NQR sous pression sur CeCu₂Si₂ montrent un changement de valence de 0.05 électrons/Ce [118, 119]. Ce changement du nombre d’électrons f induirait un changement de la fréquence α d’environ 75 T, trop petit pour être perçu.

Une remarque est à formuler : jusqu’à aujourd’hui, cette étude est la première à estimer le changement de n_f directement à partir des masses effectives extraites

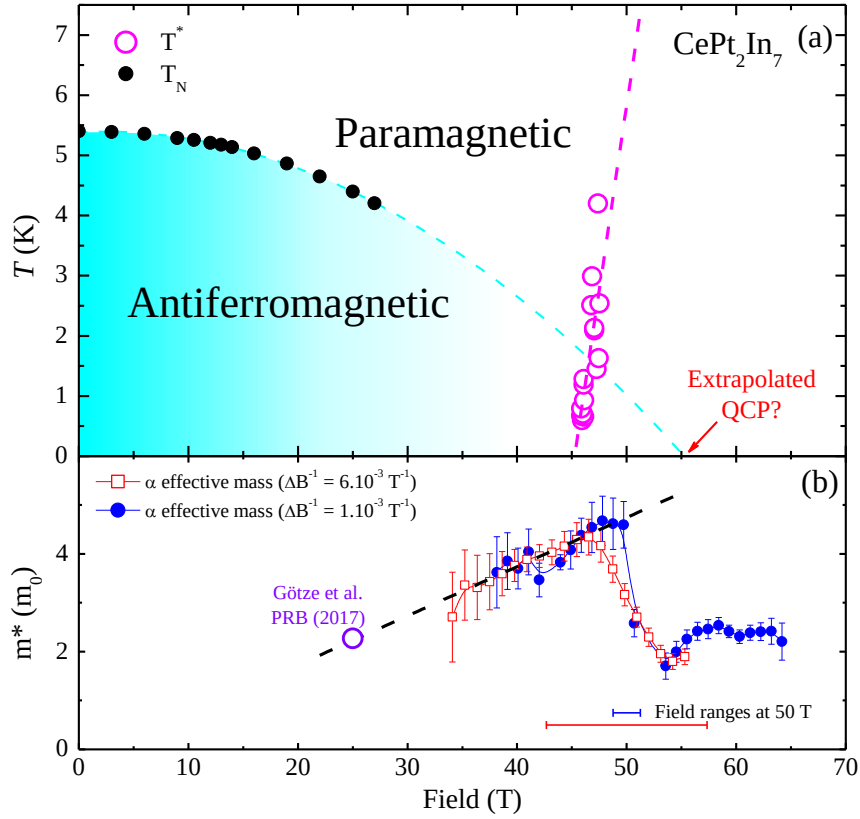


FIGURE 4.20 – (a) Diagramme de phases température-champ de la figure 4.17 (a). (b) Masse effective de la fréquence α en fonction du champ magnétique (les carrés rouges correspondent à une analyse faite sur une gamme en $1/B$ de 6.10^{-3} T^{-1} ($\Delta B \sim 15 \text{ T}$ à 50 T , barre rouge), les ronds bleus sur une gamme de 1.10^{-3} T^{-1} ($\Delta B \sim 2.5 \text{ T}$ à 50 T , barre bleue)). Un changement brusque de la masse effective s’opère vers 50 T : la masse chute de $\sim 4 m_0$ à $\sim 1.5 - 2 m_0$. Cette chute est probablement liée au valence crossover. L’extrapolation linéaire des points en dessous de 50 T (pointillés noirs) indique un bon accord avec l’étude de *Götze et al.* [48].

des mesures d’oscillations quantiques. Les précédentes estimations utilisaient le coefficient $A \propto m^{*2}$ de la résistivité, à l’image des études des références [33, 120].

Enfin, pour le domaine de champ $B < 50 \text{ T}$, la masse effective de α semble varier linéairement avec le champ. Une extrapolation de cette dépendance montre que la masse à 25 T atteint $2.23 m_0$, en accord avec l’estimation de $2.27 \pm 0.04 m_0$ de *Götze et al.* [48].

A noter que les pics des fréquences β et γ possèdent des amplitudes trop petites pour pouvoir faire la même étude sur les masses effectives de façon aussi fiables que pour la fréquence α .

4.1.4 Oscillations quantiques sous pression

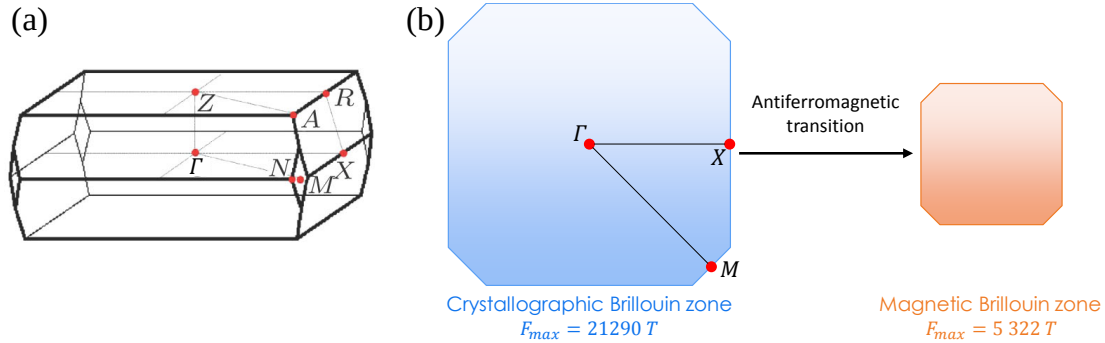


FIGURE 4.21 – (a) Zone de Brillouin cristallographique de CePt₂In₇. (b) Illustration des zones de Brillouin dans le plan $\Gamma - X - M$: la cristallographique (à gauche) possède une surface 4 fois plus grande que la magnétique (à droite) car le paramètre de maille cristallographique $a_{cry} = 4.599 \text{ \AA}$ est deux fois plus grand que le paramètre de maille magnétique $a_{mgn} = 9.198 \text{ \AA}$. On remarque que, dans la phase antiferromagnétique, les surfaces de Fermi β et γ (dont les fréquences sont supérieures à la taille de la zone de Brillouin de 5322 T) seront visibles uniquement via le phénomène de magnetic break-down. Il en est de même pour la surface de Fermi α à cause de sa position dans la zone de Brillouin cristallographique : elle se situe sur les coins de la zone, par conséquent elle ne sera pas visible suite aux repliements des bandes dans la phase antiferromagnétique.

A l’image de ce qui a été fait sur CeRhIn₅ par *Shishido et al.* [27], un objectif de cette thèse était de mesurer les oscillations quantiques de CePt₂In₇ en traversant le QCP induit sous pression. Pour cela, il était nécessaire de développer une nouvelle technique expérimentale afin de pouvoir dépasser la pression critique (3.2 GPa), d’atteindre les basses températures ($\sim 300 \text{ mK}$) tout en étant adaptable aux bobines résistives du LNCMI de Grenoble (M10, jusqu’à 31 T pour observer toutes les fréquences via le phénomène de ”magnetic breakdown” ($> 20 - 25 \text{ T}$ pour CePt₂In₇), voir Fig. 4.21). Compte tenu de ces objectifs, de la faible résistivité électrique de ce fermion lourd ($\sim 0.05 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 1.5 K) et du peu de place dans la bobine M10, il a été décidé de développer la technique TDO combinée à une cellule de pression Bridgman pouvant atteindre 5 GPa.

Cette partie présente les avancées réalisées dans ce sens durant cette thèse et les perspectives futures pour atteindre cet objectif.

La prise en main du système TDO s’est faite en réalisant une expérience d’oscillations quantiques dans un aimant supraconducteur. Un échantillon de CePt₂In₇ a été placé dans la bobine du circuit TDO, le tout refroidit à 1.3 K et soumis à un champ pouvant aller jusqu’à 16 T. La bobine, de 2 mm de diamètre pour 1 mm de haut, possède une inductance de $\sim 0.8 \mu\text{H}$. La fréquence de résonance du circuit TDO se situe à 17.9 MHz (Fig. 4.22). Malgré la forte dépendance de la

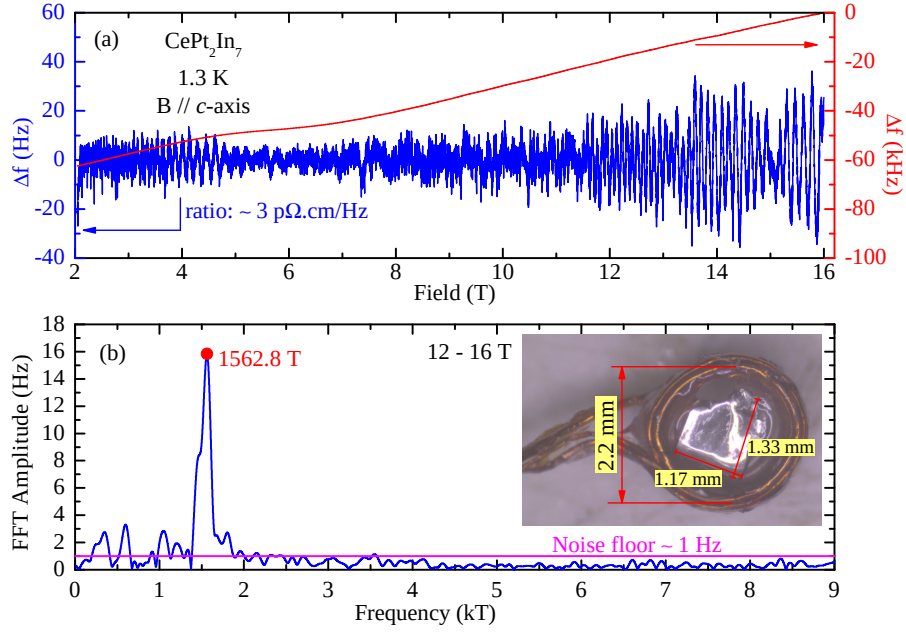


FIGURE 4.22 – (a) Mesure des oscillations quantiques de CePt_2In_7 avec la technique TDO à 1.3 K jusqu'à 16 T, à pression ambiante. La courbe brute montrant la variation de la fréquence de résonance du circuit TDO en fonction du champ est en rouge (associée à l'axe de droite). L'échelle de variation est de l'ordre de 60 kHz. La partie oscillatoire de ces données est représentée par la courbe bleue. On voit les oscillations quantiques et un changement de régime autour de 11.5 T. (b) FFT sur la plage 12 – 16 T. On voit clairement une seule fréquence à ~ 1560 T, vue également par *Götze et al.* [48] en mesure dHvA sur la plage 14 – 20 T. Le bruit de la mesure est de l'ordre de 1 Hz. En insert, une photographie de l'échantillon dans la bobine TDO.

fréquence de résonance avec le champ (~ 60 kHz) due à la magnétorésistance de l'échantillon et à l'impact du champ sur le circuit TDO, nous avons pu extraire les oscillations quantiques du composé (amplitudes ~ 20 Hz) et vu une de ses principales surface de Fermi à ~ 1560 T (vue également par *Götze et al.* [48] en mesure dHvA sur la plage 14 – 20 T). D'autres signatures de surfaces de Fermi (à ~ 400 T et ~ 600 T) sont visibles mais leurs amplitudes ont volontairement été réduites lors de la soustraction de la ligne de base (background). Les fréquences α , β et γ (vues précédemment) ne sont pas visibles ici car un champ de 16 T n'est pas suffisant pour engager le phénomène de "magnetic breakdown" dans ce composé ($B_{MB} \sim 20 - 25$ T). Cette expérience nous a permis de valider le système TDO pour de telles mesures, avec un bruit n'excédant pas 1 Hz.

L'application d'une pression hydrostatique sur l'échantillon a été l'objet de la deuxième étape. La fusion du circuit TDO avec une cellule pression de type Bridgman a été possible grâce à une collaboration Franco-Japonaise.

Le petit espace échantillon dans la cellule de pression (2 mm de diamètre pour

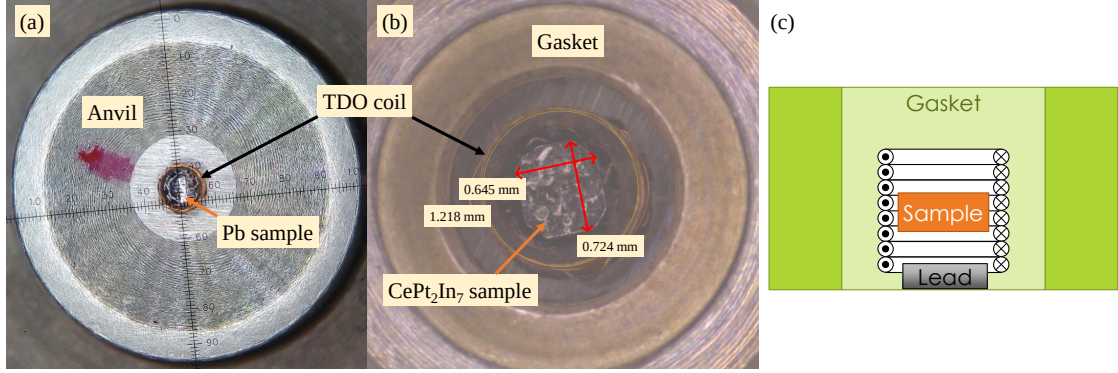


FIGURE 4.23 – (a) Bobine TDO sur l’enclume de la cellule de pression. Un échantillon de plomb est visible au centre avec les 5 fils de cuivre. (b) Échantillon de CePt_2In_7 placé dans la bobine sur le plomb (comme illustré sur (c)).

0.5 mm de hauteur) nous a obligés à changer de bobine et de capacité. Une nouvelle bobine de 10 tours d’un fil de cuivre de $25\ \mu\text{m}$ de diamètre a été développée. Sa taille est de $\sim 1.2\ \text{mm}$ de diamètre pour $\sim 0.4\ \text{mm}$ de hauteur (Fig. 4.23). Son inductance, mesurée à environ $185\ \text{nH}$ (en prenant en compte l’échantillon, $240\ \text{nH}$ sans), nous oblige à diminuer la capacité du circuit LC de $100\ \text{pF}$ à $27\ \text{pF}$ afin de respecter les conditions de fonctionnement du circuit TDO (voir section 3.1.1). La fréquence de résonance est alors de $\sim 71\ \text{MHz}$ avec l’échantillon.

Il est à noter l’influence de la cellule de pression sur la valeur de l’inductance de la bobine. En effet, les joints et les enclumes de la cellule sont en MP35N ou en CuBe, deux composés métalliques. Par conséquent, un régime d’effet de peau sera effectif dans ces derniers, ce qui fait baisser l’inductance de la bobine, rendant les conditions de fonctionnement plus restrictives. Pour s’en convaincre, aux vues des caractéristiques de la bobine (taille, nombre de tours), il est possible de remonter à son inductance propre (i.e. non perturbée) par :

$$L = \frac{\mu_0 N^2 \pi D^2}{4h} \quad (4.14)$$

L’application numérique ($N = 10$, $D = 1.2\ \text{mm}$, $h = 0.4\ \text{mm}$) donne $L = 355\ \text{nH}$. Or, pour obtenir une inductance sans échantillon de $240\ \text{nH}$, cela signifie que l’environnement de la bobine est responsable d’une perte d’inductance de 32% (de $355\ \text{nH}$ à $240\ \text{nH}$), tandis que la contribution de l’échantillon de CePt_2In_7 s’élève, elle, à 23% (de $240\ \text{nH}$ à $185\ \text{nH}$). L’environnement contraint de manière significative les conditions de fonctionnement du circuit TDO.

Dans le but de mesurer la pression in-situ, un échantillon de plomb (de taille $\sim 1\ \text{mm} \times 0.3\ \text{mm} \times 0.1\ \text{mm}$) a été placé dans la bobine, en plus de l’échantillon de CePt_2In_7 . L’objectif est de pouvoir mesurer la température de la transition

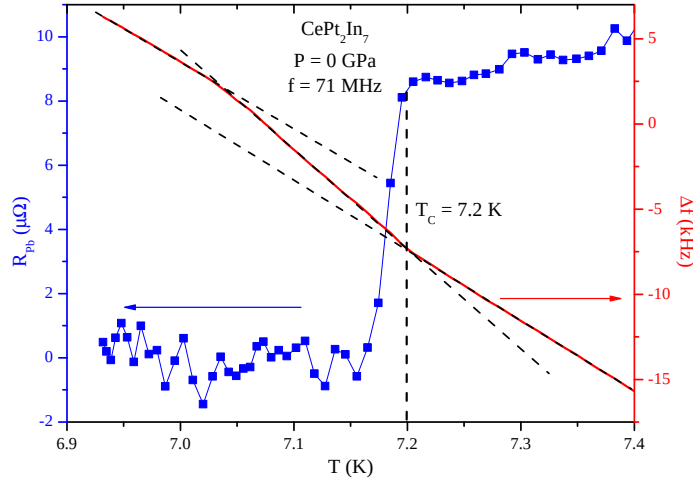


FIGURE 4.24 – Transition supraconductrice du plomb vue en mesure de résistance 4 fils (échelle de gauche, bleu) et par la technique TDO (échelle de droite, rouge) à 7.2 K à pression ambiante. Le début de cette transition se traduit par une anomalie dans la dépendance de la fréquence de résonance.

supraconductrice du plomb via le circuit TDO⁷ afin de limiter le nombre de fils traversant le passage étanche de la cellule. Cependant, pour la première expérience, 5 fils de cuivre ont été soudés au plomb afin de mesurer sa température critique par une mesure de résistance 4 fils (le cinquième étant un fil de secours) en même temps que la mesure TDO (Fig. 4.23). La réalisation de cette mesure a conduit à la figure 4.24 qui montre l’effet de la transition supraconductrice du plomb sur la fréquence de résonance TDO. Pour la suite, il sera alors complètement possible de mesurer la pression et les oscillations quantiques uniquement grâce au TDO.

Enfin, des mesures d’oscillations quantiques sous pression (0.28 GPa), à 1.3 K jusqu’à 16 T ont été effectuées (Fig. 4.25). La transformée de Fourier de cette mesure montre que la surface de Fermi à 1.5 kT est toujours visible mais, pour une raison inconnue, son amplitude est diminuée d’un facteur 10 sous pression. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- Cela peut provenir d’une augmentation de la masse effective des électrons d’un facteur 4 ou 5. Cependant, il est peu probable qu’une telle augmentation puisse avoir lieu sur 0.3 GPa, qui plus est, loin de la pression critique. En effet, des mesures de résistivité de *Sidorov et al.* [20] montrent que le coefficient $A \propto m^{*2}$ (dans la formule $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$) est constant jusqu’à environ 2.5 GPa à 2.5 K, suggérant que la masse effective ne varie que très

7. En effet, la longueur de pénétration devrait passer de $\sim 1 \mu\text{m}$ à $\sim 10 \text{ nm}$ lors de la transition supraconductrice, occasionnant une variation de la fréquence de résonance.

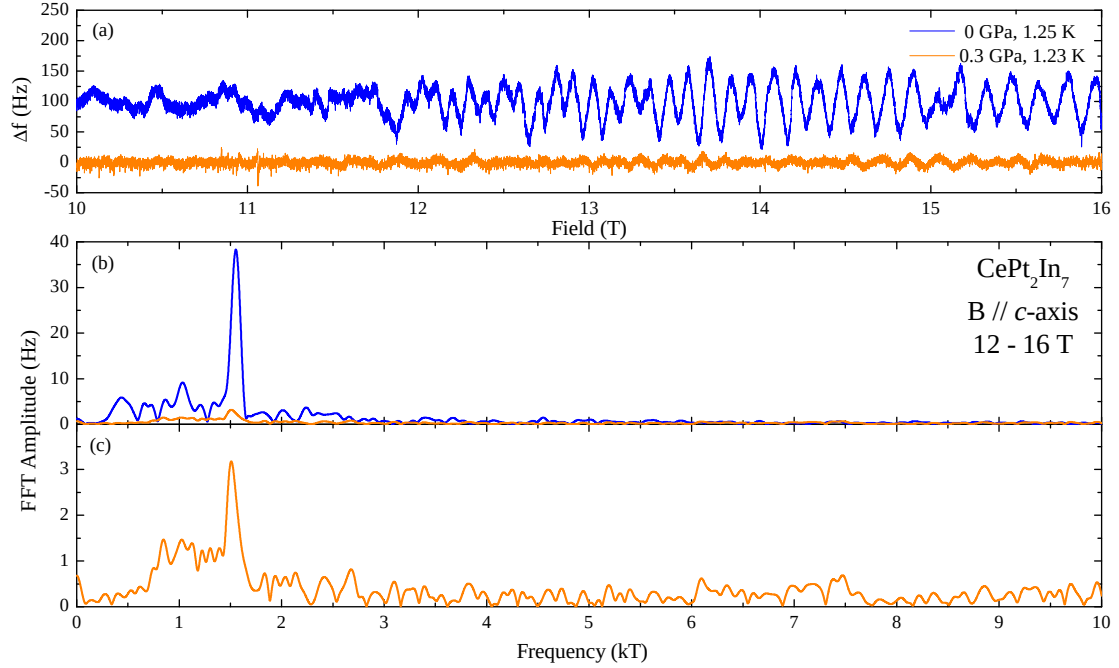


FIGURE 4.25 – (a) Signaux des oscillations quantiques après soustraction de la ligne de base pour 0 et 0.3 GPa. (b) FFT correspondantes sur la plage 12 – 16 T. (c) Zoom sur la FFT à 0.3 GPa.

peu jusqu'à cette pression.

- Lors de la mise sous pression, l'échantillon a bougé et n'est plus dans la bobine. Or, le peu de place à l'intérieur de la cellule exclut ce fait : la bobine enveloppe une grande partie de l'espace disponible. Compte tenu de la taille de l'échantillon, ce dernier est forcément à l'intérieur de la bobine.
- Lors de la mise sous pression, la bobine s'est déformée et/ou un de ses fils a été endommagé. Cela constitue une des hypothèses les plus plausibles. En effet, lors d'une seconde mise en pression (jusqu'à une pression estimée à ~ 2.3 GPa), le circuit TDO n'oscillait plus : les conditions de fonctionnement ne sont plus respectées (voir la section 3.1.1 sur les conditions de fonctionnement du circuit TDO). Ceci peut être dû à une déformation de la bobine (donc une diminution de son inductance) ou à une altération d'un de ses fils (donc une augmentation de la résistance de la bobine).
- Enfin, la mise sous pression a modifié l'environnement de la bobine (enclumes métalliques plus proches), durcissant les conditions de fonctionnement du circuit TDO. Ce scénario est tout aussi probable que le précédent.

La mesure d'oscillations quantiques sous pression n'est donc pas encore tout à fait au point. Cependant, il y a de grandes chances que ce projet aboutisse rapidement. En effet, il est prévu de résoudre le problème des conditions de fonc-

tionnement du circuit TDO en modifiant les valeurs de certaines résistances du circuit, voire d'ajouter une inductance (hors de la cellule) en série avec la bobine TDO. Cette dernière modification permettra d'augmenter l'inductance totale et donc d'étendre les conditions de fonctionnement. Cependant, cette action est au détriment de la résolution expérimentale : en effet, l'échantillon n'affectera pas l'inductance ajoutée (le facteur de remplissage sera donc plus faible). Par conséquent, les variations d'inductance dues à l'échantillon seront, relativement à l'inductance totale, plus faibles.

Enfin, une fois fonctionnel, il restera à intégrer ce système sur une canne ^3He et à vérifier le bon comportement de tous les éléments dans l'environnement d'un aimant résistif de 31 T.

4.1.5 Conclusion sur CePt_2In_7

CePt_2In_7 possédait plusieurs zones d'ombre à basse température, notamment sur la structure de sa phase antiferromagnétique et sur les natures de ses points critiques quantiques. Les différentes études menées tout au long de cette thèse ont permis d'étendre nos connaissances sur ce composé.

Tout d'abord, l'expérience de diffraction de neutrons a permis de lever la controverse sur la structure magnétique et sur son comportement à basse température. Seul le vecteur de propagation $\vec{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ a été observé de façon indéniable à toutes les températures allant de 0.4 K jusqu'à $T_N = 5.5$ K. Dans la limite de la résolution expérimentale, aucune phase magnétique incommensurable n'a été détectée. La valeur du moment magnétique a également pu être extraite et vaut $0.45 \mu_B$ à 2 K.

Ensuite, en traversant le QCP induit sous champ magnétique, nous avons établi que les surfaces de Fermi ne sont pas affectées mais que la masse effective de α décroît à un champ proche de celui attendu pour le QCP. Aucun de ces éléments ne va dans le sens des scénarii proposés dans la partie 1.1.2. De plus, des anomalies sur les courbes de torque à 45 – 47 T ainsi que la chute de la masse effective suggèrent un changement de la valence des ions Ce, appelé "valence crossover". Il est probable que le même phénomène est à l'oeuvre dans CeIn_3 aux vues des similitudes des anomalies [42].

Enfin, les avancées concernant la technique TDO sous pression montrent qu'il est tout à fait possible d'observer le comportement des surfaces de Fermi de CePt_2In_7 sous pression. Il reste cependant quelques efforts techniques à fournir pour parvenir à un système totalement fonctionnel.

4.2 FeSe

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.2 avec la figure 1.21 à la page 30 (également sur la figure 4.33, page 123), le diagramme de phase de FeSe apparaît

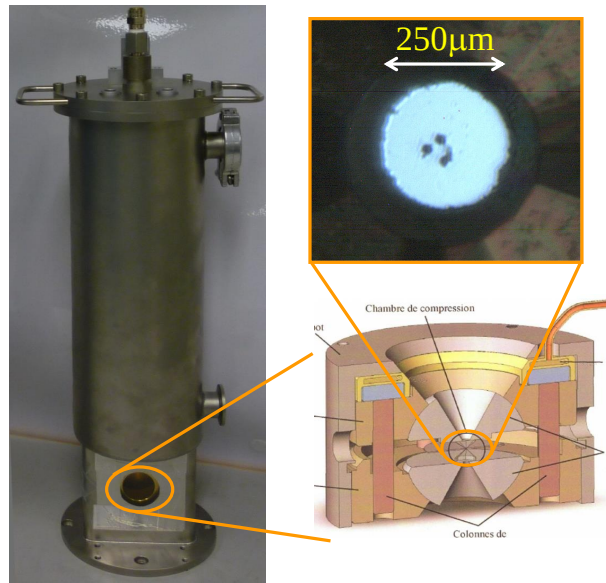


FIGURE 4.26 – A gauche le cryostat à flux utilisé lors de l’expérience de diffraction X sous pression. En bas à droite une vue en coupe de la cellule pression diamant. En haut à droite une photographie des échantillons de FeSe (en noir) posés sur le diamant (bleu).

complexe et beaucoup de points restent à éclaircir, notamment le rôle des fluctuations nématiques (associées à des fluctuations structurales) dans la supraconductivité.

Cette partie présentera les résultats d’une expérience de diffraction de rayons X sous pression de monocristaux de FeSe. L’objectif est de déterminer le comportement structural du composé sous pression ($P < 8$ GPa) à 50 K et 20 K. Le domaine de pression $P > 8$ GPa ne sera pas traité car il ne fait pas partie de mes travaux de recherche. Ces travaux ont valu un article dans la revue *Physical Review B* [121].

4.2.1 Détermination des paramètres de maille de FeSe sous pression

Détails expérimentaux

Pour cette étude, nous avons utilisé les moyens de la ligne ID27 (Fig. 4.26), à savoir :

- une lumière synchrotron monochromatique de $0.3738 \text{ \AA}$ ainsi qu’un détecteur plat 2D Perkin Elmer.
- une cellule de pression à enclumes diamants en utilisant l’Hélium comme milieu transmetteur de pression⁸. La taille des diamants a permis d’atteindre

8. L’Hélium possède les meilleures conditions hydrostatiques possibles (voir les références [110, 111] et la section 3.5.2).

19 GPa avec un espace échantillon d'un diamètre de 250 μm . La technique de la fluorescence d'un rubis a été utilisée pour déterminer la pression (voir la section 3.5.2).

- un cryostat à flux permettant des mesures sur une gamme allant de 5 K à 300 K.

Les monocristaux de FeSe ont été élaborés à l'Institut Néel (Grenoble) par la méthode CVT ("Chemical Vapor Transport" en anglais) d'une mixture de Fe, de Se et de AlCl_3/KCl dans un four à deux zones. Leurs caractérisations montrent, entre autres, une température de transition vers un état supraconducteur $T_c \sim 8.7$ K [74] ainsi qu'une transition structurale à $T_S \sim 85 - 90$ K [74]. De plus, des mesures d'oscillations quantiques [122] ont déterminé cinq surfaces de Fermi, prouvant au passage l'excellente qualité des monocristaux. Les échantillons utilisés pour l'étude qui suit sont du même lot que ceux utilisés dans les deux articles cités ci-dessus.

Remarques générales

Il est important de noter que, dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons systématiquement la convention de la maille orthorhombique $Cmma$ (voir Fig. 4.27), même si la symétrie est tétragonale.

La figure 4.28 regroupe les diagrammes de diffractions X intégrés⁹ pour plusieurs pressions à 20 et 50 K. Elle est centrée sur deux couples de pics de Bragg : (400)-(040) et (401)-(041). A basse pression (courbes du bas), on voit très clairement les quatre pics, ce qui indique que les paramètres de maille a et b ne sont pas équivalents : la symétrie est orthorhombique. L'application de la pression a pour effet de décaler les pics vers des valeurs de 2θ plus grandes, donc vers des paramètres de maille plus petits : la maille subit une contraction à cause de la pression appliquée.

Résultats à basse pression ($P < 8$ GPa), 20 K

Sous pression à 20 K, la figure 4.28 montre clairement que les pics (400) et (040) sont constamment séparés jusqu'à $P \sim 7$ GPa. Bien que pour certaines pressions (par exemple 1.27 GPa) on ne voit qu'un pic, ce dernier est très large : c'est donc la résultante de deux pics séparés. Il en est de même pour le couple (401)-(041). Par conséquent, il apparaît que la distorsion orthorhombique demeure relativement constante jusqu'à au moins 6 GPa. Les relevés des positions des pics (400) et (040) nous permettent d'en déduire les paramètres de maille a et b en fonction de la pression grâce à des équations tirées de la loi de Bragg :

$$\begin{cases} a &= 2\lambda / \sin \theta_{400} \\ b &= 2\lambda / \sin \theta_{040} \end{cases} \quad (4.15)$$

9. C'est-à-dire obtenus par intégration des images 2D, voir section 3.4

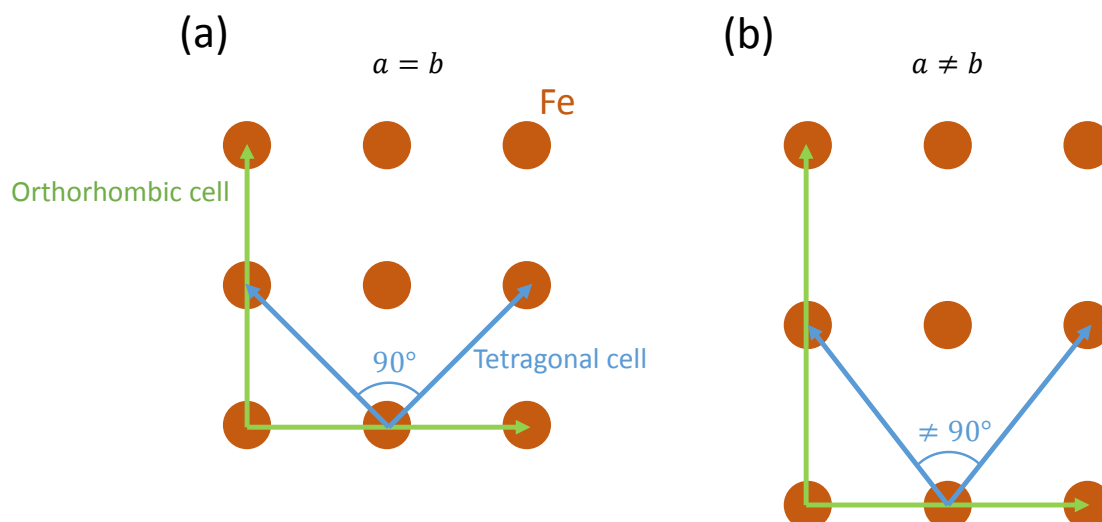


FIGURE 4.27 – Illustration dans le plan basal (i.e. plan a-b) montrant les deux conventions de mailles utilisées dans le cas de FeSe. (a) Lorsque les paramètres a et b sont équivalents, les deux mailles peuvent décrire la structure cristallographique. La maille tétragonale $P4/nmm$ étant la maille élémentaire. (b) Lorsque a et b se distinguent (perte d’une symétrie), la maille tétragonale ne peut plus décrire la structure car ses angles sont différents de 90° . Seule la maille orthorhombique $Cmma$ permet une description correcte de la structure cristalline. Comme indiqué dans le texte, nous utiliserons la convention orthorhombique pour plus de clarté.

avec $\lambda = 0.3738 \text{ \AA}$ la longueur d’onde utilisée. Le résultat de ce travail est visible sur la figure 4.29 (a). Comme dit précédemment, sous pression les paramètres de maille a et b diminuent mais tout en conservant la symétrie orthorhombique. Ceci est d’autant plus visible lorsque l’on trace l’orthorhombicité (définie par $\delta = (b - a)/(b + a)$) en fonction de la pression (voir Fig. 4.30 (b)). Ce constat est en accord avec le rapport de *Kothapalli et al.* [71] (voir également la section 1.2.2).

En parallèle, une seconde étude, utilisant le logiciel CrysAlis^{Pro} 10, nous a permis d’extraire le paramètre de maille c ainsi que le volume de la maille à partir des images de diffraction 2D. Ce travail a révélé une anomalie à 1.9 GPa sur le paramètre de maille c et sur le volume de la maille (Fig. 4.29 (b)) : il s’agit d’une rupture de pente indiquant un durcissement du matériau selon l’axe c . Le module de rigidité à la compression (”bulk modulus” en anglais) a pu être estimé de part et d’autre de ce point de rupture via une régression des données par l’équation

10. Le logiciel CrysAlis^{Pro} [123] permet l’analyse directe des images 2D de diffraction de monocristaux. Ce logiciel, hautement automatisé, peut déterminer les paramètres et le type de maille, raffine la position des atomes dans la maille, etc...

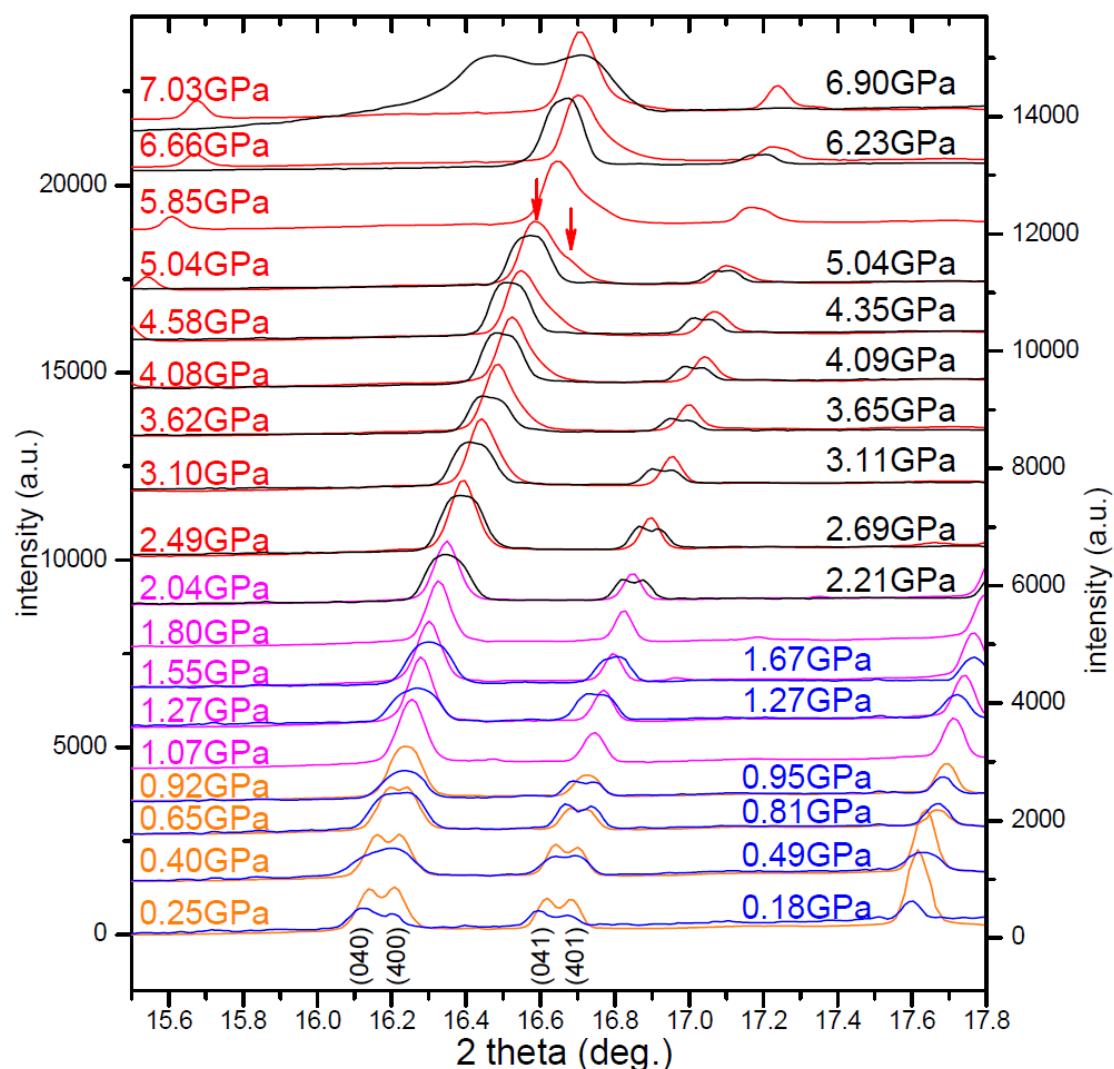


FIGURE 4.28 – Comparaison des diagrammes de diffraction X intégrés d'un monocristal de FeSe pour plusieurs pressions à 50 K (en orange (phase $Cmma$), en rose (phase $P4/nmm$) et en rouge (phase antiferromagnétique) avec les pressions indiquées sur la gauche) et à 20 K (en bleu (phase $Cmma$) et en noir (phase antiferromagnétique) avec les pressions indiquées sur la droite).

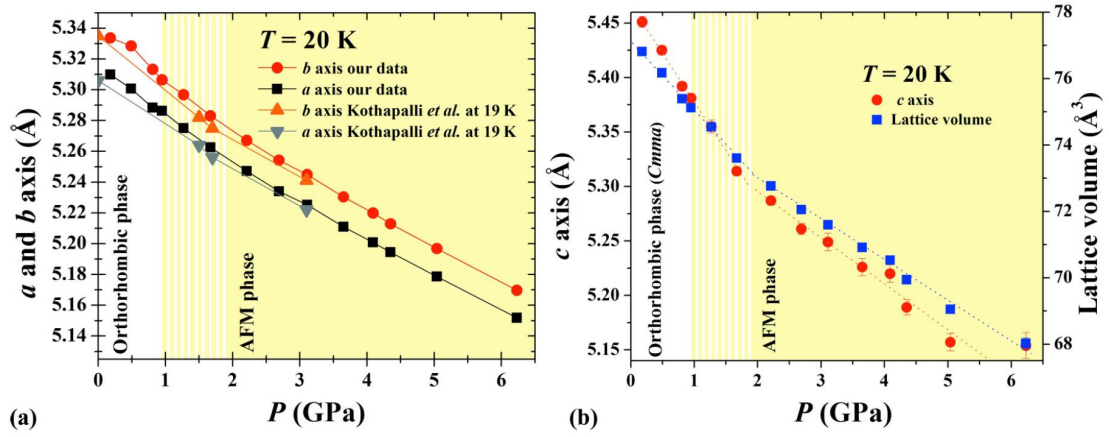


FIGURE 4.29 – (a) Dépendances en pression des paramètres de maille a et b (de la maille orthorhombique $Cmma$ à 20 K comparées aux données de *Kothapalli et al.* [71]). (b) Dépendances en pression du paramètre de maille c et du volume de la maille orthorhombique à 20 K. On y voit clairement un changement de pente à 1.9 GPa.

d'état de Murnaghan :

$$X(P) = X_0 \left(1 + P \left(\frac{4}{K_{0,X}} \right) \right)^{-1/4} \quad (4.16)$$

où X peut être les paramètres de maille a , b , c ou le volume V de la maille (X_0 correspond à la valeur à $P = 0$). $K_{0,X}$ est le module de rigidité à la compression relatif au paramètre X .

L'axe c voit son module passer de 54.6 GPa à 116 GPa en traversant l'anomalie tandis que ceux relatifs aux axes a et b restent constants autour de 180 GPa. Le module volumique passe alors de 31 GPa à 42 GPa. Ce changement a été également vu par diffraction sur poudre à 2 GPa à 16 K par *Margadonna et al.* [76]. Selon eux, il semblerait que ce durcissement trouve son origine dans un possible changement de l'hybridation des orbitales entre les atomes de Fe et de Se. Ceci aurait pour conséquence de modifier la hauteur du Se dans la maille et donc la distance entre les atomes de Fe et de Se.

Résultats à basse pression ($P < 8$ GPa), 50 K

Les résultats de cette partie ont également été extraits de l'étude des différents pics des diagrammes de poudre obtenus par intégration des images 2D (Fig. 4.28).

Sur cette figure, un changement de largeur de pic apparaît clairement à 50 K, ~ 1 GPa. En effet, les pics (400)-(040), au départ distincts, ont fusionné en un seul à 1.07 GPa, suggérant que les paramètres a et b deviennent équivalents dans ces conditions. Ce résultat est une preuve directe que la distorsion orthorhombique $Cmma$ disparaît vers 1 GPa pour laisser place à la structure tétragonale $P4/nmm$,

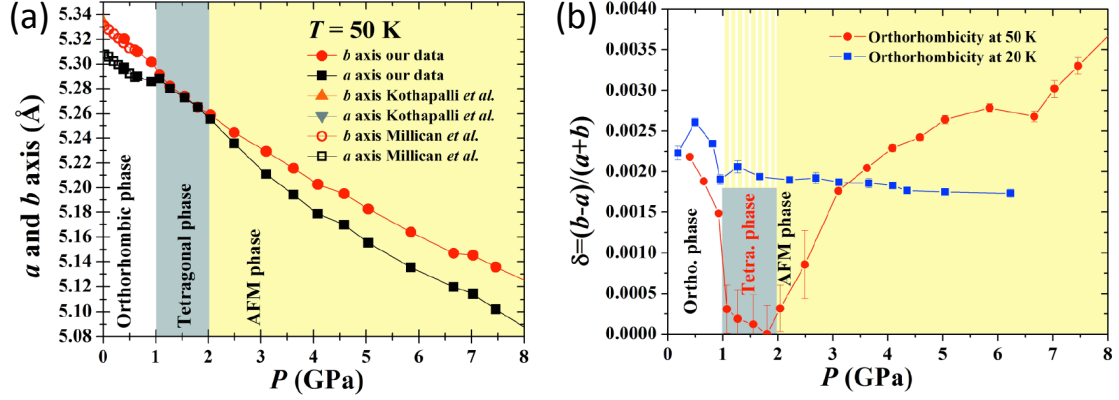


FIGURE 4.30 – (a) Dépendances en pression des paramètres de maille a et b de la maille orthorhombique $Cmma$ à 50 K. (b) Dépendances en pression de l’orthorhombicité $\delta = (b - a)/(b + a)$ à 20 K et 50 K.

comme indiqué sur le diagramme de phases de FeSe (voir Fig. 1.21). Le relevé des positions en 2θ de ces pics permet ensuite de tracer les paramètres a et b en fonction de la pression, ainsi que l’orthorhombicité (Fig. 4.30).

A plus haute pression ($P > 2.49$ GPa), une anomalie semble pousser à droite du pic (400)-(040) : son pied s’élargit. Ceci est interprété comme étant une nouvelle séparation des pics (400) et (040), conduisant à une nouvelle distinction entre les paramètres a et b . Par conséquent, on aurait ici une nouvelle distorsion du réseau cristallin ayant une symétrie au mieux orthorhombique, comme on peut le voir sur la figure 4.30. De façon très surprenante, cette distorsion apparaît dans les mêmes conditions que la manifestation de l’ordre antiferromagnétique vu par spectroscopie de muons par *Bendele et al.* [69].

Avec ce même jeu de données, nous suggérons que la symétrie pour $P > 2$ GPa pourrait être monoclinique (résultats non publiés). En effet, la distance interréticulaire dans le cas monoclinique d_{mono} se définit par :

$$d_{mono}^2 = \frac{\sin^2 \gamma}{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma - \frac{2hk}{ab} \cos \gamma} \quad (4.17)$$

où a , b , c sont les paramètres de mailles, h , k , l sont les indices de Miller et γ l’angle entre l’axe a et b . On remarque que si $\gamma \neq 90^\circ$, on obtient deux distances interréticulaires différentes entre les cas où le produit hk est positif ou négatif, c’est-à-dire deux angles de Bragg différents.

C’est précisément ce qui est observé dans FeSe sous pression avec les taches de Bragg (331) et ($\bar{3}\bar{3}\bar{1}$) (Fig. 4.31). Le diagramme de poudre obtenu par l’intégration de chacune des taches montre très clairement que ces deux réflexions se distinguent sous pression avec un maximum à 6.66 GPa. En considérant que l’angle γ ne varie

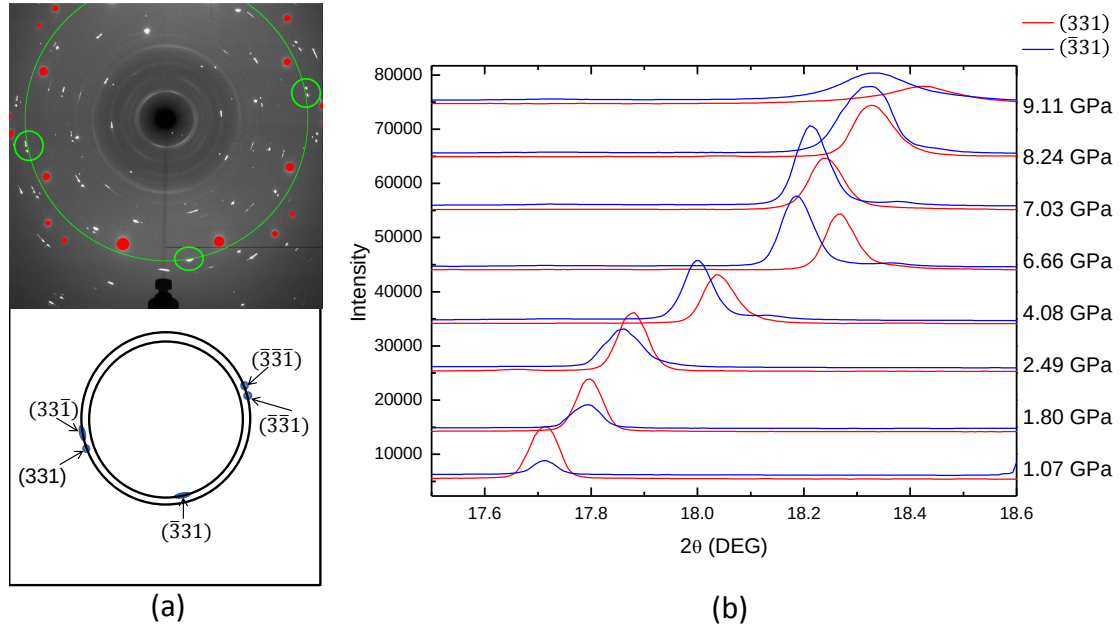


FIGURE 4.31 – (a) En haut, image de diffraction 2D montrant les positions des taches $(33\bar{1})$, (331) , $(\bar{3}\bar{3}1)$, $(\bar{3}31)$ et $(\bar{3}\bar{3}1)$. En bas, schéma des positions de ces taches : elles ne se trouvent pas toutes sur la même ellipse. (b) Diagramme de poudre montrant les pics (331) et $(\bar{3}31)$ à différentes pressions. Une différenciation claire s’opère au-delà de 2 GPa.

que très légèrement de 90° (donc $\sin^2 \gamma \sim 1$), on peut estimer l’angle γ via la loi de Bragg par :

$$\cos \gamma = \frac{ab}{\lambda^2 |hk|} [\sin^2(\theta_{hk<0}) - \sin^2(\theta_{hk>0})] \quad (4.18)$$

Il devient alors possible de tracer l’évolution de cet angle en fonction de la pression (Fig. 4.32). On remarque que cette distorsion reste petite, ne dépassant pas un écart de 0.3° par rapport à 90° .

4.2.2 Conclusion sur FeSe

L’étude de la maille cristallographique sous pression de FeSe a révélé beaucoup d’informations, enrichissant le diagramme de phases du composé (voir Fig. 4.33).

A 20 K, nos mesures sont en accord avec l’étude de *Kothapalli et al.* [71] du point de vue de l’orthorhombicité de la maille jusqu’à 8 GPa. Cependant, un durcissement du module de rigidité à la compression selon l’axe c est observé à 1.9 GPa, ce qui va dans le sens d’un changement de position du Se dans la maille (*Margadonna et al.* [76]).

A 50 K, plusieurs modifications sont à l’oeuvre à mesure que la pression augmente. Outre la transition structurale à 1 GPa (de orthorhombique à tétragonale), une seconde transition semble se mettre en place à 2 GPa vers une structure

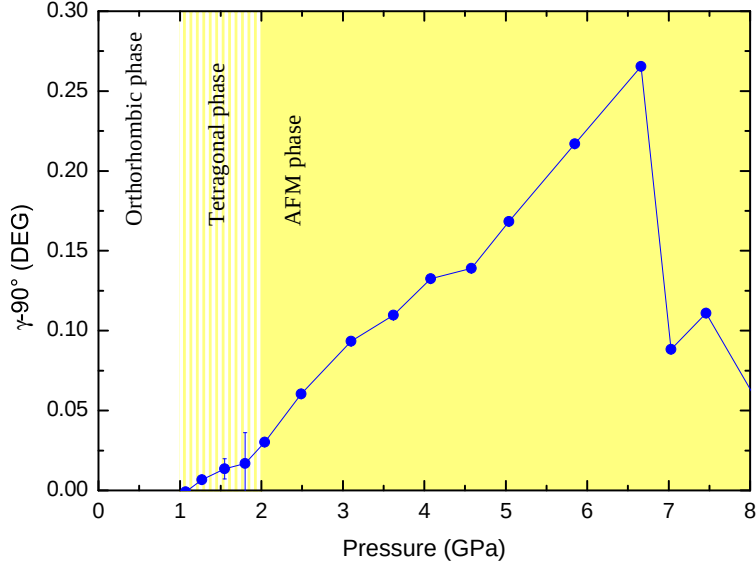


FIGURE 4.32 – Dépendance en pression de l’angle $\gamma - 90^\circ$ calculé à partir des réflexions de Bragg (331) et ($\bar{3}$ 31). On distingue que l’entrée dans la phase antiferromagnétique est favorable à cette distorsion.

monoclinique, à l’endroit même où *Bendele et al.* [69] ont vu une phase antiferromagnétique.

A l’avenir il serait intéressant de retenter des expériences de diffraction sous pression à 40 K et 60 K afin d’affiner et de confirmer la présence de cette distorsion monoclinique observée à 50 K.

La question de la phase magnétique est une très bonne opportunité pour réaliser une expérience de diffraction de neutrons sous pression. Cependant, la faiblesse du moment magnétique ($0.2 \mu_B$ à 2.4 GPa [69]) rend l’expérience extrêmement difficile, voire impossible.

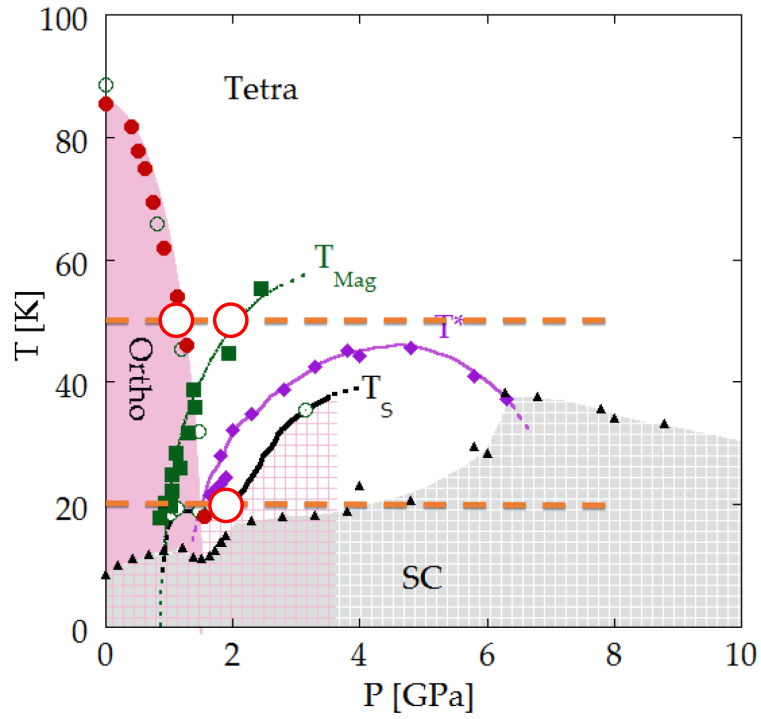


FIGURE 4.33 – Diagramme de phases température-pression de FeSe montrant les deux expériences menées sous pression à 20 K et 50 K (matérialisées par les deux lignes en pointillés oranges) ainsi que les transitions structurales mis en évidence dans cette étude (points ouverts rouges). Pour plus de détail, se référer à la section 1.2.2 et à la figure 1.21.

Conclusion

Ces trois années de doctorat ont été partagées entre un développement technique, orienté autour du circuit TDO dédié à la mesure d'oscillations quantiques sous pression, et l'étude des composés CePt_2In_7 et FeSe en utilisant les moyens des grands instruments.

Développement du circuit TDO

Tout d'abord, ce travail met en évidence que le circuit TDO présente de nombreux avantages pour mesurer les oscillations quantiques du type Shubnikov-de Haas. Plus particulièrement, on a montré que ce système permettait, dans des conditions favorables, d'avoir accès à des variations de résistivité de l'ordre de $1 \text{ p}\Omega\cdot\text{cm}$ dans CePt_2In_7 tout en ne dissipant qu'une centaine de nW de chaleur, autorisant les mesures à très basse température (i.e. en dilution).

De plus, son utilisation est compatible avec une cellule de pression et l'application d'un champ magnétique, ce qui ouvre la possibilité de sonder les surfaces de Fermi sous pression.

Ce travail a également prouvé expérimentalement qu'il est possible de mesurer deux échantillons à la fois avec uniquement le système TDO : d'abord la température de transition supraconductrice d'un morceau de Pb, qui permet d'en déduire la pression *in situ*, puis les oscillations quantiques de l'échantillon à caractériser lors du balayage en champ.

Cependant, les conditions de fonctionnement de ce système peuvent très vite limiter son utilisation : c'est le cas pour les mesures effectuées sur CePt_2In_7 sous pression. Ces limitations ont très certainement pour origine la capacité de la diode tunnel à fournir de l'énergie au résonateur LC, mais également aux caractéristiques même du résonateur. La présence, et surtout la taille d'un échantillon jouent également un rôle en abaissant l'inductance du résonateur.

De plus, il est difficile (mais pas impossible) de remonter à la résistivité absolue de l'échantillon mesuré. En effet, cela nécessiterait de connaître parfaitement les géométries de l'inductance et de l'échantillon, ce qui peut poser problème lorsque l'échantillon a une forme irrégulière.

Enfin, dans un cas général, il est impossible avec ce système de distinguer une variation de résistivité d'une variation de susceptibilité magnétique à haute

fréquence, étant donné que le principe de mesure repose sur l'effet de peau.

Les difficultés rencontrées nous obligent donc à améliorer le circuit TDO, notamment vis-à-vis des conditions de fonctionnement. A l'avenir, l'objectif sera de fiabiliser le système en s'assurant qu'il fonctionnera à coup sûr, quel que soit l'échantillon à mesurer.

L'objectif principal sera de mesurer les oscillations quantiques sous pression dans CePt_2In_7 sur une gamme de 5 GPa et de 31 T, à 300 mK.

Etude du composé CePt_2In_7

Ensuite, les expériences menées sur CePt_2In_7 ont permis d'avancer dans la compréhension de ce composé.

Les premières expériences sont des diffractions de neutrons réalisées à l'ILL. Elles ont conclu que la phase antiferromagnétique est commensurable avec le réseau cristallin, avec pour vecteur de propagation $\vec{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ sur une large gamme de température allant de 0.4 K à $T_N = 5.5$ K.

De plus, dans la limite de la résolution expérimentale, aucun signe d'une incommensurabilité n'a été vu, contrairement à ce que suggéraient les mesures NMR/NQR réalisées par *Sakai et al.* [52].

Enfin, les relevés d'intensité de 24 pics magnétiques ont permis d'estimer la valeur du moment magnétique à $0.45 \mu_B$ par atome de Ce à 2 K.

Les secondes expériences sur CePt_2In_7 consistent à mesurer le torque en champ pulsé au laboratoire HLD-HZDR de Dresde. Les résultats nous ont amenés à analyser une anomalie du signal, vue auparavant en TDO, qui apparaît vers 45 – 47 T et semble peu dépendre de la température ou de l'orientation du champ. L'explication que nous privilégions dans ce manuscrit est celle du "valence crossover". Il s'agirait d'un changement de valence de l'électron $4f$ du Cérium de l'ordre de 0.01. Outre l'élégance de pouvoir expliquer cette anomalie, ce scénario n'impacterait que très peu les surfaces de Fermi, ce qui est en total accord avec ce qui est observé. Cette même conclusion pourrait également s'appliquer à CeIn_3 , composé où une anomalie similaire a été observée [42].

En effet, l'analyse des oscillations quantiques en fonction du champ révèle que les surfaces de Fermi restent inchangées sur toute la gamme de champ, i.e. avant et après le passage du point critique quantique induit sous champ. Ce résultat expérimental est en contradiction avec les deux théories proposées sur le comportement des surfaces de Fermi à proximité d'un point critique quantique.

Enfin, un net changement de la masse effective de la fréquence α a été observée autour de 50 T. Son origine est très certainement lié au changement de valence : une diminution de 0.06 électron f par atome de Ce suffit à expliquer la chute de la masse effective de $4.6 m_0$ à $2.4 m_0$.

A l'avenir, il serait intéressant de confirmer la présence du valence crossover dans CePt_2In_7 par une mesure directe, i.e. une mesure d'absorption de rayons X. Cependant, à l'heure de l'écriture de cette thèse, l'utilisation de cette technique est limitée à 44 T à ~ 4 K [124], insuffisant pour dépasser les 47 T nécessaires.

En revanche, d'autres mesures complémentaires peuvent être menées : un changement de valence donne lieu à du métamagnétisme [28] et à un changement des paramètres de maille [28, 30]. Par conséquent, il est envisageable de réaliser des mesures d'aimantation et de magnétostriction en champ pulsé.

Etude du composé FeSe

Pour finir, la maille cristallographique de FeSe a été sondée sous pression, à 20 K et 50 K, par diffraction de rayons X synchrotrons. Cette expérience a été possible grâce aux moyens techniques disponibles sur la ligne ID27 de l'ESRF.

A 20 K, les clichés de diffraction indiquent que le système FeSe conserve sa symétrie orthorhombique jusqu'à au moins 8 GPa.

En revanche, l'analyse de l'évolution du paramètre de maille c montre une anomalie à 1.9 GPa qui correspond à un durcissement de la maille selon l'axe c . Ce durcissement se quantifie grâce au module de rigidité à la compression : ce dernier passe de 54.6 GPa à 116 GPa. Cela irait dans le sens que propose *Margadonna et al.* [76], à savoir un changement de la hauteur du Se dans la maille dû à une nouvelle hybridation des orbitales entre l'atome de Fe et celui de Se.

Les analyses à 50 K montrent une grande richesse de transitions : en effet, le système passerait successivement d'une symétrie orthorhombique à tétragonale puis à monoclinique à respectivement 1 GPa et 2 GPa. La première étant déjà connue, c'est la deuxième transition qui paraît plus surprenante : ce changement de structure apparaît dans les mêmes conditions de température et de pression que l'apparition d'une phase antiferromagnétique, vue par spectroscopie de muons par *Bendele et al.* [69].

Un approfondissement possible de cette étude serait de recommencer cette mesure mais à 40 et 60 K par exemple, afin de s'assurer que le lien fait entre l'apparition de la phase antiferromagnétique et la structure monoclinique n'est pas une coïncidence.

Enfin, il serait envisageable de déterminer les caractéristiques de la phase magnétique (ligne de transition dans le diagramme de phase, structure magnétique, etc) par une expérience de diffraction de neutrons sous pression. Cependant, la faiblesse du moment magnétique ($0.2 \mu_B$ à 2.4 GPa [69]) rend la détection de la phase très difficile.

Bibliographie

- [1] A. Benoit, J. Boucherle, P. Convert, J. Flouquet, J. Palleau, and J. Schweizer, “Magnetic structure of the compound CeIn_3 ,” *Solid State Communications*, **34**, pp. 293–295, 1980.
- [2] E. Moshopoulou, J. Sarrao, P. Pagliuso, N.O. Moreno, J. Thompson, Z. Fisk, and R. Ibberson *Applied Physics A*, **74**, pp. 895–897, 2002.
- [3] T. Klimczuk, O. Walter, L. MÜchler, J. W. Krizan, F. Kinnart, and R. J. Cava *Journal of Physics : Condensed Matter*, **26**, 405201, 2014.
- [4] Y. Ōnuki, *Physics Of Heavy Fermions : Heavy Fermions And Strongly Correlated Electrons Systems*. World Scientific, 2018.
- [5] L. F. Bates, S. J. Leach, and R. G. Loasby *Proceedings of the Physical Society B*, **68**, 859, 1955.
- [6] M. P. Sarachik, E. Corenzwit, and L. D. Longinotti *Physical Review*, **135**, 4A, 1964.
- [7] W. J. de Haas, J. de Boer, and G. J. van den Berg *Physica*, **1**, pp. 1115–1124, 1934.
- [8] J. Kondo *Progress of Theoretical Physics*, **32**, 37, 1964.
- [9] P. W. Anderson *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **3**, 2436, 1970.
- [10] P. Nozieres *Journal of Low Temperature Physics*, **17**, 31, 1974.
- [11] K. G. Wilson, “Collective properties of physical systems,” *Nobel Symposium*, **24**, 68, 1974.
- [12] M. A. Ruderman and C. Kittel, “Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons,” *Physical Review*, **96**, 99, 1954.
- [13] T. Kasuya, “A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on zener’s model,” *Progress of Theoretical Physics*, **16**, 45, 1956.
- [14] K. Yoshida, “Magnetic properties of Cu-Mn alloys,” *Physical Review*, **106**, 893, 1957.
- [15] K. Tokuoka, “Complex magnetic phase diagram of ferromagnetic CeNiSb_3 .” <https://www.slideserve.com/juana/complex-magnetic-phase-diagram-of-ferromagnetic-cenisb-3>. [Online; accessed on 07-August-2018].

- [16] S. Doniach, “The Kondo lattice and weak antiferromagnetism,” *Physica*, **91B**, pp. 231–234, 1977.
- [17] F. Grosche, S. Julian, N. Mathur, and G. Lonzarich, “Magnetic and superconducting phases of CePd_2Si_2 ,” *Physica B*, **223-224**, pp. 50–52, 1996.
- [18] R. Settai, T. Kubo, T. Shiromoto, D. Honda, H. Shishido, K. Sugiyama, Y. Haga, T. D. Matsuda, K. Betsuyaku, H. Harima, T. C. Kobayashi, and Y. Ōnuki, “Change of the Fermi surface across the critical pressure in CeIn_3 : The de Haas-van Alphen study under pressure,” *Journal of the Physical Society of Japan*, **74**, pp. 3016–3026, 2005.
- [19] G. Knebel, D. Aoki, J. Brison, and J. Flouquet, “The quantum critical point in CeRhIn_5 : A resistivity study,” *Journal of the Physical Society of Japan*, **77**, 114704, 2008.
- [20] V. A. Sidorov, X. Lu, T. Park, H. Lee, P. H. Tobash, R. E. Baumbach, F. Ronning, E. D. Bauer, and J. D. Thompson, “Pressure phase diagram and quantum criticality of CePt_2In_7 single crystals,” *Physical Review B*, **88**, 020503(R), 2013.
- [21] P. Gegenwart, Q. Si, and F. Steglich, “Quantum criticality in heavy-fermion metals,” *Nature Physics*, **4**, pp. 186–197, 2008.
- [22] S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions*. Cambridge University Press, 2000.
- [23] L. D. Carr, *Understanding Quantum Phase Transitions*. CRC Press, 2010.
- [24] Q. Si, S. Rabello, K. Ingersent, and J. L. Smith, “Locally critical quantum phase transitions in strongly correlated metals,” *Nature*, **413**, pp. 804–808, 2001.
- [25] L. Jiao, Y. Chen, Y. Kohama, D. Graf, E. D. Bauer, J. Singleton, J. X. Zhu, Z. Weng, G. Pang, T. Shang, J. Zhang, H. O. Lee, T. Park, M. Jaime, J. D. Thompson, F. Stegliche, Q. Si, , and H. Q. Yuan, “Fermi surface reconstruction and multiple quantum phase transitions in the antiferromagnet CeRhIn_5 ,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112**, pp. 673–678, 2015.
- [26] M. Lee, A. Husmann, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli, “High resolution study of magnetic ordering at absolute zero,” *Physical Review Letters*, **92**, 187201, 2004.
- [27] H. Shishido, R. Settai, H. Harima, and Y. Ōnuki, “A drastic change of the Fermi surface at a critical pressure in CeRhIn_5 : dHvA study under pressure,” *Journal of the Physical Society of Japan*, **74**, pp. 1103–1106, 2005.
- [28] S. Watanabe and K. Miyake, “Roles of critical valence fluctuations in Ce- and Yb-based heavy fermion metals,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, **23**, 094217, 2011.
- [29] S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake, and J. Flouquet, “Magnetic-field control of quantum critical points of valence transition,” *Physical Review Letters*, **100**, 236401, 2008.

- [30] S. Watanabe and K. Miyake, “New universality class of quantum criticality in Ce- and Yb-based heavy fermions,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, **24**, 294208, 2012.
- [31] H. Q. Yuan, F. M. Grosche, M. Deppe, C. Geibel, G. Sparn, and F. Steglich, “Observation of two distinct superconducting phases in CeCu_2Si_2 ,” *Science*, **302**, 5653, pp. 2104–2107, 2003.
- [32] S. Watanabe and K. Miyake, “Origin of drastic change of Fermi surface and transport anomalies in CeRhIn_5 under pressure,” *The Physical Society of Japan*, **79**, 033707, 2010.
- [33] A. T. Holmes, D. Jaccard, and K. Miyake, “Signatures of valence fluctuations in CeCu_2Si_2 under high pressure,” *Physical Review B*, **69**, 024508, 2004.
- [34] G. W. Scheerer, Z. Ren, S. Watanabe, G. Lapertot, D. Aoki, D. Jaccard, and K. Miyake, “The dominant role of critical valence fluctuations on high T_c superconductivity in heavy fermions,” *Nature Partner Journals : Quantum Materials*, **3**, 41, 2018.
- [35] Y. H. Matsuda, J. L. Her, T. Inami, K. Ohwada, Z. W. Ouyang, K. Okada, H. Nojiri, A. Mitsuda, H. Wada, K. Yoshimura, H. Amitsuka, N. Kawamura, M. Suzuki, and A. Kotani, “XMCD spectroscopy on valence fluctuating and heavy fermion compounds in very high magnetic fields up to 40 T,” *Journal of Physics : Conference Series*, **190**, 012019, 2009.
- [36] S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake, and J. Flouquet, “Valence fluctuations revealed by magnetic field and pressure scans : Comparison with experiments in YbXCu_4 ($X=\text{In, Ag, Cd}$) and CeYIn_5 ($Y=\text{Ir, Rh}$),” *Journal of the Physical Society of Japan*, **78**, 104706, 2009.
- [37] K. Matsubayashi, T. Hirayama, T. Yamashita, S. Ohara, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, S. Watanabe, K. Kitagawa, and Y. Uwatoko, “Pressure-induced valence crossover and novel metamagnetic behavior near the antiferromagnetic quantum phase transition of YbNi_3Ga_9 ,” *Physical Review Letters*, **114**, 086401, 2015.
- [38] S. Watanabe and K. Miyake, “New quantum criticality revealed under pressure,” *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 05FA01, 2017.
- [39] N. Harrison, S. E. Sebastian, C. H. Mielke, A. Paris, M. J. Gordon, C. A. Swenson, D. G. Rickel, M. D. Pacheco, P. F. Ruminer, J. B. Schillig, J. R. Sims, A. H. Lacerda, M.-T. Suzuki, H. Harima, and T. Ebihara, “Fermi surface of CeIn_3 above the Néel critical field,” *Physical Review Letters*, **99**, 056401, 2007.
- [40] T. Ebihara, N. Harrison, M. Jaime, S. Uji, and J. Lashley, “Emergent fluctuation hot spots on the Fermi surface of CeIn_3 in strong magnetic fields,” *Physical Review Letters*, **93**, 246401, 2004.
- [41] S. E. Sebastian, N. Harrison, C. D. Batista, S. A. Trugman, V. Fanelli, M. Jaime, T. P. Murphy, E. C. Palm, H. Harima, and T. Ebihara, “Heavy

- holes as a precursor to superconductivity in antiferromagnetic CeIn_3 ,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**, pp. 7741–7744, 2009.
- [42] K. M. Purcell, D. Graf, M. Kano, J. Bourg, E. C. Palm, T. Murphy, R. McDonald, C. H. Mielke, M. M. Altarawneh, C. Petrovic, R. Hu, T. Ebihara, J. Cooley, P. Schlottmann, and S. W. Tozer, “Pressure evolution of a field-induced Fermi surface reconstruction and of the Néel critical field in CeIn_3 ,” *Physical Review B*, **79**, 214428, 2009.
 - [43] H. Shishido, R. Settai, D. Aoki, S. Ikeda, H. Nakawaki, N. Nakamura, T. Iizuka, Y. Inada, K. Sugiyama, T. Takeuchi, K. K., T. C. Kobayashi, Y. Haga, H. Harima, Y. Aoki, T. Namiki, H. Sato, and Y. Ōnuki, “Fermi surface, magnetic and superconducting properties of LaRhIn_5 and CeTIn_5 (T : Co, Rh and Ir),” *Journal of the Physical Society of Japan*, **71**, pp. 162–173, 2002.
 - [44] S. Raymond, E. Ressouche, G. Knebel, D. Aoki, and J. Flouquet, “Magnetic structure of CeRhIn_5 under magnetic field,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, **19**, 242204, 2007.
 - [45] H. Shishido, R. Settai, S. Araki, T. Ueda, Y. Inada, T. C. Kobayashi, T. Muramatsu, Y. Haga, and Y. Ōnuki, “Evolution of pressure-induced heavy fermion state and superconductivity in CeRhIn_5 : A high-pressure fermi surface study,” *Physical Review Letters*, **84**, 4986, 2000.
 - [46] A. L. Cornelius, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, and J. L. Sarrao, “Field-induced magnetic transitions in the quasi-two-dimensional heavy-fermion antiferromagnets $\text{Ce}_n\text{RhIn}_{3n+2}$ ($n = 1$ or 2),” *Physical Review B*, **64**, 144411, 2001.
 - [47] Z. M. Kurenbaeva, E. V. Murashova, Y. D. Seropegin, H. Noël, and A. I. Tursina, “The crystal structure of the new indide CePt_2In_7 from powder data,” *Intermetallics*, **16**, pp. 979–981, 2008.
 - [48] K. Götze, Y. Krupko, J. A. N. Bruin, J. Klotz, R. D. H. Hinlopen, S. Ota, Y. Hirose, H. Harima, R. Settai, A. McCollam, and I. Sheikin, “Quasi-two-dimensional Fermi surfaces with localized f electrons in the layered heavy-fermion compound CePt_2In_7 ,” *Physical Review B*, **96**, 075138, 2017.
 - [49] Y. Krupko, A. Demuer, S. Ota, Y. Hirose, R. Settai, and I. Sheikin, “Specific heat in high magnetic fields and magnetic phase diagram of CePt_2In_7 ,” *Physical Review B*, **93**, 085121, 2016.
 - [50] M. Månsson, K. Prša, Y. Sassa, P. H. Tobash, E. D. Bauer, C. Rusu, D. Andreica, O. Tjernberg, K. Sedlak, M. Grioni, T. Durakiewicz, and J. Sugiyama, “Magnetic order in the 2D heavy-fermion system CePt_2In_7 studied by $\mu^+\text{SR}$,” *Journal of Physics : Conference Series*, **551**, 012028, 2014.
 - [51] N. apRoberts Warren, A. P. Dioguardi, A. C. Shockley, C. H. Lin, J. Crocker, P. Klavins, and N. J. Curro, “Commensurate antiferromagnetism in CePt_2In_7 , a nearly two-dimensional heavy fermion system,” *Physical Review B*, **81**, 180403(R), 2010.

- [52] H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, F. Ronning, E. D. Bauer, and J. D. Thompson, “Coexistence of antiferromagnetism with superconductivity in CePt_2In_7 : Microscopic phase diagram determined by ^{115}In NMR and NQR,” *Physical Review Letters*, **112**, 206401, 2014.
- [53] M. M. Altarawneh, N. Harrison, R. D. McDonald, F. F. Balakirev, C. H. Mielke, P. H. Tobash, J.-X. Zhu, J. D. Thompson, F. Ronning, and E. D. Bauer, “Fermi surface of CePt_2In_7 : A two-dimensional analog of CeIn_3 ,” *Physical Review B*, **81**, 081103(R), 2011.
- [54] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, “Iron-based layered superconductor : LaOFeP ,” *Journal of the American Chemical Society*, **128**(31), pp. 10012–10013, 2006.
- [55] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, “Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K,” *Journal of the American Chemical Society*, **130**(11), pp. 3296–3297, 2008.
- [56] G. Wu, Y. Xie, H. Chen, M. Zhong, R. Liu, B. Shi, Q. Li, X. Wang, T. Wu, and Y. Yan, “Superconductivity at 56 K in samarium-doped SrFeAsF ,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, **21**, 142203, 2009.
- [57] H. Shishido, A. F. Bangura, A. I. Coldea, S. Tonegawa, K. Hashimoto, S. Kasahara, P. M. C. Rourke, H. Ikeda, T. Terashima, R. Settai, Y. Ōnuki, D. Vignolles, C. Proust, B. Vignolle, A. McCollam, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and A. Carrington, “Evolution of the Fermi surface of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ on entering the superconducting dome,” *Physical Review Letters*, **104**, 057008, 2010.
- [58] “Physics of iron-based high temperature superconductors.” <http://boulderschool.yale.edu/sites/default/files/files/MatsudaNote.pdf>. Notes of Y. Matsuda at the Boulder School for Condensed Matter and Materials Physics in 2014. [Online; accessed on 20-September-2018].
- [59] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian, “What drives nematic order in iron-based superconductors?,” *Nature Physics*, **10**, pp. 97–104, 2014.
- [60] J. M. Tranquada, “Modulated superfluid density in an iron-pnictide superconductor,” *Physics*, **3**, 41, 2010.
- [61] A. S. Sefat, R. Jin, M. McGuire, B. Sales, D. Singh, and D. Mandrus, “Superconductivity at 22 K in Co-doped BaFe_2As_2 crystals,” *Physical Review Letters*, **101**, 117004, 2008.
- [62] N. Ni, M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud’ko, and P. C. Canfield, “Effects of Co substitution on thermodynamic and transport properties and anisotropic H_{c2} in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals,” *Physical Review B*, **78**, 214515, 2008.
- [63] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 1992.
- [64] P. G. D. Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, 1993.

- [65] P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals : Chemistry and Physics*. Taylor&Francis, 1997.
- [66] R. M. Fernandes and J. Schmalian, “Manifestations of nematic degrees of freedom in the magnetic, elastic, and superconducting properties of the iron pnictides,” *Superconductor Science and Technology*, **25**, 084005, 2012.
- [67] K. Okazaki, S. Sugai, S. Niitaka, and H. Takagi, “Phonon, two-magnon, and electronic raman scattering of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$,” *Physical Review B*, **83**, 035103, 2011.
- [68] Y. Li, Z. Yamani, Y. Song, W. Wang, C. Zhang, D. W. Tam, T. Chen, D. Hu, Z. Xu, S. Chi, K. Xia, L. Zhang, S. Cui, W. Guo, Z. Fang, Y. Liu, and P. Dai, “Dynamic spin-lattice coupling and nematic fluctuations in NaFeAs ,” *Physical Review X*, **8**, 021056, 2018.
- [69] M. Bendele, A. Ichsanow, Y. Pashkevich, L. Keller, T. Strässle, A. Gusev, E. Pomjakushina, K. Conder, R. Khasanov, and H. Keller, “Coexistence of superconductivity and magnetism in FeSe_{1-x} under pressure,” *Physical Review B*, **85**, 064517, 2012.
- [70] J. P. Sun, 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, and T. Shibauchi, “Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe ,” *Nature Communications*, **7**, 12146, 2015.
- [71] K. Kothapalli, A. E. Böhmer, 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, and A. I. Goldman, “Strong cooperative coupling of pressure-induced magnetic order and nematicity in FeSe ,” *Nature Communications*, **7**, 12728, 2016.
- [72] S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. Fitch, E. Suard, and K. Prassides, “Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor,” *Chemical Communications*, **0**, pp. 5607–5609, 2008.
- [73] F.-C. Hsu, 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, and M.-K. Wu, “Superconductivity in the PbO -type structure $\alpha\text{-FeSe}$,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**, 14262, 2008.
- [74] S. Karlsson, P. Strobel, A. Sulpice, C. Marcenat, M. Legendre, F. Gay, S. Pairs, O. Leynaud, and P. Toulemonde, “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, 2015.
- [75] T. Terashima, N. Kikugawa, S. Kasahara, T. Watashige, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Wolf, A. E. Böhmer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, and S. Uji, “Pressure-induced antiferromagnetic transition and phase

- diagram in FeSe,” *Journal of the Physical Society of Japan*, **84**, 063701, 2015.
- [76] S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides, “Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c = 37$ K),” *Physical Review B*, **80**, 064506, 2009.
 - [77] G. Garbarino, A. Sow, P. Lejay, A. Sulpice, P. Toulemonde, M. Mezouar, and M. Núñez-Regueiro, “High-temperature superconductivity (T_c onset at 34 K) in the high-pressure orthorhombic phase of FeSe,” *A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics*, **86**, 27001, 2009.
 - [78] D. Shoenberg, *Magnetic oscillations in metals*. Cambridge : Cambridge University Press, 1984.
 - [79] R. B. Dingle, “Some magnetic properties of metals II. The influence of collisions on the magnetic behaviour of large systems,” *Proceedings of the Royal Society*, **221**, pp. 517–525, 1952.
 - [80] I. M. Lifshitz and A. M. Kosevich *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **96**, 963, 1954.
 - [81] I. M. Lifshitz and A. M. Kosevich *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **29**, 730, 1955.
 - [82] E. N. Adams and T. D. Holstein *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **10**, 254, 1959.
 - [83] “High field resistive DC magnets.” <http://lncmi-g.grenoble.cnrs.fr/spip.php?rubrique105&lang=fr>.
 - [84] M. G. Priestley, “An experimental study of the Fermi surface of magnesium,” *Proceedings of the Royal Society A*, **276**, 258, 1963.
 - [85] M. H. Cohen and L. M. Falicov, “Magnetic breakdown in crystals,” *Physical Review Letters*, **7**, 231, 1961.
 - [86] R. W. Stark and L. M. Falicov *PLT*, **5**, 235, 1967.
 - [87] E. I. Blount *Physical Review*, **126**, 1636, 1962.
 - [88] R. M. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge : Cambridge University Press, 2004.
 - [89] R. M. Martin, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford : Oxford University Press, 1989.
 - [90] E. Leo, “New phenomenon in narrow germanium P – N junctions,” *Physical Review*, **109**, 603, 1958.
 - [91] U. o. S. C. Departement of Electrical Engineering, “Tunnel diodes (Esaki diode).” <http://www.ee.sc.edu/personal/faculty/simin/ELCT563/08%20Tunnel%20Diodes.pdf>. [Online; accessed on 23-May-2018].
 - [92] A. Metelics, “Planar back (tunnel) diodes MBD series.” <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&>

- cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjPlvrYx6jbAhVCzRQKHRLZDuEQFggoMAA&url=https%3A%2F%2Fwww.electronicdatasheets.com%2Fdownload%2F116641.pdf%3Fformat%3Dpdf&usg=A0vVaw3Tyf0rBhouOdZ8tRIWgEf2. [Online; accessed on 28-May-2018].
- [93] C. T. V. Degrift, "Tunnel diode oscillator for 0.001 ppm measurements at low temperatures," *Review of Scientific Instruments*, **46**, 5, 1975.
 - [94] T. Instrument, "REF102 - 10V precision voltage reference." <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ref102.pdf>. [Online; accessed on 28-May-2018].
 - [95] R. Prozorov, R. W. Giannetta, A. Carrington, , R. L. Greene, P. Gupta-sarma, D. G. Hinks, and A. R. Banks, "Measurements of the absolute value of the penetration depth in high- T_c superconductors using a low- T_c superconductive coating," *Applied Physics Letters*, **69**, 4202, 2000.
 - [96] A. Goldstein, S. J. Williamson, and S. Foner, "Low frequency field modulation differential magnetometer; applications to the de Haas-van Alphen effect," *Review of Scientific Instruments*, **36**, 9, pp. 517–525, 1965.
 - [97] A. McCollam, P. G. van Rhee, J. Rook, E. Kampert, U. Zeitler, and J. C. Maan, "High sensitivity magnetometer for measuring the isotropic and anisotropic magnetisation of small samples," *Review of Scientific Instruments*, **82**, 053909, 2011.
 - [98] U. Zeitler, A. Wittlin, J. C. Maan, W. Dobrowolski, and A. Mycielski, "Magnetism of HgSe:Fe," *Physical Review B*, **54**, 15258, 1996.
 - [99] "ESRF website." <https://www.esrf.eu>. [Online; accessed on 31-August-2018].
 - [100] "ID27 beamline website." <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/MEx/ID27>. [Online; accessed on 31-August-2018].
 - [101] "Insertion devices lecture 2 : Wigglers and undulators." <https://www.cockcroft.ac.uk/wp-content/uploads/2014/12/CLarke-Lecture-2.pdf>. [Online; accessed on 27-September-2018].
 - [102] "ILL website." <https://www.ill.eu>. [Online; accessed on 31-August-2018].
 - [103] "D1B beamline website." <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d1b>. [Online; accessed on 27-September-2018].
 - [104] "D10 beamline website." <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d10>. [Online; accessed on 27-September-2018].
 - [105] "D23 beamline website." <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d23>. [Online; accessed on 27-September-2018].
 - [106] K. Yokogawa, K. Murata, H. Yoshino, and S. Aoyama, "Solidification of high-pressure medium Daphne 7373," *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, 6A, pp. 3636–3639, 2007.

- [107] R. E. Hodder, “Pressure effects on the superconducting transition temperature of Pb,” *Physical Review*, **180**, 530, 1968.
- [108] M. J. Clark and T. F. Smith, “Pressure dependence of T_c for lead,” *Journal of Low Temperature Physics*, **32**, pp. 495–503, 1978.
- [109] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, M. Bykov, V. Prakapenka, C. Prescher, K. Glazyrin, H.-P. Liermann, M. Hanfland, M. Ekholm, Q. Feng, L. V. Pourovskii, M. I. Katsnelson, J. M. Wills, and I. A. Abrikosov, “The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals,” *Nature*, **525**, 14681, pp. 226–229, 2015.
- [110] T. Kenichi, “Evaluation of the hydrostaticity of a helium-pressure medium with powder x-ray diffraction techniques,” *Journal of Applied Physics*, **89**, 662, 2001.
- [111] N. Tateiwa and Y. Haga, “Evaluations of pressure-transmitting media for cryogenic experiments with diamond anvil cell,” *Review of Scientific Instruments*, **80**, 123901, 2009.
- [112] A. D. Chijioke, W. J. Nellis, A. Soldatov, and I. F. Silvera, “The ruby pressure standard to 150 GPa,” *Journal of Applied Physics*, **98**, 114905, 2005.
- [113] M. Raba, E. Ressouche, N. Qureshi, C. V. Colin, V. Nassif, S. Ota, Y. Hirose, R. Settai, P. Rodière, and I. Sheikin, “Determination of the magnetic structure of CePt_2In_7 by means of neutron diffraction,” *Physical Review B*, **95**, 161102(R), 2017.
- [114] “FullProf website.” <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>. [Online; accessed on 20-September-2018].
- [115] W. Bao, P. Pagliuso, J. Sarrao, J. Thompson, and Z. Fisk, “Incommensurate magnetic structure of CeRhIn_5 ,” *Physical Review B*, **62**, R14621(R), 2000.
- [116] N. Gauthier, D. Wermeille, N. Casati, H. Sakai, R. E. Baumbach, E. D. Bauer, and J. S. White, “Investigation of the commensurate magnetic structure in the heavy-fermion compound CePt_2In_7 using magnetic resonant x-ray diffraction,” *Physical Review B*, **96**, 064414, 2017.
- [117] H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, H.-O. Lee, V. Sidorov, P. Tobash, F. Ronning, E. Bauer, and J. Thompson, “Stabilization of commensurate antiferromagnetism in CePt_2In_7 by pressure up to 2.4 GPa : ^{115}In NMR and NQR under zero field,” *Physical Review B*, **83**, 140408(R), 2011.
- [118] K. Miyake and S. Watanabe, “Unconventional quantum criticality due to critical valence transition,” *Journal of the Physical Society of Japan*, **83**, 061006, 2014.
- [119] T. C. Kobayashi, K. Fujiwara, K. Takeda, H. Harima, Y. Ikeda, T. Adachi, Y. Ohishi, C. Geibel, and F. Steglich, “Valence crossover of Ce ions in CeCu_2Si_2 under high pressure -pressure dependence of the unit cell volume and the NQR frequency-,” *Journal of the Physical Society of Japan*, **82**, 114701, 2013.

- [120] D. Jaccard, H. Wilhelm, K. Alami-Yadri, and E. Vargoz, “Magnetism and superconductivity in heavy fermion compounds at high pressure,” *Physica B*, **259-261**, pp. 1–7, 1999.
- [121] V. Svitlyk, M. Raba, V. Dmitriev, P. Rodière, P. Toulemonde, D. Chernyshov, and M. Mezouar, “Complex biphasic nature of the superconducting dome of the FeSe phase diagram,” *Physical Review B*, **96**, 014520, 2017.
- [122] A. Audouard, F. Duc, L. Drigo, P. Toulemonde, S. Karlsson, P. Strobel, and A. Sulpice, “Quantum oscillations and upper critical magnetic field of the iron-based superconductor FeSe,” *Europhysics Letters*, **109**, 27003, 2015.
- [123] “CrysAlis^{Pro} website.” <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis>. [Online; accessed on 20-September-2018].
- [124] Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, A. Mitsuda, H. Wada, H. Miyazaki, and I. Harada, “High-magnetic-field X-ray absorption spectroscopy of field-induced valence transition in $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$,” *Journal of the Physical Society of Japan*, **77**, 054713, 2008.

Summary

Unconventional superconductivity was recently observed in the vicinity of a pressure-induced quantum critical point in CePt_2In_7 and FeSe . The former is a heavy fermion compound, while the latter is an iron-based superconductor. This PhD thesis aims at improving our understanding of the physics of these newly discovered strongly correlated electron systems. This is achieved by experimental investigation of the evolution of crystal and magnetic structures, as well as of the Fermi surfaces under extreme conditions of high magnetic fields, high pressure, and low temperatures.

We have investigated the magnetic structure of CePt_2In_7 by neutron diffraction. We observed only one magnetic propagation vector $\mathbf{Q} = (0.5, 0.5, 0.5)$ below $T_N = 5.5$ K. The magnetic moment is estimated at $0.45 \mu_B$ per cerium atom at 2 K.

Our torque measurements on CePt_2In_7 in pulsed fields suggest that the Fermi surfaces remain unchanged up to 70 T. This is well above the field-induced quantum critical point, which is expected to occur at 55 – 60 T according to previous studies. However, a clear metamagnetic-like anomaly is found at 47 T. The anomaly is almost temperature and field-angle independent. Furthermore, a sudden drop of the effective mass is observed at about the same field. We suggest that the last two observations are most naturally accounted for by a valence crossover, where the cerium valence changes by about 0.06, the order of magnitude expected in Ce-based compounds.

In order to study the Fermi surfaces of CePt_2In_7 under pressure, we developed a tunnel diode oscillator combined with a Bridgman-type pressure cell. We have demonstrated that this set-up is suitable for measuring quantum oscillations both at high magnetic fields and under high pressure. However, the working conditions of the oscillator have to be improved in order to obtain a more reliable system.

Finally, we performed an X-ray diffraction experiment on FeSe under hydrostatic pressure. At 20 K, we found a change of the bulk modulus along the c axis at 1.9 GPa. At 50 K, the orthorhombic to tetragonal crystallographic phase transition occurs at 1 GPa. We found evidences that this is followed by the emergence of a monoclinic symmetry above 2 GPa, where an antiferromagnetic phase was previously reported.

Keywords :

Quantum oscillations	Quantum critical point
Hydrostatic pressure	High magnetic field
FeSe	CePt_2In_7

Résumé

La supraconductivité non-conventionnelle a récemment été observée à proximité d'un point critique induit sous pression dans CePt_2In_7 et dans FeSe . Le premier est un fermion lourd tandis que le deuxième fait partie de la famille des supraconducteurs à base de Fer. Cette thèse a pour objectif de contribuer à la compréhension de ces systèmes à électrons fortement corrélés en étudiant les évolutions des structures cristallographiques et magnétiques, ainsi que les surfaces de Fermi sous conditions extrêmes.

Tout d'abord, nous présentons une étude de diffraction de neutrons dans la phase magnétique de CePt_2In_7 . Une seule structure magnétique, avec comme vecteur de propagation $\mathbf{Q} = (0.5, 0.5, 0.5)$ et $0.45 \mu_B$ par atome de Cérium à 2 K, a été détectée en dessous de $T_N = 5.5$ K.

Ensuite, des mesures de torque sous champ pulsé de CePt_2In_7 ne montrent aucun changement des surfaces de Fermi jusqu'à 70 T, bien au-dessus du point critique quantique induit sous champ, attendu à 55 – 60 T selon la littérature. Cependant, ces mesures révèlent une claire anomalie métamagnétique à 47 T, très peu dépendante de la température et de l'orientation du champ ainsi qu'une chute des masses effectives vers 50 T. Nous suggérons que ces deux derniers éléments sont la manifestation d'un changement de valence des atomes de Ce de l'ordre de 0.06 électron par atomes de Cérium.

L'étude des surfaces de Fermi de CePt_2In_7 sous pression a nécessité un développement instrumental à partir d'un circuit résonant à base d'une diode tunnel, combinée avec une cellule de pression de type Bridgman. Nous montrons qu'il est tout à fait possible de sonder les surfaces de Fermi à la fois sous champ magnétique et sous pression avec cette technique. Cependant, la fragilité du système résonnant nous amène à considérer des améliorations en vue de fiabiliser la mesure.

Enfin, nous analysons une expérience de diffraction de rayons X sur un échantillon de FeSe sous pression hydrostatique. A 20 K, nous quantifions un durcissement de l'axe cristallographique c qui s'opère à 1.9 GPa. A 50 K, outre le passage d'une maille orthorhombique à tétragonale à 1 GPa, nous mettons en évidence qu'une symétrie monoclinique s'installe à partir de 2 GPa, où, selon la littérature, une phase antiferromagnétique apparaît.

Mots clés :

Oscillations quantiques	Point critique quantique
Pression hydrostatique	Champ magnétique intense
FeSe	CePt_2In_7