



HAL
open science

Fluctuations et point quantique critique nématiques dans le supraconducteur au fer FeSe_{1-x}S_x

Soumaya Chibani

► **To cite this version:**

Soumaya Chibani. Fluctuations et point quantique critique nématiques dans le supraconducteur au fer FeSe_{1-x}S_x. Physique [physics]. Université Paris Cité; Université de Tunis El Manar, 2020. Français. NNT : 2020UNIP7197 . tel-03337906

HAL Id: tel-03337906

<https://theses.hal.science/tel-03337906>

Submitted on 8 Sep 2021

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.

Université de Paris
en cotutelle avec **Université de Tunis El Manar**

Écoles Doctorales :

ED 564 et MISTM

Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée

**Fluctuations et point quantique critique
nématiques dans le supraconducteur au fer**
 $FeSe_{1-x}S_x$

par **Soumaya CHIBANI**

Thèse de doctorat de Physique

dirigée par Alain Sacuto
et Samia Charfi Kaddour

présentée et soutenue publiquement le 17/12/2020

Devant un jury composé de :

Pr. Leonardo Degiorgi	ETH Zurich	Rapporteur
Dr. Andrés Cano	Institut Néel Grenoble	Rapporteur
Dr. Pierre Rodière	Institut Néel Grenoble	Examinateur
Pr. Sihem Jaziri	Université de Carthage	Examinatrice
Dr. Catherine Pepin	IPHT CEA Saclay	Présidente du jury
Pr. Yann Gallais	Université de Paris	Membre invité



Résumé

Les supraconducteurs à base de fer, découverts en 2008, ont permis d'ouvrir tout un nouveau champ de recherche pour la supraconductivité à haute température critique dont le mécanisme reste mal compris. En plus d'une phase supraconductrice, ces composés développent une transition de phase structurale tétragonale/orthorhombique d'origine électronique, une transition dite nématique, en dessous d'une température de transition T_s . L'objet de cette thèse est l'étude de la phase nématique des supraconducteurs à base de fer $FeSe_{1-x}S_x$ par spectroscopie Raman résolue en polarisation.

Dans les sélénures de fer dopés soufre $FeSe_{1-x}S_x$, la température de transition structurale T_s diminue jusqu'à s'annuler à l'approche d'un point critique quantique (QCP) pour un dopage en soufre critique $x=0.17$. Afin de révéler l'influence du QCP nématique sur la supraconductivité, nous avons suivi l'évolution des fluctuations nématiques électroniques en fonction de la température et du dopage. L'analyse de la susceptibilité nématique nous a permis de mettre en évidence l'effet majeur du couplage némato-élastique sur le comportement de la supraconductivité à proximité du QCP nématique dans ces systèmes.

D'autre part, nous avons identifié dans le spectre des fluctuations nématiques la présence de deux composantes distinctes, l'une à basse énergie ($< 15\text{meV}$) ayant un caractère critique vis-à-vis de la transition nématique et l'autre à plus haute énergie ($\approx 50\text{meV}$) essentiellement non-critique. Nous avons attribué cette observation à deux sources possibles de fluctuations nématiques qui peuvent s'expliquer par la dualité du caractère itinérant et localisé des porteurs de charge dans ces systèmes.

Mots-clés : Supraconductivité à haute température critique, sélénure de fer dopé soufre $FeSe_{1-x}S_x$, spectroscopie Raman, nématicité, couplage némato-élastique, QCP nématique

Abstract

Discovered in 2008, Iron-based superconductors have opened up a completely new field of research for high critical temperature superconductivity whose mechanism remains debated. In addition to a superconducting phase, these compounds develop a tetragonal / orthorhombic structural phase transition of electronic origin, an electron nematic transition, below the transition temperature T_s . The main subject of this thesis is the study of the nematic phase of iron-based superconductors $FeSe_{1-x}S_x$ by polarization-resolved Raman spectroscopy.

In the sulfur-doped iron selenides $FeSe_{1-x}S_x$, the structural transition temperature T_s decreases to zero close to a Quantum Critical Point (QCP) for a critical sulfur doping $x = 0.17$. In order to reveal the influence of nematic QCP on superconductivity, we have followed the evolution of electronic nematic fluctuations as a function of temperature and doping. The analysis of the nematic susceptibility allowed us to highlight the substantial effect of nematoelastic coupling on the marginal behavior of superconductivity near the nematic QCP in these systems.

On the other hand, we have identified the presence of two distinct components in the nematic fluctuations spectrum, the low-energy one ($<15\text{meV}$) has a critical character with respect to the nematic transition while the high-energy one ($\approx 50\text{meV}$) is essentially non-critical. This observation is attributed to two possible sources of nematic fluctuations, which can be explained by the duality of the itinerant and localized character of the charge carriers in these systems.

Keywords : High- T_c superconductivity, sulfur doped iron selenides $FeSe_{1-x}S_x$, Raman spectroscopy, nematicity, nematoelastic coupling, nematic QCP

Remerciements

Entamer une thèse peut ressembler à rouler sur des rails monotones dont on redoute parfois de ne pas voir la fin surtout s'il s'agit de rouler sur un anneau supraconducteur (métaphore en lien avec la physique, on n'en sort jamais...). Il est vain de croire qu'on peut éviter les circonstances difficiles d'une thèse. Une thèse est une véritable épreuve qui ne se résume pas à un travail de recherche. Elle prend du temps, mobilise l'esprit et engage tous les domaines de la vie. Et parce que dans les épreuves difficiles, il y a toujours des personnes qui nous apportent leur soutien, je tiens à remercier à travers ces mots qui introduisent ce manuscrit de thèse et qui sont les derniers écrits, toutes les personnes qui m'ont soutenu tout au long de ces années et qui ont rendu ce travail de recherche possible.

Je tiens à remercier, tout d'abord, les membres de mon jury de thèse, Leonardo Degiorgi et Andrés Cano pour la lecture et l'évaluation positive de mon travail, Catherine Pépin pour avoir accepté de présider le jury de soutenance, Sihem Jaziri et Pierre Rodière pour leur participation et commentaires pertinents durant la soutenance. Merci à tous pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail et pour les différentes observations et interventions constructives de votre part.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe SQUAP qui m'ont accueilli et beaucoup contribué à l'accomplissement de ce travail. Merci à mes deux encadrants de thèse en France Alain Sacuto et Yann Gallais : Alain pour tout ce que tu m'as appris dans l'univers de la recherche, pour les opportunités que tu m'avais proposées et pour tes conseils avisés. Yann pour tes immenses efforts pédagogiques, pour ton encadrement judicieux et pour tes corrections minutieuses et ta lecture approfondie de mon manuscrit. Je te suis très reconnaissante. Merci à Maximilien pour sa bienveillance et son aide précieuse. Merci à Sarah pour les multiples répétitions avant la soutenance et pour ses remarques pertinentes.

Merci à mon directeur de thèse en Tunisie Samia Charfi Kaddour pour sa bienveillance, son encouragement et pour m'avoir bénéficié de son savoir durant mes études universitaires. Merci à Sonia Haddad et Imen Sfar, professeurs à la Faculté des Sciences de Tunis pour tout ce qu'elles m'ont appris en master ainsi que leur soutien et aide administratifs.

Mes remerciements vont à l'ensemble du personnel du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques à Paris, les directeurs successifs du laboratoire, l'équipe technique

et administrative et plus particulièrement à Anne, Nathalie, Sandrine et Jocelyne.

Je remercie tous les collaborateurs, en particulier, Indranil Paul pour ses apports théoriques enrichissants qui ont permis de donner une dimension supplémentaire à l'étude des séléniures de Fer. Merci aux collaborateurs de Dr Pierre Toulemonde en France, Dr Taniigaki au Japon et Dr Bohmer en Allemagne, qui nous ont fourni les échantillons.

Je remercie tous les thésards anciens et nouveaux du laboratoire MPQ pour l'ambiance agréable. Je commence à remercier chaleureusement les anciens membres de l'équipe SQUAP : Pierre, Bastien, Ian et Romain pour leur aide précieuse durant le début de ma thèse. Je remercie également les nouveaux membres de l'équipe : Nicolas avec qui j'ai eu l'occasion de travailler notamment durant son stage de master pré-doctoral, ce fut un plaisir. Marco pour sa bonne humeur. Jean-Côme et Pierre, pour votre gentillesse constante. Je vous souhaite tous une bonne continuation. Merci à tous les compagnons du thésarium 645B : Dimitri, Cynthia, Adrian, Roméo, Massil, Chloé, Abdallah, Quentin, Mehdi, Massine et Cornéliu. Un spécial dédicace à Jacko, pour sa présence énergique et sa gentillesse, et à mon voisin de bureau Gaël, pour son attention aux autres et pour toutes les discussions enrichissantes hors boulot (Je te souhaite une très bonne soutenance). Je remercie tous les autres personnes que j'ai pu rencontrer au labo et dont j'oublie de citer. Merci à mon amie Cyrine d'être toujours présente à mes côtés depuis des années.

Pour finir, je remercie profondément ma famille : ma mère, mon père et mes frères, pour leur constant soutien dans mon parcours d'études. Merci pour vos encouragements, sans vous rien n'aurait été possible. Je vous dédie cette thèse en témoignage de toute ma reconnaissance et de mon amour.

Table des matières

Introduction	1
1 Concepts de Base sur la supraconductivité et les chalcogénures de Fer	5
1.1 Notions sur la supraconductivité	5
1.1.1 Généralité	5
1.1.2 Résistivité nulle	6
1.1.3 L'effet Meissner	7
1.1.4 Phénoménologie de l'état supraconducteur	8
1.1.5 Modèle classique de la supraconductivité : La Théorie BCS	10
1.2 Supraconductivité non conventionnelle	15
1.3 Supraconductivité à base de fer, état de l'art	18
1.3.1 Historique et Classification	18
1.3.2 Diagramme de phases	19
1.3.3 Caractéristiques utiles	21
1.4 Structure de base du composé parent FeSe	21
1.5 Diagrammes de phases de FeSe	22
1.5.1 Dopage en soufre : ($FeSe_{1-x}S_x$)	22
1.5.2 Dopage en cobalt et tellure	24
1.5.3 L'intercalation dans $FeSe$	24
1.5.4 $FeSe$ sous pression hydrostatique	25
1.6 Propriétés électroniques de $FeSe_{1-x}S_x$	26
1.7 Gap supraconducteur de FeSe	28
1.8 Némativité dans $FeSe_{1-x}S_x$	30
1.8.1 Phase nématique	30
Généralité	30
Transition structurale	30
Paramètre d'ordre nématique électronique	31
1.8.2 Anisotropie des propriétés électroniques	33

Modification de la structure de bandes	33
Transport et conductivité optique	34
Nématicité et magnétisme	35
Influence de la nématicité sur la supraconductivité	36
1.8.3 Susceptibilité nématique	37
Elastorésistance	38
Module de cisaillement	39
1.9 Origine microscopique de la nématicité dans FeSe	40
1.10 Criticalité nématique quantique	41
1.10.1 Anisotropie de la résistivité et criticalité quantique	41
1.10.2 Influence du couplage électron-réseau sur un QCP nématique	43
1.10.3 QCP nématique et supraconductivité	45
1.11 Synthèse et enjeux	46
2 La diffusion Raman	49
2.1 Processus de diffusion Raman	49
2.2 Approche classique de la diffusion Raman	53
2.3 Approche quantique de la diffusion Raman électronique	54
2.3.1 Hamiltonien d'interaction lumière-matière	54
2.3.2 Probabilité de transition Raman	57
2.3.3 Section efficace de diffusion et susceptibilité Raman	59
2.3.4 Vertex Raman et règles de sélection	61
2.4 Réponse Raman électronique dans les métaux	66
2.4.1 Réponse d'un gaz d'électrons sans interaction	67
2.4.2 Réponse d'un gaz d'électrons en interaction	68
2.5 Réponse Raman électronique près d'une instabilité nématique	70
2.5.1 Symétrie de la nématicité électronique	70
2.5.2 Signature dynamique de l'instabilité nématique de charge : pic quasi-élastique	72
2.5.3 Limites statique et dynamique de la réponse B_{1g}	75
2.5.4 Effet de couplage avec le réseau	75
2.5.5 Application au cas multi-bande	77
2.5.6 Au carrefour des interprétations théoriques	78
2.6 Diffusion Raman électronique dans l'état supraconducteur	79
2.7 Conclusion	81

3	Aspects expérimentaux et caractérisation des échantillons	83
3.1	Echantillons de $FeSe_{1-x}S_x$	83
3.1.1	Mode de synthèse des échantillons	83
3.1.2	Caractérisation des échantillons	84
	Composition chimique	84
	Les mesures au SQUID	88
	Mesures du transport	90
	Détermination de T_s via la diffusion élastique sur les domaines orthorhombiques	91
	Diagramme de phase de $FeSe_{1-x}S_x$	92
3.1.3	Préparation des échantillons	93
3.2	Dynamique de réseau : les phonons	94
3.2.1	Modes de phonons actifs en Raman	95
3.2.2	Phonons hors plans Fe-Se	96
	Comportement en température des phonons A_{1g} et B_{2g}	96
	Comportement en dopage des phonons A_{1g} et B_{2g}	99
	Modes de vibration activés par dopage	101
3.3	Cryogénie	103
3.4	Dispositif optique expérimental	105
3.4.1	Chemin optique de la lumière incidente et diffusée	105
3.4.2	Analyse spectrale de la lumière diffusée	107
3.5	Traitement et analyse des spectres Raman	109
3.6	Echauffement laser	113
4	Résultats et discussion	117
4.1	Spectres Raman de $FeSe_{1-x}S_x$	117
4.1.1	Vue générale sur les spectres Raman en fonction du dopage en soufre	117
4.1.2	Spectres Raman de basses énergies	120
	Symétrie B_{1g} : canal clé des fluctuations nématiques	120
	Comportement de la réponse Raman autour du point critique quantique	123
	Dépendance en symétries des spectres Raman	124
4.2	Susceptibilité nématique	126
4.2.1	Extraction de la susceptibilité nématique	126
4.2.2	Dépendance en température de la susceptibilité nématique	128

	Comportement de type Curie-Weiss	128
	Evolution de T_0 en fonction de x	132
	Deux contributions à la susceptibilité nématique?	133
4.3	Analyse de la réponse Raman dynamique en symétrie B_{1g}	134
4.3.1	Composante Basse Energie (BE) : Pic quasi-élastique	134
	Amplitude et largeur du pic quasi-élastique	137
	Paramètre T_0	138
4.3.2	Composante Haute Energie (HE)	140
	Modèle d'ajustement du pic haute énergie	140
	Dépendance en température du pic HE	141
	Dépendance en dopage du pic HE	145
4.4	Discussion : nématicité à deux composantes et effet du couplage némato-élastique sur la supraconductivité	147
4.4.1	Lien entre les deux pics QEP et HE avec la nématicité	147
4.4.2	Effet du couplage némato-élastique sur la supraconductivité à proximité d'un QCP nématique	149
4.5	Etat supraconducteur	155
	Conclusion et Perspectives	157

Introduction

Les travaux de cette thèse portent sur l'étude par spectroscopie Raman des fluctuations nématiques dans le composé supraconducteur $FeSe_{1-x}S_x$. La supraconductivité est un phénomène fascinant à observer, car elle défie notre intuition quotidienne classique par le fait que des électrons dans des métaux supraconducteurs peuvent se déplacer sans aucune dissipation d'énergie en dessous d'une température dite critique. Pour comprendre cela, il nous faut parcourir l'univers de la mécanique quantique qui rend compte de la dualité onde-corpuscule de la matière. C'est la théorie BCS, du nom de ses découvreurs, *J. Bardeen*, *L. Cooper* et *J. Schrieffer*, qui a réussi en 1957 à expliciter le mécanisme de la supraconductivité dans certains métaux et alliages dont la température critique n'excédait pas $23K$. La théorie BCS repose sur l'appariement des électrons en paires par l'intermédiaire du couplage électron-phonon. Les paires d'électrons ainsi formées se condensent dans un état collectif superfluide pouvant porter un courant non dissipatif. Une deuxième propriété remarquable de l'état supraconducteur est celle de l'expulsion du champ magnétique, appelée effet Meissner.

La découverte des cuprates ayant des températures critiques entre $35K$ et $138K$ (à pression ambiante) a fait exploser les standards de l'époque. Dès lors, le paradigme de la théorie BCS originelle avec son couplage électron-phonon a dû être reconsidéré à la lumière des nouveaux records qui ne cessent pas de s'enregistrer. Ces températures critiques ont atteint récemment $288K$ sous pression hydrostatique dans un hydrure de carbone et de soufre.

Le phénomène de la supraconductivité est largement exploité dans la génération des champs magnétiques intenses et le stockage de l'énergie électrique pour diverses applications industrielles, de recherche ou médicales, même si ces applications technologiques sont pour autant limitées par rapport aux espoirs placés au départ compte tenu du conditionnement cryogénique et de l'utilisation de hautes pressions hydrostatiques. Nous pouvons ainsi imaginer l'ampleur de la révolution technologique lorsqu'un supraconducteur à température et pression ambiantes aura vu le jour. Pour cela, il faut remonter à l'origine de l'appariement des électrons en paires permettant de conduire à cette supraconductivité.

Il est à rappeler que la communauté scientifique n'est toujours pas parvenue à expliquer le mécanisme microscopique à l'origine de la supraconductivité dans ces matériaux dits supraconducteurs non conventionnels. Outre les hautes températures critiques, la non conventionnalité décrit généralement une supraconductivité qui ne peut pas être expliquée par le couplage électron-phonon. Ces matériaux supraconducteurs non conventionnels présentent de différents ordres électroniques qui peuvent influencer de manière notable l'ordre supraconducteur.

La découverte des matériaux supraconducteurs à base de fer en 2008 a ouvert un nouveau champ de recherches scientifiques tourné vers la compréhension de la supraconductivité non conventionnelle étant donné la richesse du diagramme de phases électroniques associé à ces matériaux que ce soit en fonction de la température, du dopage ou de la pression hydrostatique appliquée.

Les travaux objet de cette thèse portent sur l'étude expérimentale par spectroscopie Raman du composé de séléniure de fer dopé soufre $FeSe_{1-x}S_x$. Le composé $FeSe$ est un métal supraconducteur qui présente un système électronique multi-bande confiné essentiellement dans les plans 2D d'atomes de fer. Ce composé a la particularité de posséder une température critique qui dépend fortement des paramètres externes. A l'état massif, sa température critique avoisine les $9K$ tandis que sous pression hydrostatique, elle peut être considérablement augmentée ($37K$). L'intercalation chimique des métaux alcalins fait également augmenter amplement la température critique ($44K$). Encore plus étonnant, sous la forme d'un film mince, la température critique est proche de $100K$. En effet, les contraintes imposées par le substrat sur lequel repose la monocouche exercent une pression sur le réseau cristallin et peuvent avoir une influence significative sur la supraconductivité. Certes, l'enjeu est de taille. Ceci crée en effet des structures électroniques différentes au sein du même composé parent. Lors de nos études, il a été choisi d'aborder le sujet par l'étude de la contrainte cristalline sur la température critique en effectuant des contractions chimiques du réseau cristallin par des substitutions en soufre. Le composé $FeSe_{1-x}S_x$ est un matériau de choix pour l'étude de la supraconductivité non-conventionnelle. En effet, en plus de ces propriétés exotiques, les supraconducteurs au fer développent une transition de phase structurale tétragonale-orthorhombique d'origine électronique en dessous d'une température de transition structurale T_s . Cette transition de phase dite nématique est accompagnée ou suivie d'une phase magnétique dans tous les supraconducteurs au fer sauf dans le composé $FeSe_{1-x}S_x$ qui a la particularité de ne pas

avoir une phase magnétique ordonnée à pression ambiante. Les deux ordres et leur fluctuations, nématique et magnétique, peuvent jouer un rôle important dans l'établissement de la supraconductivité dans les supraconducteurs au fer. L'absence d'un ordre magnétique dans $FeSe_{1-x}S_x$ est alors une opportunité pour étudier la nature du lien qui existe entre la nématicité électronique et la supraconductivité sans être gêné par les degrés de liberté magnétiques du système.

Cette thèse s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre comporte une introduction à la supraconductivité et un état de l'art des supraconducteurs aux fer et plus spécifiquement du composé $FeSe_{1-x}S_x$. Nous présentons ensuite ses propriétés électroniques dans la phase nématique et son lien avec la supraconductivité. Le deuxième chapitre présente le cadre théorique de la diffusion Raman électronique dans les métaux proche d'une instabilité nématique. Nous dérivons ensuite les principaux résultats utilisés dans la suite. Le troisième chapitre présente les aspects techniques de notre travail expérimental, en particulier, la caractérisation des échantillons étudiés ainsi que la description du dispositif expérimental. Le quatrième chapitre développe les résultats obtenus dans cette thèse. Nous présentons l'évolution des fluctuations nématiques en fonction du dopage en soufre. L'analyse de la susceptibilité nématique nous a permis d'étudier le lien entre les fluctuations nématiques et la supraconductivité dans le composé $FeSe_{1-x}S_x$, près de son point critique quantique nématique. Dans un deuxième temps, nous avons attribué la réponse Raman de basses énergies dans $FeSe_{1-x}S_x$ à deux sources possibles de fluctuations nématiques qui peuvent s'expliquer par la dualité du caractère itinérant et localisé des porteurs de charges dans ces systèmes.

Chapitre 1

Concepts de Base sur la supraconductivité et les chalcogénures de Fer

Nous commençons par décrire la supraconductivité d'un point de vue général. Puis, nous présentons l'état de l'art des supraconducteurs à base de fer (*FeSC*). Nous nous concentrons ensuite sur les chalcogénures de fer $FeSe_{1-x}S_x$, en détaillant leur structure cristalline, leur structure électronique et leur diagramme de phase caractéristique. Ceci inclut l'étude approfondie des transitions de phase structurale et supraconductrice observées dans ces systèmes. Ce chapitre étant un survol introductif, n'est pas exhaustif. Néanmoins il nous permettra de définir les principaux objectifs de cette thèse.

1.1 Notions sur la supraconductivité

1.1.1 Généralité

Que devient la matière quand on la refroidit énormément ? Un défi scientifique est apparu au début du siècle dernier pour atteindre la plus basse température possible et comprendre les concepts fondamentaux qui décrivent la matière à cette échelle de température.

Le record de basse température était détenu jusqu'à la première décennie du *XX* siècle par le britannique *James Dewar*. En 1898, *Dewar* a réussi à liquéfier l'hydrogène et

descendre à 20 sur l'échelle des kelvins (K)¹. L'hélium² est encore à l'état gazeux à cette température, il fallait alors descendre encore plus bas pour parvenir à le liquéfier. Dix ans plus tard, c'est le hollandais *Heike Kamerlingh Onnes* qui a réussi à accomplir cette extraordinaire prouesse³ et à battre, entre autres, l'ancien record du froid ; l'hélium devient liquide à seulement 4 degrés au-dessus du zéro absolu (équivalent à $-269^{\circ}C$).

A cette époque, trois hypothèses majeures ont été proposées pour décrire le comportement de la résistivité des métaux à température nulle [KAMERLINGH ONNES 1911] (Figure 1.1a). Une première hypothèse établie par *Dewar* (soutenue par *Onnes*) qui estime qu'elle tend vers zéro due à l'abaissement de l'agitation thermique (le réseau cristallin est gelé). Une deuxième prédite par le britannique *William Thomson (Lord Kelvin)* qui pense qu'elle tend vers l'infini suite à la localisation des électrons (on a affaire à un isolant). Une troisième hypothèse élaborée par le britannique *Augustus Matthiessen* qui prédit qu'elle atteigne une valeur limite et demeure constante en abaissant la température en raison d'impuretés dans le matériau⁴.

1.1.2 Résistivité nulle

En 1911, *Onnes* attaqua le mercure, un métal pur qu'il plongea dans l'hélium liquide afin de mesurer sa résistivité électrique [KAMERLINGH ONNES 1911]. La mesure était tellement nulle que tout le monde en parle à ce jour, nulle dans le bon sens du terme, la résistivité s'annule brutalement en dessous d'une température critique T_c de $4.2K$ (Figure 1.1b). Il a été ensuite démontré que c'est le cas de beaucoup d'autres éléments du tableau périodique ; Des matériaux qui super-conduisent n'opposant plus aucune résistance au passage du courant électrique. On parle de la supraconductivité, un nouvel état de la matière qui apparaît à des températures suffisamment basses et sous certaines autres conditions (caractère métallique notamment).

1. Echelle des températures thermodynamiques, elle est liée à la vitesse d'agitation des molécules d'un corps physique.

2. L'hélium était le seul gaz qu'on n'avait pas réussi à le rendre liquide à l'époque (avant les travaux de *Onnes*).

3. Ses travaux de recherche menant à la liquéfaction de l'hélium lui ont valu le prix Nobel en 1913.

4. La théorie de *Matthiessen* est validée pour certains métaux comme l'or et le platine qui présentent un degré d'impuretés significatif. Autrement dit, plus le matériau est pur, plus sa résistance résiduelle est faible, d'où l'importance du choix d'un matériau assez pur (comme le mercure) dans les expériences réalisées par *Onnes* pour ne pas fausser les résultats trouvés.

Pour mettre en évidence cette manifestation expérimentale, *Onnes* a démontré la présence des courants persistants. En 1914, il a fait engendrer du courant électrique par induction électromagnétique dans un anneau supraconducteur. Et si on perd la cause, est ce qu'on ira encore de l'effet ? Eh bien oui, le courant induit reste piégé dans l'anneau et maintenu stable et non amorti tout le long de l'expérience (avant que l'hélium soit évaporé) prouvant ainsi que la résistivité électrique vaut vraiment zéro dans l'état supraconducteur. Ce phénomène est au cœur de nombreuses technologies actuelles e.g. dans la génération de champ magnétiques intenses ; certains laboratoires font circuler des courants perpétuels depuis des années sans aucune dissipation d'énergie et estiment que ces courants pourraient encore circuler jusqu'à la fin des temps.

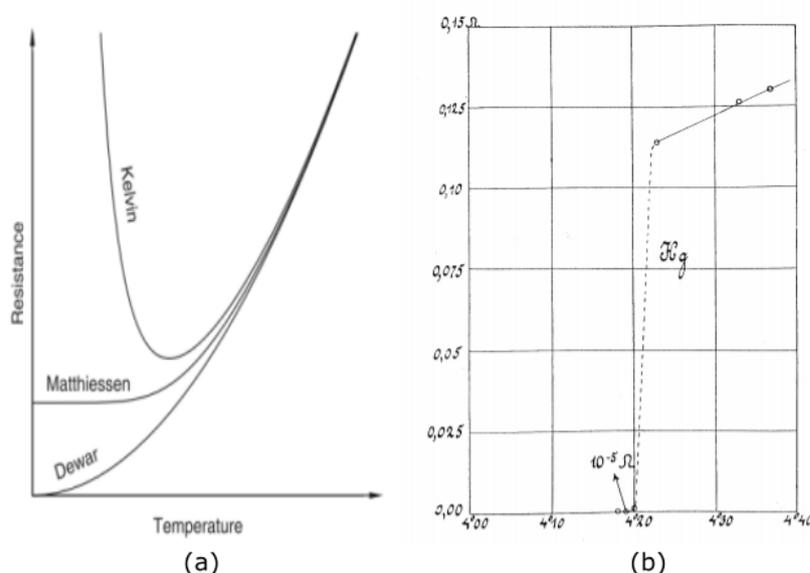


FIGURE 1.1 – (a) Les prédictions théoriques du comportement de la résistivité électrique des métaux à basses températures avant la découverte de la supraconductivité. (b) La courbe historique de la résistivité du mercure en fonction de la température mesurée par *Onnes* et son étudiant *Gillet Holst*.

1.1.3 L'effet Meissner

En 1933, les deux allemands *Walther Meissner* et *Robert Ochsenfeld* ont mis en évidence l'effet *Meissner* [MEISSNER et OCHSENFELD 1933], il s'agit d'une deuxième manifestation de l'état supraconducteur aussi spectaculaire que la première (sa résistance nulle à basses températures). En effet, suite à l'application d'un champ magnétique extérieur, e.g. un aimant, à un matériau supraconducteur, celui-ci génère des courants électriques

superficiels. Ces super-courants induisent un champ magnétique inverse au champ magnétique appliqué (tant que ce champ appliqué reste inférieur à un certain champ critique H_c ⁵). Il en résulte ainsi l'expulsion totale du flux magnétique de l'intérieur du volume du supraconducteur (Figure 1.2).

L'état supraconducteur se caractérise alors par deux propriétés macroscopiques exceptionnelles : une conduction parfaite du courant électrique et un diamagnétisme parfait, et ce en dessous d'une température dite critique T_c .

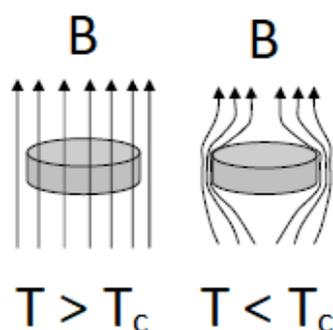


FIGURE 1.2 – Expulsion du champ magnétique dans la phase supraconductrice.

1.1.4 Phénoménologie de l'état supraconducteur

En 1935, les frères allemands *Fritz* et *Heinz London* ont élaboré une théorie phénoménologique qui a permis de définir l'épaisseur sur laquelle pénètre un champ magnétique appliqué à un matériau supraconducteur [LONDON et al. 1935]. En effet, ce champ magnétique est nul au-delà d'une certaine profondeur λ , appelée longueur de pénétration de *London*⁶.

En se basant sur la théorie de *Landau* des transitions de phases, les deux russes *Lazarevitch Ginzburg* et *Lev Landau*, en 1950, ont introduit la notion de paramètre d'ordre supraconducteur. Ce paramètre d'ordre qui est une grandeur complexe ($\psi = \sqrt{n_s}e^{i\phi}$), représente la fonction d'onde des électrons dans la phase supraconductrice [GINZBURG et LANDAU 1950]. Le module au carré $|\psi|^2$ du paramètre d'ordre est la densité superfluide n_s . Elle décrit la probabilité de présence des électrons participants à la supraconduction.

5. La supraconductivité est détruite au-dessus de ce champ critique H_c

6. λ est de l'ordre de quelques centaines à quelques dizaines de nanomètres (varie selon les matériaux).

A l'équilibre thermodynamique, le paramètre d'ordre supraconducteur minimise l'énergie libre du système. Il en ressort deux solutions possibles :

Soit $\psi = 0$ pour $T \geq T_c$, ce qui correspond à un seul état fondamental stable du système et une densité superfluide nulle.

Soit $\psi \neq 0$ pour $T < T_c$, ceci, par ailleurs, correspond à une infinité d'états fondamentaux dégénérés. Le système choisit arbitrairement, parmi tous ces états équiprobables possibles, un état fondamental correspondant à une phase spécifique de la fonction d'onde ψ . Lorsqu'on choisit une phase, on dit qu'il y a une brisure spontanée de symétrie d'invariance de rotation $U(1)$ ⁷. En effet, on a une cohérence macroscopique ; le supraconducteur veut garder la même phase de paramètre d'ordre en tout point. On a affaire à un système plus ordonné mais moins symétrique. Les variations spatiales du paramètre d'ordre ψ se font sur une échelle de longueur ξ appelée longueur de cohérence, une deuxième longueur caractéristique de l'état supraconducteur.

Ce nouveau paramètre permet de classer les supraconducteurs selon deux catégories ayant chacune un comportement différent en présence d'un champ magnétique.

Dans le cas où $\xi > \lambda\sqrt{2}$, les supraconducteurs sont dits de type *I*. Ces matériaux possèdent deux états possibles : un état supraconducteur avec un diamagnétisme parfait (effet *Meissner* parfait) pour un champ magnétique appliqué H inférieur à un champ magnétique critique H_c ($H < H_c$). Au-delà de ce champ, on passe à l'état normal et la supraconductivité est détruite complètement (Figure 1.3a).

Dans le cas où $\xi \leq \lambda\sqrt{2}$, les supraconducteurs sont dits de type *II*. Ces matériaux disposent de trois états en fonction du champ magnétique appliqué. Ils sont, en effet, parfaitement diamagnétiques pour un champ inférieur à un premier champ critique H_{c1} . Ils entrent, par la suite, dans un état dit mixte, où l'état supraconducteur coexiste avec l'état normal, pour un champ compris entre H_{c1} et H_{c2} ($H_{c1} < H < H_{c2}$). Dans cette phase mixte, les matériaux supraconducteurs deviennent partiellement diamagnétiques ; Le champ magnétique commence à pénétrer à travers des minces faisceaux de flux magnétiques, assimilés à des tubes, de rayon ξ appelés Vortex. Cette notion était introduite par le russe *Alekseï Abrikosov*⁸ [ABRIKOSOV 1957]. Le cœur de chaque vortex est non supraconducteur et donc la résistance électrique est non nulle à l'intérieur. Au-delà du champ H_{c2} ($H > H_{c2}$), ces supraconducteurs de type *II* retrouvent leur état normal et la supraconductivité est totalement détruite (Figure 1.3a).

7. La symétrie $U(1)$ correspond à l'ensemble des transformations géométriques unitaires (rotations de phase) qui laisse invariant un système physique.

8. *Abrikosov* et *Ginzburg* ont reçu un prix Nobel en 2003 pour leur travail.

Il est à noter que les supraconducteurs de type *II* permettent la lévitation magnétique à travers le piégeage des vortex (Figure 1.3b).

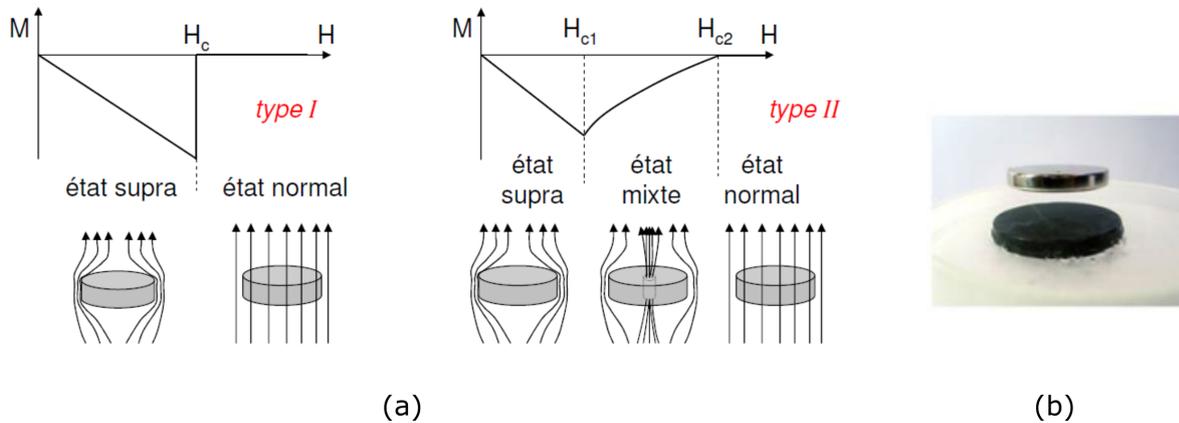


FIGURE 1.3 – (a) Courbe d’aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour des supraconducteurs de type *I* et *II* avec une illustration du flux du champ magnétique dans chacun des cas. (b) Lévitation d’un aimant au-dessus d’un supraconducteur (YBaCuO).

1.1.5 Modèle classique de la supraconductivité : La Théorie BCS

En 1957, les trois américains⁹ *John Bardeen*, *Leon Neil Cooper* et *John Robert Schrieffer* ont élaboré une théorie clé qui a donné un mécanisme microscopique de la supraconductivité [BARDEEN et al. 1957]. Cette théorie BCS (du nom de ses découvreurs) repose essentiellement sur l’appariement des électrons supraconducteurs sous forme de paires par l’intermédiaire du couplage électron-phonon¹⁰. Pour cela il faut une interaction attractive¹¹ entre les électrons, mais sous quelles conditions ?

De façon imagée, considérons un électron qui se déplace dans un solide. A son passage, il attire les ions positifs via les forces de Coulomb et déforme légèrement le réseau cristallin. Ces vibrations atomiques génèrent un excès de charges positives¹² qui attire à son tour un second électron (Figure 1.4). Les deux électrons mis en scène se retrouvent liés formant

9. Détenteurs de prix Nobel en 1972.

10. La découverte de l’effet isotopique qui lie la température critique d’un supraconducteur à la masse des ions du cristal, a montré que l’interaction électron-phonon joue un rôle clé dans la supraconductivité, dite conventionnelle, des métaux simples et alliages.

11. Les électrons dans les conducteurs interagissent entre eux essentiellement par répulsion coulombienne tout en tenant compte de l’effet d’écran (donc naturellement deux électrons se repoussent).

12. La zone de charges positives créée persiste même après passage du premier électron vu la grande inertie des ions, ce qui laisse attirer un second électron se trouvant à proximité.

une paire dite paire de Cooper. Le deuxième électron de la première paire sera le premier électron de la paire qui suit, etc. Cet arrangement en paires assez particulier permet aux électrons de se comporter comme une onde collective géante à l'échelle microscopique qui sera insensible aux perturbations comme le désordre cristallin ou les impuretés, d'où la résistance électrique nulle.

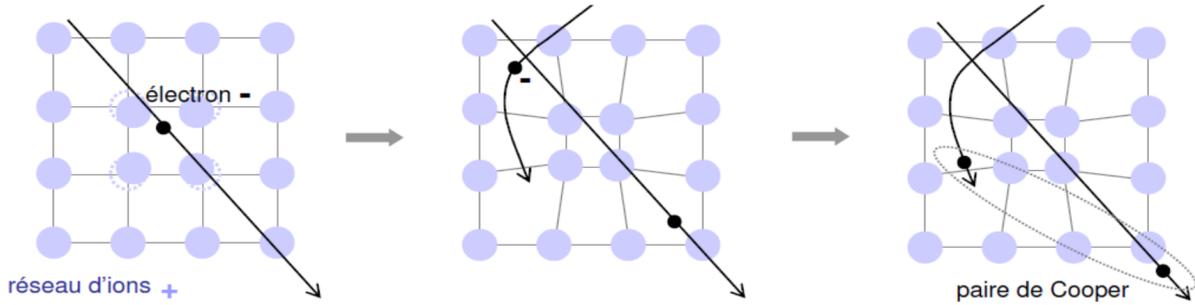


FIGURE 1.4 – Création d'une paire de Cooper par l'intermédiaire du maillage atomique.

Vue projetée

Reprenons la scène dans les termes de la mécanique quantique, on peut décrire le processus de la façon suivante : un premier électron quitte son état de vecteur d'onde \mathbf{k} et émet un phonon virtuel de vecteur d'onde \mathbf{q} . Il occupe l'état $\mathbf{k} - \mathbf{q}$ tout en cédant une partie de sa quantité de mouvement. Simultanément, ce phonon sera absorbé par un deuxième électron qui quitte son état de vecteur d'onde \mathbf{k}' et augmente sa quantité de mouvement pour occuper l'état $\mathbf{k}' + \mathbf{q}$. La figure 1.5 représente l'interaction effective entre deux électrons ayant échangé un phonon. Le couplage entre électrons n'est attractif que si le couplage électron-phonon domine la répulsion coulombienne entre électrons [BARDEEN et al. 1957] : l'aspect retardé de l'attraction électron-phonon par rapport à la répulsion coulombienne quasi-instantanée est ici crucial. L'énergie des phonons (énergie de Debye) $\hbar\omega_D$ est supérieure à l'énergie échangée lors de la diffusion des électrons. Ceci revient à restreindre les électrons supraconducteurs comme suit :

$$|\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}| < \hbar\omega_D \quad (1.1)$$

Ainsi, les électrons affectés par l'appariement se trouvent au voisinage du niveau de Fermi sur un intervalle d'énergie inférieur ou égal à $\hbar\omega_D$.

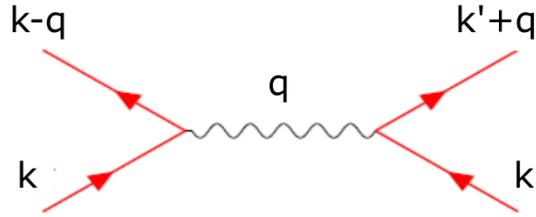


FIGURE 1.5 – Représentation schématisée de l'interaction attractive entre électrons via un phonon.

Compte tenu du principe de *Pauli* qui interdit à deux fermions d'occuper le même état quantique, les deux électrons formant la paire se comportent nécessairement comme un boson. Dans le cadre BCS, la paire de Cooper se trouve dans un état singulet de spin ($S = 0$) de symétrie d'appariement s . Ceci correspond à des spins opposés, tous les supraconducteurs conventionnels se trouvent dans un état singulet. Cependant, certains supraconducteurs pourraient être dans un état triplet de spin ($S=1$). La symétrie s décrit l'état orbital de la paire correspondant à un nombre quantique $l = 0$, et on parle d'une supraconductivité de type s . La fonction d'onde d'une paire tient compte à la fois de l'orbitale et du spin de l'électron. Ainsi, le choix d'un état de spin $S = 0$ (état antisymétrique) impose que l'état orbitale soit symétrique avec $l = 0, 2, 4, \dots$ pour que l'ensemble soit antisymétrique dans l'échange de deux électrons (Principe de *Pauli*). Selon la valeur de l , on peut déterminer le type de la symétrie d'appariement (les symétries autorisées du gap supraconducteur) : $l = 0$ correspond à une symétrie s -wave, $l = 2$ correspond à une symétrie d -wave (supraconductivité anisotrope : cas des supraconducteurs à haute T_c) avec conservation de la quantité de mouvement ¹³.

L'état fondamental supraconducteur $|\psi\rangle$ peut être décrit par une seule fonction d'onde BCS construite à partir de l'ensemble de paires d'électrons de la forme $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$. On retrouve, par ailleurs, le paramètre d'ordre macroscopique de Ginzburg Landau [GOR'KOV 1959].

Gap supraconducteur

La théorie BCS met en évidence l'ouverture d'un gap d'énergie Δ dans le spectre d'excitations électroniques au niveau de Fermi qui marque la transition supraconductrice. Le gap supraconducteur est décrit dans la théorie BCS comme isotrope de symétrie s , i.e.

¹³. Cooper a choisi des paires d'électrons ayant des vecteurs d'ondes opposés ($\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$) pour que la paire ait une énergie cinétique minimale

il est le même dans toutes les directions de l'espace de phase. En pratique, il est possible que ce gap soit anisotrope, i.e. il s'ouvre suivant des directions précises de l'espace des phases. Le gap peut aussi dépendre des poches de la surface de Fermi dans le cas d'une supraconductivité multi-bande. Le gap correspond à l'énergie gagnée par chaque électron lors de l'appariement de Cooper. Ainsi, l'énergie d'une paire de Cooper est inférieure à l'énergie de deux électrons isolés d'un facteur de 2Δ . L'état d'une paire d'électrons est donc plus favorable énergiquement que l'état de deux électrons séparés. La théorie BCS prévoit également que l'amplitude du gap supraconducteur à température nulle vérifie $\frac{2\Delta(T=0)}{k_B T_c} = 3.52$.

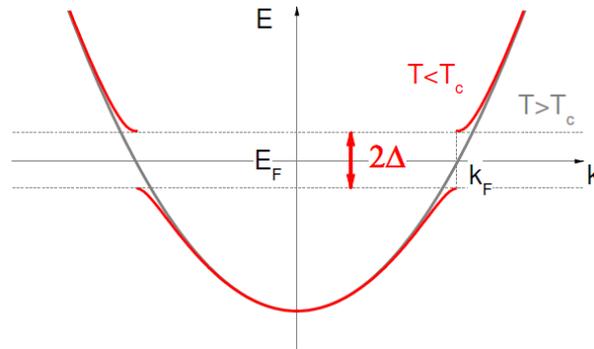


FIGURE 1.6 – Dispersion électronique d'un métal supraconducteur au-dessus (courbe grise) et en dessous (courbe rouge) de sa température de transition supraconductrice.

Ce rapport a été vérifié dans de nombreux supraconducteurs conventionnels. Le gap peut être mesuré par différentes techniques expérimentales (Spectroscopie Tunnel, ARPES¹⁴, Spectroscopie Raman, etc.).

14. Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy

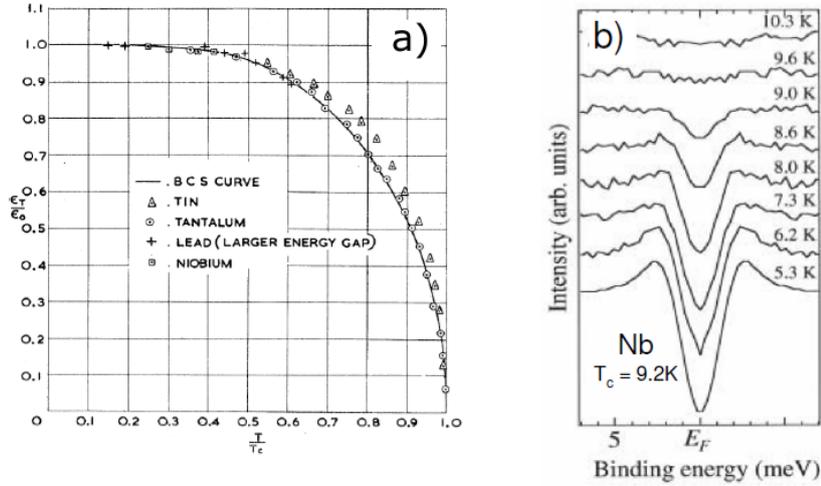


FIGURE 1.7 – (a) Évolution de l’amplitude du gap supraconducteur $\Delta(T)/\Delta(0)$ en fonction de la température T/T_c pour différents composés supraconducteurs (*Nb, Ta, Sn et Pb*) mesurée par spectroscopie Tunnel et comparée avec les prédictions théoriques obtenues dans le cadre BCS [TOWNSEND et SUTTON 1962]. b) Mesure par ARPES de la dépletion de la densité d’états au niveau de Fermi dans le Niobium due à l’ouverture du gap supraconducteur qui croît en amplitude en s’approchant de T_c [CHAINANI et al. 2000].

Au-delà de la BCS

La théorie BCS a réussi à expliciter le mécanisme de la supraconductivité dans les métaux simple et de nombreux alliages. Son aptitude à avoir un bon accord théorie — expérience a laissé penser que la supraconductivité est un sujet clos parfaitement compris. Jusque dans les années 80, les plus hautes températures critiques n’excédaient pas $23K$ avec le composé Nb_3Ge . Ces matériaux qui sont bien décrits par la BCS dans sa limite de couplage faible (ou couplage fort dans la version raffinée BCS prenant en compte l’aspect retardé de l’interaction électron-phonon) sont dits conventionnels et l’acteur principal est le couplage électron-phonon. Cette classification est importante parce qu’il existe des matériaux supraconducteur dit non-conventionnels pour lesquels le couplage électron-phonon n’est pas responsable de l’appariement des électrons.

1.2 Supraconductivité non conventionnelle

Depuis la fin des années 70, de nouvelles familles de composés supraconducteurs ont été découvertes. Ces composés ne sont pas tous de bons métaux à hautes températures et ils présentent un caractère "non conventionnel" vis-à-vis du mécanisme sous-jacent de l'appariement des électrons dans l'état supraconducteur. Parmi eux on peut citer les fermions lourds (premiers supraconducteurs non conventionnels), les supraconducteurs organiques, les cuprates et les supraconducteurs à base de fer (auxquels nous nous sommes intéressés). Au moment de la découverte des fermions lourds en 1979 [STEWART 1984], on ne s'est pas rendu compte de l'importance de la "non conventionnalité" de ces matériaux ayant une T_c assez faible ($T_c^{max} \sim 2K$) et ce jusqu'à l'année 1986 qui a marqué la découverte de nouveaux supraconducteurs à plus haute température critique (35K). Ces supraconducteurs qui sont des oxydes de cuivre appelés cuprates ont été découvert par l'Allemand *Johannes Georg Bednorz* et le Suisse *Karl Alexander Müller* [BEDNORZ et MÜLLER 1986]. Dès lors, on s'est tourné vers la recherche de nouveaux cuprates et les températures critiques dans ces matériaux ont considérablement augmenté, dépassant la température d'ébullition de l'azote liquide (77K). Ils détiennent depuis 1993 et jusqu'à ce jour le record de la plus haute T_c à pression ambiante (138K) avec le composé au mercure $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+}$. La figure 1.8 illustre l'évolution de la température critique des composés supraconducteurs découverts jusqu'aujourd'hui. La théorie BCS basée sur le couplage électron-phonon est a priori incapable d'expliquer les températures critiques observées dans les cuprates. L'origine microscopique de la formation des paires de Cooper y demeure donc en partie inconnue même si le rôle des fluctuations antiferromagnétiques pour remplacer les phonons est souvent mis en avant. Le débat autour de la physique des cuprates, et plus généralement des supraconducteurs non-conventionnels, dépasse largement la phase supraconductrice. En effet, les différents ordres électroniques se trouvant à proximité de la phase supraconductrice, comme la fameuse phase pseudogap des cuprates [KEIMER et al. 2015] ou encore la phase nématique des supraconducteurs au fer détaillée plus loin, peuvent notablement influencer l'état supraconducteur. Comprendre le puzzle des liens qui pourraient exister entre les différentes phases permettra sans doute de lever l'ambiguïté sur la nature de l'interaction attractive entre électrons dans ces supraconducteurs non conventionnels.

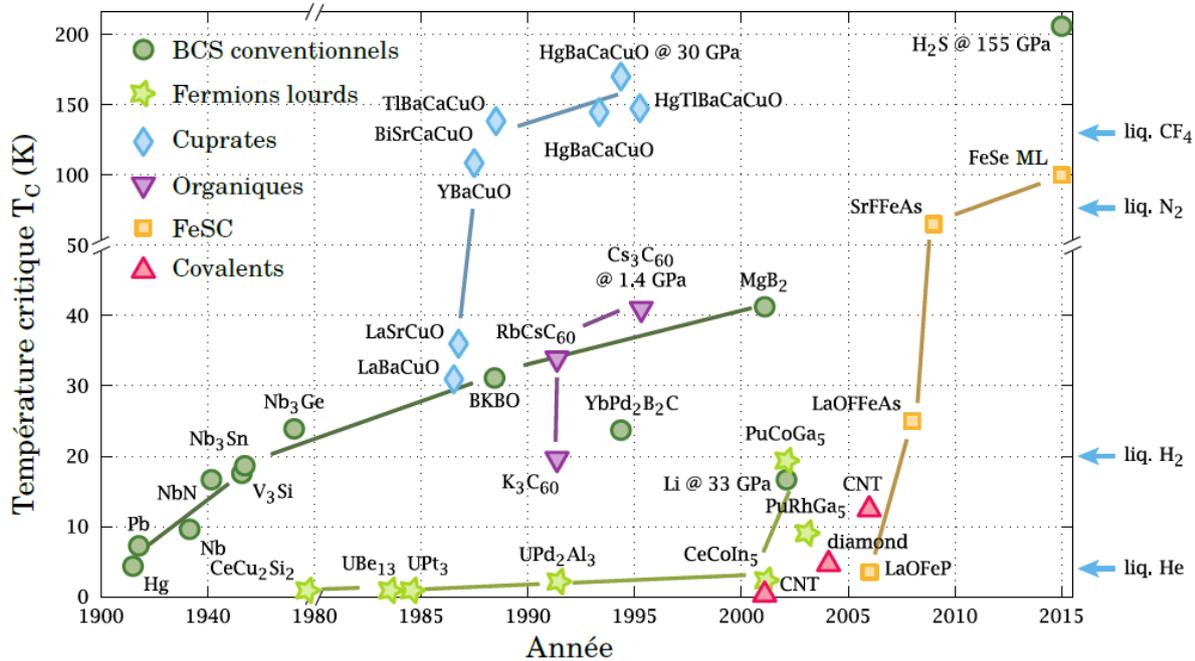


FIGURE 1.8 – Évolution de la supraconductivité au cours des années [RAY 2015]

Supraconductivité et point critique quantique

La présence d'un point critique quantique (ou QCP, en anglais) à l'intérieur du dôme supraconducteur semble commune à plusieurs familles de supraconducteurs non conventionnels. L'existence d'un QCP correspond à un régime critique marquant la limite de la ligne de crossover d'une transition de phase continue et l'émergence d'une nouvelle phase quantique désordonnée à température nulle. Ce régime délimite deux états quantiques différents. Les fluctuations thermiques autour du point critique quantique deviennent extrêmement faibles, voire absentes, et ce sont essentiellement les fluctuations quantiques de basse énergie du paramètre d'ordre qui dominent la transition de phase et empêchent la formation d'un état quantique ordonné.

Plus concrètement, un point critique quantique apparaît à l'aide d'un paramètre de contrôle externe (pression hydrostatique, dopage, champ magnétique...) lorsque la température d'une transition de phase, e.g. phase magnétique, tend vers zéro. Dans les systèmes à fermions lourds, la phase ordonnée correspond à un ordre magnétique et le QCP correspond à la suppression de cet ordre magnétique à l'intérieur de la phase supraconductrice [SHIBAUCHI et al. 2014]. Ce QCP conduit à des changements profonds des propriétés électroniques du système à température finie [SHIBAUCHI et al. 2014] [BROUN 2008]. Le

mécanisme de la supraconductivité est probablement lié aux fluctuations magnétiques critiques dans ces matériaux [MONTHOUX et al. 2007]. Dans le cas des cuprates, plusieurs techniques expérimentales indiquent l'existence d'un point critique quantique lié à la fermeture de la fameuse phase de pseudogap à l'intérieur du dôme supraconducteur [TAILLEFER 2010]. Le pseudogap et le liquide de Fermi qui sont situés de part et d'autre de la phase supraconductrice correspondent respectivement aux phases ordonnée et désordonnée qui seraient délimitées par le QCP. Dans ce scénario le pseudogap est caractérisé par un ordre caché de longue portée dont la nature reste controversée. La présence d'un point critique quantique a également été détectée dans la famille des supraconducteurs à base de fer (FeSC). Dans le cas des FeSC, le QCP peut être d'origine magnétique ou nématique [SUN et al. 2016] [DAI 2015] [SHIBAUCHI et al. 2014]. Des études expérimentales et théoriques [SUN et al. 2016] [LEDERER. et al. 2015] [LEDERER et al. 2017] montrent une exaltation de la température critique supraconductrice à proximité d'un QCP magnétique/nématique mettant en évidence un rôle possible des fluctuations critiques dans le mécanisme de la supraconductivité dans les FeSC. Ce point critique pourrait également expliquer le comportement de type non liquide de Fermi dans l'état normal au-dessus de T_c . Nous revenons en détails plus loin sur la nature du lien potentiel entre QCP et supraconductivité dans le système $FeSe_{1-x}S_x$.

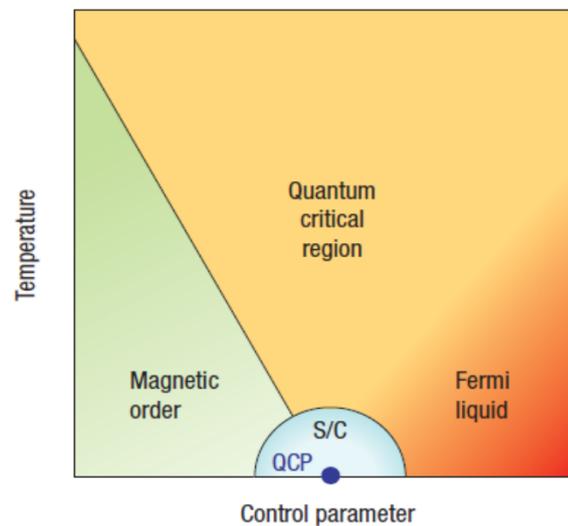


FIGURE 1.9 – Diagramme de phase des fermions lourds avec un point critique quantique [BROUN 2008]

1.3 Supraconductivité à base de fer, état de l’art

1.3.1 Historique et Classification

La supraconductivité non conventionnelle a été découverte dans des pnictures de fer, initialement dans le composé $LaOFeP$ en 2006 par l’équipe japonaise de Hideo Hosono avec une $T_c = 4K$ [KAMIHARA et al. 2006]. Dès 2008, la supraconductivité à haute température dans les pnictures de fer s’est confirmée avec la découverte du composé $LaO_{1-x}F_xFeAs$ ayant une T_c de 26K [Y. KAMIHARA et al. 2008]. Outre les cuprates, une nouvelle voie s’ouvrait dans la quête des hautes températures critiques. En l’espace de quelques années, de multiples composés de cette famille sont apparus, et de nouveaux records de T_c sont obtenus dans des pnictures et chalcogénures à base de fer : 55K dans le composé $SmO_{1-x}F_xFeAs$ [ZHI-AN et al. 2008] et possiblement 109K dans des couches minces de FeSe [GE et al. 2015].

La base commune de tous les supraconducteurs au fer ($FeSC$) est constituée de couches lamellaires en fer/pnictogène (P, As, Sb) ; les composés qui en résultent sont nommés des pnictures de fer ; ou en fer/chalcogène (S, Se, Te) connus sous le nom de chalcogénures de fer.

Selon la stoechiométrie des composés parents, on peut classer les $FeSC$ en différentes familles (Figure 1.10). La famille 11 a la structure cristalline la plus simple, elle contient un atome de fer pour un atome de chalcogène par maille élémentaire, il en sort de cette famille les composés $FeSe$ et $FeTe$. La famille 111 contient la brique élémentaire fer/pnicture intercalée par des métaux alcalins, elle inclut les composés $LiFeAs$ et $NaFeAs$. La famille 122 contient, quant-à-elle, deux atomes de fer pour deux atomes de pnictogène ou chalcogène séparés par des atomes alcalins ou alcalino-terreux, elle comporte par exemple les composés $BaFe_2As_2$ (abrégé en $Ba122$) et KFe_2Se_2 . Cette famille a été la plus étudiée initialement en raison de sa facilité de synthèse et la bonne qualité des monocristaux obtenus. La famille 1111 contient souvent des oxydes de terres rares ($LaOFeAs$). Il existe de nombreuses autres familles, dont certaines sont récemment apparues, mais pour lesquelles des monocristaux de qualité ou de taille suffisantes sont souvent indisponibles [KATAYAMA et al. 2013] [YAKITA et al. 2014] [BERNARDINI et al. 2018].

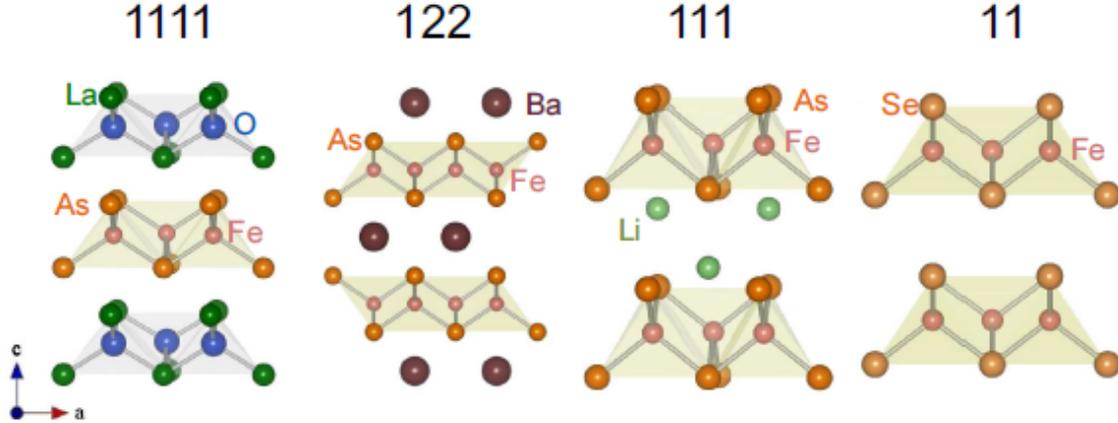


FIGURE 1.10 – Structure cristalline des quatre principales familles des supraconducteurs à base de fer. Le plan élémentaire fer/pnictogène ou fer/chalcogène est surligné en beige [SOULIOU 2008]

1.3.2 Diagramme de phases

Tous les *FeSC* présentent, à quelques exceptions près, des diagrammes de phases génériques très similaires. Le composé parent est généralement non supraconducteur, et c'est en jouant sur certains paramètres de contrôle, e.g. dopage, pression, que la supraconductivité émerge. La figure 1.11 présente le diagramme de phase générique de *Ba122* qui est représentatif de la plupart des composés FeSC. Le composé parent est un semi métal¹⁵, il possède une phase paramagnétique à haute température et subit, lorsqu'on diminue la température, une transition de phase magnétique vers un état d'onde de densité de spin antiferromagnétique. Cette transition apparaît simultanément avec une transition de phase structurale qui transforme la structure initialement tétragonale en une structure orthorhombique. La température de Néel T_N et la température de transition structurale T_s sont de l'ordre de 138K.

En dopant en électrons le composé parent (par exemple en substituant du fer par du cobalt), les deux transitions magnétique et structurale se séparent et c'est la phase structurale qui précède la phase magnétique telle que $T_N < T_s$. Quand on augmente encore le dopage, la transition supraconductrice apparaît à la température T_c . Les phases magnétique et orthorhombique coexistent avec la phase supraconductrice [FERNANDES. et al. 2014] [DREW et al. 2009] [MARSIK et al. 2010] et disparaissent à un certain dopage proche du dopage optimal. A ce dopage optimal, la T_c atteint sa valeur maximale (dans le

15. Un semi métal a un faible nombre de porteurs de charges en comparaison avec un métal.

composé $Co - Ba122$, $T_c^{max} \sim 25K$). Lorsqu'on dépasse ce dopage, la T_c diminue jusqu'à s'annuler à fort surdopage marquant la suppression totale de la supraconductivité.

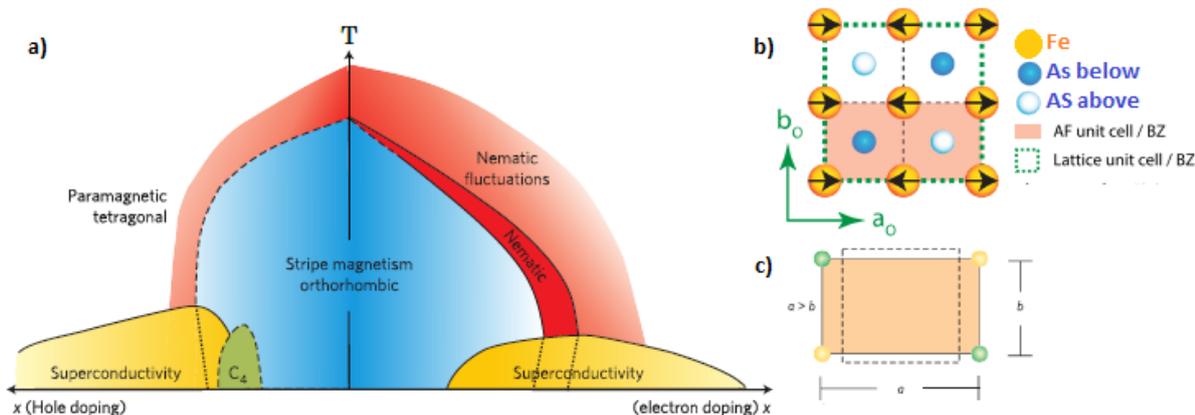


FIGURE 1.11 – (a) Diagramme de phases générique de température en fonction du dopage en électrons (à droite) et en trous (à gauche) dans $BaFe_2As_2$ [FERNANDES. et al. 2014]. (b) Ordre antiferromagnétique dans $BaFe_2As_2$ [DAI 2015]. (c) Distorsion structurale : passage d'une structure tétragonale (ligne en pointillée) en une structure orthorhombique (ligne continue) [FERNANDES. et al. 2014].

En dopant en trous le composé parent (par exemple en substituant le baryum par le potassium ou le sodium), les deux transitions magnétique et structurale sont toujours simultanées et non distinguables l'une de l'autre. Quand on augmente le dopage, il a été observé dans le composé $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ la réapparition d'une phase tétragonale à l'intérieur de la phase d'onde de densité de spin [AVCI et al. 2014]. Cet ordre C_4 émerge à un dopage près de celui marquant la suppression de l'ordre magnétique. Par ailleurs, cette nouvelle phase coexiste avec la phase supraconductrice [AVCI et al. 2014] [A. BÖHMER et al. 2015]. L'état supraconducteur atteint une température de transition T_c maximale toujours à un dopage proche de la disparition de l'ordre magnéto-structural. On notera qu'un diagramme de phase similaire est obtenu pour Ba122 sous pression hydrostatique et chimique (substitution isovalente de l'arsenic par le phosphore).

1.3.3 Caractéristiques utiles

Outre la résistivité nulle, un diamagnétisme parfait est bien vérifié dans les *FeSC* [ABDEL-HAFIEZ et al. 2015]. L'effet Josephson¹⁶ a été aussi observé dans ces composés mettant en évidence le fait que les électrons dans l'état supraconducteur forment bien des paires de Cooper. Par ailleurs, le couplage électron-phonon est faible pour expliquer le mécanisme d'appariement des électrons de Cooper et les températures critiques élevées [BOERI et al. 2008]. Les *FeSC* sont ainsi considérés comme des supraconducteurs non conventionnels. Nous nous intéressons dans ce travail au chalcogène de fer *FeSe* dopé soufre. Nous décrivons dans ce qui suit son état de l'art qui va nous servir à la bonne compréhension des enjeux adaptés aux objectifs de la thèse.

1.4 Structure de base du composé parent FeSe

Le bloc élémentaire comporte un réseau plan carré d'atomes de fer où chacun de ces atomes de fer est lié à 4 atomes de sélénium répartis de part et d'autre de ce plan. La structure résultante est constituée d'une alternance de couches *Fe-Se* sans atomes interplanaires. A température ambiante, la structure cristalline est toujours tétragonale avec des paramètres de mailles $a = b \neq c$. Le groupe ponctuel résultant est D_{4h} . Lorsqu'on diminue la température, le système subit une distorsion orthorhombique qui fait transformer la maille élémentaire initialement tétragonale en une maille orthorhombique, les paramètres de maille deviennent tels que $a \neq b \neq c$ et le groupe ponctuel résultant est D_{2h} . Ce changement de structure semble être une caractéristique de toutes les familles de *FeSC* et s'effectue sous une température de transition structurale de l'ordre de 90K dans *FeSe* [A. I. COLDEA 2020]. La figure 1.12 présente la projection 2D de la maille cristalline du *FeSe*. On en distingue différentes notations cristallographiques, celle à 1 atome de fer par maille élémentaire ($1Fe/maille$) qui est la plus utilisée vu qu'elle réduit et facilite le calcul de la structure de bandes électroniques ; une deuxième maille possible est celle qui comporte $2Fe/maille$, cette maille est utilisée lorsqu'on tient compte de l'alternance des atomes de *Se* qui se trouvent en dessous et au-dessus des plans de fer. Il en résulte un dédoublement de la maille élémentaire et par conséquent un repliement de la première zone de Brillouin (*ZB*) dans l'espace réciproque.

16. Passage des paires d'électrons appariées dans une jonction de type supraconducteur-isolant-supraconducteur.

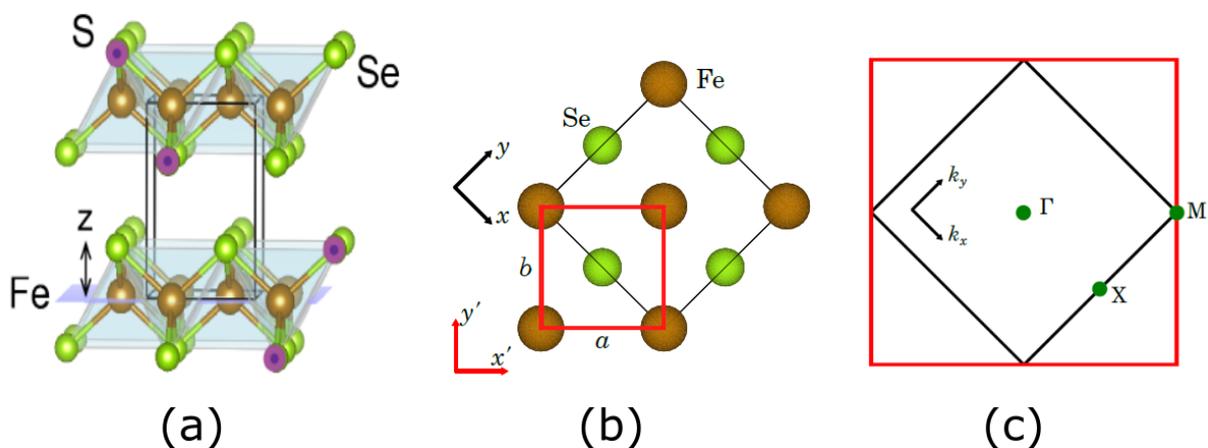


FIGURE 1.12 – (a) Structure cristalline de $FeSe_{1-x}S_x$ [A. I. COLDEA 2020]. Il est à noter que la position des atomes de soufre est choisie d’une façon aléatoire étant donné que la substitution par le soufre n’est pas stœchiométrique. (b) Maille cristalline à $1Fe/Maille$ (rouge) et à $2Fe/Maille$ (Noir). (c) Représentation correspondante dans l’espace réciproque indiquant les points de haute symétrie.

1.5 Diagrammes de phases de FeSe

1.5.1 Dopage en soufre : ($FeSe_{1-x}S_x$)

Le sélénure de fer $FeSe$ peut être dopé de différentes façons. Nous décrivons ici le dopage en soufre et en tellure pour le sélénium et le dopage en cobalt pour le fer.

Le dopage en soufre est dit isovalent car le sélénium est remplacé partiellement par un élément de même valence que lui. La densité de porteur de charges n’est pas modifiée. Par ailleurs, on parle de pression chimique qui se fait sur le matériau puisque l’atome de soufre est plus petit que l’atome de sélénium.

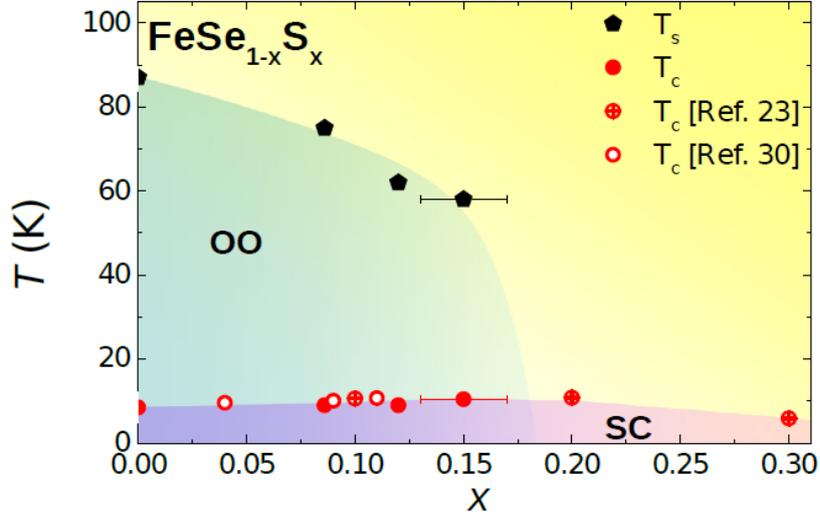


FIGURE 1.13 – Diagramme de phases température en fonction du dopage en soufre de $FeSe$ [WATSON, KIM et al. 2015].

La figure 1.13 présente le diagramme de phases de $FeSe_{1-x}S_x$. Contrairement au $Ba122$, le composé parent est déjà supraconducteur. La deuxième différence frappante dans cette famille de composés est l'absence d'ordre magnétique à longue portée et ce jusqu'aux plus basses températures [MCQUEEN et al. 2009]. A l'instar de $Ba122$ et des autres matériaux supraconducteurs à base de fer, la structure cristalline est tétragonale à haute température et devient orthorhombique quand on abaisse la température à dopage nul et à faible dopage. Pour des dopages juste supérieurs à $x = 0.15$ [WATSON, KIM et al. 2015] [HOSOI et al. 2016], aucune transition structurale n'est détectée et la structure demeure tétragonale à toute température. La plus basse température structurale détectée est de l'ordre de $25K$ [A. I. COLDEA 2020], suivie d'une chute à zéro de T_s au point critique quantique orthorhombique-nématique situé autour de $x_{QCP} = 0.17 (\pm 0.01)$ [A. I. COLDEA 2020]. La phase supraconductrice apparaît, quant-à-elle, à la température de transition T_c qui est de l'ordre de $9K$ dans le composé parent. Elle passe par un maximum de $10K$ environ à l'intérieur de la phase orthorhombique pour $x \sim 0.1$. La T_c diminue ensuite sensiblement dans la phase tétragonale jusqu'à FeS qui montre une phase tétragonale supraconductrice à $5K$ [LAI et al. 2015]. La T_c n'est donc pas maximale après la suppression de la transition structurale, proche du QCP, comme observé dans $Ba122$.

1.5.2 Dopage en cobalt et tellure

Le cobalt dope le système en électrons. On obtient des substitutions de la forme $Fe_{1-x}Co_xSe$. Le diagramme de phases correspondant montre des ressemblances notables avec le dopage en soufre : absence de phase magnétique et suppression des transitions structurale et supraconductrice quand on l'on augmente le dopage en cobalt. Cependant, ces deux transitions se suivent et disparaissent pour une substitution faible en cobalt de l'ordre de $x = 0.036$ [URATA et al. 2016].

Le tellure, quant-à-lui, permet une substitution chimique isovalente. Etant donné que cet atome est plus grand que l'atome de sélénium, le dopage en tellure exerce une pression chimique négative sur le matériau. Le diagramme de phases résultant ressemble superficiellement à la famille $Ba122$. Il montre l'apparition d'une phase magnétique antiferromagnétique qui cohabite avec la phase supraconductrice pour des concentrations importantes en tellure ($0.05 < x < 0.18$) dans le système $FeTe_{1-x}Se_x$ [C. DONG et al. 2011]. La transition supraconductrice atteint une T_c maximale de l'ordre de 15K pour un dopage optimal en tellure ($x = 0.5$). Suite à des recuits sous oxygène de ces composés, on peut considérablement modifier les propriétés supraconductrices et magnétiques du matériau [DEGUCHI et al. 2012]. Le composé $FeTe$ possède une transition magnéto-structurale à 70K et il n'est pas supraconducteur en bulk. Il montre toutefois une transition supraconductrice à 13K en couches minces sous l'effet des contraintes de traction [HAN et al. 2010].

1.5.3 L'intercalation dans $FeSe$

L'intercalation d'éléments alcalins entre les couches de $FeSe$ fait augmenter considérablement la température supraconductrice du matériau [X. DONG et al. 2015]. Les matériaux $FeSe$ intercalés par les éléments alcalins ont pour formule chimique AFe_2Se_2 avec $A = K, Rb, Cs$. Une phase magnétique AFM coexiste avec la phase supraconductrice et aucune transition de phase structurale n'est détectée à pression ambiante. L'intercalation des molécules organiques fait également augmenter la T_c du matériau. Ces matériaux atteignent des températures supraconductrices de l'ordre de 40K (e.g. $T_c = 44K$ dans $Li_{0.6}(NH_2)_{0.2}(NH_3)_{0.8}Fe_2Se_2$ [BURRARD-LUCAS et al. 2013]), mais ils sont extrêmement réactifs à l'air et ne sont synthétisés que sous forme de poudre, ce qui empêche leur exploitation par plusieurs sondes expérimentales. Les propriétés physiques de ces systèmes

dépendent de la nature de l'intercalât. Ces systèmes possèdent en revanche des propriétés électroniques intéressantes, notamment pour l'état supraconducteur.

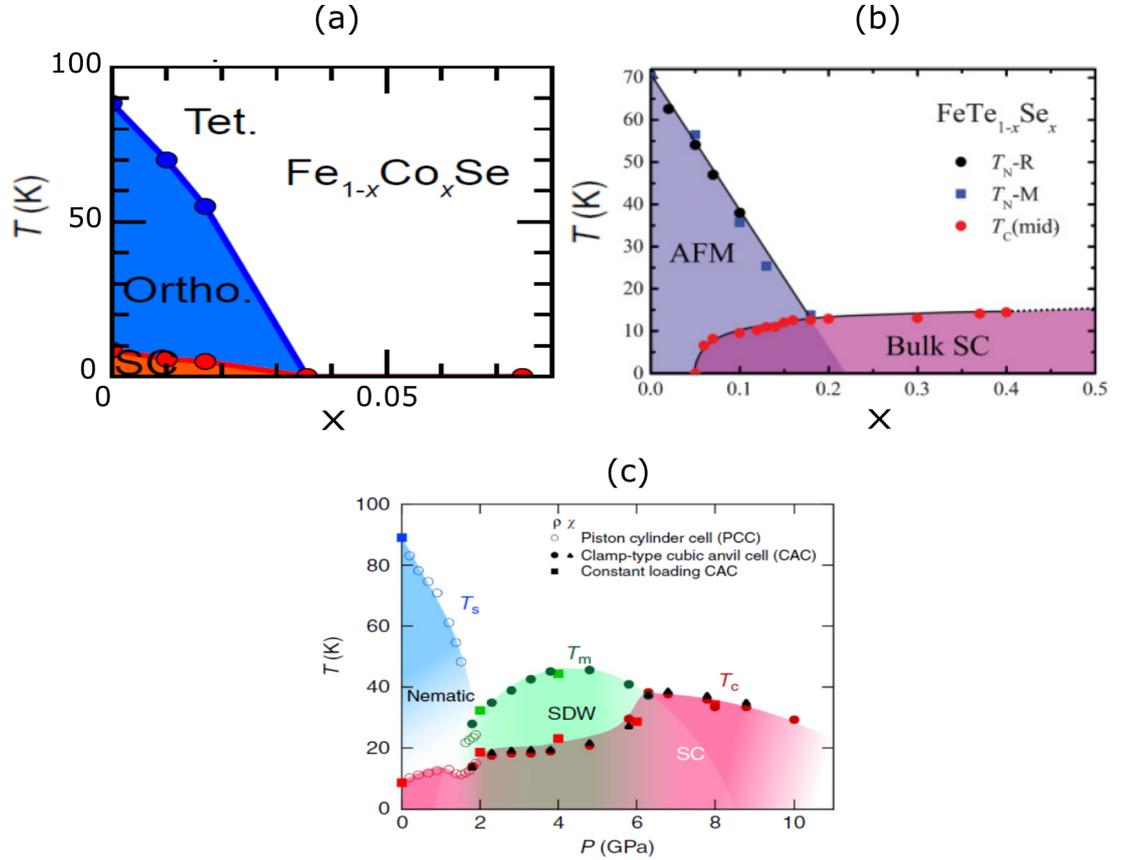


FIGURE 1.14 – (a) Diagrammes de phases (Température en fonction du dopage) de $Fe_{1-x}Co_xSe$. Les cercles pleins bleus et rouges correspondent respectivement aux températures de transition structurale et supraconductrice extraites par des mesures de résistivité [URATA et al. 2016]. (b) Diagramme de phases température vs dopage en tellure [C. DONG et al. 2011]. Les températures de transition magnétique et supraconductrice sont obtenues via des mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique. (c) Diagramme de phases sous pression hydrostatique de $FeSe$. T_s et T_m sont déterminées par des mesures de susceptibilités magnétiques et de résistivité [SUN et al. 2016].

1.5.4 $FeSe$ sous pression hydrostatique

Le diagramme de phases température-pression présente un certain nombre de caractéristiques importantes propres à $FeSe$. La température de transition supraconductrice augmente fortement sous pression hydrostatique passant de 9K à pression ambiante à 37K au-dessus de 7GPa [SUN et al. 2016]. La transition structurale T_s diminue assez vite

et une transition magnétique émerge vers 1GPa . La phase magnétique se renforce puis fusionne avec la transition structurale [KOTHAPALLI et al. 2016]. Cette nouvelle phase orthorhombique-magnétique coexiste avec la phase supraconductrice jusqu'à une pression de l'ordre de 6.3GPa , au-delà de laquelle, l'ordre magnétique disparaît et l'ordre supraconducteur atteint sa T_c maximale [SUN et al. 2016].

1.6 Propriétés électroniques de $FeSe_{1-x}S_x$

Nous décrivons ici les propriétés électroniques dans les composés pur $FeSe$ et dopés soufre $FeSe_{1-x}S_x$, déterminées essentiellement par les mesures de transport électrique et les mesures d'ARPES. $FeSe$, comme les autres Fe SC, est souvent décrit comme un métal de Hund où l'échange intra-atomique joue un rôle primordial : il découple les orbitales du Fe et rapproche le système d'une transition de Mott sélective en orbital [YIN et al. 2011] [MEDICI et al. 2011]. $FeSe$ présente donc de fortes corrélations électroniques. Ces corrélations électroniques ne sont pas suffisantes pour localiser les électrons comme dans un isolant de Mott mais peuvent expliquer le comportement à la fois itinérant et localisé des quasi-particules.

Mesures de transport et caractère multibande

La résistivité électrique dans les sélénures de fer décroît avec l'abaissement de la température, ce qui témoigne du caractère métallique de ces systèmes. Cependant, il s'agit de mauvais métaux, la résistivité est élevée, environ deux ordres de grandeurs par rapport au cuivre, et le nombre de porteurs de charges est beaucoup plus faible que dans les métaux usuels [HUYNH et al. 2014]. Les mesures de transport montrent une faible anomalie à la transition structurale. $FeSe_{1-x}S_x$ présente en outre une dépendance non linéaire en température du champ critique H_{c2} et de l'effet Hall. Ceci montre que les propriétés de transport dans ces systèmes sont régies à la fois par les électrons et les trous [AMIGÓ et al. 2014] [ABDEL-HAFIEZ et al. 2015] [LEI et al. 2012].

Structure électronique

En dépit de leur structure cristalline plutôt simple, les $FeSe$ ont une structure électronique assez complexe. Alors qu'une seule bande électronique participe à la conduction

dans les cuprates monoplans, plusieurs bandes électroniques possèdent des états au niveau de Fermi. Ce sont principalement les différentes orbitales $3d$ du fer qui dominent la densité d'états électroniques au niveau de Fermi et sont responsables des propriétés de transport dans ces matériaux. La surface de Fermi résultante dans la phase tétragonale de $FeSe$ est constituée de plusieurs poches de Fermi, dont deux circulaires de type trou (une au centre de la zone de Brillouin (point Γ) et une au point Z) et deux elliptiques de type électron au bord de la zone (point M) dans le schéma à $1Fe/maille$ [LIU et al. 2015].

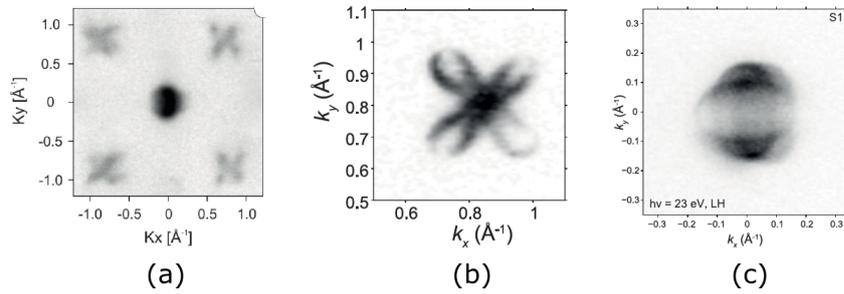


FIGURE 1.15 – (a) Poches de Fermi de $FeSe$ (poche trou au centre de la zone de Brillouin (point Γ) et deux poches électrons orthogonales en bord de zone (point M)) mesurées par ARPES à basse température (10K) [FEDOROV et al. 2016]. (b) Agrandissement sur les poches électrons à 7K [WATSON. et al. 2016]. (c) Agrandissement sur la poche trou à 10K [M. WATSON et al. 2015].

Une des particularité de $FeSe$ est la très petite taille de ses poches de Fermi. Le haut des bandes trous est situé à $10meV$ environ du niveau de Fermi, et le bas des bandes électrons à $20meV$ impliquant des énergies de Fermi très petites [P. REISS et al. 2017]. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que le gap supraconducteur [KASAHARA et al. 2014]. Un tel régime reçoit le nom de BCS-BEC crossover [Q. CHEN et al. 2005]. On parle d'un régime intermédiaire entre la limite du couplage faible BCS et la limite du condensat de Bose-Einstein BEC. Il est important de souligner que les tailles de poches de Fermi déterminées expérimentalement sont plus petites que celles prédites par les calculs DFT de structure de bandes [FANFARILLO et al. 2016] (elles varient d'un facteur 5 pour $FeSe$ pur à un facteur 3 pour $x = 0.17$). Ceci est dû à la non prise en compte des fortes interactions électroniques inter et intra-bandes dans les calculs DFT. Il a été notamment montré qu'un mécanisme d'échange de fluctuations de spin sélectif en orbital [FANFARILLO et al. 2016], affectant principalement les orbitales d_{xz} et d_{yz} réduit fortement la largeur des bandes de type trous [FANFARILLO et al. 2016].

Le dopage isovalent en soufre induit une contraction du réseau cristallin selon l'axe c

conduisant à un élargissement des bandes et des poches de Fermi. La vitesse de Fermi augmente avec la substitution en soufre conduisant à une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi et une suppression des corrélations électroniques dans le système [P. REISS et al. 2017] [WATSON, KIM et al. 2015].

1.7 Gap supraconducteur de FeSe

Dans les supraconducteurs à base de fer, les paires de Cooper sont des singulets de spin [PAGLIONE et GREENE 2010], ce qui implique une structure orbitale paire s , d ou g du gap supraconducteur. Une symétrie s isotrope implique la présence d'un gap invariant autour de la surface de Fermi. Par ailleurs, un gap de symétrie d ou g est forcément anisotrope (dans ce cas l'amplitude varie et présente des nœuds¹⁷ dans certaines directions de l'espace des k et le potentiel d'interaction est généralement répulsif). La topologie de la surface de Fermi est un paramètre important pour la structure du paramètre d'ordre supraconducteur. Quand il s'agit d'une structure électronique multi-bande, chaque bande peut contribuer à l'ouverture d'un gap d'énergie dans le spectre d'excitations électroniques au niveau de Fermi. Ce gap supraconducteur peut être toutefois différent d'une bande à une autre : le gap est isotrope sur la même poche de Fermi et peut, par ailleurs, changer de signe d'une poche à l'autre. Ce type de structure du gap s^\pm serait relié à une origine magnétique de l'appariement. C'est le modèle dominant pour les FeSC [MAZIN 2010] bien que les preuves expérimentales d'un changement de phase du gap d'une poche à une autre restent indirectes.

17. L'amplitude s'annule et change de signe.

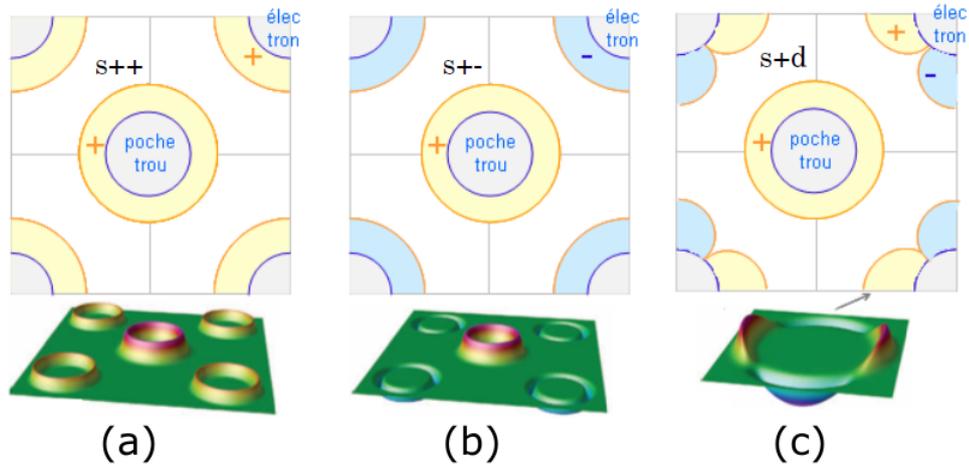


FIGURE 1.16 – Quelques symétries possibles du gap supraconducteur dans un modèle à deux bandes : (a) deux gaps de symétrie s isotrope de même signe (b) deux gaps de symétrie s isotrope de signe contraire (c) deux gaps dont un de symétrie s isotrope en centre de la ZB et l'autre au bord de la ZB anisotrope de symétrie d [MAZIN 2010] [CHAUVIÈRE 2008].

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont tentées de déterminer la structure du gap supraconducteur dans *FeSe* sans aboutir à un consensus clair. Certains résultats ont tendance à conclure que le gap ne possède pas de nœuds tandis que d'autres suggèrent l'inverse [SONG et al. 2011]. Il a été toutefois mis en évidence la présence d'une supraconductivité à deux bandes dans *FeSe*. La majorité des mesures expérimentales montrent l'existence de deux gaps supraconducteurs qui s'ouvrent sur des bandes différentes dont une se situe au point Γ et l'autre au point M . Les mesures de diffusion des neutrons révèlent l'existence d'un pic de résonance de spin qui pourrait être la conséquence d'un changement de signe du gap supraconducteur d'une poche à l'autre, ce qui favorise ainsi un scénario s+- et une origine plutôt magnétique de la supraconductivité [WANG. et al. 2016]. D'autre part, différentes techniques expérimentales (ARPES, chaleur spécifique, STS) [JIAO et al. 2017] [LIN et al. 2011] montrent que le gap vérifie un scénario de type s-wave étendu (extended s-wave). Il s'agit principalement d'un gap s isotrope autour de la poche trou et un petit gap légèrement anisotrope autour de la poche électron au bord de la ZB, tandis que d'autres mesures prétendent démontrer une forte anisotropie du gap supraconducteur sur les deux poches de Fermi mises en jeu [XU et al. 2016]. Un scénario de type s++ qui inclut les fluctuations orbitales est aussi envisageable [KONTANI et ONARI 2010]. Ces résultats contradictoires proviennent de la difficulté de confirmer avec certitude à ce jour la structure du gap supraconducteur mesuré expérimentalement vu le caractère multi-bande de ces matériaux.

1.8 Némativité dans $FeSe_{1-x}S_x$

1.8.1 Phase nématique

Généralité

Le terme nématique provient de la physique des cristaux liquides. Cette notion a été introduite par le français *Georges Friedel* dès 1922. Les cristaux liquides sont des états intermédiaires de la matière entre cristal et liquide présentant un ordre de position ou d'orientation partiel dans l'organisation des molécules à grande distance. Les nématiques sont une des familles de ces cristaux liquides où les molécules ont tendance à s'orienter dans la même direction en dessous d'une certaine température de transition nématique T_n tandis que leurs positions moyennes sont aléatoires. Une définition, plus commune, est que cette famille présente une brisure spontanée de la symétrie par rotation sans brisure de la symétrie par translation du système.

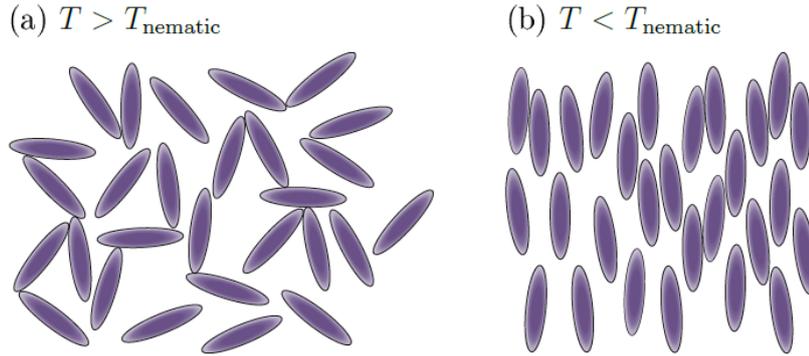


FIGURE 1.17 – (a) Phase liquide désordonnée d'un cristal liquide, l'orientation et la position moyenne sont quelconques. (b) Phase nématique ordonnée d'un cristal liquide, l'orientation est fixée mais la position demeure aléatoire [MASSAT 2017].

Transition structurale

Cette notion de némativité peut être étendue aux systèmes électroniques comme les FeSC. En effet, les $FeSC$ possèdent à haute température une structure tétragonale de symétrie de rotation C_4 qui se transforme à plus basse température ($T < T_s$) en structure orthorhombique de symétrie de rotation C_2 . Cette transition structurale rend les directions des paramètres de maille a et b inéquivalentes ($a > b$) (figure 1.18a) avec une distorsion ($\delta \equiv |\frac{a-b}{a+b}|$) très faible de l'ordre de 0.4% dans le plan (a,b) des atomes de fer, tandis

que la direction c perpendiculaire à ce plan n'est pas affectée par la transition du réseau (figure 1.18b) [BÖHMER et al. 2013]. La dépendance en température de la distorsion orthorhombique indique une transition de phase continue (de second ordre). On note également que la distorsion orthorhombique diminue avec la substitution en soufre, en accord avec la réduction de T_s (figure 1.18c) [L. WANG et al. 2017].

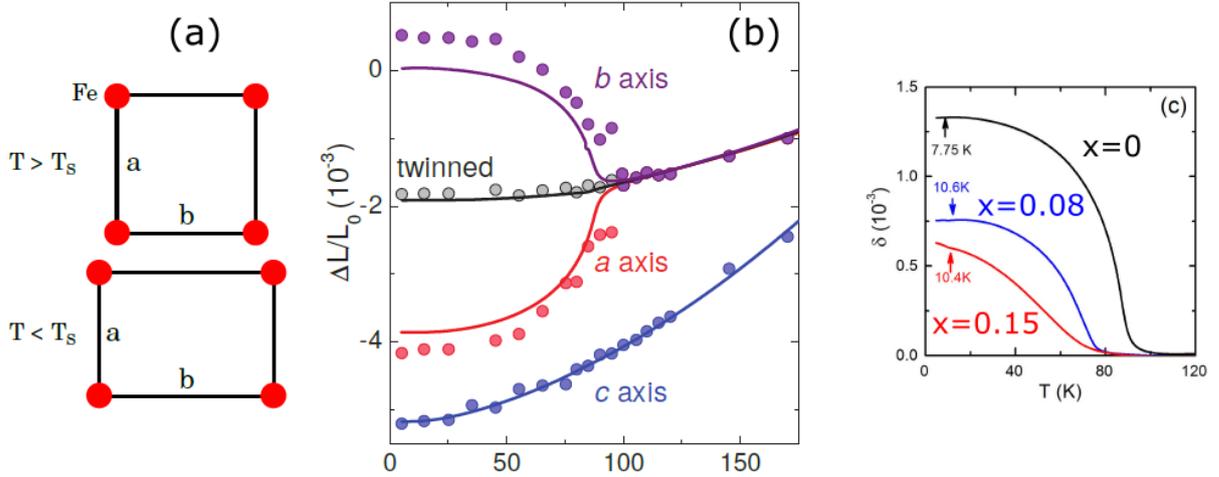


FIGURE 1.18 – (a) Représentation schématique de la transition structurale. (b) Dépendance en température des paramètres de maille dans $FeSe$ mesurée par dilatation thermique (en traits) et diffraction des neutrons (en cercles) [BÖHMER et al. 2013]. Les paramètres de maille a et b se séparent à la transition marquant la distorsion du réseau. La courbe "twinned" correspond à une zone du cristal qui contient à la fois plusieurs domaines orthorhombiques (cristaux maclés) d'orientation aléatoire, l'effet résultant de la déformation du réseau est moyenné par la mesure et n'apparaît pas sur la courbe. (c) Dépendance en température de la distorsion orthorhombique dans $FeSe_{1-x}S_x$ pour $x = 0, 0.08$ et 0.15 [L. WANG et al. 2017].

Paramètre d'ordre nématique électronique

En tenant compte de la symétrie de réseau des matériaux au fer, le paramètre d'ordre de la transition nématique Δ a seulement deux directions possibles : soit selon x , soit selon y . Il s'agit ainsi d'un paramètre d'ordre nématique de type Ising. Ces directions sont suivant les liaisons fer-fer comme l'indiquent les mesures de distorsion structurale et anisotropies électroniques. Pour passer d'une direction à l'autre, Δ doit alors changer de signe. Ceci correspond au mode nématique de symétrie B_{1g} qui se transforme comme la fonction $x^2 - y^2$. Cette fonction est nulle suivant les diagonales ($k_x = -k_y$ ou $k_y = -k_x$) et non nulle suivant les directions x et y de l'espace réciproque. Si on considère

une maille à deux atomes de fer, les axes sont ainsi inversés et détournés de 45° par rapport au plan de fer. Ceci caractérise une symétrie B_{2g} qui se transforme en xy . Pour un système électronique itinérant comme les FeSC, cette image peut être vue dans le cadre d'un liquide de Fermi. En l'absence de toute brisure de symétrie, l'allure de la surface de Fermi reflète les symétries du système. Lorsque le liquide de Fermi devient instable thermodynamiquement, i.e. un des paramètres de Landau devient négatif, le système subit une transition de phase vers un état dans lequel les symétries du liquide de Fermi sont réduites, ce qui peut provoquer une déformation de la surface de Fermi [FRADKIN et al. 2010]. Dans le cas le plus simple, cette instabilité dite de Pomeranchuk est une transition de phase dans les systèmes à 2D entre un liquide de Fermi ayant une surface de Fermi circulaire et un liquide de Fermi nématique avec une surface de Fermi ayant subi une distorsion quadripolaire qui lui fait ressembler à une ellipse [GALLAIS et PAUL 2016] [FRADKIN et al. 2010] (cf. chapitre 2).

Si on considère une brisure de symétrie plus complexe, e.g. de C_∞ à C_6 , on parle également d'une phase nématique mais cette fois-ci de type hexagonale. Finalement, lorsqu'un métal subit une transition de phase de tétragonale à orthorhombique ou de orthorhombique à monoclinique, on dit que le métal subit une transition de phase nématique d'Ising.

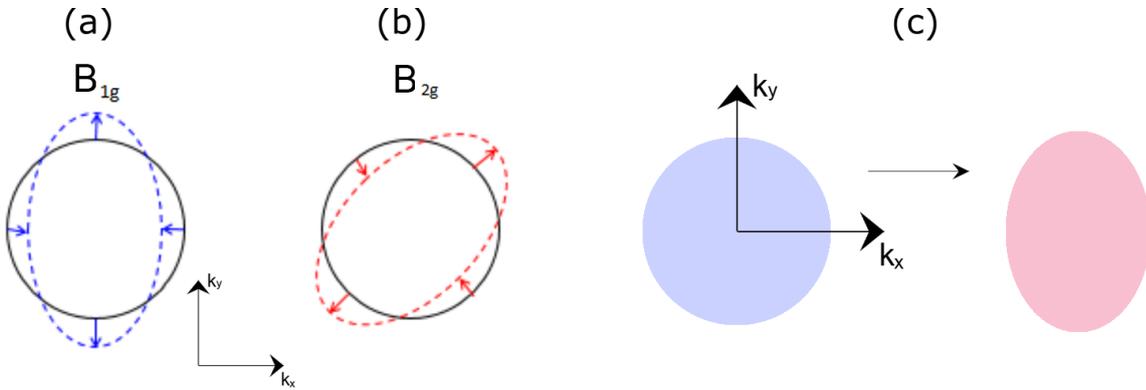


FIGURE 1.19 – (a) Ordre nématique de symétrie B_{1g} le long des liaisons fer-fer (fonction propre en $x^2 - y^2$). (b) Ordre nématique de symétrie B_{2g} à 45° des liaisons fer-fer (fonction propre en xy). (c) Déformation d'une surface de Fermi initialement circulaire en surface elliptique.

Pourquoi parler de transition nématique électronique et non simplement de transition structurale? Comme nous allons le voir, il existe de fortes indications que la transition structurale dans le *FeSC*, et notamment dans *FeSe*, est pilotée par les degrés de liberté électroniques. La distorsion du réseau cristallin n'est dans ce cas qu'une des conséquences

de la transition de phase némativité électronique : le réseau suit simplement le développement d'une anisotropie électronique spontanée.

1.8.2 Anisotropie des propriétés électroniques

Nous allons illustrer dans cette partie l'effet de la transition némativité sur les propriétés électroniques du système $FeSe_{1-x}S_x$.

Modification de la structure de bandes

Des mesures d'ARPES révèlent une modification de la structure de bande électronique à travers la transition némativité. La forme de la poche de trou au point Γ et des poches électrons au point M change. Cette déformation est accompagnée par une modification du contenu en orbitales de la surface de Fermi : une levée de dégénérescence d'environ 10meV entre les orbitales d_{xz} et d_{yz} est observée autour de la poche de trou (point Γ) en dessous de T_s . La poche de Fermi résultante a essentiellement un contenu en orbital en d_{xz} [WATSON, et al. 2016] [FANFARILLO et al. 2016]. Ce qui se passe au point M n'a pas encore de consensus sur son interprétation notamment à cause de désaccord sur le contenu en orbital des bandes observées. Un dédoublement important des orbitales d_{xy} et d_{xz}/d_{yz} de 50meV est observé au point M à basses températures. En revanche, ce dédoublement ne provient pas nécessairement de la transition némativité puisqu'il existe déjà au-dessus de T_s comme discuté par [WATSON, et al. 2016] [FEDOROV et al. 2016] [A. E. BÖHMER et KREISEL 2018]. Cependant [FANFARILLO et al. 2016] le voit commencer à T_s et l'associe à la levée de dégénérescence entre les orbitales d_{xz} et d_{yz} , en accord avec des études plus anciennes [P. ZHANG et al. 2015] [NAKAYAMA et al. 2014].

Avec la substitution en soufre, une réduction de la séparation entre les bandes de contenu orbital en d_{xy} et d_{xz}/d_{yz} est observée au point M. Cette réduction résulte en une suppression de l'ordre orbital avec la diminution de la température de transition structurale T_s , ce qui renforce l'idée qu'un paramètre d'ordre némativité orbital pilote la transition tétragonale–orthorhombique [WATSON, KIM et al. 2015]. Une particularité du paramètre d'ordre orbital est qu'il change de signe entre les poches électron et trou [PFAU et al. 2019] : il ne s'agit donc pas d'un simple ordre ferro-orbital. La signature de la phase némativité électronique se traduit donc dans la structure de bande par une déformation de la surface de Fermi qui traduit un ordre orbital sous-jacent complexe dont l'amplitude au point M est encore controversé [COLDEA et WATSON 2018].

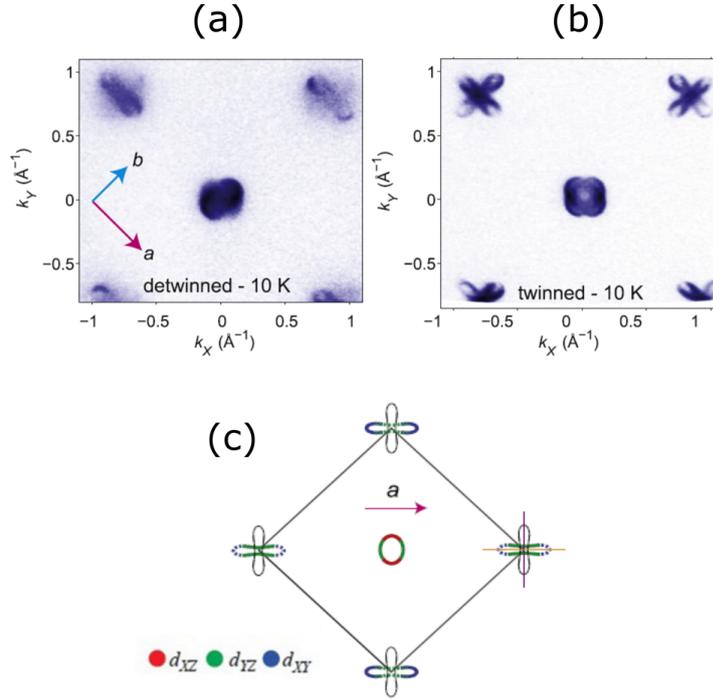


FIGURE 1.20 – (a) Surfaces de Fermi de $FeSe$ mesurées par ARPES à $10K$. On voit la poche trou au centre de la zone de Brillouin (point Γ) et les deux poches électrons orthogonales en bord de la zone (point M). Le dédoublement de la poche est dû à la présence de domaines orthorhombiques jumeaux dans la phase nématique qui peut provoquer la superposition du signal de deux domaines. La déformation de la poche de Fermi se fait selon une direction imposée par l'orientation des axes du cristal. (b) Surfaces de Fermi sur une zone mono-domaine à $10K$. (c) Illustration schématique des surfaces de Fermi dans la phase nématique pour la majorité des domaines (ayant un contenu en orbital d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} colorié respectivement en rouge, vert et bleu) et pour la minorité des domaines (traits fins en noir) [WATSON, HAGHIGHIRAD et al. 2017].

Transport et conductivité optique

Les mesures de magnéto-résistance et d'effet Hall révèlent une réduction notable de la densité de porteurs de charge à la transition nématique tandis que leurs mobilités augmentent [HUYNH et al. 2014]. Ceci est en bon accord avec les mesures d'ARPES qui révèlent une importante modification de la structure de bandes électroniques dans la phase orthorhombique de ces matériaux. Les mesures de transport montrent une anomalie dans le comportement de la résistivité à proximité de la transition structurale. Cette anomalie disparaît avec la suppression de la transition en augmentant la substitution en soufre [URATA et al. 2016] [REISS et al. 2020] (cf. chapitre 3 figure 3.4). Les mesures de

transport sous contrainte uni-axe montrent une anisotropie de la résistance dans la phase orthorhombique entre les axes a et b . Extrapolés à contrainte uni-axe nulle, celle-ci semble cependant plus faible, et de signe opposée, à celle observée dans $BaFe_2As_2$ [TANATAR. et al. 2016].

Les mesures de réflectivité infrarouge sous contrainte uni-axe variable révèlent quant à elles de fortes anisotropies électroniques à travers la transition de phase nématique. La conductivité optique montre une perte de poids spectrale sous T_s à basse énergie qui persiste également dans l'état supraconducteur. L'anisotropie des mesures infrarouge confirme le caractère nématique des états électroniques de basse énergie dans $FeSe$ [CHINOTTI et al. 2017] [CHINOTTI et al. 2018].

Nématicité et magnétisme

A pression ambiante, aucun ordre magnétique n'a été détecté à longue portée dans les sélénures de fer [MCQUEEN et al. 2009]. Cependant, de fortes fluctuations magnétiques à courte portée ont été observées par des mesures de neutrons dans les $FeSe$ [Q. WANG et al. 2016]. Des corrélations antiferromagnétiques de Néel et d'autres de type rayures (stripe en Anglais) coexistent à haute énergie ($100meV$) à toute température (étude comparative faite entre $4K$ et $110K$, figure 1.21). Les fluctuations de Néel deviennent non mesurables à basse énergie ($< 35meV$) sous T_s , tandis que les fluctuations de type rayures de spin persistent à basses énergie ($< 70meV$) et augmentent en dessous de la transition structurale. Ces deux ordres magnétiques sous-jacents semblent être en compétition et un scénario de fluctuations de spin n'est pas totalement exclu de la discussion sur l'origine de la nématicité et reste dominant s'agissant du mécanisme d'appariement des électrons supraconducteurs dans les $FeSe$ [KREISEL et al. 2020]. [T. CHEN et al. 2019] montrent une forte anisotropie des fluctuations de spin dans la phase nématique sondée par diffusion des neutrons indiquant un couplage significatif entre l'ordre nématique et les degrés de liberté magnétique dans $FeSe$.

Les mesures de RMN montrent une augmentation du taux de relaxation spin-réseau $1/T_1T$ en dessous de la transition structurale indiquant une augmentation des fluctuations de spin de basse énergie [BAEK et al. 2015] [BÖHMER. et al. 2015]. Cette augmentation se produit à proximité de la transition à pression ambiante, ce qui suggère également un couplage entre les fluctuations magnétiques et l'ordre nématique. La présence des fluctuations de spin indique la proximité d'un ordre magnétique possiblement frustré dans $FeSe$ [RUIZ et al. 2019] [BAUM et al. 2017]. Cet ordre magnétique peut être stabilisé

dans les couches minces de *FeSe* ou par l'application d'un paramètre de contrôle extérieur (intercalation, pression hydrostatique...).

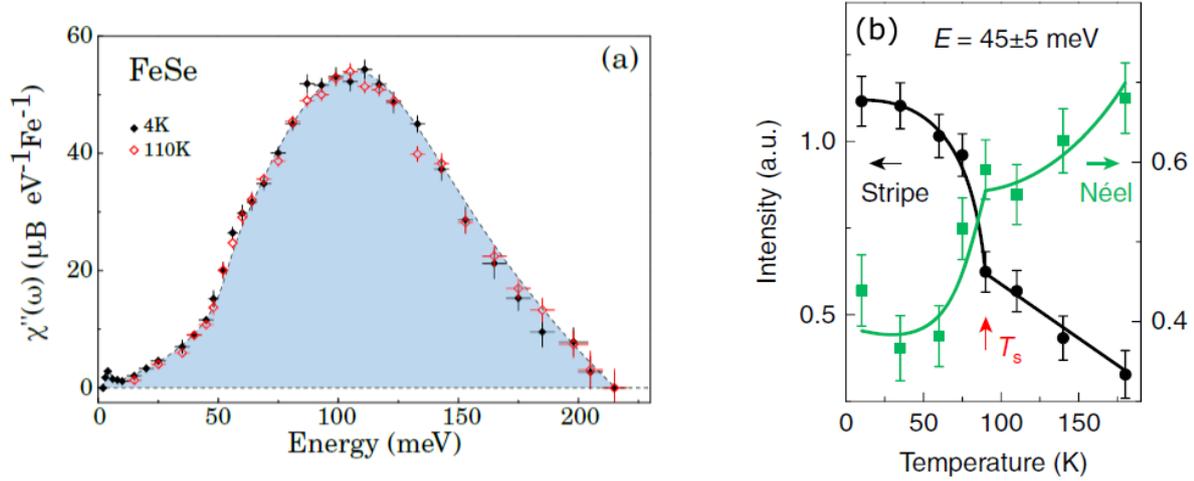


FIGURE 1.21 – Somme des fluctuations magnétiques de Néel et de type rayure ou stripe dans *FeSe*. Quand on abaisse la température en dessous de la transition, les fluctuations de Néel diminuent progressivement tandis que les fluctuations par rayures de spin augmentent délicatement et un pic de résonance de spin apparaît à 4meV dans l'état supraconducteur [Q. WANG et al. 2016].

Influence de la nématicité sur la supraconductivité

Les mesures de dilatation thermique montrent que la transition supraconductrice affecte peu la distorsion orthorhombique [BÖHMER et al. 2013]. En revanche, plusieurs expériences montrent que la supraconductivité est affectée par la nématicité. La phase nématique étant caractérisée par la levée de dégénérescence entre les orbitales d_{xz} et d_{yz} , les mesures STM indiquent que l'état supraconducteur de *FeSe* présente un mécanisme d'appariement sélectif en orbital [SPRAU et al. 2017], i.e. l'interaction d'appariement est réalisée sur une des deux orbites et non pas sur les deux simultanément, par l'intermédiaire des fluctuations de spin. [HANAGURI et al. 2018] attribuent la diminution de la température supraconductrice au-delà du QCP nématique ($T_c \approx 4.5\text{K}$ pour les composés qui ne présentent aucune transition structurale et $T_c = 9 - 11\text{K}$ pour les composés qui montrent une transition structurale non nulle) à une forte suppression du gap supraconducteur observée également par STM. La modification du gap supraconducteur au passage de la transition nématique tétragonale est confirmée par les mesures de chaleur spécifique et de conductivité thermique. Celles-ci indiquent une forte anisotropie du gap

et la présence de nœuds étendus pour les échantillons dans la phase tétragonale [SATO et al. 2018].

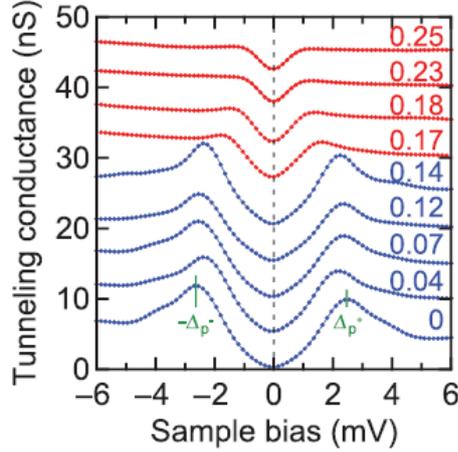


FIGURE 1.22 – Evolution en dopage de l’amplitude du gap supraconducteur dans le composé $FeSe_{1-x}S_x$ par spectroscopie Tunnel [HANAGURI et al. 2018]. On observe une réduction notable de l’amplitude du gap à partir de $x = 0.17$ (nQCP). La forme en V de la densité d’états est un signe de l’anisotropie du gap et de la présence de nœuds dans celui-ci.

1.8.3 Susceptibilité nématique

Sonder les fluctuations nématiques dans la phase tétragonale offre la possibilité de déterminer la susceptibilité nématique du système. La susceptibilité nématique peut décrire la tendance d’un matériau à développer une anisotropie planaire suite à l’application d’une tension uniaxiale. Elle peut être déterminée par mesure d’anisotropie d’une quantité physique, e.g. élastorésistivité. Le paramètre d’ordre nématique responsable de la transition est ainsi proportionnel à la déformation appliquée.

Nous décrivons ci-dessous deux techniques expérimentales (l’élastorésistivité¹⁸ et le module de cisaillement¹⁹) qui permettent d’explorer les fluctuations nématiques dans la phase tétragonale. La spectroscopie Raman étant notre sonde de prédilection des fluctuations nématiques sera présentée dans le chapitre 2.

18. Mesure du comportement de la résistivité électrique du matériau suite à l’application d’une déformation uniaxiale.

19. Le module de cisaillement est la constante qui relie entre la contrainte de cisaillement et la déformation élastique d’un matériau.

Elastorésistance

L'élastorésistance est une technique puissante pour sonder la transition nématique électronique [CHU et al. 2012]. Le coefficient d'élastorésistivité m_{66} décrit le changement relatif de l'anisotropie de la résistivité η entre les directions a et b suivant lesquelles on a appliqué la déformation uniaxiale ϵ .

$$m_{66} \propto \frac{d\eta}{d\epsilon} \propto \frac{1}{\rho} \frac{d(\Delta\rho)}{d(\epsilon_a - \epsilon_b)} \propto \frac{d\Psi_{nem}}{d\epsilon} \quad (1.2)$$

où $\Delta\rho = \rho_a - \rho_b = 0$ en l'absence de contrainte et Ψ_{nem} est le paramètre d'ordre nématique électronique.

Nous pouvons faire appel à la théorie de Landau qui permet de caractériser et étudier les transitions de phase avec paramètre d'ordre. Dans le cas de la transition nématique nous avons deux paramètres d'ordre couplés : le paramètre d'ordre nématique électronique et la distorsion orthorhombique du réseau. Dans la phase tétragonale l'énergie libre du système électron + réseau s'écrit à l'ordre 4 comme suit [CANO et al. 2010] :

$$F = \frac{a}{2}\Psi_{nem}^2 + \frac{b}{4}\Psi_{nem}^4 + \frac{c}{2}\epsilon^2 + \frac{d}{4}\epsilon^4 - \lambda\Psi_{nem}\epsilon - h\epsilon \quad (1.3)$$

a, b sont les coefficients du paramètre d'ordre nématique avec c et d sont les coefficients de la déformation élastique, λ est la constante de couplage électron-réseau, h est la contrainte uni-axe. On notera que $\frac{1}{a} = \chi_{nem}^0$ et $c = C_{66}^0$ sont respectivement la susceptibilité nématique électronique et le module de cisaillement en l'absence de couplage électron-réseau,

La minimisation de l'énergie de libre permet de montrer que le coefficient m_{66} est relié à la susceptibilité nématique électronique nue :

$$m_{66} \propto \frac{d\Psi_{nem}}{d\epsilon} = \chi_{nem}^0 = \frac{1}{a} \quad (1.4)$$

La figure 1.23a montre une divergence du coefficient d'élastorésistance à l'approche de T_s dans la phase tétragonale de *FeSe*, ce qui constitue une preuve directe de l'origine électronique de cette instabilité nématique. En effet, si la transition était pilotée par le réseau, aucune dépendance en température de m_{66} ne devrait être détectée car m_{66} représente la réponse nématique électronique nue, sans couplage avec le réseau, du système. Le coefficient d'élastorésistance m_{66} peut être ajusté par une loi de Curie-Weiss $\sim \frac{a_0}{T-T_0}$ où T_0 est la température de Curie-Weiss, elle est inférieure à T_s . En effet le couplage avec

le réseau stabilise la transition nématique et dans le cas où la susceptibilité nématique électronique χ_{nem}^0 suit une loi de Curie-Weiss, $\chi_{nem}^0 = \frac{a_0}{T-T_0}$, on a le lien suivant entre T_s et T_0 :

$$T_s = T_0 + \frac{\lambda^2}{a_0 C_{66}^0} \quad (1.5)$$

T_0 est donc une température transition nématique électronique fictive : la température à laquelle la transition nématique aurait eu lieu en l'absence de couplage avec le réseau.

Module de cisaillement

Le module de cisaillement est une autre technique efficace utilisée pour sonder les fluctuations nématiques dans la phase tétragonale. Il est relié à la susceptibilité nématique via l'énergie libre de Landau par [BÖHMER. et al. 2015] :

$$C_{66} = \frac{d^2 F}{d\epsilon^2} = C_{66}^0 - \lambda^2 \chi_{nem}^0 \quad (1.6)$$

La figure 1.23b présente la dépendance en température du module de cisaillement orthorhombique C_{66} dans $FeSe$. On voit que C_{66} décroît quand on abaisse la température à l'approche de la transition, ce ramollissement du module élastique dans la phase tétragonale est bien connu pour une transition de phase de second ordre. Si on fait l'hypothèse que le réseau seul ne possède pas d'instabilité, C_{66}^0 est peu dépendant de la température, la mesure de C_{66} permet d'extraire également χ_{nem}^0 . Comme on le verra dans le chapitre suivant, la spectroscopie Raman permet, de façon analogue à l'élastorésistivité, une mesure directe de la susceptibilité nématique électronique sans couplage avec le réseau cristallin, le module de cisaillement peut être retrouvé en se basant sur les données Raman en utilisant $C_{66}^{Raman} = C_{66}^0 - \lambda^2 \chi_{B_{1g}}^{Raman}$. Ce bon accord entre les valeurs expérimentales extraites de ces deux sondes différentes montre que les fluctuations nématiques de charge seules peuvent expliquer le ramollissement du module de cisaillement. Des mesures de RMN ne révèlent pas, par ailleurs, une loi d'échelle pareille entre les degrés de liberté magnétique et les modules élastiques dans $FeSe$, comme c'est le cas dans $Co - Ba122$ [FERNANDES, BÖHMER et al. 2013]. Ceci constitue un argument en faveur d'une distorsion structurale induite par une instabilité de charge nématique dans les sélénures de fer.

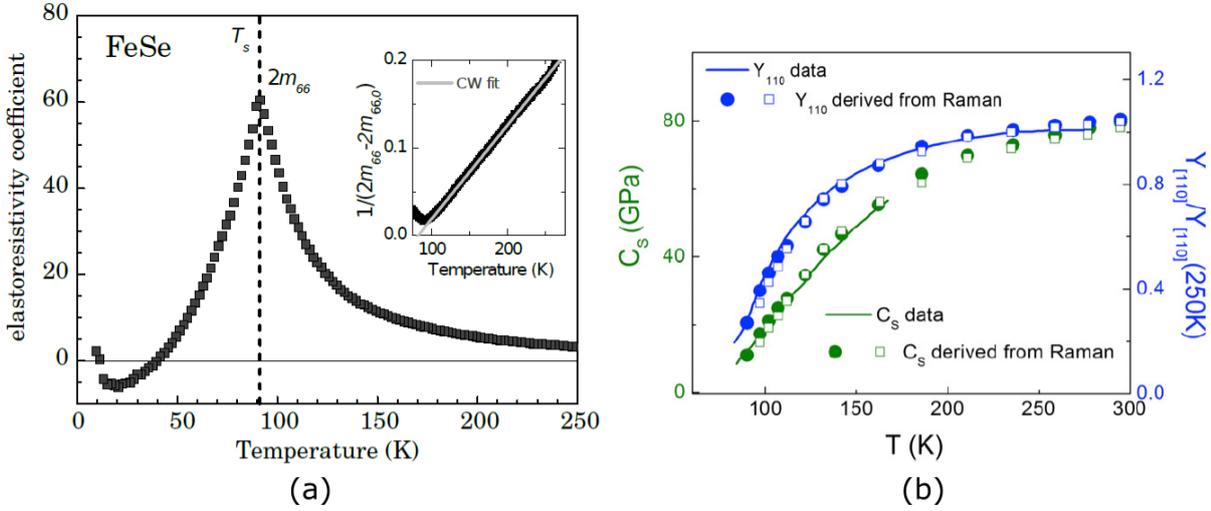


FIGURE 1.23 – (a) Dépendance en température du coefficient d'élastorésistance m_{66} dans *FeSe* mesuré par [TANATAR. et al. 2016]. La ligne verticale indique la température de transition structurale $T_s = 90K$. En insert du graphique, l'inverse du coefficient d'élastorésistance qui montre un comportement linéaire en température. (b) Dépendance en température des modules élastiques de cisaillement et de Young (traits pleins) et calculés à partir de la susceptibilité nématique de charge mesurée en Raman (symboles en cercles et carrés pour deux batch différentes de *FeSe*) [MASSAT. et al. 2016].

1.9 Origine microscopique de la nématicité dans FeSe

Malgré l'absence d'ordre magnétique de longue portée jusqu'aux basses températures à pression ambiante dans *FeSe*_{1-x}S_x, l'existence de fluctuations de spin de basses énergies rend envisageable un scénario magnétique de la nématicité. Les modèles théoriques proposés pour la nématicité partent généralement d'une interaction magnétique ou d'une interaction orbitale [FERNANDES. et al. 2014]. Les modèles basés sur le magnétisme adoptent des approches itinérante ou de spins localisés reflétant le caractère dual des quasiparticules du métal de Hund FeSe

Une première approche de spins localisés suggère que la phase nématique émerge d'une phase quantique paramagnétique [F. WANG et al. 2015]. L'absence d'ordre magnétique dans *FeSe* est dû au fait que les interactions entre les spins sont frustrées. Néanmoins, ces interactions de spins localisés de courte portée peuvent conduire à la formation d'un état paramagnétique nématique quantique [F. WANG et al. 2015]. [GLASBRENNER et al. 2015] expliquent la frustration magnétique dans *FeSe* en termes de plusieurs états magnétiques presque dégénérés (ordre de Néel AFM, ordre de stripe AFM...). La compétition

entre ces différents états magnétiques empêche l'établissement d'un ordre magnétique à longue portée tandis que leurs fluctuations associées coopèrent pour établir l'ordre nématique. D'autres études expliquent la frustration magnétique comme étant due à un ordre quadrupolaire de spin [YU et SI 2015] [F. WANG et al. 2015] qui permet d'expliquer l'ordre nématique. Il est à noter qu'il n'y a pas jusqu'à présent de preuves expérimentales de l'existence de ces ordres magnétiques. Dans un scénario itinérant, [CHUBUKOV et al. 2015] (voir aussi [FERNANDES. et al. 2014]) suggère la présence d'un ordre caché d'onde de densité de charge. Les fluctuations de cet ordre entrent en compétition avec les fluctuations de spin lorsque l'énergie de Fermi est petite ($T_F \approx 1 - 10 meV$) ce qui est le cas dans *FeSe*. La compétition entre ces deux ordres empêche l'émergence de l'ordre magnétique.

1.10 Criticalité nématique quantique

Le rôle possible des fluctuations nématiques critiques dans le mécanisme d'appariement supraconducteur et de l'éventuel comportement non liquide de Fermi du transport dans les FeSC a fait l'objet de plusieurs études théoriques récentes [FERNANDES et MILLIS 2013] [GALLAIS. et al. 2016] [KLEIN et al. 2019] [ECKBERG et al. 2020] [METLITSKI et al. 2015] [YAMASE et ZEYHER 2013] [LEDERER et al. 2017] [LABAT et PAUL 2017] [PAUL et GARST 2017].

1.10.1 Anisotropie de la résistivité et criticalité quantique

Un comportement linéaire de la résistivité à basse température est généralement observé à l'approche d'un QCP antiferromagnétique où les fluctuations critiques de spin permettent l'émergence du comportement d'un non liquide de Fermi (NFL). Le composé $FeSe_{1-x}S_x$ a un comportement linéaire de la résistivité en dessous de la transition structurale pour tout dopage inférieur au dopage critique ($x < x_c$) (figure 1.25) [LICCIARDELLO et al. 2019] et retrouve son comportement en T^2 pour tout $x \neq x_c$ à $T < T_{FL}$. [LICCIARDELLO et al. 2019] attribuent "le passage d'un liquide de Fermi à un liquide de Fermi marginal et le retour à un liquide de Fermi en augmentant le dopage" à un phénomène de criticalité quantique (figure 1.24). Ceci soulève la question de savoir si de fortes fluctuations nématiques affectent les propriétés de transport et conduisent à l'émergence de la phase de métal étrange. Un point important dans la discussion est que la linéarité de la résistivité est observée à l'intérieur de la phase nématique ordonnée et non pas au QCP nématique.

Ceci indique que ce comportement n'est pas forcément associé à un QCP nématique et qu'il s'agit possiblement de la manifestation des fluctuations de spin de basses fréquences présentes à l'intérieur de la phase nématique dans cette plage de température.

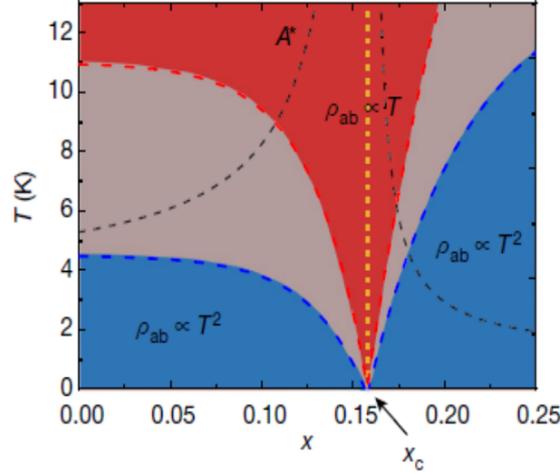


FIGURE 1.24 – Diagramme de phases de $FeSe_{1-x}S_x$ qui illustre le comportement de la résistivité en fonction de la température et dopage en soufre : Passage d'un liquide de Fermi (zones surlignées en bleu) à un non liquide de Fermi (zone surlignée en rouge) autour du QCP nématique [LICCIARDELLO et al. 2019].

[REISS et al. 2020] observent un comportement en $T^{3/2}$ à haute température qui passe à T^2 à basse température au-dessus d'une pression critique p_c (point critique nématique). Les variations de l'exposant de la résistivité avec la température suggèrent un couplage entre l'ordre nématique et les degrés structuraux du système [REISS et al. 2020] [BRISTOW et al. 2020]. Ce couplage affaiblit les fluctuations nématiques critiques et rend la supraconductivité marginale à proximité d'un QCP nématique. L'interprétation de [REISS et al. 2020] est en accord avec les calculs théoriques de [PAUL et GARST 2017] qui montrent que lorsque le couplage avec le réseau cristallin est important, les fluctuations nématiques critiques n'ont pas d'effet sur le système électronique de la phase supraconductrice. Dans tous les cas, le comportement du transport à l'approche d'un QCP nématique est très différent du comportement linéaire trouvé à l'approche d'un QCP magnétique.

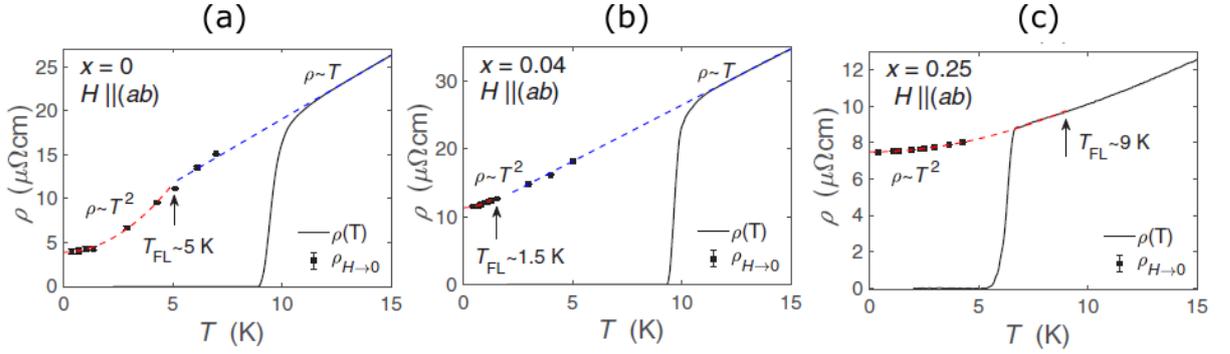


FIGURE 1.25 – Comportement de la résistivité à basse température dans le composé $FeSe_{1-x}S_x$ pour $x = 0, 0.04$ et 0.25 [BRISTOW et al. 2020] en l’absence d’un champ magnétique (trait continu en noir) et en présence d’un champ magnétique qui sert à détruire l’état supraconducteur afin d’investiguer le comportement de la résistivité dans la phase nématique. Les traits en pointillé sont les ajustements à un comportement d’un liquide de Fermi à $T < T_{FL}$ comme indiqué sur les graphes.

1.10.2 Influence du couplage électron-réseau sur un QCP nématique

La thèse de [D. LABAT 2018] présente une revue simplifiée d’un modèle microscopique traitant une criticalité nématique purement électronique.

Au voisinage du QCP, la susceptibilité nématique électronique s’écrit [PAUL et GARST 2017] :

$$\chi_{el}(q, i\nu_n) = \frac{N_F}{r + q^2 + \frac{|\nu_n|}{q}} \quad (1.7)$$

avec N_F est la densité d’état au niveau de Fermi ; r est la masse du propagateur nématique et est liée à la longueur de corrélation ξ par $r = \frac{1}{\xi^2}$. L’instabilité thermodynamique se produit lorsque le paramètre de contrôle r tend vers zéro (la longueur de corrélation diverge) provoquant la transition de phase à une température initiale T_0 . Or comme vu précédemment, la transition se produit à la température structurale T_s . Si on considère un système électronique interagissant via le couplage électron-phonon, la susceptibilité nématique statique est renormalisée par les degrés structuraux. Le QCP nématique se déplace et se produit à une valeur finie de r défini par :

$$r_0 = \frac{N_F \lambda^2}{C_{66}^0} \quad (1.8)$$

avec C_{66}^0 le module de cisaillement. La masse des fluctuations nématiques r se ramollit d'une quantité r_0 (sachant que $r_0 \leq r \leq 1$). Le paramètre r_0 mesure l'intensité du couplage némato-élastique (figure 1.27).

Il est intéressant de noter que les fluctuations critiques électroniques influencées par le réseau se génèrent dans un espace plus vaste contenant une troisième dimension spatiale suivant z bien que les fluctuations nématiques purement électroniques soient essentiellement de dimension 2. Ceci laisse penser que ces fluctuations critiques nématiques ont moins d'effet sur le système électronique lorsqu'on tient compte de la présence des degrés de liberté structuraux du réseau [PAUL et GARST 2017].

Outre le décalage du point critique quantique, la température de la transition nématique se décale de T_0 à T_s . Ce décalage permet d'évaluer le couplage électron-phonon. En effet, l'intensité du couplage némato-élastique peut être estimé comme suit :

$$r_0 \approx \frac{T_s - T_0}{E_F} \quad (1.9)$$

$T_s - T_0$ est une échelle de température de l'interaction électron-phonon.

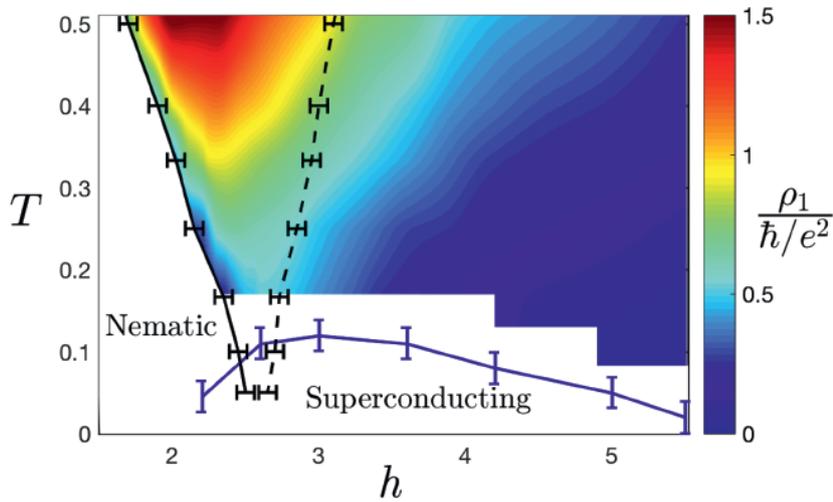


FIGURE 1.26 – Diagramme de phase température en fonction d'un certain paramètre de contrôle h (champ transverse agissant sur les pseudospins) qui contient un QCP. On note la présence d'un QCP terminant la ligne de transition de phase nématique (ligne noire continu). La température de transition supraconductrice évolue en fonction de h suivant un dôme ayant un sommet qui se trouve à proximité du QCP nématique [LEDERER et al. 2017].

1.10.3 QCP nématique et supraconductivité

Plusieurs études théoriques [LEDERER. et al. 2015, LEDERER et al. 2017, METLITSKI et al. 2015, YAMASE et ZEYHER 2013, LABAT et PAUL 2017, MAIER et SCALAPINO 2014] révèlent que la phase supraconductrice atteint sa température critique maximale proche d'un point critique nématique quantique. Ceci suggère que les fluctuations nématiques pourraient jouer un rôle majeur dans le mécanisme de la supraconductivité. La figure 1.26 montre une exaltation de la température critique supraconductrice à proximité d'un point critique nématique quantique [LEDERER et al. 2017]. Cet effet semble générique quelle que soit la nature microscopique de l'appariement. Ces études considèrent cependant des couplages entre électrons itinérants et fluctuations nématiques purement électroniques sans tenir compte des degrés de liberté du réseau cristallin. Le fait de prendre en compte l'effet des degrés de liberté structuraux remet en cause le renforcement générique de la supraconductivité à l'approche d'un point critique nématique quantique [LABAT et PAUL 2017]. [LABAT et PAUL 2017] considèrent un modèle théorique où outre l'interaction effective médiée par les fluctuations nématiques g_0 , une deuxième interaction supplémentaire d'origine non nématique V intervient dans l'appariement supraconducteur. Cette interaction V peut être magnétique, e.g. fluctuations de spin ou même phononique. On peut alors distinguer entre deux cas limites [LABAT et PAUL 2017] :

Soit $r_0 \ll (g_0/V)^2$, avec g_0 est l'énergie de l'interaction nématique et V est le potentiel d'interaction d'origine non nématique. Ceci correspond à un couplage némato-élastique faible. Dans ce cas, l'augmentation de T_c est significative et l'appariement supraconducteur est dominé par l'interaction nématique à l'approche du QCP ($g_0 \gg V$).

Soit dans la limite opposée $1 \gg r_0 \gg (g_0/V)^2$. Ceci correspond à un couplage némato-élastique important et l'interaction d'appariement principale n'est pas d'origine nématique ($V \gg g_0$) loin du QCP.

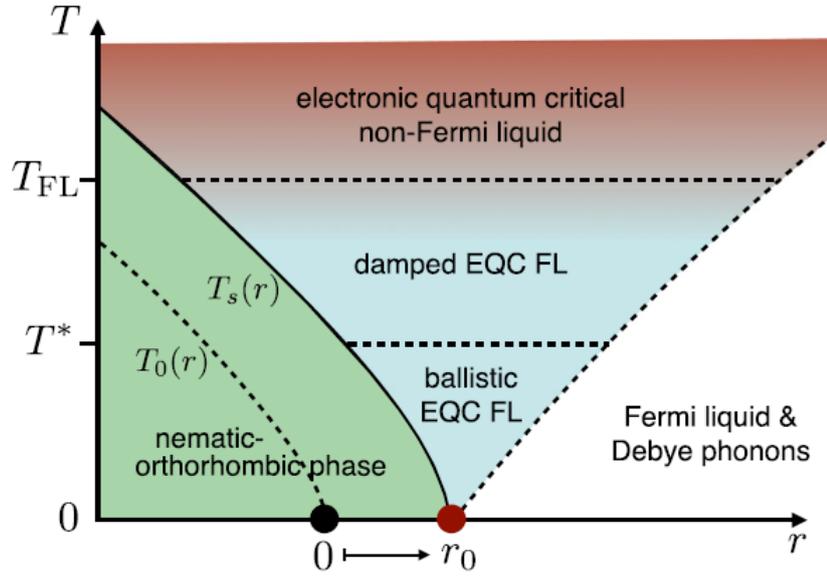


FIGURE 1.27 – Diagramme de phase avec un QCP nématique. r est le paramètre de contrôle. Le couplage électron-réseau décale le point critique quantique de la valeur r (cercle plein noir) à la valeur $r = r_0$ (cercle plein rouge). La transition nématique se produit à T_s au lieu de T_0 . Les propriétés de transport sont déterminées via le comportement de T_{FL} vis-à-vis de la transition [PAUL et GARST 2017].

Dans la plupart des $FeSC$ la présence à la fois d'un QCP magnétique et d'un QCP nématique est systématique. Il n'est pas alors évident de distinguer entre les deux et de savoir le rôle de chaque phase sur l'appariement électronique dans l'état supraconducteur. De ce point de vue, le système $FeSe_{1-x}S_x$ présente la particularité de ne pas avoir une phase magnétique à longue portée rendant possible l'étude d'un QCP nématique seul. Comme noté précédemment, l'effet de l'exaltation de la température supraconductrice près du QCP par les fluctuations nématiques critiques n'est pas observé dans ce système. Une question fondamentale est de savoir comment quantifier le rôle du réseau dans l'effet du QCP nématique sur la supraconductivité afin de comprendre pourquoi la température supraconductrice dans $FeSe_{1-x}S_x$ est peu affectée par le QCP.

1.11 Synthèse et enjeux

Les supraconducteurs à base de fer, découverts en 2008, ont permis d'ouvrir tout un nouveau champ de recherche pour la supraconductivité à haute température critique

dont le mécanisme reste mal compris. En plus d'une phase supraconductrice, ces composés développent une transition de phase structurale tétragonale/orthorhombique d'origine électronique, une transition dite nématique, en dessous d'une température de transition T_s . L'étude des fluctuations nématiques dans la phase tétragonale ($T > T_s$) fournit des renseignements précieux sur les propriétés électroniques de ces matériaux. Le supraconducteur au fer $FeSe_{1-x}S_x$ est un matériau de choix pour l'étude des fluctuations nématiques puisqu'il ne présente pas de phase magnétique à pression ambiante. Nous pouvons dégager deux axes majeurs d'investigation dans le cadre de cette thèse. Le premier concerne l'origine des fluctuations nématiques dans $FeSe_{1-x}S_x$ et leur évolution avec la teneur en soufre. Nous allons voir que la réponse Raman dans $FeSe_{1-x}S_x$ soutient une image dans laquelle la nématicité présente deux sources possibles de fluctuations nématiques. L'une de ces sources a un caractère critique vis-à-vis de la transition nématique tandis que l'autre source est moins critique. Cette dualité pourrait être associée au caractère à la fois itinérant et localisé des porteurs de charge dans FeSe. Un deuxième volet important de la thèse concerne le lien qui existe entre la supraconductivité et la nématicité électronique. Nous verrons que le couplage électron-réseau joue un rôle clé et explique la faible variation de la température de transition au voisinage du QCP.

Chapitre 2

La diffusion Raman

La diffusion Raman désigne un processus de diffusion inélastique de la lumière visible au cours duquel la longueur d'onde de la lumière diffusée varie ; par opposition à la diffusion Rayleigh (diffusion élastique de la lumière) qui se fait à énergie constante. Ce phénomène¹ a été mis en évidence expérimentalement en 1928 par C.V. Raman et K.S. Krishnan [RAMAN et KRISHNAN 1928] dans un liquide de benzène et par G. Landsberg et L. I. Mandelstam dans un cristal de quartz. La spectroscopie Raman est une technique puissante pour sonder la dynamique des réseaux cristallins (les phonons) mais elle est également sensible aux excitations électroniques de manière sélective en symétrie (gap supraconducteur, ordre magnétique, ordre de charge et ordre nématique auquel nous sommes intéressés). Nous présentons dans ce chapitre les concepts théoriques menant à la compréhension des principaux enjeux de la diffusion Raman et leur application aux cas des supraconducteurs à base de fer. Ceci nous permettra par la suite une meilleure analyse de nos résultats expérimentaux.

2.1 Processus de diffusion Raman

Lorsqu'une radiation monochromatique éclaire la matière (gaz, liquide, solide), différents processus d'interaction lumière-matière peuvent intervenir. Les photons du faisceau excitateur peuvent être réfléchis, transmis, absorbés ou diffusés par le milieu (Figure 2.1). L'analyse de la composition spectrale de la lumière diffusée souligne la présence à la fois de deux types de diffusion :

- Diffusion élastique ou Rayleigh : se produit sans changement de la fréquence du faisceau excitateur ($\omega_s = \omega_i$). Elle correspond à la partie majeure du processus de diffusion et est due essentiellement aux inhomogénéités spatiales des échantillons

1. Cette découverte a valu le prix Nobel de physique en 1930 à C.V. Raman.

(rugosité, inhomogénéités de densité, gaz, etc.). Ce signal est bloqué dans une expérience de spectroscopie Raman par un spectromètre optique ayant un haut pouvoir de réjection de la raie élastique afin d'avoir accès au processus Raman (cf. chapitre 3).

- Diffusion inélastique ou Raman : se produit avec changement de la fréquence du faisceau excitateur ($\omega_s \neq \omega_i$). Elle correspond à une partie infime du processus de diffusion. L'énergie échangée avec le système entre le faisceau incident et le faisceau diffusé est la signature des excitations dans le matériau sondé.

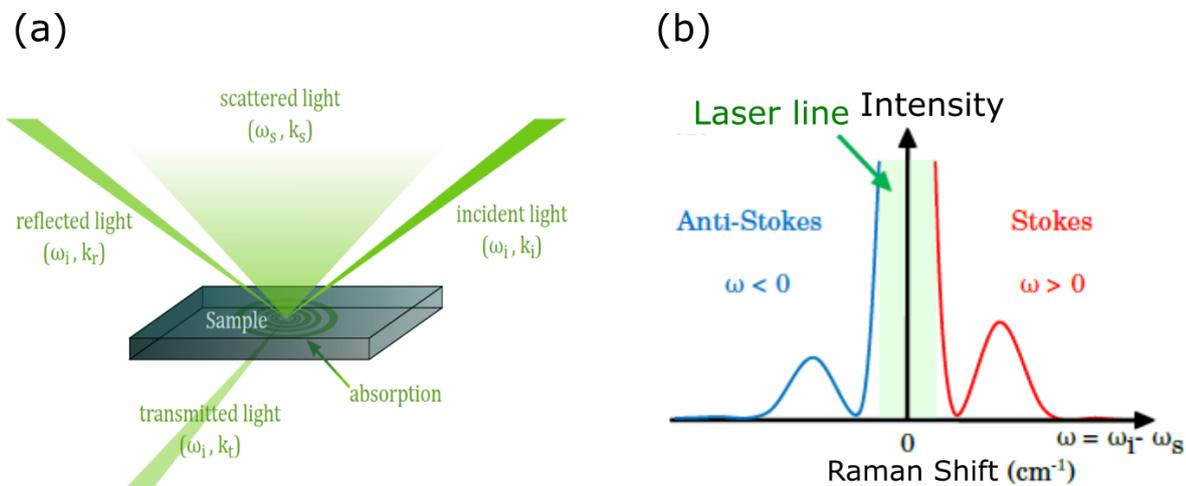


FIGURE 2.1 – Diffusion Raman : a) Principe de la diffusion. b) Représentation schématique de l'intensité de la lumière diffusée en fonction du déplacement Raman avec le processus de diffusion élastique (Rayleigh $\omega = 0$) et inélastique (Raman Stokes $\omega > 0$ et anti-Stokes $\omega < 0$).

Nous allons décrire deux processus Raman qui mènent respectivement à la création d'une paire électron-trou et à la création d'un phonon (Figure 2.2). Lors de la création d'une paire électron-trou, un photon incident de fréquence ω_i et de vecteur d'onde \mathbf{k}_i excite un électron du système vers un état d'énergie supérieur réel (diffusion résonante dans laquelle le processus de la diffusion est amplifiée) ou virtuel. Cet électron est ensuite désexcité vers un autre état avec une fréquence ω_s et un vecteur d'onde \mathbf{k}_s différents de ceux du photon incident. La différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé est appelée déplacement Raman (Raman Shift) : $\omega = \omega_i - \omega_s$. Elle correspond à la création $\omega > 0$ (Processus Stokes) ou à la destruction $\omega < 0$ (Processus anti-Stokes) d'une excitation dans le solide. Ce qui est récupéré à basse fréquence autour du niveau de Fermi est une excitation élémentaire de type électron-trou. Ces excitations constituent le

continuum électronique d'un spectre Raman typique d'un métal en général et des supraconducteurs à base de fer en particulier (Figure 2.3). Ce continuum évolue en fonction des paramètres de contrôle appliqués (Température, dopage) qui font apparaître différentes phases électroniques (supraconductivité, nématicité). Dans le cas d'un processus Raman phononique, l'électron excité dans un état d'énergie intermédiaire diffuse sur le réseau cristallin en créant une excitation phononique. Il relaxe ensuite vers son état initial en émettant un photon de fréquence différente de celle incidente. Ces excitations de vibration du réseau cristallin se manifestent sous forme de pics intenses qui se superposent au fond électronique (Figure 2.3).

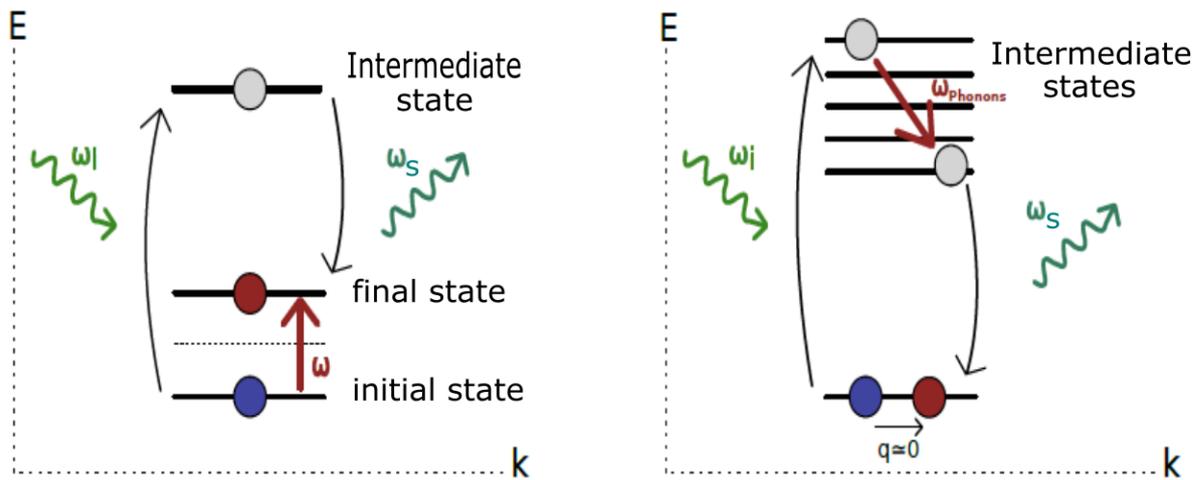


FIGURE 2.2 – Processus Raman de création d'une paire électron-trou (à gauche) et d'un phonon (à droite).

Unités de mesure

Le spectre Raman récupéré suite à l'analyse spectrale de la lumière diffusée correspond au nombre de photons reçus (intensité diffusée ou intensité Raman) tracé en fonction du déplacement Raman. Le déplacement zéro correspond à la raie du laser. Le déplacement Raman est exprimé en unité spectroscopique (cm^{-1}). Il est relié à la longueur d'onde λ par la relation $\omega[cm^{-1}] = 1/\lambda[cm]$. Le tableau 2.1 fournit la conversion entre l'unité spectroscopique et les unités d'énergie usuelles utilisées dans d'autres techniques expérimentales. Les facteurs de conversion sont issus de l'expression de l'énergie $E = h\nu = hc/\lambda = k_B T$.

Nombre d'onde	Fréquence	Énergie	Température
1cm^{-1}	29.98 GHz	0.124 meV	1.44 K
33.4cm^{-1}	1 THz	4.14 meV	47.98 K
8.06cm^{-1}	241.8 GHz	1 meV	11.6 K
0.695cm^{-1}	20.84 GHz	0.086 meV	1 K

TABLE 2.1 – Conversion entre les différentes unités utilisées en spectroscopie

Une sonde à $q \approx 0$

Le moment transféré au système au cours d'une expérience de diffusion Raman s'écrit : $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$. L'amplitude du vecteur d'onde maximal transféré (dans le cas de la rétro-diffusion) est donnée par : $|q_{max}| = 2|k_i| \approx 2 \times 2\pi/\lambda_{laser}$ (si on prend un matériau peu absorbant et d'indice optique proche de 1). Pour un laser d'une longueur d'onde de 532nm, on obtient $|q_{max}| = 2.36 \times 10^7 \text{m}^{-1}$. Cette grandeur est négligeable devant l'extension de la zone de Brillouin $k_{BZ} \approx 2\pi/a \approx 10^{10} \text{m}^{-1}$ avec a étant la distance interatomique. On peut alors considérer que le vecteur d'onde transféré est quasiment nul ($q \approx 0$). Ainsi seules les excitations de petits vecteurs d'onde sont sondées par spectroscopie Raman.

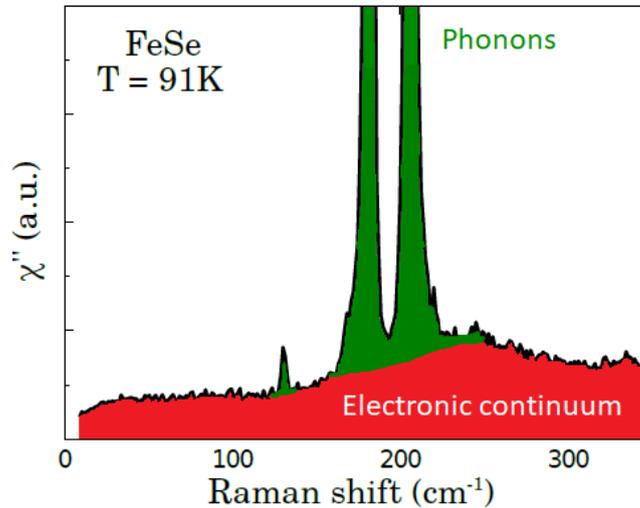


FIGURE 2.3 – Spectre Raman typique de FeSe présentant des excitations électroniques et phononiques sondées.

2.2 Approche classique de la diffusion Raman

D'un point de vue macroscopique, lors de la diffusion de la lumière sur un échantillon, le faisceau incident de photons correspond à une onde électromagnétique plane monochromatique dont le champ électrique incident varie suivant l'expression :

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) = E_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \mathbf{e}_i \quad (2.1)$$

avec E_0 l'amplitude du champ électrique et \mathbf{e}_i le vecteur unitaire de la polarisation de la lumière incidente.

Le champ électrique modifie la distribution de charges électriques des atomes du milieu sondé. Cette déformation du nuage électronique induit une polarisation électrique proportionnelle au champ électrique incident pour des faibles valeurs de champs tel que :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \cdot \tilde{\chi} \cdot \mathbf{E}_i \quad (2.2)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et $\tilde{\chi}$ le tenseur de susceptibilité électrique.

La susceptibilité électrique est modulée par les fluctuations temporelles du système. On considère ici le cas des fluctuations temporelles du réseau atomique, c'est-à-dire les excitations phononiques. Pour des déplacements atomiques \mathbf{U} de faibles amplitudes, la susceptibilité s'écrit suivant un développement de Taylor à l'ordre 1 :

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

L'expression de la polarisation induite résultante peut se réécrire :

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

Le premier terme oscille à la même fréquence que le champ électrique incident. Il est à l'origine de la diffusion élastique (Rayleigh). Les deux autres termes oscillent à des fréquences différentes de ω_i . Ils décrivent les fluctuations temporelles de la susceptibilité électrique dues aux vibrations du réseau et sont donc à l'origine de la diffusion inélastique

(Raman) Stokes (création d'un phonon de fréquence $\omega = \omega_i - \omega_s > 0$) et anti-Stokes (destruction d'un phonon de fréquence $\omega = \omega_s - \omega_i < 0$).

Le champ électrique diffusé \mathbf{E}_s dépend de cette polarisation induite. Le traitement détaillé de l'approche classique menant à la détermination de l'intensité de la lumière diffusée est donné en référence [HAYES et LOUDON 2004]. L'approche classique permet de reproduire d'une façon qualitative l'expérience de la diffusion Raman en ce qui concerne l'existence des raies Stokes et anti-Stokes et la conservation des moments et de l'énergie ($\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}$ et $\omega_s = \omega_i \pm \omega$). Cependant, cette approche ne rend pas compte des intensités relatives de ces processus de diffusion. Un traitement quantique est plus approprié pour une étude quantitative de la diffusion Raman vibrationnelle et pour se rendre compte du rôle majeur des électrons dans ce processus de diffusion Raman. Dans notre cas, ce traitement quantique est établi pour l'étude des excitations électroniques qui seront l'objet principale de cette thèse.

2.3 Approche quantique de la diffusion Raman électronique

Nous présentons dans ce paragraphe les principaux éléments théoriques qui vont nous permettre une meilleure compréhension et analyse de nos résultats expérimentaux. Pour un développement exhaustif de la réponse Raman électronique, le lecteur peut se référer aux travaux de thèses en références [GALLAIS 2003] [LE TACON 2004] [BENHABIB 2016] [CHAUVIÈRE 2008].

2.3.1 Hamiltonien d'interaction lumière-matière

Nous considérons un système de N électrons libres de charge q et de masse m , soumis à un potentiel coulombien, sans champ extérieur. L'hamiltonien H_0 régissant ce système est donné par :

$$H_0 = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \quad (2.5)$$

Le premier terme provient de l'énergie cinétique où \mathbf{p}_i est l'opérateur impulsion alors que le second terme représente les interactions coulombiennes entre électrons.

Si le système est plongé dans le champ électromagnétique des photons, l'hamiltonien général du système est modifié par cette perturbation. La contribution au hamiltonien des champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} est décrite par l'ajout de l'hamiltonien du rayonnement électromagnétique H_{champ} dans l'expression (2.5). L'interaction entre le champ magnétique \mathbf{B} et les spins des électrons s'introduit via l'hamiltonien H_{spin} . Enfin l'interaction lumière-matière intervient aussi à travers le couplage entre le potentiel vecteur \mathbf{A} du champ électromagnétique des photons et la charge des électrons. Ceci a pour effet de remplacer l'opérateur impulsion \mathbf{p}_i par $\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$. Nous obtenons ainsi :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2 + V(\mathbf{r}_i) + H_{Champ} + H_{Spin} \quad (2.6)$$

Ce hamiltonien peut être décomposé en trois parties : une partie ne comportant que des termes liés au système d'électrons non perturbé (H_0), une seconde partie provenant purement des photons sans interaction (H_{champ}) et une troisième partie faisant intervenir le couplage lumière-matière que nous noterons H_{int} . L'hamiltonien d'interaction H_{int} peut lui-même être décomposé en trois parties : $H_{int} = H_A + H_{AA} + H_{spin}$ avec

$$H_A = -\frac{e}{m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \quad (2.7)$$

$$H_{AA} = \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \quad (2.8)$$

$$H_{spin} = \frac{g_e}{2m} \sum_i \mathbf{S}_i \times \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

Il est intéressant de déterminer quels sont les mécanismes pertinents à étudier dans l'hamiltonien d'interaction. En effet, l'effet du champ magnétique \mathbf{B} des photons sur les spins du système peut être négligé étant donné que l'évaluation des rapports entre H_{spin} et H_A donne :

$$\frac{H_{spin}}{H_A} \approx \frac{e\hbar B/m}{eAp/m} \approx \frac{\hbar k A}{Ap} \approx \frac{\hbar k}{p} \quad (2.10)$$

où $\hbar k$ correspond à l'impulsion des photons dans le visible qui est négligeable devant celle des électrons.

2. g_e : facteur de Landé

Seconde quantification

Nous traitons un problème impliquant un grand nombre d'électrons. Nous pouvons exprimer les termes H_A et H_{AA} dans le formalisme de seconde quantification à l'aide des opérateurs densité et courant de charges ρ et \mathbf{j} [FETTER 2003]

$$H_A = -e \int d^3\mathbf{r} \quad \mathbf{j}(\mathbf{r})\mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

$$H_{AA} = \frac{e^2}{2m} \int d^3\mathbf{r} \quad \rho(\mathbf{r})\mathbf{A}^2(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

avec

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} [\psi^\dagger(\mathbf{r})(\mathbf{p}\psi(\mathbf{r})) - (\mathbf{p}\psi^\dagger(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r})] \quad (2.13)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

où $\psi(\mathbf{r})$ et $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ les opérateurs de champ fermioniques permettant de détruire et de créer une particule au point \mathbf{r} . Ces opérateurs peuvent s'écrire :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}}\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}}^\dagger\phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

La fonction $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est une fonction d'onde plane qui correspond à la position \mathbf{r} et les opérateurs $C_{\mathbf{k}}$ et $C_{\mathbf{k}}^\dagger$ sont les opérateurs fermioniques de destruction et de création des électrons de vecteur d'onde \mathbf{k} .

Quant au potentiel vecteur \mathbf{A} du champ électromagnétique, il s'écrit en seconde quantification :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa,\mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_\kappa}} \mathbf{e}_\mu (a_{\kappa,\mu} e^{i\kappa r} + a_{\kappa,\mu}^\dagger e^{-i\kappa r}) \quad (2.17)$$

Les opérateurs $a_{\kappa,\mu}$ et $a_{\kappa,\mu}^\dagger$ sont les opérateurs bosoniques de destruction et de création des photons de vecteur d'onde κ et de polarisation \mathbf{e}_μ .

Nous pouvons finalement obtenir l'hamiltonien d'interaction lumière-matière en seconde quantification à partir des expressions mentionnées en (2.13), (2.14) et (2.17).

2.3.2 Probabilité de transition Raman

La théorie de perturbation dépendante du temps permet d'obtenir la règle d'or de Fermi qui donne la probabilité de transition du système {électrons + photons} entre un état initial $|\psi_i\rangle$ d'énergie E_i et un état final $|\psi_f\rangle$ d'énergie E_f par unité de temps :

$$P_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (2.18)$$

En reprenant l'hamiltonien H_{int} défini dans le paragraphe précédent, nous pouvons calculer l'élément de matrice $\langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle$ et déduire les transitions dues au couplage électrons-photons au deuxième ordre : La diffusion Raman est un processus à deux photons, un incident et un diffusé. Ceci revient à traiter le terme H_A au deuxième ordre (puisque ce terme au premier ordre ne fait appel qu'un seul photon et ne correspond donc pas à un processus Raman) et le terme H_{AA} au premier ordre :

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle &= \langle \psi_f | H_{AA} | \psi_i \rangle \\ &+ \sum_L \frac{\langle \psi_f | H_A | L_s \rangle \langle L_s | H_A | \psi_i \rangle}{E_i - E_{L_s}} \\ &+ \frac{\langle \psi_f | H_A | L_i \rangle \langle L_i | H_A | \psi_i \rangle}{E_i - E_{L_i}} \end{aligned} \quad (2.19)$$

$|L_i\rangle$ et $|L_s\rangle$ sont des états intermédiaires d'énergies E_{L_i} et E_{L_s} qui font intervenir la création (destruction) d'un photon diffusé (incident). Les états propres du système peuvent se décomposer dans l'espace de Fock comme :

$$\begin{aligned} |\psi_i\rangle &= |n_i, n_s = 0; \mathbf{k}, n\rangle \\ |L_i\rangle &= |n_i - 1, 0; \mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}_i, l\rangle \\ |L_s\rangle &= |n_i, n_s + 1; \mathbf{k} - \boldsymbol{\kappa}_s, l\rangle \\ |\psi_s\rangle &= |n_i - 1, 1; \mathbf{k} + \mathbf{q}, m\rangle \end{aligned}$$

où n_i et n_s sont respectivement les nombres de photons incidents et diffusés. $|k, n\rangle$ est l'état électronique de Bloch, i.e. une fonction d'onde à un électron, de vecteur d'onde \mathbf{k} dans la bande n . On considère ici des électrons de Bloch dans un potentiel périodique. n , m et l étant les indices de bandes.

Le développement de l'expression du taux de diffusion Raman $P_{i,f}$ fait apparaître l'opérateur densité électronique effective $\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}$:

$$\tilde{\rho}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s) C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger C_{\mathbf{k}} \quad (2.20)$$

Les opérateurs C^\dagger et C sont les opérateurs fermioniques de création et de destruction d'un électron dans le système. L'opérateur de densité $\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}$ correspond à l'opérateur densité classique $\rho_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger C_{\mathbf{k}}$ pondéré par un terme $\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)$, appelé vertex Raman. Le vertex Raman s'exprime sous la forme d'un tenseur Raman $\gamma_{\mathbf{k}}$ contracté par les polarisations des photons incidents \mathbf{e}_i et diffusés \mathbf{e}_s . Nous verrons plus loin que toute la spécificité de la diffusion Raman apparaît dans cette nouvelle quantité introduite qui obéit aux symétries du cristal et qui nous permet par exemple d'accéder à des régions distinctes de l'espace réciproque. Le vertex Raman, pour un processus Stokes et pour une bande électronique n croisant le niveau de Fermi (cas de électrons de Bloch), s'écrit [HAYES et LOUDON 2004] [GALLAIS 2003] :

$$\begin{aligned} \gamma_{\mathbf{k},n}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s) &= \mathbf{e}_s^* \cdot \mathbf{e}_i \\ &+ \frac{1}{m} \sum_{\mathbf{k},n} \frac{\langle \mathbf{k}, m | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_s^* | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_i | \mathbf{k}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} + \hbar \cdot \omega_s} \\ &+ \frac{\langle \mathbf{k}, m | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_i | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_s^* | \mathbf{k}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} - \hbar \cdot \omega_i} \end{aligned} \quad (2.21)$$

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

Le premier terme ($\mathbf{e}_s^* \cdot \mathbf{e}_i$) provient de l'interaction de contact (ou direct) H_{AA} qui ne fait pas intervenir des états intermédiaires et correspond à des transitions électroniques intra-bandes (Figure 2.4a). Le deuxième terme ($\frac{1}{m} \cdot \sum \dots$) provient de l'interaction H_A et implique des transitions électroniques virtuelles de second ordre qui peuvent être intra-bandes ($m = n$) (Figure 2.4b) ou inter-bandes ($m \neq n$) (Figure 2.4c). Lorsque l'énergie du photon incident correspond à celle d'une transition électronique ($\hbar \cdot \omega_i = \epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l}$), ce terme diverge, l'état intermédiaire est réel et on parle d'effet de résonance.

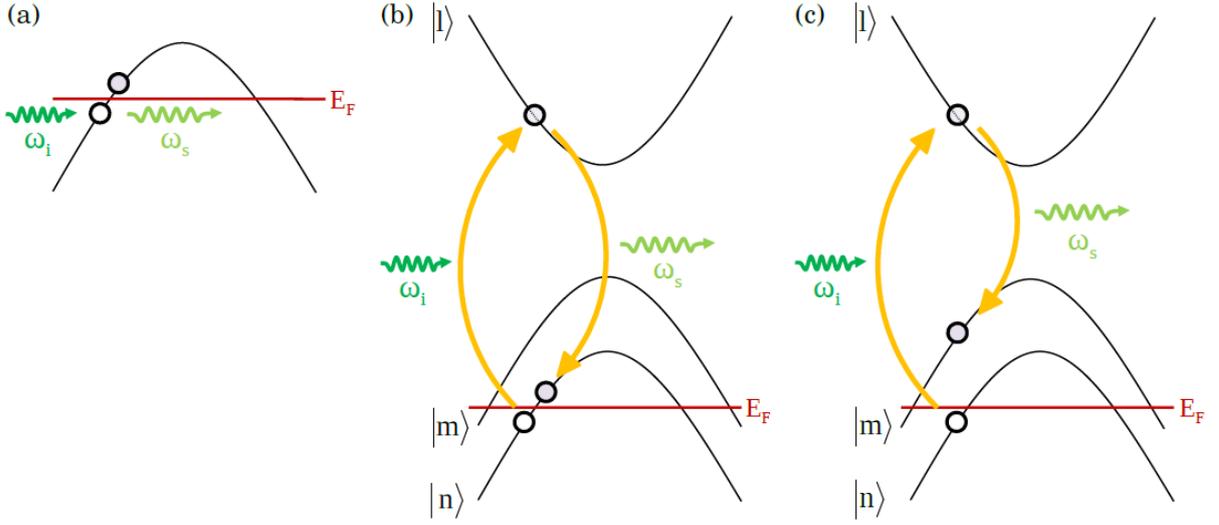


FIGURE 2.4 – Diffusion Raman électronique (a) via l'interaction de contact H_{AA} (intra-bande), (b) via l'interaction H_A pour des transitions intra-bandes et (c) via l'interaction H_A pour des transitions inter-bandes.

2.3.3 Section efficace de diffusion et susceptibilité Raman

Nous considérons un flux incident de photons ϕ_i d'énergie ω_i et de vecteur d'onde \mathbf{k}_i sur un ensemble de N électrons. Le nombre de photons dN diffusés inélastiquement dans un angle solide $d\Omega$ par unité de temps est donné par :

$$dN = \phi_i \left\{ \int d\omega \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right\} d\Omega \quad (2.22)$$

Nous introduisons la section efficace différentielle de la diffusion Raman $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$ qui représente la probabilité qu'un photon incident d'énergie ω_i soit diffusé inélastiquement dans l'angle solide $d\Omega$ avec une énergie comprise entre ω_s et $\omega_s + d\omega$. Cette quantité est reliée à l'hamiltonien qui décrit l'interaction lumière-matière. Elle s'obtient en effet en sommant le taux de diffusion P_{if} sur tous les états finaux [DEVEREAUX et HACKL 2007]. Dans le cas de la diffusion Raman électronique, la section efficace différentielle s'écrit à l'aide de l'opérateur densité électronique effective :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{r_0^2 \omega_s}{2\pi \omega_i} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \tilde{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (2.23)$$

où r_0 est le rayon classique de l'électron.

Cette expression fait apparaître le facteur de structure dynamique :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \tilde{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (2.24)$$

qui permet de réécrire la section efficace différentielle comme :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = r_0^2 \frac{\omega_s}{\omega_i} S(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.25)$$

Expérimentalement, l'intensité Raman mesurée par le détecteur est proportionnelle à la section efficace différentielle qui est directement proportionnelle à la fonction de corrélation densité effective–densité effective. La diffusion Raman électronique permet donc de sonder les fluctuations de charges associées aux excitations électroniques dans le système.

Théorème de fluctuation-dissipation

Nous rappelons que le processus de diffusion inélastique correspond à une énergie perdue par la lumière et que cette dissipation d'énergie est reliée aux fluctuations de charges dans le système électronique. D'après le théorème de fluctuation-dissipation [KUBO 1966], les fluctuations à l'équilibre thermodynamique peuvent être reliées à la partie imaginaire d'une fonction de réponse (ou susceptibilité) qui décrit la dissipation dans le système sous l'action d'une perturbation extérieure de la façon suivante :

$$\chi''(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{1 + n(\omega, T)} S(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.26)$$

où $n(\omega, T) = (e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^{-1}$ est le facteur de Bose.

Dans le cas présent, la partie imaginaire de la réponse Raman (qui décrit la dissipation) est liée au facteur de structure dynamique (qui décrit les fluctuations de la densité de charge effective) sous l'action du champ électromagnétique des photons. Ainsi, la susceptibilité Raman $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ correspond à l'intensité Raman mesurée modulo le facteur de Bose. Les intensités Raman mesurées expérimentalement sont souvent divisées par $(1 + n(\omega, T))$ et représentent donc χ'' .

Les sections efficaces différentielles Raman qui proviennent d'un processus Stokes (où il y a création d'une excitation dans le système ($\omega > 0$)), et d'un processus anti-Stokes (où il y a destruction d'une excitation ($\omega < 0$)), diffèrent uniquement par le facteur de Bose

[HAYES et LOUDON 2004] :

$$n(\omega, T) \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{Stokes} = (n(\omega, T) + 1) \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{anti-Stokes} \quad (2.27)$$

Ceci traduit le fait que le processus anti-Stokes est moins probable que le processus Stokes, à cause du facteur d'occupation des états d'énergie du cristal. Par ailleurs, ces deux processus sont symétriques. Nous pouvons ainsi restreindre l'étude au cas du processus Stokes.

Avant d'exprimer la susceptibilité Raman dans les matériaux étudiés, nous allons tout d'abord discuter du vertex Raman qui donne à la diffusion Raman toute son intérêt puisqu'il nous permet de sélectionner la symétrie des excitations sondées.

2.3.4 Vertex Raman et règles de sélection

Le vertex Raman est issu de la contraction par les polarisations des photons incidents \mathbf{e}_i et diffusés \mathbf{e}_s d'un tenseur Raman qui est directement lié aux propriétés de symétrie du cristal étudié :

$$\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s) = \mathbf{e}_s^* \cdot \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{e}_i \quad (2.28)$$

Dans le cadre de la théorie des groupes, le tenseur Raman peut se décomposer sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal. Dans le cas des supraconducteurs à base de fer, les cristaux possèdent une symétrie tétragonale à température et pression ambiantes et appartiennent au groupe D_{4h} . Ce groupe de symétrie est composé de 6 représentations irréductibles³ : B_{1g} , B_{2g} , A_{1g} , A_{2g} et $2E_g$ [TINKHAM 2003] :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mu} \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{\mu} \quad (2.29)$$

où l'indice μ correspond aux différentes symétries formant la base du groupe ponctuel du cristal. Ainsi, le tenseur Raman se décompose sur cette base en :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{2g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(1)} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{E_g(2)} \quad (2.30)$$

3. Les représentations irréductibles mentionnées sont celles actives en Raman. En effet, le tenseur Raman est symétrique par rapport au centre d'inversion. On ne conserve alors que les symétries paires d'indice g (en allemand : gerade, c'est-à-dire pair). Les lettres A, B et E désignent la dimension de la symétrie : A et B : 1D et E : 2D.

Chaque composante peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = & \begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \\ & + \begin{pmatrix} 0 & f & 0 \\ -f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g \\ 0 & g & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & -g \\ 0 & 0 & 0 \\ -g & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Pour une configuration de polarisations donnée et dans une orientation d'échantillon donnée, seules certaines de ces symétries sont actives. On parle de règle de sélection qui permettent une sélectivité des excitations sondées. Ceci veut dire que les fluctuations de densité électronique sondées ont une symétrie qui leur est privilégiée par les directions de polarisation des photons incidents et diffusés.

Ainsi, par exemple, nous nous intéressons aux règles de sélection pour un choix de polarisations croisées orientées le long des liaisons Fer-Fer. Le calcul du vertex Raman total correspondant à cette configuration est le suivant :

$$\begin{aligned} \gamma_{\mathbf{k}(xy)} &= \mathbf{e}_s \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_i \\ &= (100) \left(\begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ & \quad + \begin{pmatrix} 0 & f & 0 \\ -f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g \\ 0 & g & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & -g \\ 0 & 0 & 0 \\ -g & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.32) \\ &= 0 + d + 0 + f + 0 + 0 \\ &\propto \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{2g}} \end{aligned}$$

Le tenseur Raman étant symétrique, les configurations croisées ij et ji sont équivalentes théoriquement où les indices i et j décrivent les directions de l'espace. Quant au vertex Raman dans la symétrie A_{2g} , il donne une contribution négligeable à la réponse Raman dans les supraconducteurs à base de fer [MUSCHLER et al. 2009]. Il sera omis dans la suite pour éviter d'alourdir les notations. La symétrie B_{2g} peut donc être sondée individuellement grâce à des polarisations rectilignes incidentes et diffusées croisées par

rapport aux liaisons Fer-Fer. Les tenseurs de symétrie E_g sont hors plans (x,y). Il faut que l'une des polarisations incidente ou diffusée ait une composante finie suivant l'axe c pour avoir accès à cette symétrie. La figure 2.5 représente les différentes configurations de polarisation (\mathbf{e}_i , \mathbf{e}_s) utilisées tout au long de ce travail ainsi que les symétries Raman sondées pour chacune de ces configurations. Les principales symétries sondées sont : La symétrie B_{2g} (commentée plus haut), la symétrie B_{1g} qui est sondée grâce à des polarisations rectilignes croisées orientées à 45° des liaisons Fer-Fer. Et finalement la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$ qui est sondée grâce à des polarisations rectilignes parallèles à 45° des liaisons Fer-Fer. Il est à noter qu'il est possible d'obtenir la symétrie A_{1g} seule grâce à des polarisations circulaires.

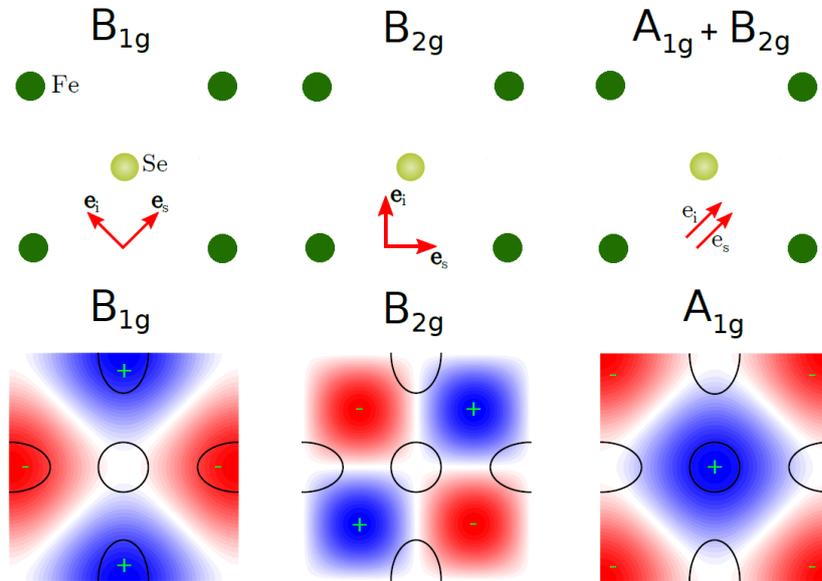


FIGURE 2.5 – Panneau en haut : configuration des polarisations incidentes et diffusées (\mathbf{e}_i , \mathbf{e}_s) permettant de sonder les symétries B_{1g} , B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$. Panneau en bas : harmoniques d'ordre 2 de la première zone de Brillouin dans la représentation tétragonale pour les symétries B_{1g} , B_{2g} et A_{1g} [MASSAT 2017]. Les lignes blanches représentent les directions suivant lesquelles le vertex Raman s'annule. Les signes + et - servent uniquement à indiquer les changements de signe du vertex. Sur chacune des figures, nous avons superposé en trait noir une représentation schématique des surfaces de Fermi des $FeSC$ dans la maille à 1 atome de fer : une poche trou circulaire en centre de la zone de Brillouin et deux poches électrons elliptiques aux points $M(0, \pi)$ et $M(\pi, 0)$

Dépendance angulaire dans l'espace réciproque

Jusqu'à maintenant nous avons décomposé le vertex Raman sur la base de fonctions irréductibles du groupe ponctuel du cristal. Il est également possible de décomposer le vertex Raman dans chaque symétrie sur une base de fonctions harmoniques de la zone de Brillouin permettant de décrire les fluctuations de densité de charge électronique à la surface de Fermi [ALLEN 1976] :

$$\gamma_{\mathbf{k}}^{\mu} = \sum_L \gamma_L^{\mu} \phi_L^{\mu}(\mathbf{k}) \quad (2.33)$$

Les fonctions $\phi_L(\mathbf{k})$ sont les harmoniques d'ordre L de la zone de Brillouin. Elles dépendent du module et de la direction de \mathbf{k} . La symétrie des fonctions harmoniques $\phi_L(\mathbf{k})$ impose des règles de sélection pour les transitions optiques et attribue ainsi à la diffusion Raman électronique une sélectivité dans l'espace des phases. Cette dépendance du vertex Raman dans l'espace des phases permet une sélectivité de la région de la zone de Brillouin sondée. La figure 2.5 représente le développement du vertex Raman en harmoniques de la première zone de Brillouin dans les trois symétries sondées. Le vertex Raman se décompose à l'ordre le plus bas comme suit :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} = \tilde{\gamma}_2^{B_{1g}} (\cos(k_x a) - \cos(k_y a)) + \dots \quad (2.34)$$

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} = \tilde{\gamma}_2^{B_{2g}} (\sin(k_x a) \sin(k_y a)) + \dots \quad (2.35)$$

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} = \tilde{\gamma}_0^{A_{1g}} + \tilde{\gamma}_2^{A_{1g}} (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) + \dots \quad (2.36)$$

Le vertex Raman B_{1g} se transforme comme la fonction $(x, y) \mapsto x^2 - y^2$. Ceci implique que la symétrie B_{1g} sonde les excitations électroniques tout au long des directions k_x et k_y (points M $(0, \pi)$ et $(\pi, 0)$) et qu'elle est nulle suivant les diagonales ($k_y = \pm k_x$) (points $(\pm\pi/2, \pm\pi/2)$). Le vertex Raman B_{2g} se transforme comme la fonction $(x, y) \mapsto x.y$. La symétrie B_{2g} sonde les excitations suivant les diagonales et elle est nulle suivant les directions k_x et k_y . Finalement le vertex A_{1g} a la pleine symétrie du cristal et dépend des valeurs des constantes $\gamma_L^{A_{1g}}$ qui sont inconnues et dépendent à priori de la topologie de la surface de Fermi. Pour aller plus loin dans l'étude de la structure des vertex Raman dans l'espace réciproque, on peut utiliser l'approximation de la masse effective.

Approximation de la masse effective

En l'absence de phénomènes résonants, on peut montrer que le vertex Raman est proportionnel à la contraction de l'inverse du tenseur de la masse effective par les vecteurs

de polarisations incidente et diffusée [ASHCROFT et MERMIN 1976] :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k},n} = \frac{m}{2\hbar^2} \sum_{i,j} e_s^{i*} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right) e_i^j \quad (2.37)$$

où les indices i et j décrivent les directions de l'espace.

Cette expression permet de calculer explicitement le vertex Raman à partir de la structure de bande électronique du système. Le vertex Raman pour une bande n donnée est proportionnel à la courbure (dérivée seconde) de sa dispersion en énergie $\epsilon_n(\mathbf{k})$ dans la direction \mathbf{k} sélectionnée par les polarisations des champs électriques. La connaissance de la structure de bande est alors fondamentale pour déterminer l'expression exacte du vertex Raman et son évolution dans l'espace des \mathbf{k} .

L'expression générale des vertex Raman dans les symétries B_{1g} , B_{2g} et A_{1g} dans la représentation de 1Fe/maille s'écrit :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k},n}^{B_{1g}} = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} - \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_y^2} \right) \quad (2.38)$$

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k},n}^{B_{2g}} = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_y} + \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_y \partial k_x} \right) \quad (2.39)$$

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k},n}^{A_{1g}} = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_y^2} \right) \quad (2.40)$$

Nous pouvons illustrer cette approximation dans la cas de FeSe. Le hamiltonien des deux bandes électroniques issue des orbitales xz et yz croisant le niveau de Fermi autour du point Γ est décrit comme suit [UDINA et al. 2020] :

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} h_0 + h_3 - \Delta_h & h_1 \\ h_1 & h_0 - h_3 + \Delta_h \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

$h_0(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - \frac{k^2}{2m_h}$, $h_1(\mathbf{k}) = -2c_h k_x k_y$, $h_3(\mathbf{k}) = b_h(k_x^2 - k_y^2)$, Δ_h étant le paramètre d'ordre nématique et k_x et k_y sont les vecteurs d'ondes orientés le long des liaisons Fe–Fe. On note également que si $c_h = b_h$, la poche de trou est circulaire dans la phase tétragonale.

Les expressions du vertex Raman dans un réseau carré d'atomes de fer autour du point Γ s'écrivent :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} \propto \begin{pmatrix} 2b_h & 0 \\ 0 & -2b_h \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} \propto \begin{pmatrix} 0 & -2c_h \\ -2c_h & 0 \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} \propto \begin{pmatrix} -2a_h & 0 \\ 0 & -2a_h \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Le vertex Raman dépend du contenu orbital de la poche de Fermi, il peut s'exprimer dans la base des opérateurs orbitales d_{xz} et d_{yz} au point Γ comme suit :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} \propto d_{yz}^\dagger d_{yz} - d_{xz}^\dagger d_{xz} \quad , \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} \propto d_{yz}^\dagger d_{xz} + d_{xz}^\dagger d_{yz} \quad , \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} \propto d_{yz}^\dagger d_{yz} + d_{xz}^\dagger d_{xz} \quad (2.45)$$

Les directions x et y sont suivant les liaisons fer-fer dans le plan des atomes de fer, z étant la direction perpendiculaire à ce plan. Dans cette approche à deux orbitales on remarque que le vertex B_{1g} correspond à des fluctuations associées à un ordre ferro-orbitale si on se concentre uniquement sur la poche trou.

Une expression équivalente du vertex B_{1g} peut être déduite pour les bandes électrons près des points M si on se limite aux orbitales xz et yz [UDINA et al. 2020]. La dispersion des bandes au point M est cependant plus complexe car elle implique également les orbitales xy , pouvant donner un terme supplémentaire au vertex B_{1g} et donc une composante nématique non ferro-orbitale.

Au delà de ces arguments qualitatifs, on notera que des calculs théoriques plus quantitatifs menés à partir d'une structure de bande ab-initio DFT pour $Ba122$ [I. I. MAZIN et al. 2010] ont montré que la symétrie B_{1g} sonde les poches électrons aux points M , la symétrie B_{2g} ne sonde aucune poche de Fermi tandis que la symétrie A_{1g} sonde les poches trous en centre de zone. Des calculs équivalents pour $FeSe$ ne sont pas disponibles pour l'instant.

2.4 Réponse Raman électronique dans les métaux

Nous avons fait le lien entre l'intensité Raman détectée dans une expérience de diffusion inélastique de la lumière et la susceptibilité Raman. Nous allons voir comment relier la susceptibilité Raman avec les grandeurs caractéristiques d'un système d'électrons afin de mieux comprendre ses propriétés électroniques. Le calcul de la fonction de réponse Raman fait intervenir fréquemment les fonctions de green de la physique à N corps. Le formalisme des fonctions de green caractérise un état électronique dans un solide par son énergie et par le temps de vie d'un électron placé dans cet état [DEVEREAUX et HACKL

2007] [GALLAIS 2003] [LE TACON 2004] :

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (2.46)$$

où $\epsilon_{\mathbf{k}}$ est la dispersion des bandes d'énergie et Σ est le self-energy de l'électron. Le self-energy est une fonction complexe qui permet d'inclure les interactions de l'électron dans un état \mathbf{k} avec les autres excitations du système (électrons, phonons, etc.). Les propriétés des particules libres sont renormalisées. On parle de quasi-particules : La partie réelle de l'énergie propre Σ' décale l'énergie d'excitation de la quasi-particule, ce qui correspond à une renormalisation de la masse de l'électron libre (masse effective). La partie imaginaire Σ'' , quant à elle, est liée aux taux de relaxation de la quasi-particule. Elle offre un temps de vie fini à l'excitation. La fonction de Green peut être liée à la densité spectrale $A(\mathbf{k}, \omega)$ qui décrit le spectre des excitations des quasi-particules du système.

Dans un métal normal, les excitations sondées par diffusion Raman électronique sont des paires électron-trou près de la surface de Fermi. Nous allons d'abord aborder la réponse Raman dans quelques cas simples de métaux puis expliciter le cas d'une instabilité de type nématique.

2.4.1 Réponse d'un gaz d'électrons sans interaction

Pour des électrons libres, la réponse Raman résulte uniquement de la création de paires électrons-trous. La susceptibilité Raman (partie imaginaire de la fonction de réponse) s'écrit dans le cadre du formalisme des fonctions de Green [GALLAIS 2003] de la façon suivante :

$$\chi''^{\mu}(\omega, \mathbf{q}) = -\pi \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}^{\mu}|^2 (f(\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}})) \cdot \delta(\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \omega) \quad (2.47)$$

f étant la fonction de distribution de Fermi-Dirac et μ étant la symétrie du vertex Raman.

Dans ce cas, la réponse Raman est finie et confinée aux très basses énergies [PLATZMAN 1965]. L'énergie maximale que la lumière incidente peut transmettre au système est limitée à $\omega_{max} = q_{max} \cdot v_F$ où q_{max} est le vecteur d'onde maximal transféré. Au-delà de cette énergie, la réponse Raman est nulle en raison de la limitation de l'espace des phases disponible⁴. Pour *FeSe* et une longueur d'onde laser de $500nm$, on a $q_{max} \approx 7 \times 10^5 cm^{-1}$

4. La réponse Raman est d'autant plus limitée que le vecteur d'onde transféré est petit ($\mathbf{q} \sim 0$). Dans la limite \mathbf{q} tend vers 0, la réponse Raman est uniformément nulle.

et $k_f = 0.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ [KASAHARA et al. 2014], on obtient une réponse Raman limitée à des nombres d'onde inférieurs à 20 cm^{-1} (dans la pratique notre géométrie de diffusion impose une valeur de q_{max} bien inférieure). Or comme nous allons le voir, la réponse Raman du *FeSe* présente un continuum électronique non nul sur une large plage d'énergies bien supérieures à cette valeur. Nous verrons que celui-ci peut être en partie expliqué quand le temps de vie fini des quasi-particules est pris en compte.

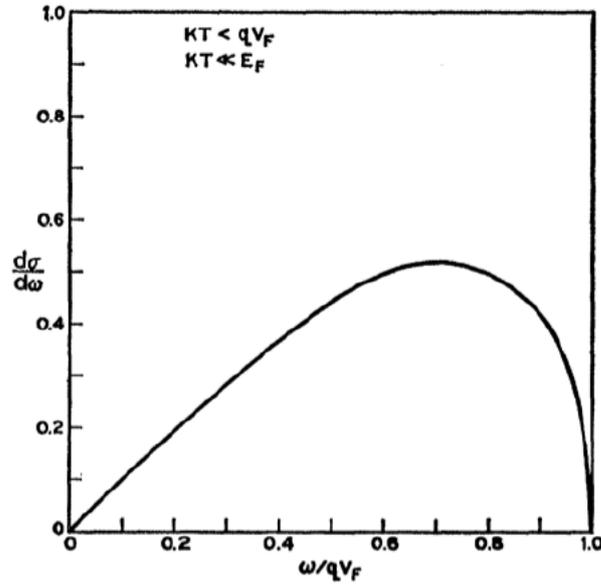


FIGURE 2.6 – Réponse Raman d'un gaz d'électrons libres [PLATZMAN 1965]. La réponse Raman est nulle pour des énergies supérieures à qv_f

2.4.2 Réponse d'un gaz d'électrons en interaction

Modèle de Drude

Etant donné que les électrons dans un métal interagissent, il est plus réaliste de tenir compte de ces interactions. On ne raisonne plus en terme d'électrons libres mais plutôt en terme d'électrons renormalisés ou tout simplement quasi-particules. Ceci peut être décrit via un simple modèle de Drude qui tient compte du temps de vie fini τ de ces excitations, lié au taux de diffusion Γ , et de leurs masses effectives. Si on ne considère que les interactions avec des impuretés, on peut définir τ comme étant le temps moyen entre deux collisions d'un électron avec une impureté, autrement dit c'est le temps durant lequel l'électron garde son état \mathbf{k} bien défini. Le taux de diffusion Γ correspond au nombre d'électrons diffusés de l'état \mathbf{k} à l'état \mathbf{k}' par unité de temps. La diffusion des électrons

par les impuretés fait intervenir un potentiel de diffusion ($H_{imp} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'}$). Dans le cas où ce potentiel diffuseur est isotrope, la susceptibilité Raman s'écrit dans la limite $\mathbf{q} \rightarrow 0$ (limite diffusive $q.v_f \ll 1/\tau$) [ZAWADOWSKI et CARDONA 1990] [DEVEREAUX et HACKL 2007] [GALLAIS 2003] :

$$\chi''^{\mu}(\omega, \mathbf{q} = \mathbf{0}) = N(E_F) \cdot |\gamma^{\mu}|^2 \cdot \frac{\omega \cdot \Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \quad (2.48)$$

où $N(E_f)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et μ est la symétrie du vertex Raman. Cette expression est analogue à celle du modèle du Drude pour la conductivité. On obtient par analogie $\chi''^{\mu}(\omega) \propto \omega \cdot \sigma(\omega)$ où $\sigma(\omega)$ est la conductivité optique. On définit alors la quantité $\chi''^{\mu}(\omega)/\omega$ comme étant la conductivité Raman.

La susceptibilité Raman obtenue est une lorentzienne amortie centrée sur Γ_0 qui est inversement proportionnelle au temps de vie τ . Quant à la pente de la réponse Raman à basse énergie, elle est directement proportionnelle au temps de vie τ :

$$\frac{d\chi''^{\mu}}{d\omega}(\omega \rightarrow 0) = \frac{N(E_F) \cdot |\gamma^{\mu}|^2}{\Gamma_0} = N(E_F) \cdot |\gamma^{\mu}|^2 \cdot \tau \quad (2.49)$$

Lorsque le self energy dépend de \mathbf{k} , le taux de relaxation Γ_0 dépend de la symétrie μ et la diffusion Raman permet ainsi de définir un taux de diffusion associé à des zones précises de la surface de Fermi.

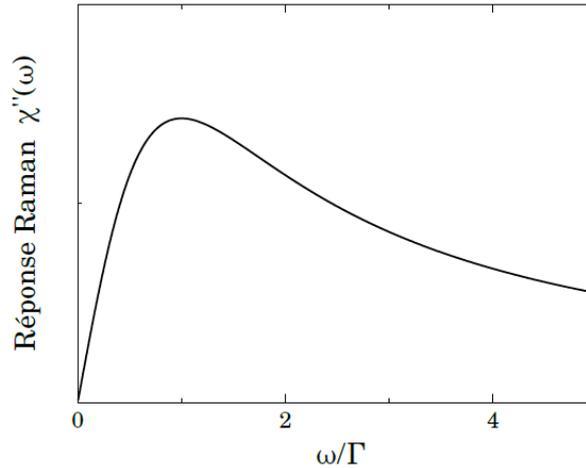


FIGURE 2.7 – Réponse Raman dans le modèle de Drude [GALLAIS 2003].

A haute énergie la réponse Raman devient à nouveau négligeable. Nous verrons que l'interprétation de type Drude suffit toutefois pour décrire le continuum électronique de basse énergie et que cette réponse de Drude est renormalisée à l'approche d'une instabilité

nématique dans *FeSe*.

Ce modèle de Drude s'appuie sur l'hypothèse de la diffusion des quasi-particules (due au désordre) dans un système mono-bande qui implique uniquement des transitions intra-bandes. Si les particules ont un temps de vie infini, la réponse Raman à $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ est uniformément nulle. En revanche, dans un système multi-bande comme c'est le cas pour *FeSe*, les contributions inter-bandes sont non nulles à $\mathbf{q} = 0$ même pour des électrons quasi-libres. Ces transitions inter-bandes vont contribuer à la réponse Raman à plus haute énergie [UDINA et al. 2020].

2.5 Réponse Raman électronique près d'une instabilité nématique

La transition structurale/nématique dans les *FeSC* implique une distorsion orthorhombique dans l'espace réel accompagnée d'une déformation de la surface de Fermi dans l'espace réciproque suite à la brisure de la symétrie de rotation C_4 du système. Cette déformation est associée à une instabilité de Pomeranchuk de symétrie d [POMERANCHUK 1958], qui peut être décrite en introduisant une interaction électronique attractive dans le canal de charge nématique. Le modèle adapté est similaire au modèle de Drude décrit plus haut et présente en plus un terme d'interaction qui tient compte des degrés nématiques de charge dans l'hamiltonien total du système [GALLAIS et PAUL 2016]. Nous verrons à présent comment ce terme d'interaction induit une transition de phase nématique électronique à une température T_0 .

2.5.1 Symétrie de la nématicité électronique

L'hamiltonien d'un système d'électrons en interaction est décrit par :

$$H = H_0 + H_{imp} + H_I \quad (2.50)$$

où H_0 correspond à l'énergie cinétique des électrons, H_{imp} décrit la diffusion des électrons par des impuretés assurant un temps de vie fini des quasi-particules et le dernier terme H_I traduit l'interaction entre les électrons :

$$H_I = -\frac{g}{2} \sum_{\mathbf{q}} O_n(-\mathbf{q}) O_n(\mathbf{q}) \quad (2.51)$$

g étant une constante de couplage positive et $O_n(\mathbf{q})$ ⁵ est la transformée de Fourier de l'opérateur nématique de charge $O_n(\mathbf{r}_i)$ au site i du réseau cristallin :

$$O_n(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4}[(c_i^\dagger c_{i-\mathbf{x}} + c_i^\dagger c_{i+\mathbf{x}} + C.C.) - (c_i^\dagger c_{i-\mathbf{y}} + c_i^\dagger c_{i+\mathbf{y}} + C.C.)] \quad (2.52)$$

Dans la phase tétragonale, $\langle O_n(\mathbf{r}_i) \rangle = 0$ tandis que dans la phase orthorhombique où les directions \mathbf{x} et \mathbf{y} sont inéquivalentes, $\langle O_n(\mathbf{r}_i) \rangle = \delta_0 \forall i$.

Si maintenant on exprime $O_n(\mathbf{q})$ dans l'espace des \mathbf{k} , on obtient :

$$O_n(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} f_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (2.53)$$

avec N est le nombre total des sites.

L'opérateur $f_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} = (h_{\mathbf{k}} + h_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})/2$ fait intervenir le facteur de forme de la symétrie B_{1g} ($h_{\mathbf{k}} = \cos(k_x) - \cos(k_y)$) qui se transforme en $x^2 - y^2$. L'interaction résultante est associée dans l'espace réciproque à une déformation dans le canal B_{1g} d'une surface de Fermi initialement circulaire en une surface de Fermi elliptique.

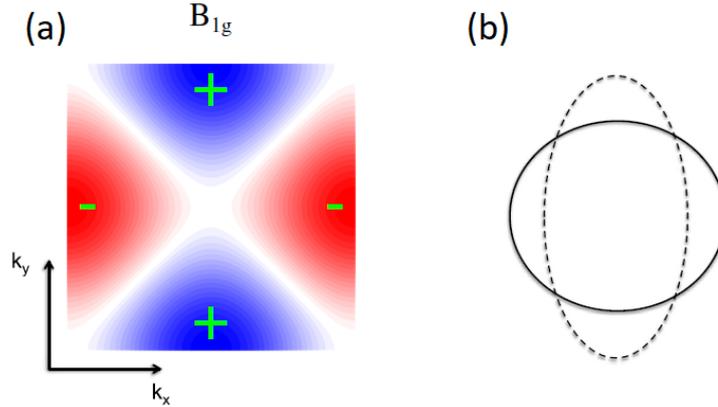


FIGURE 2.8 – (a) Facteur de forme de l'opérateur nématique de charge dans l'espace réciproque ayant la symétrie B_{1g} . (b) Déformation d'une surface de Fermi initialement circulaire (traits pleins) en une surface elliptique (traits pointillés) dans la phase nématique.

Il est à noter que l'introduction d'une telle interaction entre les électrons sert uniquement à mettre en évidence l'existence d'une transition de phase nématique dans le canal B_{1g} . L'origine microscopique de cette interaction reste toutefois à identifier étant donné

5. L'indice n pour nématique.

que tous les degrés de liberté électroniques (spins, charges ou orbitaux) subissent la transition (cf. chapitre 1). Nous discutons dans ce qui suit de la signature de cette transition de phase nématique en spectroscopie Raman.

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

La réponse Raman dans la symétrie B_{1g} , canal de l'instabilité nématique, est une réponse de Drude renormalisée. Le terme d'interaction nématique H_I traité dans l'approximation RPA mène à une susceptibilité Raman de la forme suivante [GALLAIS et PAUL 2016] :

$$\chi''_{B_{1g}}(\omega, \mathbf{q} = \mathbf{0}) = A \cdot \left(\frac{\omega \cdot \Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \right) \quad (2.54)$$

avec

$$A = \frac{A_0 \cdot c}{r \cdot (r + c)} \quad (2.55)$$

et

$$\Gamma = \frac{r}{(r + c) \cdot \tau} \quad (2.56)$$

où A_0 et c sont des constantes reliées à la constante du couplage nématique g et à la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_f)$, τ étant le temps de vie des quasi-particules. Quant à r , il est relié à la longueur de corrélation des fluctuations nématiques ξ_n et au paramètre de maille a dans le plan des atomes de fer par :

$$r = \left(\frac{a}{\xi_n} \right)^2 \quad (2.57)$$

Cette quantité dépend de la température, elle diminue lorsqu'on abaisse la température vers la transition. En effet, en théorie de champ moyen, la longueur de corrélation nématique ξ_n devient très grande en diminuant la température et diverge au point critique d'une transition de phase de second ordre suivant $(T - T_0)^{-\frac{1}{2}}$ où T_0 est la température de la transition nématique. Cette divergence reflète la présence de fluctuations nématiques critiques. Dans la phase tétragonale, quand on s'approche de la transition, on s'attend à ce que r se comporte comme $(T - T_0)$.

Ainsi proche de T_0 , la susceptibilité Raman à basse énergie est un pic quasi-élastique d'amplitude A et de largeur Γ . Ce pic augmente en intensité en diminuant la température vers la transition.

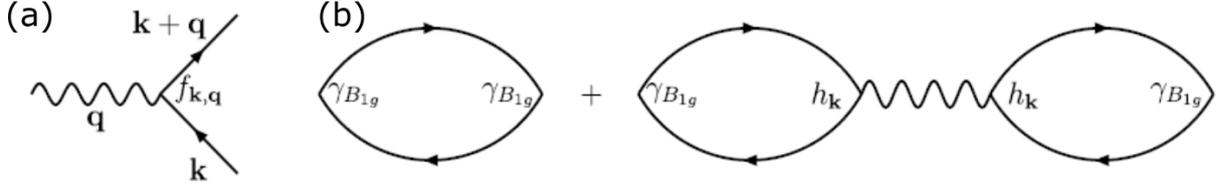


FIGURE 2.9 – (a) Interaction entre électrons (traits solides) et opérateur de charges nématiques (trait ondulé). (b) Diagramme contribuant à l'instabilité nématique dans la méthode RPA. Le premier terme est celui de la contribution des quasi-particules (bulle de polarisation entre deux vertex). Le deuxième terme est celui de la contribution critique associée à une instabilité nématique. Cette contribution est non nulle seulement dans le canal B_{1g} [GALLAIS et PAUL 2016].

En utilisant la relation de Kramers-Kronig, il est possible de déterminer la partie réelle (qui dénote la dispersion du système) à partir de la partie imaginaire (qui dénote la dissipation) d'une fonction de réponse satisfaisant au principe de causalité. Par conséquent, la susceptibilité nématique qui contient la contribution nématique électronique est liée à la susceptibilité Raman par :

$$\chi_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi''_{B_{1g}}(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega)}{\omega} d\omega \quad (2.58)$$

Ainsi, en intégrant la conductivité Raman (susceptibilité Raman mesurée expérimentalement divisée par le déplacement Raman) sur un intervalle d'énergie mesuré en Raman, nous obtenons une mesure de la susceptibilité nématique du système. Cette quantité montre un comportement critique à l'approche de la transition nématique, et ce uniquement dans la symétrie B_{1g} . Nous allons voir qu'en tenant compte de l'analyticité de la fonction de réponse, χ_0 a un comportement divergeant en $1/(T - T_0)$ à la transition nématique comme prévu dans une approche de champ moyen pour une transition de phase de second ordre.

L'aire du pic quasi-élastique A dépend de la température et suit les mêmes variations que la susceptibilité Raman nématique. En effet, en appliquant la relation de Kramers-Kronig (2.58) sur l'expression (2.54), on obtient à la limite dynamique ($\omega \rightarrow 0$) :

$$\chi_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{A \cdot (\frac{\omega \Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2})}{\omega} d\omega = A \quad (2.59)$$

Dans ce modèle simple la susceptibilité nématique est donnée directement par l'amplitude du pic quasi-élastiques A .

En champ moyen χ_0 s'écrit à l'approche de la transition, quand r est petit, suivant l'équation de type Curie-Weiss :

$$\chi_0(T) \sim \frac{A_0}{r(T)} = \frac{A_0}{\tilde{r} \cdot (T - T_0)} \quad (2.60)$$

où $\tilde{r} > 0$ est une constante.

L'interaction nématique induit donc une divergence de la susceptibilité nématique dans la symétrie B_{1g} . Une deuxième renormalisation du pic quasi-élastique survient sur sa largeur Γ qui est désormais liée à r . Lorsqu'on s'approche de la transition nématique, $\Gamma \approx r/(c \cdot \tau)$. Elle se comporte alors en $(T - T_0)$.

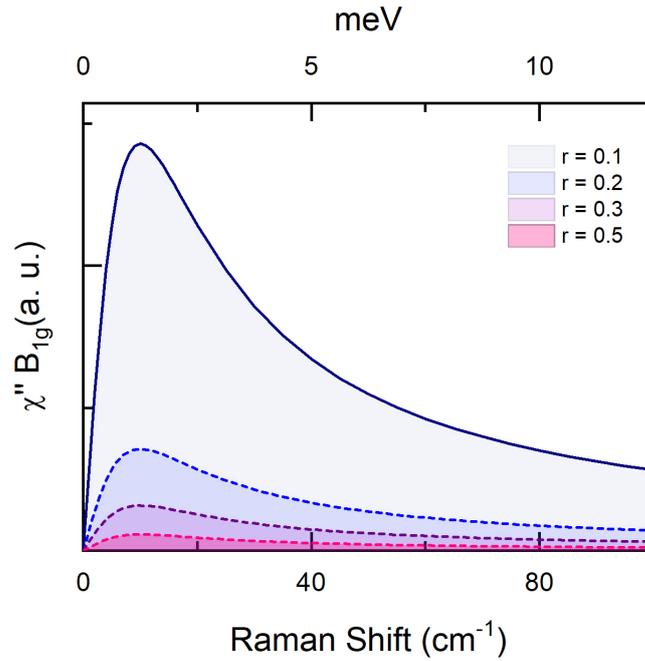


FIGURE 2.10 – Susceptibilité Raman nématique calculée à partir de l'équation (2.54) pour différentes valeurs de r . $\frac{\hbar}{\tau}$ est fixé à 10cm^{-1} , A_0 et c sont fixés à 1. La réponse Raman présente un pic quasi-élastique à basse énergie qui augmente en intensité lorsqu'on s'approche de la transition nématique (r petit).

2.5.3 Limites statique et dynamique de la réponse B_{1g}

La susceptibilité nématique χ_0 qui se déduit via la réponse Raman B_{1g} est prise dans la limite dynamique ($\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega \rightarrow 0$). Cependant, c'est la limite statique ($\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}, \omega = 0$) qui traduit l'instabilité thermodynamique d'une transition de phase de second ordre [KONTANI et YAMAKAWA 2014]. La susceptibilité statique prise dans cette limite doit donc présenter un caractère divergeant à l'approche de la transition de phase nématique. En revanche, on peut montrer que ces deux limites (statique et dynamique) sont égales dans le cas d'une instabilité nématique purement électronique présenté ci-dessus si nous ignorons l'effet de couplage avec les degrés structuraux du système et si les quasi-particules ont un temps de vie fini [GALLAIS et PAUL 2016]. C'est pour cette raison que nous observons un comportement divergeant de la susceptibilité nématique χ_0 associée à la limite dynamique dans le modèle précédent.

2.5.4 Effet de couplage avec le réseau

Dans les *FeSC*, la transition nématique est systématiquement accompagnée par la présence d'une distorsion orthorhombique, ce qui prouve que le couplage électron-réseau est toujours présent et ne peut pas être ignoré. Il est donc intéressant de voir l'effet de ce couplage sur la réponse Raman près d'une transition nématique. La différence entre T_s et T_0 provient d'une approche de Landau du couplage némato-élastique. Comme discuté dans le chapitre 1, la température de divergence de la susceptibilité nématique électronique T_0 est systématiquement inférieure à la température de transition structurale T_s à laquelle se produit réellement la transition. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante : comme il y a un couplage avec le réseau cristallin, T_s est toujours différente de T_0 . Dans l'approche de Landau décrite au chapitre 1, $\chi_{B_{1g}}$ est la susceptibilité nématique et λ est la constante de couplage électron-phonon dans le canal nématique (ou couplage némato-élastique). On obtient un lien entre module de cisaillement renormalisé et $\chi_{B_{1g}}$:

$$C_{66}(T) = C_{66}^0 - \lambda^2 \chi_{B_{1g}}(T) \quad (2.61)$$

La figure 2.11 montre l'évolution des inverses de susceptibilité C_s^{66} et $1/\chi_{B_{1g}}$. Le module de cisaillement en absence d'instabilité nématique C_s^{66} est supposé constant (indépendant de la température). L'inverse de la susceptibilité nématique $1/\chi_{B_{1g}}$ suit une loi de Curie-Weiss et donc varie en $T - T_0$. $1/\chi_{B_{1g}}$ tend vers 0 à T_0 tandis que le module de cisaillement

renormalisé qui contient l'effet de couplage tend vers 0 à une température T_s plus grande que T_0 .

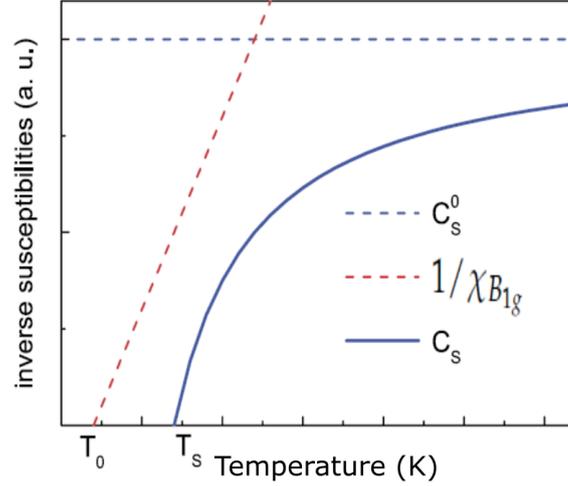


FIGURE 2.11 – Détermination des températures de transition structurale T_s et nématique T_0 . Le module de cisaillement C_{66}^0 , initialement indépendant de la température, est renormalisé par le couplage linéaire avec la susceptibilité nématique électronique $\chi_{B_{1g}}$ résultant en une transition de phase à $T_s > T_0$ [GALLAIS et PAUL 2016].

Les résultats importants du couplage se résument comme suit :

- La température de transition nématique T_0 est renormalisée par le couplage avec le réseau de la façon suivante :

$$T_s = T_0 + \frac{\lambda^2}{C_{66}^0 \cdot g \cdot \tilde{r}} \quad (2.62)$$

Nous allons voir comment cette échelle de température du couplage électron-réseau a une influence importante sur le comportement de la température de transition supraconductrice près d'un point critique nématique dans $FeSe_{1-x}S_x$.

- Un deuxième effet important du couplage électron-réseau concerne l'apparition d'une correction non analytique dans la susceptibilité nématique. Les deux limites statique et dynamique ne sont plus identiques. La réponse Raman renormalisée s'écrit [GALLAIS et PAUL 2016] :

$$\bar{\chi}(\mathbf{q}, \omega) = \chi(\mathbf{q}, \omega) - \frac{\lambda^2 q^2}{C_{66}^0 q^2 + \omega^2} \quad (2.63)$$

Il s'agit ici de la réponse nématique électronique renormalisée par l'interaction avec le phonon acoustique associé au mode de cisaillement orthorhombique. Sa dispersion est donnée par $\omega_{ac}^2 = C_{66}^0 q^2$. Dans la limite dynamique, les effets acoustiques sont complètement absents (cf. section 2.1), on obtient : $\bar{\chi}(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega) = \chi(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega)$. Par conséquent, la réponse Raman est insensible au couplage avec le réseau et sonde la nématicité purement électronique. La température T_0 déterminée est la température de transition nématique sans couplage avec le réseau. A contrario la susceptibilité nématique renormalisée par le réseau, $\bar{\chi}$, diverge à la température de transition structurale réelle $T_s > T_0$ à cause du couplage entre les degrés nématiques électroniques [KONTANI et YAMAKAWA 2014] : $\bar{\chi}(\mathbf{q}, \omega) = \chi(\mathbf{q}, \omega) - \lambda^2/C_{66}^0$. En conclusion, il est important de noter que toute signature de fluctuations nématiques observées dans les mesures Raman implique que ces fluctuations sont d'origine électronique étant donné que la réponse Raman n'est pas affectée par le couplage avec les phonons acoustiques.

2.5.5 Application au cas multi-bande

La discussion précédente est menée dans le cas d'un système à une seule bande. Les mêmes constats peuvent être généralisés au cas des systèmes multi-bandes *FeSC*. En effet, il est possible de construire différentes formes de paramètres d'ordre nématique en tenant compte du caractère multibande ou du nombre quantique orbital. La forme la plus proche de ce qui a été décrit est de considérer que les bandes électroniques qui dominent au niveau de Fermi développent toutes une instabilité de Pomeranchuk de symétrie d :

$$O_o^d \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m, \mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^m \quad (2.64)$$

où $\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}$ est l'opérateur densité électronique, m est l'indice de bande et

$h_{\mathbf{k}} = \cos(k_x) - \cos(k_y)$ est le facteur de forme nématique B_{1g} .

Une deuxième possibilité consiste à prendre un paramètre d'ordre dépendant explicitement du contenu orbital et faisant intervenir les orbitales xz et yz :

$$O_o^s \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} (\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{xz} - \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{yz}) \quad (2.65)$$

où $g_{\mathbf{k}}$ est un facteur de forme de symétrie s qui peut être équivalent à un ordre ferro-orbital xz/yz dans le cas où $g_{\mathbf{k}} = 1$. Les mesures Raman, en effet, ne permettent pas de distinguer entre un paramètre d'ordre nématique de type Pomeranchuk ayant la symétrie d et un

paramètre d'ordre de type ferro-orbital dans une version multi-bande. Ce que nous savons c'est que tant que le paramètre d'ordre nématique est de symétrie B_{1g} , les fluctuations nématiques seront observées exclusivement dans cette symétrie indépendamment de la structure orbitale.

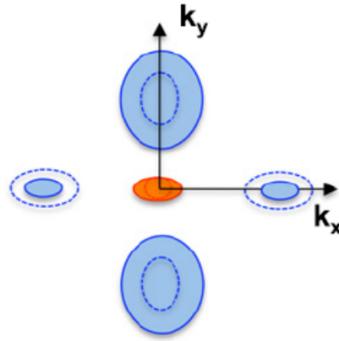


FIGURE 2.12 – Déformation de la surface de Fermi dans le composé multi-orbitale $FeSe$ [MASSAT. et al. 2016] : La poche de trou au centre de zone Γ (colorée en orange) s'étend le long d'une seule direction. Les poches elliptiques d'électrons (colorés en bleu) se rétrécissent le long de la même direction et s'étendent dans la direction opposée. Cette illustration est basée sur des mesures d'ARPES dans la phase orthorhombique dans $FeSe$ [SUZUKI et al. 2015].

2.5.6 Au carrefour des interprétations théoriques

Nous n'avons jusqu'à présent pas parlé de l'origine microscopique de cette interaction nématique attractive causant une instabilité de la surface de Fermi de symétrie d . Une possibilité est que cette attraction effective soit médiée par les fluctuations de spin comme proposer par [FERNANDES. et al. 2014] dans leur approche de type spin-nématique pour les composés 122. A cet égard, on notera l'existence d'une description alternative de la réponse Raman nématique qui prend pour cadre le scénario spin-nématique dans lequel l'instabilité nématique a une origine magnétique. Cette approche a été développée par [KHODAS et LEVCHENKO 2015], [KARAHASANOVIC et al. 2015] et [KRETZSCHMAR et al. 2016] pour les FeSC et par [SEIBOLD et al. 2014] pour les cuprates. Ces modèles s'articulent autour d'une phase nématique électronique stabilisée par des fluctuations magnétiques associées à la formation d'une onde de densité de spin (SDW). La réponse Raman dans le canal B_{1g} se couple avec ces fluctuations de spin via des processus de type Aslamov-Larkin où deux fluctuations magnétiques (paramagnons) de vecteurs Q et $-Q$ sont impliquées. Les interactions entre les électrons et les fluctuations de spin se

manifestent dans la fonction de réponse Raman sous forme de corrections du self-energy de l'électron et du vertex Raman résultant ainsi en une augmentation des fluctuations nématiques près de la transition structurale avec une sélectivité dans l'espace réciproque de ces fluctuations. On notera que la forme spectrale obtenue pour la réponse Raman dans ces modèles est très proche d'une forme de type Drude : il est donc difficile de discriminer les deux approches expérimentalement. On notera que cette approche spin-nématique est plausible pour des pnictures de fer comme Ba122 qui présentent une instabilité magnétique. Cependant, dans le cas particulier *FeSe* qui ne présente pas d'ordre magnétique de longue portée, le scénario magnétique est plus difficile à justifier mais n'est pas complètement à exclure car la présence de fluctuations magnétiques, même si elles ne sont pas critiques, est avérée par les mesures de diffusion des neutrons. Ainsi [BAUM et al. 2017] et [RUIZ et al. 2019] ont montré la possible implication des excitations magnétiques (excitations de spin attribuées à l'excitation simultanée de deux para-magnons [BAUM et al. 2017]) dans la réponse Raman de *FeSe*. Nous nous référerons à ces interprétations pour analyser nos spectres Raman (cf. chapitre 4).

2.6 Diffusion Raman électronique dans l'état supraconducteur

Dans la phase supraconductrice, la formation des paires de Cooper abaisse l'énergie du système. Ceci entraîne l'ouverture d'un gap Δ dans le spectre des excitations électroniques au niveau de Fermi, où Δ représente l'énergie gagnée par chaque électron dans l'état lié. Lors du processus de diffusion Raman, un photon excite un électron de son état fondamental en brisant une paire de Cooper. L'énergie nécessaire à la brisure d'une paire est de 2Δ , c'est-à-dire deux fois l'énergie du gap supraconducteur. Les états situés en dessous de cette énergie, étant dans le gap supraconducteur, ne contribuent à aucun signal Raman. Nous observons donc une déplétion dans l'intensité Raman à plus basse énergie et un pic de paires brisées à l'énergie 2Δ (figure 2.13). Ce pic observé dans un spectre Raman lors d'une transition supraconductrice dépend de la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur, déterminée par les variations de son amplitude et le signe de sa phase dans l'espace des phases. Ceci permet de remonter à la symétrie du gap supraconducteur tout en jouant sur les polarisations des champs électriques incident et diffusé.

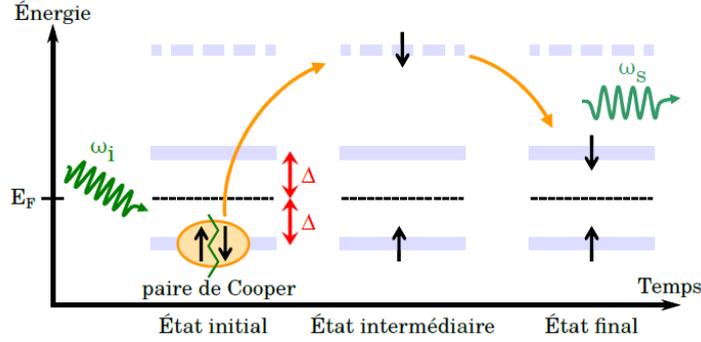


FIGURE 2.13 – Brisure d’une paire de Cooper lors d’un processus de diffusion inélastique dans l’état supraconducteur.

Le calcul de la réponse Raman dans l’état supraconducteur, dont les résultats sont présentés dans la figure 2.14, a été explicité dans la thèse de [CHAUVIERE 2008] en utilisant le formalisme des fonctions de Green. Le calcul est limité à une surface de Fermi circulaire pour un vertex Raman constant autour de la surface de Fermi considérée. On se place dans le régime des basses températures tel que $T \ll T_c$. La réponse Raman a une allure très différente à basse énergie suivant la symétrie du gap supraconducteur. On considère ici :

- un gap isotrope de symétrie s ($\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0$)
- un gap anisotrope de symétrie s^* ($\Delta_{\mathbf{k}} = (a + \cos(k_x) + \cos(k_y))/(a + 2) \cdot \Delta_0$)
- un gap de symétrie d ($\Delta_{\mathbf{k}} = (\cos(k_x) - \cos(k_y))/2 \cdot \Delta_0$)

Dans le cas d’un gap s , le gap supraconducteur s’ouvre sur la totalité de la surface de Fermi. La réponse Raman est alors nulle à basse énergie tant que l’énergie transférée au système est inférieure à 2Δ , et présente un pic de paires de Cooper brisées à 2Δ (Figure 2.14a). Ce pic est élargi par le temps de vie fini des quasi-particules. Dans le cas d’un gap s^* , le gap s’ouvre sur toute la surface de Fermi et la réponse Raman présente alors un seuil à basse énergie. L’anisotropie de l’amplitude du gap le long de la surface de Fermi fait apparaître deux composantes dans la réponse Raman, associées chacune au maximum d’amplitude du gap Δ_{max} et à son minimum Δ_{min} . Lorsque l’anisotropie induit des nœuds accidentels ($\Delta_{min} = 0$), la réponse Raman ne présente plus de seuil et elle n’est pas linéaire à basse énergie (Figure 2.14b). Un gap de symétrie d présente des nœuds imposés par la symétrie du paramètre d’ordre. Dans les régions où le gap s’annule, une faible énergie suffit à créer des excitations électroniques, la réponse Raman ne présente pas de seuil et elle est linéaire à basse énergie (Figure 2.14c).

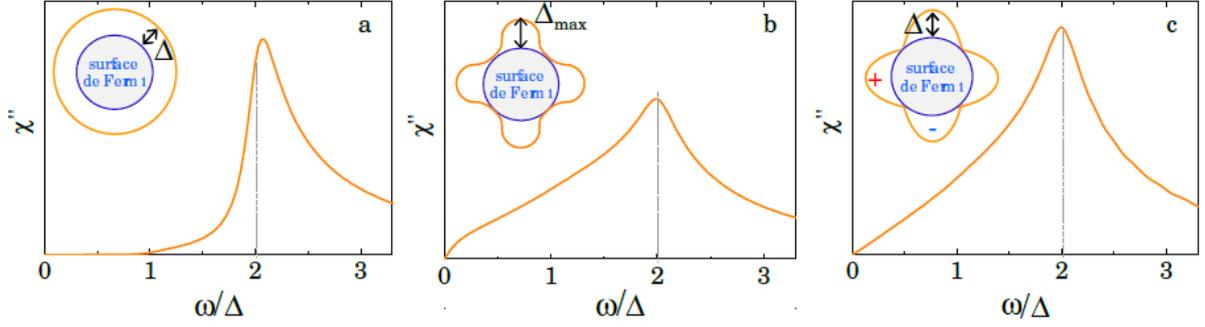


FIGURE 2.14 – Calculs numériques de la réponse Raman dans l'état supraconducteur pour un gap (a) de symétrie s , (b) de symétrie s^* pour une anisotropie avec nœuds accidentels, (c) de symétrie d . La réponse Raman présente un pic de brisure de paires de Cooper qui atteint son maximum à l'énergie 2Δ [CHAUVIERE 2008].

2.7 Conclusion

La diffusion Raman permet de sonder les fluctuations nématiques électroniques dans les supraconducteurs à base de fer et en particulier dans $FeSe$ qui est un matériau de choix pour étudier la transition nématique en absence de la transition magnétique. Le grand intérêt de la spectroscopie Raman réside dans son pouvoir de sélectionner différentes zones de l'espace réciproque. Ceci permet d'attribuer une symétrie précise aux fluctuations sondées.

Le chapitre suivant présente le dispositif expérimental utilisé pour les mesures en spectroscopie Raman. Nous présentons également une brève étude des modes de vibrations du composé $FeSe_{1-x}S_x$ ainsi que les différentes méthodes utilisées pour mieux caractériser nos échantillons.

Chapitre 3

Aspects expérimentaux et caractérisation des échantillons

Ce chapitre présente les aspects techniques des travaux effectués durant cette thèse. Nous commençons dans un premier temps par introduire les échantillons étudiés, la préparation et la caractérisation de ces échantillons. Puis nous décrivons dans un second temps le dispositif expérimental de spectroscopie Raman ainsi que l'ensemble des analyses effectuées permettant d'obtenir un spectre de diffusion Raman.

3.1 Échantillons de $FeSe_{1-x}S_x$

3.1.1 Mode de synthèse des échantillons

Les échantillons du $FeSe_{1-x}S_x$ ont été fournis par trois équipes. Le composé pur $FeSe$ a été fourni par *Dr. Karlsson*, *Dr. Strobe* et *Dr. Toulemonde* de l'institut de Néel de Grenoble en France. Les échantillons dopés en soufre $x = 0.05$, $x = 0.07$, $x = 0.14$, $x = 0.17$ et $x = 0.22$ ont été élaborés par *Dr. Tanabe* et *Dr. Tanigaki* de l'université de Tohoku au Japon. L'échantillon dopé $x = 0.27$ a été fourni par *Dr. Böhmer* de l'institut de technologie de karlsruhe en Allemagne.

Tous les échantillons ont été synthétisés par la méthode de transport en phase vapeur [URATA et al. 2016] [BÖHMER et al. 2013] [HUYNH et al. 2014]. Il s'agit d'une méthode de croissance où les éléments chimiques du composé désiré (dans notre cas : Fe , Se et S) sont dissous dans un mélange eutectique de sels fondus de $AlCl_3$ et KCl . Le mélange est ensuite scellé dans un tube en quartz sous pression d'hélium gazeux de $10^{-2} Pa$. Suivant un traitement thermique adapté, l'ensemble est chauffé à différentes températures dans un four tubulaire : une des pointes du tube est portée à $390^\circ C$ tandis que l'autre pointe

est maintenue à 240°C . Des échantillons monocristallins¹ de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ sont formés au bout de 10 jours dans la pointe la plus froide du tube. Cette méthode permet d'obtenir des monocristaux quasi-2D ayant une structure en feuillet. Ces monocristaux font environ $500/500\mu\text{m}$ de côté définissant le plan (a,b) de la maille tétragonale pour une épaisseur d'environ $30\mu\text{m}$ selon l'axe c. Le plan (a, b) correspond au plan *Fer* – *Fer*. Les liaisons *Fer* – *Fer* sont souvent suivant le bord des feuillets de l'échantillon, ce qui permet une orientation approximative du cristal afin de se rapprocher de la configuration de polarisation désirée pour nos mesures Raman. Il est important de mettre les cristaux extraits à l'abri de l'air ambiant en utilisant un dessiccateur à vide car ils sont assez réactifs à l'air.

3.1.2 Caractérisation des échantillons

Le dopage est un paramètre important qui permet de modifier les propriétés électroniques des matériaux. Il donne parfois lieu à des diagrammes de phase riches et singuliers. Lors de chaque synthèse, on obtient un lot de monocristaux homogènes pour un dopage donné. Nous avons travaillé sur 7 lots différents associés à 7 dopages différents qui couvrent une grande partie du diagramme de phase des sélénures de fer dopé soufre $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. Il est indispensable de connaître assez précisément le taux en soufre de nos échantillons car une petite variation en dopage peut entraîner un changement drastique de la physique de ces matériaux. Pour cela, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées afin de bien caractériser nos échantillons et mieux se positionner sur le diagramme de phase température–dopage.

Composition chimique

Nous avons vérifié la stœchiométrie de nos échantillons à l'aide d'un microscope électronique à balayage *MEB*² équipé d'une sonde EDS-X³. Cette technique repose sur les interactions d'un faisceau d'électrons incident sur la surface d'un échantillon produisant des rayons *X* qui sont caractéristiques des éléments chimiques présents dans la zone pointée par le faisceau d'électrons. Ceci permet de déterminer la composition élémentaire de la zone pointée. Les mesures EDS-X ont été effectuées au sein de l'équipe MEANS⁴ du

1. Monocristal : Matériau solide constitué d'un unique cristal ayant une seule orientation possible des axes cristallins. A l'opposé d'un polycristal : Matériau solide constitué de plusieurs cristaux ayant des tailles et orientations différentes.

2. MEB : Technique de microscopie électronique permettant d'observer la topologie de la surface de l'échantillon.

3. EDS-X : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

4. MEANS : Microscopie Electronique Avancée et Nano-Structures.

laboratoire MPQ. Pour chaque échantillon, plusieurs endroits couvrant la totalité de la surface de l'échantillon ont été pointés par la sonde électronique afin de vérifier l'homogénéité en dopage des cristaux. Pour chaque endroit pointé, nous obtenons un spectre d'éléments dispersifs en énergie qui se décompose de pics caractéristiques des niveaux d'énergie excités des éléments présents à la surface. L'identification de ces pics a permis de détecter la présence des éléments Fer, Sélénium et Soufre dans les matériaux traités (Figure 3.1). Les résultats de ces analyses EDS-X donnent la composition élémentaire en soufre des différents cristaux. Cette composition en soufre peut varier d'un cristal à un autre appartenant au même lot d'échantillons, raison pour laquelle on trouve des teneurs en soufre légèrement différentes des teneurs initiales qui ont été mesurées par nos collaborateurs sur des cristaux du même batch. On notera que la sonde EDX utilisée n'a pas été calibrée spécifiquement pour le Soufre, et la calibration théorique a donc été utilisée. Les mesures EDX ne sont donc que semi-quantitatives.. Les teneurs en soufre de nos cristaux ont été également mesurés par *DRX* (diffraction des rayons *X*) à l'institut de technologie de Karlsruhe afin d'estimer les barres d'erreur sur la précision de nos mesures EDS-X. Des déviations significatives avec les mesures EDX ont été notée pour les hautes teneurs en Soufre notamment. Dans ce cas les mesures *DRX* ont été privilégiées. Le résumé des résultats de ces deux analyses sont répertoriés dans le tableau 3.1.

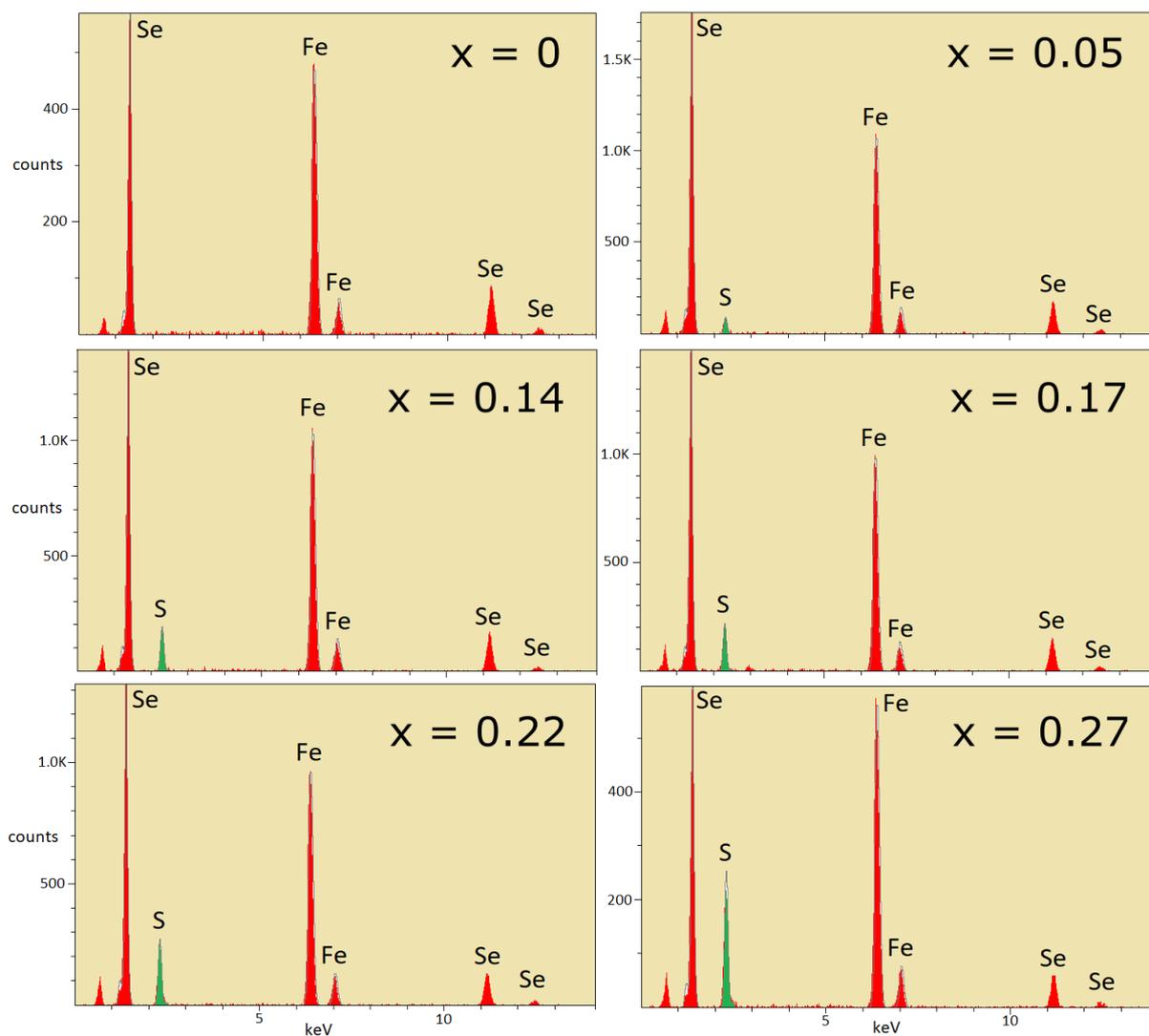


FIGURE 3.1 – Spectres dispersifs en énergie fournis par EDS-X avec en ordonné le nombre de photons X reçus par le détecteur et en abscisse les énergies de ces photons. On note une augmentation de l'intensité du pic d'énergie du soufre (coloré en vert) avec l'augmentation du dopage.

Teneur par lot	Teneur extraite des analyses EDS-X et <i>DRX</i> des cristaux mesurés en Raman
0	0 ± 0.01
0.051	0.05 ± 0.01
0.086	0.07 ± 0.01
0.15	0.14 ± 0.02
0.16	0.17 ± 0.02
0.21	0.22 ± 0.02
0.29	0.27 ± 0.02

TABLE 3.1 – Tableau de caractérisation des cristaux utilisés dans les mesures Raman

La figure 3.2 montre les images du MEB de nos cristaux. La structure en couches est visible sur les images. Les fissures qui apparaissent à la surface correspondent aux feuillets arrachés lors du clivage des échantillons pour les mesures Raman. Il est à noter que les photos MEB ont été prises après plusieurs cycles thermiques subis par les échantillons durant les mesures Raman. Les surfaces ainsi présentées peuvent être abîmées. Nous allons présenter ultérieurement l'étape de la préparation de nos échantillons qui permet d'obtenir des surfaces propres. Cette étape est nécessaire en spectroscopie optique. En effet, le bon état de surface des cristaux est une caractéristique primordiale pour mesurer un bon signal de diffusion inélastique de la lumière.

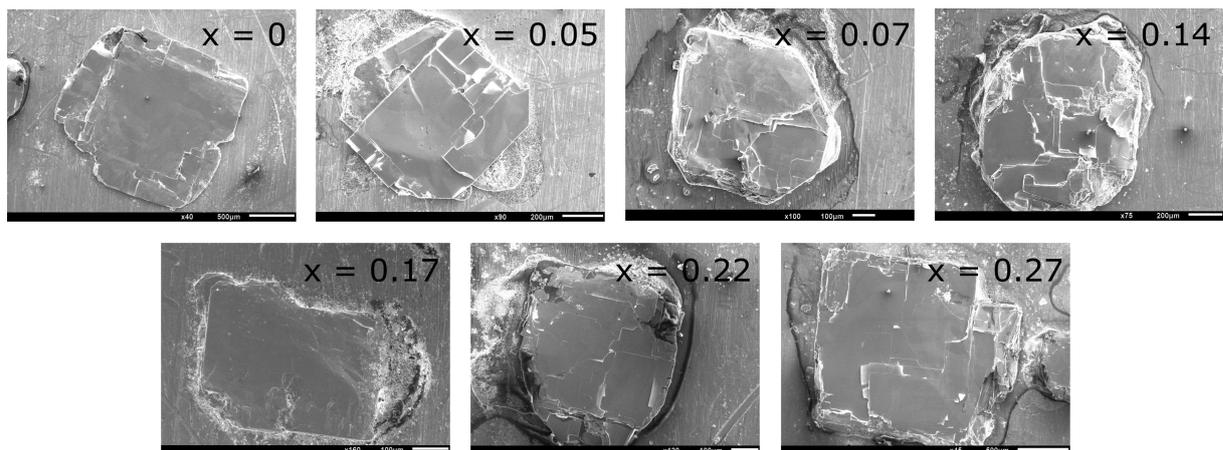


FIGURE 3.2 – Photos MEB des monocristaux de $FeSe_{1-x}S_x$ mesurés en Raman.

Les mesures au SQUID

Afin de déterminer la température de transition supraconductrice des différents cristaux, nous avons réalisé des mesures de susceptibilité magnétique à l'aide d'un magnétomètre *SQUID*⁵. La susceptibilité magnétique est négative en dessous de la transition supraconductrice (diamagnétisme parfait) puis devient quasi-nulle au-dessus de la transition. Le passage d'une aimantation négative à une aimantation quasi-nulle est le signe de la transition entre l'état supraconducteur et l'état normal.

Les mesures d'aimantation sur les échantillons $FeSe_{1-x}S_x$ ont été effectuées à LPS⁶. Ces mesures ont été réalisées en *Zero Field Cooled (ZFC)*, c'est-à-dire que les échantillons ont subi un refroidissement sous champ nul jusqu'à $2K$ avant d'appliquer un champ magnétique statique de $15Gauss$. La figure 3.3 montre la dépendance en température de l'aimantation sur différents dopages. Les températures de transition supraconductrice des dopages mesurés en Raman ainsi que les largeurs associées à la transition ΔT_c sont résumées dans le tableau 2. Ces largeurs ΔT_c marquent le début et la fin de la transition (T_c^{onset} et T_c^{offset}) qui peut être identifiée à partir de la courbe de la dérivée de l'aimantation par rapport à la température. La température critique supraconductrice T_c est définie dans ce manuscrit comme étant la température moyenne (T_c^{med}) entre T_c^{onset} et T_c^{offset} et correspond au pic de la courbe de la dérivée. Généralement la largeur de la transition traduit la qualité de l'échantillon : plus la transition est étroite (ΔT_c faible), plus l'échantillon est de bonne qualité ($x = 0, x = 0.07$ et $x = 0.27$).

On notera cependant que les échantillons ayant des teneurs en Soufre proche de fortes variations de T_c auront naturellement des transitions plus larges associées à une teneur en Soufre in-homogène. C'est peut être le cas des cristaux $x = 0.14$ et $x = 0.17$ qui sont proches du dopage critique de terminaison de la phase nématique où la T_c chute d'un facteur 2.

5. Le *SQUID* (Superconducting Quantum Interference Device) est un magnétomètre permettant de mesurer l'aimantation des matériaux en fonction de la température en présence d'un champ magnétique extérieur.

6. LPS : Laboratoire de Physique des Solides – CNRS – Université Paris – Saclay, 91400 Orsay, France.

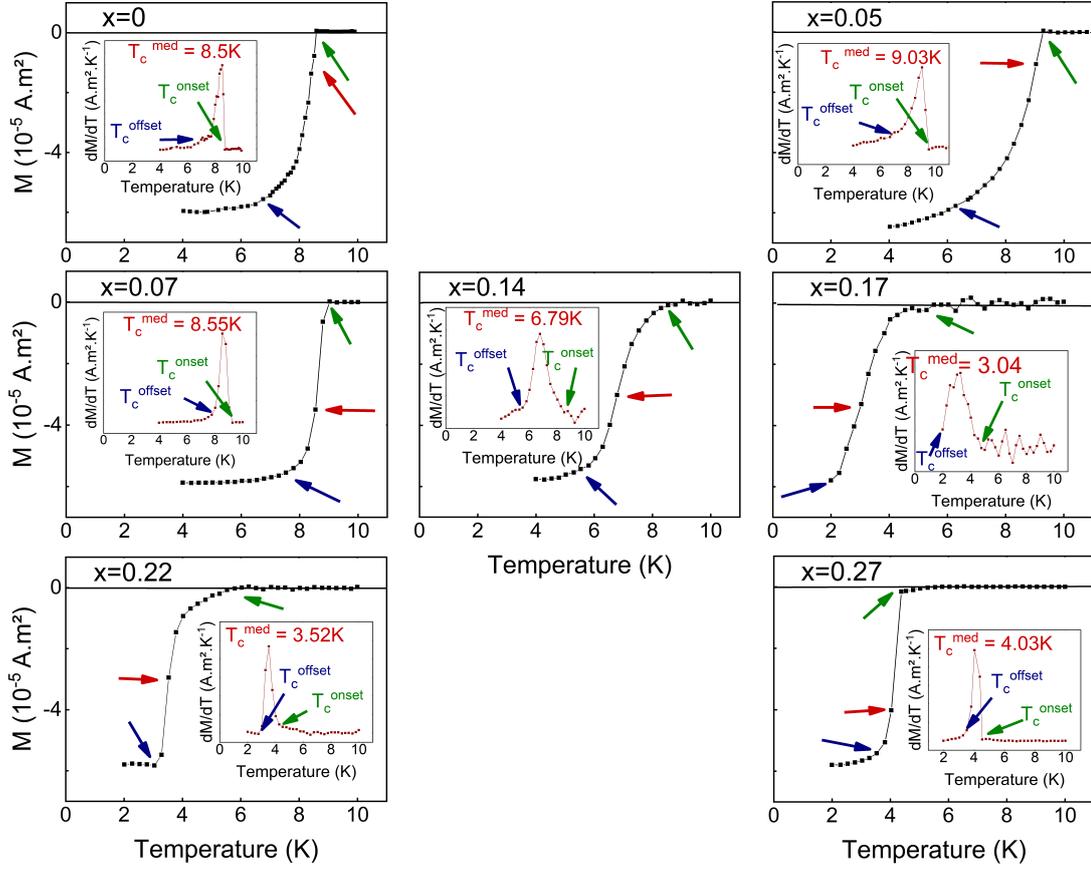


FIGURE 3.3 – Courbes d’aimantation en fonction de la température pour différents dopages x . En insert, la dérivée de l’aimantation par rapport à la température. La mesure au *SQUID* pour $x = 0$ a été réalisée par P.Massat [MASSAT 2017].

Échantillon	$T_c(K)$	$\Delta T_c(K)$
0	8.5	1.5
0.05	9.0	3.5
0.07	8.5	1.5
0.14	6.8	3
0.17	3.0	2.88
0.22	3.5	2.24
0.27	4.0	1.26

TABLE 3.2 – Tableau de caractérisation au *SQUID* des échantillons étudiés.

Mesures du transport

Des mesures de résistivité en fonction de la température [URATA et al. 2016] [WIECKI et al. 2018] [KARLSSON et al. 2015] (figure 3.4) ont été effectuées sur des échantillons du même batch que nos cristaux par nos collaborateurs. Ceci permet de déterminer les températures de transitions supraconductrice et structurale/nématique de ces échantillons. La chute dans la résistivité à T_c , caractéristique de la transition supraconductrice, montre des transitions bien définies à des températures en dessous de $10K$. La température de transition supraconductrice diminue en augmentant le dopage après suppression de la transition structurale ($x > 0.150$). Au-dessus de T_c , les courbes de résistivité montrent une anomalie à la température de transition structurale T_s . Cette anomalie diminue graduellement en température en augmentant le dopage et disparaît au dopage critique ($x = 0.160$) qui ne montre plus de transition de phase structurale. Bien que les courbes présentées dans la figure 3.4 ne sont pas celles des échantillons que nous avons mesurés, elles permettent toutefois d'identifier les propriétés caractéristiques de nos cristaux (T_s , T_c). Les valeurs de T_s et T_c mesurées sont proches d'un échantillon à un autre du même batch ce qui nous a permis une première estimation de la température structurale T_s avant d'effectuer les mesures en spectroscopie. Les résultats de ces mesures sont résumés dans le tableau 3.3.

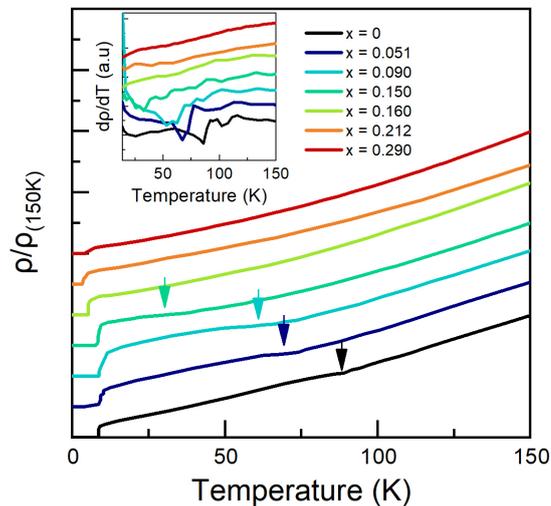


FIGURE 3.4 – Dépendance en température de la résistivité pour des échantillons du même batch que nos cristaux. Les températures de transition structurale/nématique T_s sont indiquées par des flèches et correspondent à des minima dans les courbes de la dérivée de la résistivité par rapport la température. Pour $x = 0.160$, $x = 0.212$ et $x = 0.29$, aucune anomalie dans le comportement de la résistivité n'a été détectée.

Détermination de T_s via la diffusion élastique sur les domaines orthorhombiques

En dessous de T_s , la phase orthorhombique se manifeste par la formation de domaines jumeaux (twin domains). Etant donné que la distorsion structurale peut se produire suivant l'une ou l'autre des directions du plan d'atomes de fer, des domaines jumeaux structuraux d'orientations différentes peuvent être obtenus en conséquence [TANATAR et al. 2009]. Ces domaines sont orientés à 90° les uns aux autres. Les domaines étant souvent de taille sub-micrométriques, les passages successifs d'un domaine à son jumeau sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde ($500nm$ ici) entraîne de la diffusion élastique de la lumière visible. Cet effet peut être observé en suivant l'évolution en température de l'intensité de la diffusion élastique sur l'échantillon éclairé par le spot laser près de T_s . La figure 3.5 montre des images du spot laser pour $x = 0$ et $x = 0.14$ prises à différentes températures proches de la transition structurale/nématique pour une puissance laser $\leq 0.5mW$. Des zones lumineuses apparaissent sur la surface de l'échantillon quand le système passe de la phase tétragonale à la phase orthorhombique en dessous de T_s . Ce changement de structure, visible à l'œil nu, permet une estimation de la température de transition structurale/nématique T_s et de l'échauffement laser. On trouve des températures de diffusion sur les domaines $T_{DS} = 87.5K$ pour $x = 0$ et $T_{DS} = 24.5K$ pour $x = 0.14$ (figure 3.5). Ces températures qui sont affichées par le capteur de température le plus proche de l'échantillon ne tiennent pas compte de l'échauffement laser tandis que la vraie transition structurale/nématique se déroule à plus hautes températures : $T_{DS}(P_L) < T_S$ avec P_L la puissance laser utilisée. Quand la puissance laser s'annule, on retrouve T_s .

$$\lim_{P_L \rightarrow 0} T_{DS}(P_L) = T_S \quad (3.1)$$

Une étude en fonction de puissance laser est menée plus loin dans le chapitre pour une estimation exacte de T_s . Pour $x = 0.17$, aucune intensité supplémentaire n'a été détectée jusqu'à $3K$. Ce dopage a priori ne montre aucune transition de phase structurale.

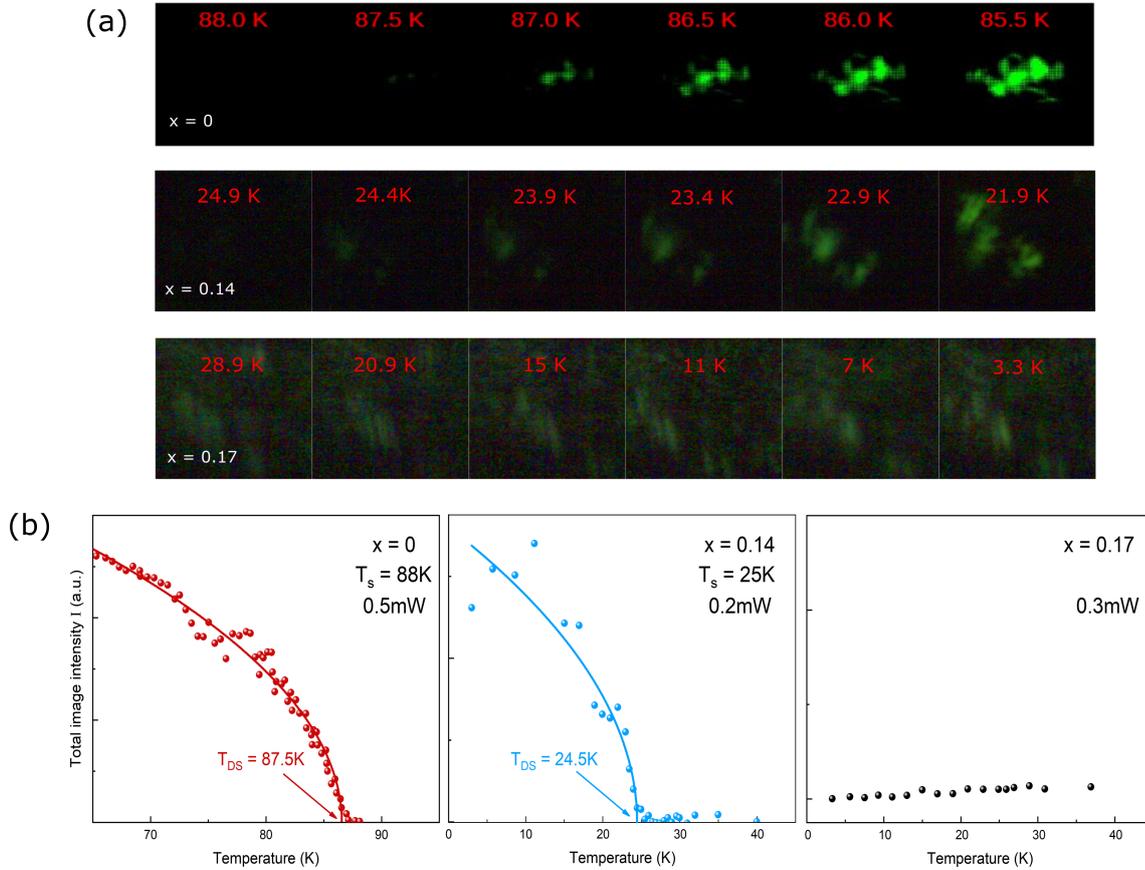


FIGURE 3.5 – (a) Images du spot laser à différentes températures pour des puissances laser de $0.5mW$ (pour $x = 0$) [MASSAT. et al. 2016], $0.2mW$ (pour $x = 0.14$) et $0.3mW$ (pour $x = 0.17$) et une longueur d’onde dans le vert ($532nm$). Le spot laser commence à briller dans la phase orthorhombique pour $x = 0$ et $x = 0.14$ alors que l’intensité du spot laser est maintenue constante pour $x = 0.17$ à toutes températures. (b) Dépendance en température de l’intensité intégrée des images du spot laser pour les trois dopages : signature claire de la transition pour $x = 0$ et $x = 0.14$ et absence d’indice clair de la diffusion sur les domaines pour $x = 0.17$. L’intensité indépendante de la température peut être attribuée à la rugosité ou aux imperfections de la surface pour ce dopage. On notera que les puissances laser utilisées ($< 1 mW$) entraînent un échauffement de $1K$ maximum sous le spot laser (voir partie "Echauffement laser" de ce chapitre)

Diagramme de phase de $FeSe_{1-x}S_x$

Le tableau 3.3 récapitule les principaux résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation utilisées sur nos échantillons. Ceci nous a permis de construire notre propre diagramme de phase température en fonction du dopage de nos cristaux.

Échantillon	$T_c(K)$	$T_s(K)$
0	8.5	88
0.05	9.0	69
0.07	8.5	60
0.14	6.8	25
0.17	3.0	0
0.22	3.5	0
0.27	4.0	0

TABLE 3.3 – Tableau de caractérisation des échantillons étudiés : La première colonne donne la teneur en soufre extraite par *EDX* et *DRX*. Les températures de transition supraconductrice T_c sont déterminées via les mesures au *SQUID*. Les températures de transition structurale T_s sont tirées des mesures de la diffusion sur les domaines orthorhombiques.

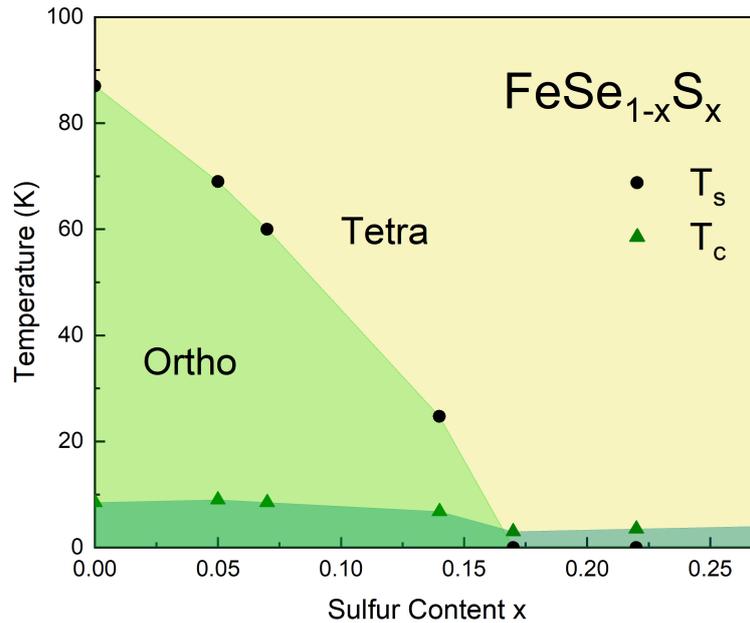


FIGURE 3.6 – Diagramme de phase de $FeSe_{1-x}S_x$

3.1.3 Préparation des échantillons

La spectroscopie Raman nécessite l'utilisation d'échantillons ayant des surfaces de bonne qualité optique. En effet, les cristaux bruts d'élaboration de $FeSe_{1-x}S_x$ peuvent

avoir des surfaces abîmées à cause de l'humidité de l'air. Ceci peut conduire à la présence de phases parasites (apparition de pics extrinsèques dans la réponse Raman) ou d'un signal supplémentaire de diffusion élastique de lumière pouvant masquer l'essentiel de la réponse Raman électronique à basse fréquence ($\omega < 20\text{cm}^{-1}$). Le clivage des échantillons permet d'obtenir des surfaces propres. Cette technique consiste à arracher les premiers feuillets de la surface du cristal avec du scotch : L'échantillon est initialement collé avec de la laque d'argent⁷ sur une plaque de cuivre⁸ qui sera fixée sur le doigt froid du cryostat. On dépose un petit morceau de scotch sur la surface de l'échantillon. On appuie légèrement à l'aide d'une pince afin que le bout de scotch s'adhère d'une manière homogène à l'intégralité de la surface. Ensuite on retire minutieusement et d'un seul coup le ruban adhésif, les couches supérieures de l'échantillon sont ainsi retirées. L'état de la surface est nettement amélioré (figure 3.7). L'échantillon clivé est placé aussitôt dans le cryostat sous vide afin de préserver sa surface.

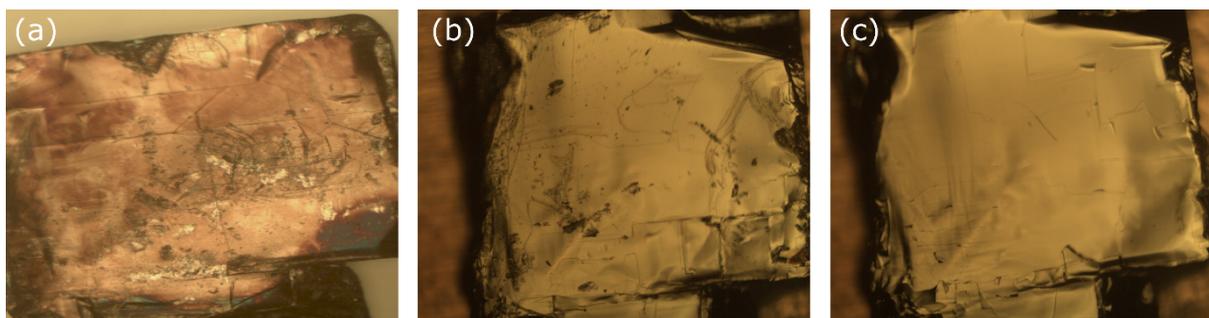


FIGURE 3.7 – Photos d'un cristal de $FeSe_{1-x}S_x$ ($x = 0.27$) : a) avant clivage (brut d'élaboration), b) après un premier clivage, c) après un deuxième clivage.

3.2 Dynamique de réseau : les phonons

Nous nous intéressons dans cette partie aux excitations des phonons du composé $FeSe_{1-x}S_x$. Ces excitations reflètent directement les degrés de liberté structuraux du système et nous renseignent indirectement sur sa structure électronique. Nous présentons dans ce qui suit les modes de phonons actifs en Raman et nous suivons essentiellement l'évolution en fonction de la température et du dopage des phonons A_{1g} du sélénium et B_{2g} du fer. Ceci permet une étude qualitative du dopage en soufre de nos échantillons.

7. Bon conducteur thermique à basse température

8. Bon conducteur thermique à basse température

3.2.1 Modes de phonons actifs en Raman

Dans la phase tétragonale, il existe quatre modes de phonons optiques actifs en Raman dans $FeSe$: un mode de symétrie B_{2g} associé aux vibrations des atomes de fer selon l'axe c (autour de 206cm^{-1} à $T = 91\text{K}$), un mode de symétrie A_{1g} associé aux vibrations des atomes de sélénium selon l'axe c (autour de 181cm^{-1}) et deux modes de symétrie E_g beaucoup moins intenses que les deux premiers modes, associés aux vibrations des atomes de fer et de sélénium dans le plan (a, b) (figure 3.8). Il faut que l'une des polarisations incidente ou diffusée ait une composante le long de l'axe c pour avoir accès aux phonons planaires E_g . Dans nos mesures Raman, nous avons choisi une polarisation incidente horizontale ayant une composante non nulle suivant l'axe c . Ceci nous a permis de sonder une fuite de phonons E_g vers 131cm^{-1} . Le deuxième mode E_g est attendu théoriquement vers 320cm^{-1} à pression et température ambiantes [YE et al. 2013] mais n'est pas observé sur nos spectres Raman en raison sans doute de sa faible intensité. Par ailleurs, il n'y a pas de mode de phonons actifs en symétrie B_{1g} . La configuration de polarisation optimale pour sonder cette symétrie revient en pratique de faire tourner le cristal jusqu'à minimiser le mode de phonon B_{2g} en polarisation rectiligne croisée (cf. chapitre 2).

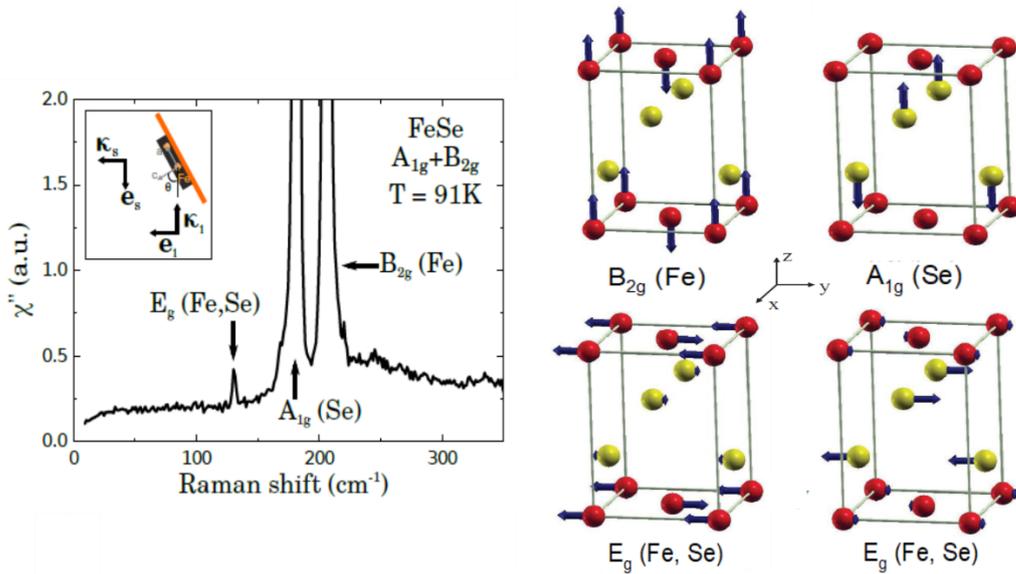


FIGURE 3.8 – A gauche : Réponse Raman dans $FeSe$ à 91K dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$. La géométrie de la diffusion utilisée pour la mesure est schématisée en insert [MASSAT 2017]. A droite : Illustration des vibrations atomiques associées aux modes de phonons optiques actifs en Raman [YE et al. 2013].

3.2.2 Phonons hors plans Fe-Se

La figure 3.9 montre l'évolution en température de la réponse Raman du $FeSe_{1-x}S_x$ pour les dopages $x = 0$, $x = 0.14$ et $x = 0.27$ dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$. On retrouve les modes purs de vibration du réseau présentés plus haut. Ces modes de phonons sont significativement modifiés en fonction de la température et du dopage avec l'apparition dans la structure de nouveaux modes à droite du phonon de fer qui augmentent en intensité en augmentant le dopage. Nous étudions dans ce qui suit ces modes de vibration et les informations qu'ils apportent sur la dynamique du réseau du composé $FeSe_{1-x}S_x$.

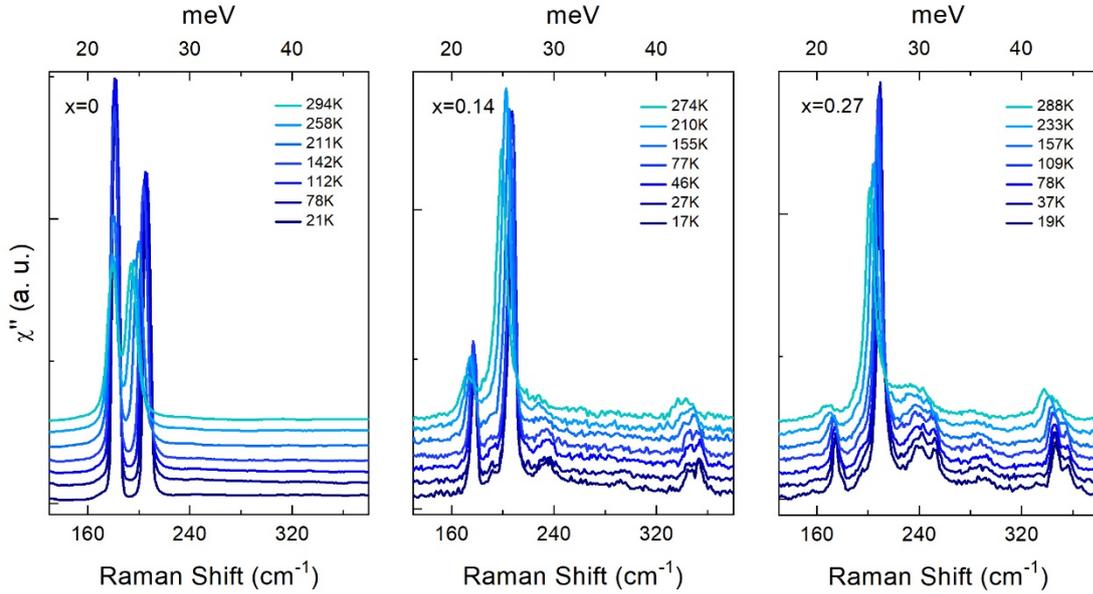


FIGURE 3.9 – Évolution de la réponse Raman en fonction de la température pour $x = 0$, $x = 0.14$ et $x = 0.27$ dans la configuration $A_{1g} + B_{2g}$. Les spectres Raman sont traduits verticalement pour plus de clarté

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

L'allure du phonon du sélénium et de fer peut être ajustée par une fonction de forme lorentzienne à toute température :

$$\chi''(\omega) \propto \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_c)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.2)$$

où ω_c et γ sont respectivement la fréquence du phonon et sa largeur à mi-hauteur. Nous traçons ainsi l'évolution en température de ces paramètres d'ajustement caractéristiques des modes de vibration des phonons A_{1g} et B_{2g} pour $x = 0$, $x = 0.14$ et $x = 0.27$.

Fréquence

Pour un dopage donné, les modes des phonons du sélénium et de fer se déplacent vers les hautes énergies en diminuant la température tout en suivant un comportement anharmonique classique. Aucune anomalie particulière dans le comportement de $\omega_c(T)$ n'est détectée à la transition némato-structurale ($x = 0$). Cette dépendance en température peut être totalement expliquée par des effets anharmoniques dans l'énergie potentielle interatomique dus à des interactions phonon-phonon. Les phonons optiques peuvent subir des processus d'interaction à trois phonons dans lesquels ils se décomposent en deux autres phonons [BALKANSKI et al. 1983]. Dans notre cas, il est nécessaire d'inclure des processus à quatre phonons pour une meilleure simulation de nos données expérimentales. L'évolution en température de la fréquence du phonon du fer est alors décrite par :

$$\omega_c(T) = \omega_0 + \delta\omega_1 \cdot \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) + \delta\omega_2 \cdot \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right) \quad (3.3)$$

$$\text{avec } y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}$$

où ω_0 est la fréquence du phonon à température nulle et $\delta\omega_1$ et $\delta\omega_2$ sont les constantes des contributions anharmoniques. L'ajustement obtenu est satisfaisant (figure 3.10). On note que la fréquence a un comportement linéaire à haute température et se ramollit d'environ 3cm^{-1} pour le phonon A_{1g} et d'environ 12cm^{-1} pour le phonon B_{2g} entre 300K et 0K pour $x = 0$. Le tableau 3.4 montre les fréquences ω_0 extraites pour $x = 0$, $x = 0.14$ et $x = 0.27$ pour les phonons A_{1g} et B_{2g} . Les interprétations de l'évolution en dopage de la fréquence sont discutées plus bas dans le chapitre.

Fréquence (cm-1)	Teneur en soufre x		
	0	0.14	0.27
$\omega_0(A_{1g})$	183.1	177.7	176.9
$\omega_0(B_{2g})$	207.4	207.4	210.2

TABLE 3.4 – Fréquences des phonons du sélénium et du fer à température nulle extraites des ajustements avec l'équation (3.3)

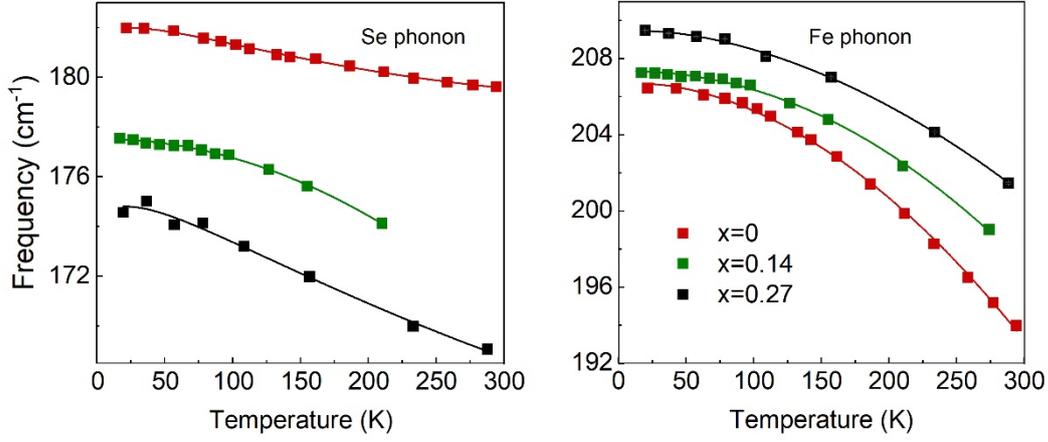


FIGURE 3.10 – Dépendance en température de la fréquence ω_c des phonons de sélénium et de fer pour $x = 0$, $x = 0.14$ et $x = 0.27$. Les traits pleins sont les ajustements de $\omega_c(T)$ par une loi anharmonique faisant intervenir des processus à quatre phonons.

Largeur à mi-hauteur

L'effet de la température se manifeste aussi bien sur la fréquence du phonon que sur sa largeur à mi-hauteur. La largeur à mi-hauteur du phonon est inversement proportionnelle à son temps de vie qui est moins important à haute température, résultant en un élargissement du mode du phonon avec l'augmentation de la température. Cet élargissement peut être décrit par des effets anharmoniques nécessitant d'inclure également des processus à quatre phonons pour bien reproduire nos points de mesures :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \delta\Gamma_1 \cdot \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) + \delta\Gamma_2 \cdot \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right) \quad (3.4)$$

avec $y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}$

où ω_0 est fixé à la valeur obtenue par l'ajustement de la fréquence.

L'ajustement des données est satisfaisant (figure 3.11). Les mêmes constats tirés sur la fréquence peuvent être tirés sur la largeur à mi-hauteur des modes de phonons concernant l'absence d'anomalie à la transition structurale. Nous ne pouvons pas conclure à ce stade modeste d'analyse sur le comportement de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température. En effet, en plus des termes issus des effets anharmoniques (couplage phonon-phonon) et des termes liés au temps de vie intrinsèque, $\Gamma(T)$ fait intervenir une

contribution issue du couplage électron–phonon. Cette étude nécessite un traitement plus élaboré afin de déterminer la contribution la plus significative à la largeur à mi-hauteur. La déviation significative de la largeur du mode de phonon B_{2g} par rapport à la loi anharmonique dans $Ba122$ autour de la transition magnéto-structurale est due à l'établissement de l'ordre magnétique au niveau de Fermi. En effet, l'ouverture d'un gap SDW résulte en une réduction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Ceci a pour effet de diminuer le couplage électron–phonon et augmenter le temps de vie du phonon impliquant une diminution importante de sa largeur à la transition [CHOI et al. 2008]. L'absence d'anomalie dans le comportement de $\Gamma(T)$ à la transition structurale dans $FeSe_{1-x}S_x$ indique que la densité d'état au niveau de de Fermi change beaucoup moins à travers T_s que dans $Ba122$ (pas de gap). Ceci peut s'expliquer par l'absence d'ordre magnétique statique dans ces composés.

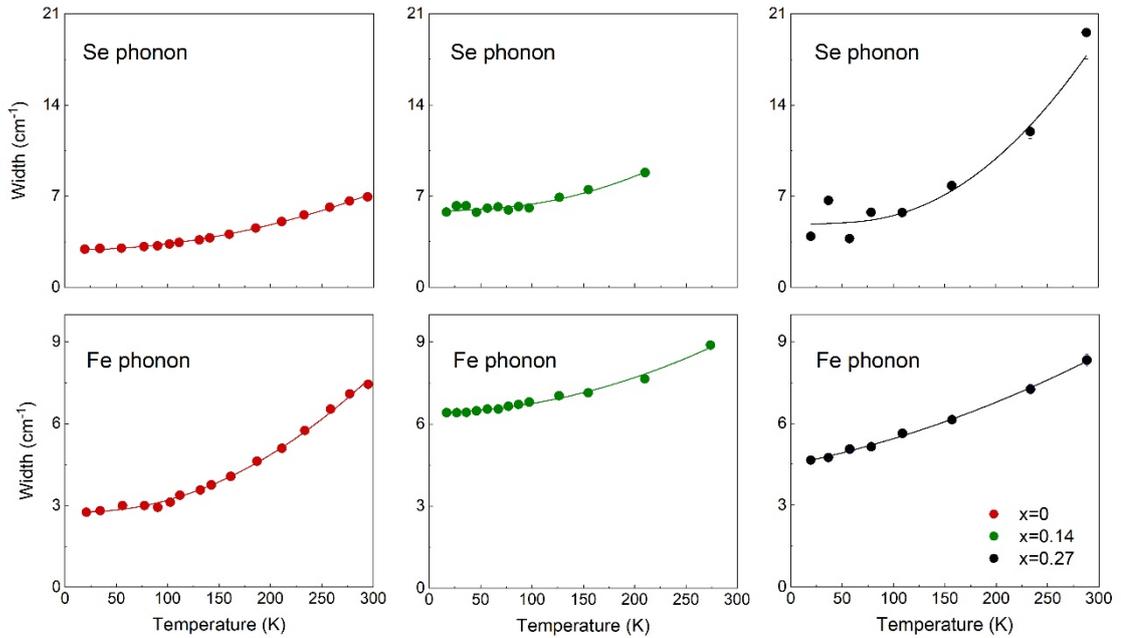


FIGURE 3.11 – Dépendance en température de la largeur à mi-hauteur des phonons de sélénium et de fer pour $x = 0$, $x = 0.14$ et $x = 0.27$. Les traits pleins sont les ajustements de $\gamma(T)$ par une loi anharmonique faisant intervenir des processus à quatre phonons.

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

Comme on peut déjà le constater à partir de la figure 3.10, le mode de phonon B_{2g} se durcit avec l'augmentation du dopage isovalent de soufre. Ceci est dû probablement à la

réduction de la maille élémentaire à cause de la pression chimique exercée sur le matériau étant donné que le soufre est plus petit que le sélénium.

Le comportement expérimental de la fréquence du phonon B_{2g} est cohérent avec les mesures en pression hydrostatique du $FeSe$ [MASSAT et al. 2018] (figure 3.12). Paradoxalement, le mode du phonon de sélénium A_{1g} montre un ramollissement de sa fréquence avec l'augmentation de la teneur en soufre jusqu'à $x=0.27$. On note que pour $x=1$ (FeS) l'énergie du phonon A_{1g} se durcit considérablement (figure 3.12b). Une deuxième conséquence du dopage intervient via un élargissement remarquable du phonon A_{1g} accompagné d'une diminution de son intensité qui peut être attribuée à la diminution de son temps de vie en augmentant le dopage. Ceci est cohérent avec l'augmentation du désordre dans le système car les atomes de soufre viennent se substituer au Sélénium directement impliqué dans ce phonon.

A titre comparatif, l'évolution en fréquence du phonon A_{1g} sous pression chimique est opposée à son évolution sous pression hydrostatique (figure 3.12). Cette différence dans le comportement du mode de vibration A_{1g} indique que la structure électronique varie d'une manière différente selon le type de la pression appliquée (chimique ou hydrostatique). Des mesures des paramètres de maille révèlent que la hauteur des atomes de sélénium par rapport aux plans d'atomes de fer présente également une évolution différente sous pression chimique et hydrostatique [MATSUURA et al. 2017]. L'augmentation de la hauteur des atomes de sélénium joue un rôle important dans l'émergence de la phase magnétique sous pression hydrostatique [YAMAKAWA et KONTANI 2017]. Il est toutefois difficile d'interpréter le comportement des phonons étant donné que ces derniers sont des sondes indirectes des propriétés électroniques du matériau. Ceci nécessite un modèle détaillé qui rend compte de la renormalisation via le couplage électron-phonon de la structure électronique au niveau de Fermi.

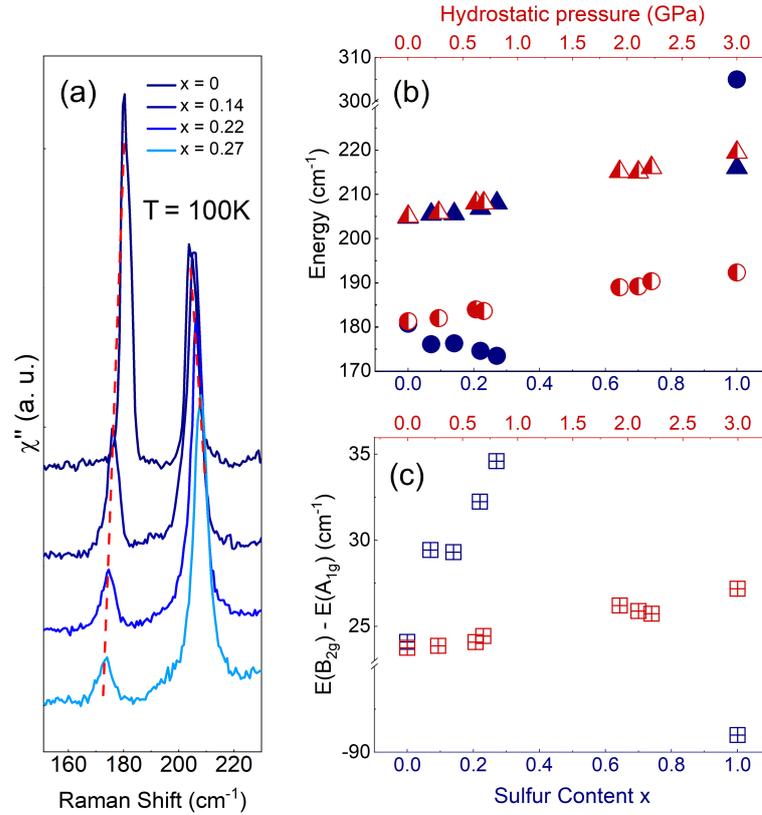


FIGURE 3.12 – (a) Réponse Raman à 100K pour les dopages $x = 0, 0.14, 0.22$ et 0.27 centrée sur les phonons de fer et de sélénium dans la configuration $A_{1g} + B_{2g}$. Les spectres Raman sont traduits verticalement pour plus de clarté. (b) Comparaison entre pression hydrostatique (symboles en rouge) versus chimique (symboles en bleu) de l'évolution de l'énergie des pics de phonons B_{2g} (en triangle) et A_{1g} (en cercle). Il est à noter que 10% de substitution en soufre est équivalente à 0.3GPa [MATSUURA et al. 2017]. (c) Différence d'énergie entre les phonons B_{2g} et A_{1g} en fonction du dopage en soufre (carrés en bleu) et de la pression hydrostatique (carrés en rouge).

Modes de vibration activés par dopage

De modes supplémentaires à environ 253cm^{-1} et 345cm^{-1} apparaissent dans la réponse Raman avec la substitution chimique par le soufre. Ces modes de vibration activés par le désordre chimique prennent en intensité en augmentant le dopage (figure 3.13). En effet, le dopage par le soufre brise la symétrie de translation. Ceci permet d'activer des modes de phonons interdits en Raman correspondant à $\mathbf{q} \neq 0$, ou brisant le centre d'inversion (donc actif en infrarouge : les modes optiques "u"), en raison de l'écart aux lois de conservation

induit par le désordre de substitution. Le mode à 345cm^{-1} peut être attribué à un mode infrarouge ayant la symétrie A_{2u} dont l'énergie est proche de celle calculée par [YE et al. 2013]. Le mode étroit à 253cm^{-1} quant à lui correspond au mode infrarouge E_u observé en réflectivité IR [CHINOTTI et al. 2017] dans $FeSe$ pur.

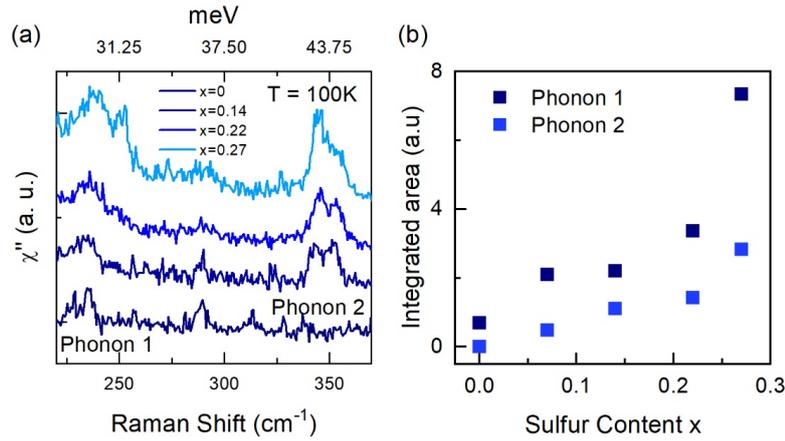


FIGURE 3.13 – (a) Évolution en dopage des pics de phonons supplémentaires dans $FeSe_{1-x}S_x$. Les spectres Raman sont traduits verticalement pour plus de clarté. (b) Augmentation de l'aire intégrée des pics à 253cm^{-1} et 345cm^{-1} en fonction du dopage.

3.3 Cryogénie

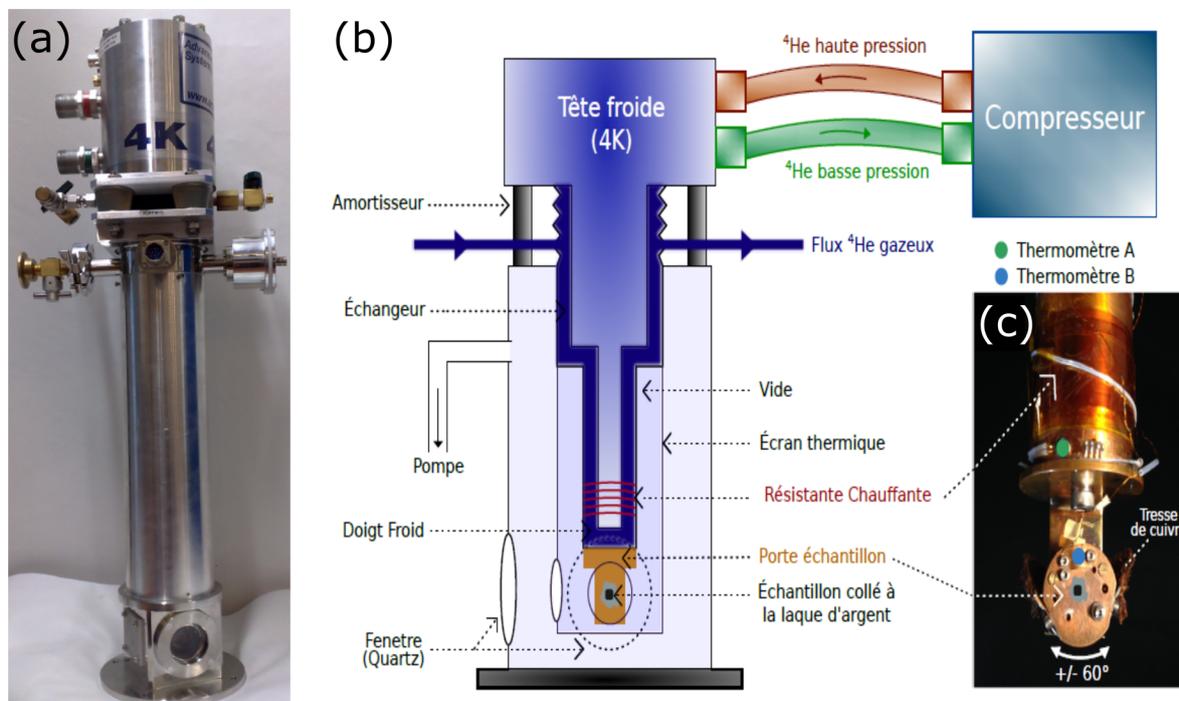


FIGURE 3.14 – (a, b) Photo et schéma du cryostat ARS. (c) Photo de la partie porte échantillon avec le moteur piézoélectrique

Afin d'avoir accès aux basses températures et ainsi explorer le diagramme de phase du $FeSe_{1-x}S_x$, nous avons utilisé deux types de cryostat à circulation fermée d'hélium gazeux :

Un premier construit par A.R.S (Advanced Research System) (figure 3.14) permettant de travailler de 8K à 300K. Le circuit fermé de refroidissement est composé d'un compresseur qui échange (injecte et récupère) de l'hélium ultra-pur⁹ avec la tête froide du cryostat dans laquelle se produit un cycle de réfrigération de type Gifford-McMahon¹⁰. L'hélium gazeux est ainsi refroidi dans la tête du cryostat jusqu'à la température de base d'environ 6K. Cependant, le cycle de refroidissement dans la tête froide engendre de fortes vibrations. Afin de réduire ces vibrations au niveau de l'échantillon, la tête est placée sur des amortisseurs permettant de découpler physiquement la partie du porte échantillon et

9. Hélium 6.0 (pureté 99.9999%)

10. Ce cycle thermodynamique comporte 4 étapes : 1) Le compresseur injecte l'hélium 6.0 à haute pression (20 bar) dans la tête froide. 2) La différence de pression dans la tête provoque une augmentation du volume de travail permettant au gaz de se refroidir. 3) Le compresseur récupère le gaz froid à basse pression, ce qui permet d'évacuer la chaleur du système et baisser sa pression de nouveau. 4) L'itération de ce cycle permet de refroidir le gaz jusqu'à 4K.

l'étage froid. Le couplage thermique est assuré par une faible surpression d'hélium gazeux 4.6¹¹ (60 mbar). Ce gaz d'échange, refroidi au contact de la tête froide, permet de transmettre le froid à l'échantillon. Le porte échantillon est muni d'un rotateur piézoélectrique (système Attocube) lui permettant de tourner et donc d'orienter l'échantillon par rapport à la polarisation incidente afin d'accéder aux différentes symétries Raman. Un écran thermique couvre le doigt froid afin de limiter les radiations de l'enceinte du cryostat. Cette enceinte est pompée à vide (pression de l'ordre de 10^{-6} mbar et qui peut atteindre 10^{-7} mbar à froid) afin d'isoler thermiquement l'ensemble du dispositif de l'extérieur et d'éviter toute condensation de gaz sur l'échantillon. Le contrôle de la température se fait à l'aide de deux sondes (diodes de siliciums), une placée sur le porte échantillon et l'autre placée sur le doigt froid et associée à une résistance chauffante qui permet de stabiliser la température via un contrôleur en température *Lakeshore*. La mise à froid du dispositif à partir de la température ambiante prend environ deux heures. Le cryostat est aussi équipé de fenêtres en quartz pour l'accès optique.

Le deuxième cryostat construit par A.S (Absolut System) (figure 3.15) permet d'atteindre une température d'environ 3K. Son fonctionnement est basé également sur une circulation fermée d'hélium gazeux subissant des cycles de réfrigérations de Gifford-McMahon dans une tête froide séparée du cryostat. Cette tête déportée permet de réduire les vibrations environnantes risquant de perturber les mesures. Ce cryostat possède un système de tubes à gaz pulsés (pulse tube) à deux étages successifs permettant de refroidir l'hélium gazeux à 34K puis 3K et transmettre le froid à l'échantillon. De la même manière que le cryostat A.R.S, le contrôle de la température se fait à l'aide de deux sondes (diodes de siliciums). La première sonde est fixée sur le porte échantillon. La seconde est fixée au niveau du deuxième étage et associée à trois résistances chauffantes asservies par un contrôleur en température *Lakeshore*. L'enceinte du cryostat est pompée à vide avant la mise à froid du dispositif.

11. Hélium 4.6 (pureté 99.9995%)

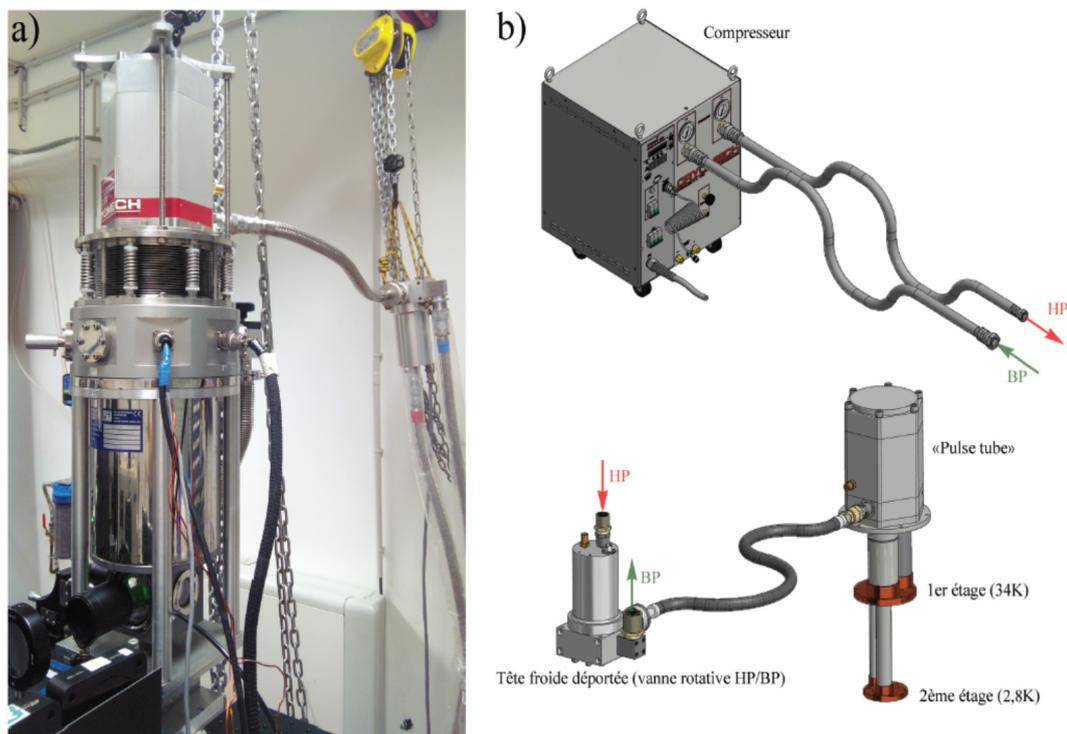


FIGURE 3.15 – (a, b) Photo et schéma du principe du cryostat A.S. en position de fonctionnement sur la table optique

3.4 Dispositif optique expérimental

Le montage expérimental mis en œuvre pour effectuer nos mesures Raman est décrit dans cette partie¹². Nous détaillons le chemin optique parcouru par la lumière pour arriver sur l'échantillon. Ce dernier va diffuser une partie de cette lumière qui sera ensuite focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre optique suffisamment performant pour mesurer un signal de diffusion inélastique de la lumière dans une gamme d'énergie proche de la diffusion élastique Rayleigh.

3.4.1 Chemin optique de la lumière incidente et diffusée

Parcours incident

12. Cette partie est inspirée de plusieurs travaux de thèse au sein de l'équipe [BENHABIB 2016] [BUHOT 2015] [CHAUVIERE 2008].

Les sources de lumière que nous disposons sont des lasers émettant dans le domaine du visible. La plupart des mesures ont été réalisées avec un laser solide Torus ayant une longueur d'onde excitatrice dans le vert ($532nm$). A la sortie du laser, le faisceau lumineux polarisé verticalement passe par un filtre interférentiel permettant l'élimination des raies parasites du laser. Le faisceau se propage ensuite à travers des miroirs avant d'être élargi par un système conjugué de deux lentilles convergentes permettant d'augmenter le diamètre du faisceau et d'assurer une meilleure focalisation sur l'échantillon. Plus le faisceau est large, plus le spot laser focalisé sur l'échantillon est de taille réduite (entre $50\mu m$ et $100\mu m$). En effet, le diamètre d du spot laser est inversement proportionnel au diamètre D du faisceau lumineux avant focalisation : $d \propto \frac{\lambda f}{D}$ où f est la focale de la lentille de focalisation qui assure la focalisation du faisceau sur l'échantillon après avoir passé par un polariseur permettant de polariser la lumière incidente. Notons que le cryostat est monté sur des platines de translation selon les trois directions de l'espace permettant d'amener l'échantillon sur le trajet lumineux. Finalement, l'échantillon est positionné de telle sorte que le faisceau incident arrive en incidence rasante (environ 60°) afin d'avoir un grand angle de diffusion.

Collection de la lumière diffusée

La lumière diffusée est collectée et focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre par un système de deux lentilles achromatiques auquel s'ajoute un analyseur permettant de fixer la polarisation de la lumière diffusée. Le jeu de polariseurs utilisé dans le parcours optique (polariseur et analyseur fixés respectivement avant l'entrée et à la sortie du cryostat) permet de choisir une symétrie Raman donnée (cf. chapitre 2). Le spectromètre a une réponse maximale quand la lumière est polarisée verticalement à sa fente d'entrée. Une lame $\lambda/2$ est ajoutée lorsque la lumière diffusée est polarisée horizontalement. Un miroir escamotable se trouvant à l'entrée du spectromètre envoie la lumière diffusée vers une caméra reliée à un écran de contrôle. Nous pouvons ainsi visualiser le spot laser sur l'échantillon et choisir un bel endroit ¹³ de sa surface où effectuer les mesures.

13. Le spot laser s'éteint sur la zone de l'échantillon qui ne présente pas de défauts et devient brillant sur la zone impropre vu que cette dernière diffuse élastiquement beaucoup de lumière. Il est à noter que plus la surface de l'échantillon est de bonne qualité, plus on est capable de descendre à basse fréquence proche de la raie élastique.

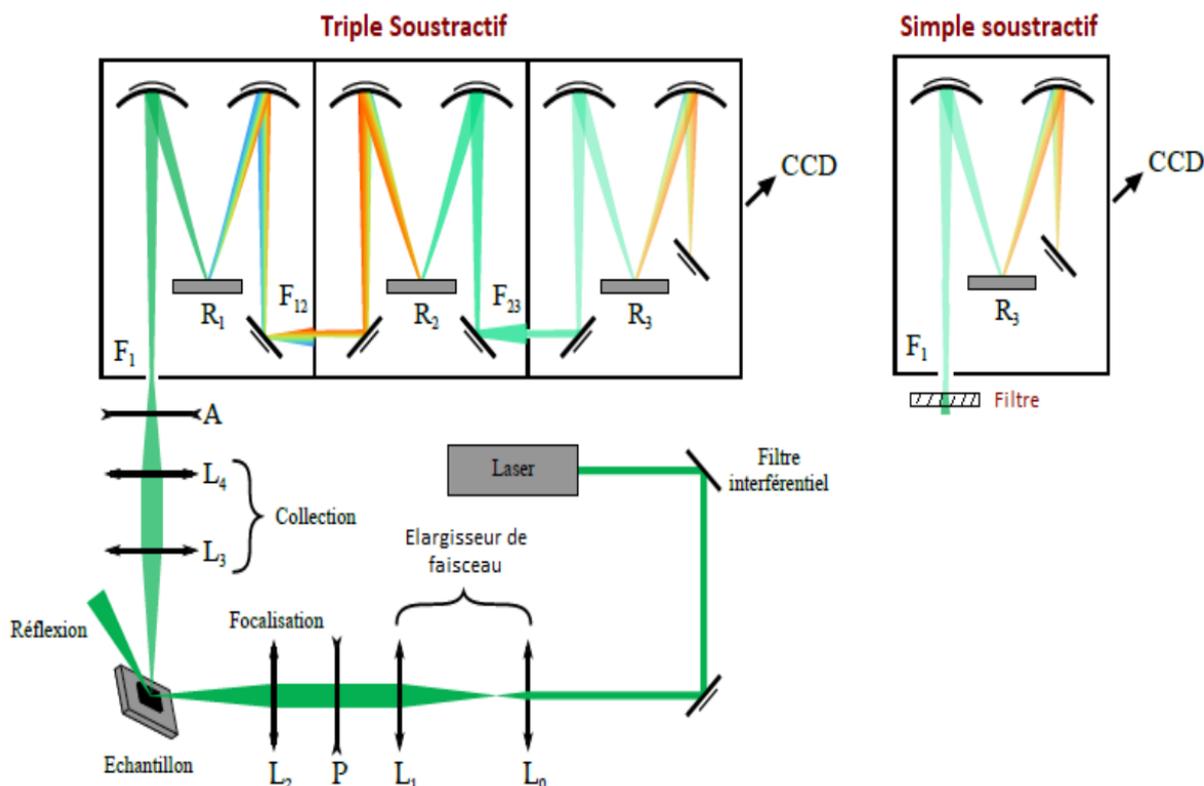


FIGURE 3.16 – Chemin optique et spectromètre à différentes configurations

3.4.2 Analyse spectrale de la lumière diffusée

La lumière diffusée est analysée par un spectromètre (*T64000* de *Jobin–Yvon deHoriba*) triple monochromateur puis détectée par une caméra CCD. Le spectromètre permet une haute réjection de la diffusion élastique de la lumière (diffusion Rayleigh) qui est $10^6/10^8$ fois plus importante que la diffusion inélastique de la lumière (diffusion Raman) permettant de détecter des excitations électroniques de basse énergie ($< 2\text{meV}$). Le spectromètre (figure 3.16) est constitué de plusieurs miroirs et trois réseaux de diffraction répartis sur trois étages assurant la séparation des différentes composantes spectrales de la lumière diffusée. Les deux premiers étages (de la fente f_1 à la fente f_{23}) constituent le prémonochromateur et le troisième étage constitue le spectromètre.

Prémonochromateur

Le faisceau diffusé pénètre dans le premier étage par la fente f_1 . Il est ensuite dispersé par le réseau R_1 de $1800\text{traits}/\text{mm}$. Les différentes composantes spectrales de la lumière

diffusée sont ainsi séparées spatialement selon la loi $\sin \theta_r = \sin \theta_i + n\lambda$ où θ_r et θ_i sont respectivement les angles de réfraction et d'incidence par rapport à la normale du réseau. Notons que plus la longueur d'onde du laser λ est grande, plus l'angle de réfraction sera grand, et plus le pouvoir dispersif du réseau sera important ($\lambda_{rouge} > \lambda_{vert} > \lambda_{bleu}$). Le faisceau est amené ensuite dans la fente f_{12} qui permet à la fois de rejeter la raie élastique et de définir la largeur de la plage spectrale de travail. Plus cette fente intermédiaire est ouverte, plus la plage spectrale sélectionnée est grande. Pour une ouverture maximale, la plage spectrale accessible est d'autant plus petite que le pouvoir de dispersion du réseau est important. Ainsi, la plage spectrale accessible dans le rouge (660nm) est de l'ordre de 600cm^{-1} contre 1200cm^{-1} dans le bleu (488nm). Finalement, le centrage de la plage spectrale peut être réglé en ajustant l'orientation du réseau. Il faut donc l'orienter de manière à s'approcher le plus possible des basses énergies tout en éliminant au mieux la diffusion Rayleigh (la faire bloquer par le bord de la fente f_{12}). Dans le second étage, le faisceau est recomposé par le réseau R_2 de 1800traits/mm et transmis ensuite au troisième étage par la fente f_{23} . Le faisceau obtenu à la sortie de f_{23} est filtré de la raie élastique et des hautes fréquences.

Spectromètre

Le troisième étage correspond au spectromètre. Le faisceau est dispersé par le réseau R_3 puis envoyé sur le détecteur CCD. Cet étage présente deux choix de réseaux interchangeables de 600traits/mm et 1800traits/mm : le réseau de 600traits/mm est moins dispersif donc la résolution est plus faible en fréquence. Par contre, il permet d'élargir la plage spectrale accessible et augmenter le nombre de photons sur le détecteur par rapport à un réseau de 1800traits/mm . En fonction de l'objectif expérimental, le choix est fait entre un réseau (1800traits/mm) permettant une bonne résolution en fréquence¹⁴ (de 2 à 3cm^{-1} à 532nm avec des fentes f_1 et f_{23} fermées à $200\mu\text{m}$) mais ayant un signal de photons moins faible et un réseau assurant un signal moins résolu en fréquence (environ 6cm^{-1} à 532nm avec des fentes f_1 et f_{23} fermées à $200\mu\text{m}$) mais plus important en terme d'intensité (600traits/mm). Cette configuration à trois étages du spectromètre s'appelle configuration triple soustractif. Elle permet d'accéder aux excitations de très basse énergie proche de la raie élastique. Le spectromètre peut être utilisé également en configuration simple. En configuration simple, le faisceau rentre directement par le troisième étage. Un filtre de réjection adapté à la longueur d'onde utilisée est ajouté au chemin optique à

14. Idéal pour la détection des excitations étroites comme les phonons par exemple.

l'entrée du spectromètre afin de bloquer la raie de laser et tout ce qui se passe à basse fréquence, la largeur de coupure du filtre étant assez importante (autour de 80cm^{-1} à 532nm). Cette configuration permet d'accéder à des grandes plages spectrales (jusqu'à environ 2000cm^{-1} en 600traits/mm à 532nm).

Détecteur

La caméra CCD (*Charge Coupled Device* ou dispositif à transfert de charge) est un détecteur de photons permettant de convertir un signal lumineux en un signal électronique. Le nombre d'électrons mesuré correspond au nombre de photons reçu. La caméra possède des pixels de $13\mu\text{m}$ de côté et un bon rendement quantique dans le visible ($> 80\%$ à 500nm). De plus, le paramètre de binning de la CCD permet de moyenniser le signal détecté sur 2 pixels adjacents ou plus. Lorsque le signal est faible, l'augmentation du binning permet d'améliorer le rapport signal/bruit de mesure. Le détecteur CCD est refroidi à l'azote liquide, sa température de fonctionnement optimale doit être aux alentours de 140K afin d'avoir un bruit thermique négligeable. Les données collectées par la CCD sont transmises au logiciel de pilotage *LabSpec* qui permet de gérer les paramètres instrumentaux du spectromètre (centrage des réseaux, ouverture des fentes, temps d'acquisitions des spectres, binning de la caméra CCD, etc.) et de sauvegarder les mesures.

3.5 Traitement et analyse des spectres Raman

Il est nécessaire d'analyser les spectres bruts obtenus et effectuer différentes corrections afin d'avoir une réponse Raman exacte de nos mesures :

Suppression des spikes

Des pics très étroits et de forte intensité peuvent apparaître d'une manière aléatoire sur les spectres bruts. Ces pics sont imputés à des rayons cosmiques arrivant sur les pixels de la caméra CCD. Ils sont d'autant plus nombreux que le temps d'acquisition de la mesure est long (pour une acquisition de 30 minutes, on visualise 30 spikes environ sur le spectre Raman, soit un spike par minute en moyenne). La durée maximale d'acquisition des spectres est ainsi limitée. Le spectre devient inexploitable si on dépasse 1h30 d'acquisition. Ces spikes sont retirés des spectres à l'aide d'un programme qui détecte et élimine les points de mesures présentant un écart très important en intensité.

Raccordement des plages spectrales

La plage spectrale accessible lors d'une acquisition d'un spectre est déterminée par la longueur d'onde de la lumière incidente, la configuration du spectromètre et l'ouverture des fentes. Il est parfois nécessaire d'exécuter deux acquisitions sur deux plages spectrales différentes et de raccorder ensuite les spectres obtenus afin d'obtenir un spectre complet couvrant la plage spectrale désirée. Ce raccordement consiste à concaténer la fin de la première plage avec le début de la deuxième de façon à obtenir un bon ajustement entre les deux plages.

Homogénéité

Il est important de vérifier l'homogénéité en dopage de la surface de l'échantillon avant chaque mesure Raman. Ceci revient à réaliser des spectres Raman "tests" sur différentes zones de la surface et visualiser s'il y a des changements sur la position du pic de phonon de fer. Si la position du pic change d'une zone à l'autre, c'est que la surface n'est pas homogène en dopage ou qu'elle présente une phase d'impureté sur le spot choisi. Nous prenons ainsi garde de réaliser les mesures sur des zones de la surface où le signal Raman est reproductible. Une cartographie de l'énergie du phonon B_{2g} du fer de l'échantillon $x = 0.27$ a été réalisée par microscopie Raman confocale chez Horiba France afin d'avoir une idée sur la distribution spatiale du dopage en soufre. Cette cartographie (figure 3.17) a permis de localiser des décalages en fréquence (de maximum 5cm^{-1}) sur certaines zone de la surface.

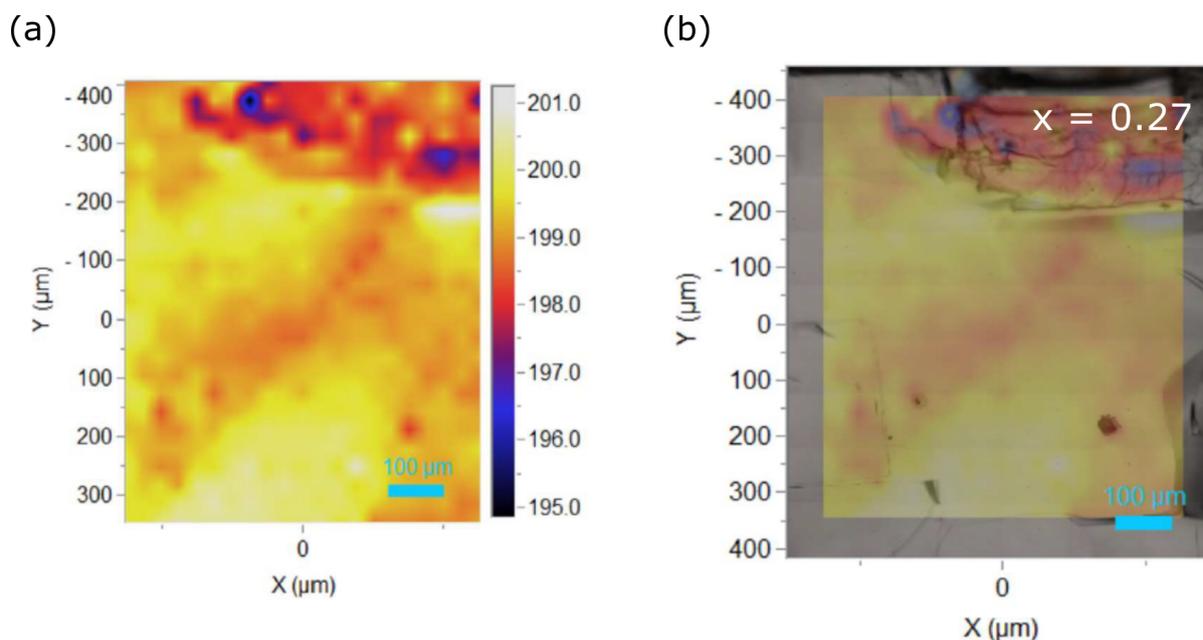


FIGURE 3.17 – (a) Distribution spatiale de la position du pic de phonon de fer à 200cm^{-1} pour $x = 0.27$ réalisée par microscopie Raman confocale chez Horiba France. Le coin haut à droite de la surface de l'échantillon présente un décalage en fréquence important par rapport au reste de la surface. Cette zone est à éviter durant les mesures. Elle est, en effet, facile à visualiser à l'œil avec la caméra de notre spectromètre Raman. (b) Superposition de l'image Raman de cartographie (a) avec l'image du microscope de l'échantillon.

Reproductibilité

Lors d'une expérience Raman, l'intensité du signal mesuré peut dépendre de la position du spot sur l'échantillon. Cette position est susceptible de bouger en raison des contractions thermiques. Il est donc important de s'assurer que le spot laser reste toujours focalisé sur le même point de la surface de l'échantillon lorsqu'on varie la température. En pratique, on dessine au feutre sur l'écran de visualisation relié à la caméra les arrêtes de l'échantillon et la position du spot laser, ce qui nous permet de vérifier si le spot a bougé en fonction de la température. La stabilité du spot assure en grande partie la reproductibilité des mesures. De plus, on veille à ce que toute la dépendance en température pour une série de mesure donnée soit effectuée dans les mêmes conditions expérimentales (réglage optique, puissance laser, résolution spectrale, etc.) de façon à obtenir des spectres comparables. Cependant, des variations relatives d'intensité de l'ordre de 10 à 20% peuvent être observées. Ces variations sont imputées à des dépôts sur la surface de l'échantillon

essentiellement à basse température. Les spectres peuvent ainsi être normalisés en intensité à haute énergie.

Il est également possible de comparer différentes séries de mesures de mêmes conditions expérimentales pour un dopage donné. En revanche, la qualité de la surface peut différer d'un clivage à un autre et d'un échantillon à un autre du même lot ce qui peut impacter le continuum via la présence d'une composante extrinsèque de type fluorescence plus ou moins intense. La comparaison quantitative des intensités du continuum électronique entre différentes mesures s'avère délicate, mais l'allure générale des spectres et leurs évolutions en température est reproductible. Ceci est également le cas pour la comparaison des spectres Raman en dopage.

Facteur de Bose

Les spectres bruts doivent être corrigés par le facteur de Bose (cf. chapitre 2) afin de convertir l'intensité Raman en susceptibilité Raman. Le facteur de Bose affecte essentiellement les spectres à haute température et basse fréquence.

Réponse du spectromètre

Finalement les spectres sont aussi corrigés de la réponse spectrale intrinsèque du dispositif expérimental (spectromètre + détecteur CCD) qui dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente et de la configuration du spectromètre [CHAUVIERE 2008].

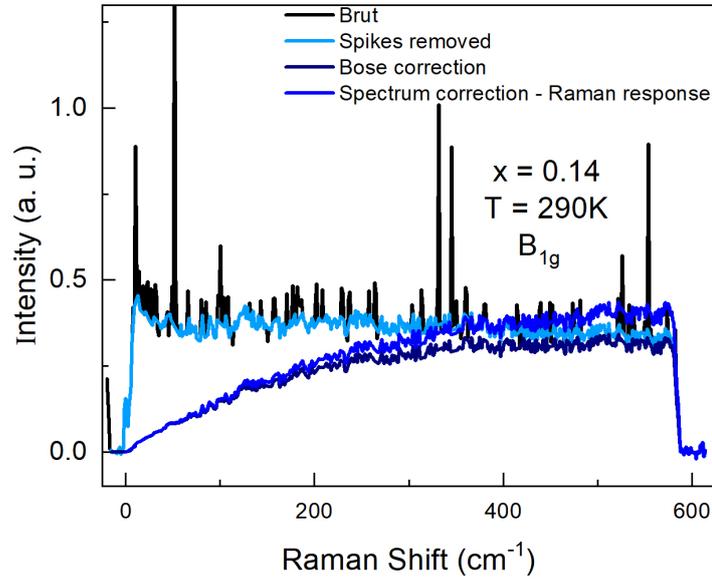


FIGURE 3.18 – Principales corrections d’un spectre Raman mesuré à 290K en configuration B_{1g} sur $x = 0.14$.

3.6 Echauffement laser

Lors d’une expérience de diffusion Raman, le laser focalisé sur une petite région de la surface de l’échantillon dépose une grande quantité d’énergie sur cette région sondée. Il en résulte un échauffement local qui peut être important (plusieurs Kelvins par mW de puissance laser). Par conséquent, la température de l’échantillon sous irradiation laser peut être significativement plus élevée que la température affichée par le contrôleur de température le plus proche de l’échantillon. Afin d’évaluer l’échauffement laser et avoir une estimation des températures réelles de nos spectres Raman, plusieurs méthodes peuvent être utilisées :

Méthode 1 : Ratio Stokes — anti-Stokes

L’évaluation du rapport entre les intensités Raman des processus Stokes et anti-Stokes (I_{Stokes} et $I_{anti-Stokes}$) dont la relation est décrite par :

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} \approx e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad (3.5)$$

permet d'obtenir une estimation de l'échauffement laser et ainsi remonter à la température réelle de la zone sondée. Il suffit de mesurer à une température donnée l'intensité d'un spectre Stokes et un spectre anti-Stokes afin de déterminer le coefficient multiplicatif qui vérifie la relation (3.5). La difficulté de cette méthode réside dans la faiblesse du signal anti-Stokes à basse température, ce qui augmente l'incertitude sur l'estimation de la température effective sous irradiation laser $T_{estimated}$. Un exemple d'un ajustement Stokes/anti-Stokes est montré sur la figure 3.19a pour $x = 0$ à $18K$ sur la partie basse énergie du spectre (jusqu'à $80cm^{-1}$). Pour les plus hautes énergies, le signal anti-Stokes est quasi-nulle. Pour une puissance laser de $12mW$, l'échauffement estimé est d'environ $1.54K/mW$. Le spectre Stokes calculé à partir du spectre anti-Stokes avec comme paramètre ajustable la température $T_{estimated}$ se superpose avec le signal Stokes initial I_{Stokes} sur cette gamme d'énergie (figure 3.19b). La superposition des continums des deux processus Stokes et anti-Stokes suggère l'absence de contribution extrinsèque à la réponse Raman à basse fréquence.

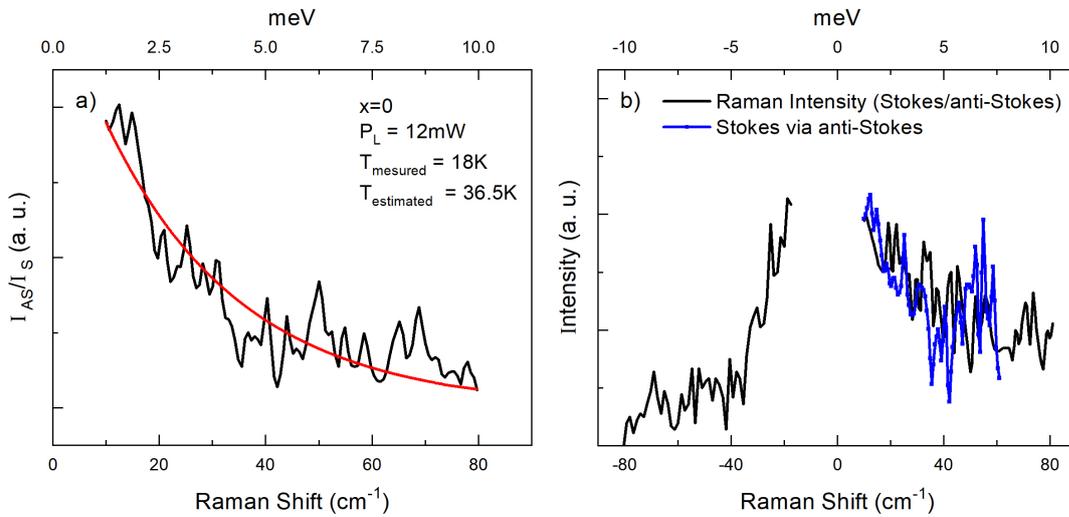


FIGURE 3.19 – Estimation de l'échauffement laser à l'aide du signal anti-Stokes. L'ajustement a été effectué uniquement à basse énergie.

Méthode 2 : Dépendance en puissance de la température de la diffusion élastique sur les domaines orthorhombiques T_{DS}

La figure 3.20a montre les intensités totales intégrées (pour $x = 0.14$) des images du spot laser entre $3K$ et $40K$ pour différentes puissances ($0.2mW$, $2mW$ et $4mW$). L'allure

en dessous de T_s peut être ajustée par une fonction de type paramètre d'ordre :

$$I = a \times \sqrt{T_{DS} - T} \quad (3.6)$$

Ceci signifie que le carré de l'intensité de la diffusion sur les domaines orthorhombiques I^2 devrait être linéaire pour des températures inférieures à T_{DS} (figure 3.20b). Les valeurs de T_{DS} obtenues en fonction de la puissance sont les suivantes :

$$T_{DS1} = 24.45 \pm 0.19K \text{ pour } 0.2mW$$

$$T_{DS2} = 22.49 \pm 0.13K \text{ pour } 2mW$$

$$T_{DS3} = 20.52 \pm 0.40K \text{ pour } 4mW$$

On note cependant une déviation par rapport à l'ajustement expérimental des courbes près de T_s . Cette déviation devient de plus en plus significative lorsque la puissance laser augmente. Cet écart peut être expliqué par la forme gaussienne du spot laser qui peut entraîner un échauffement inhomogène de la surface de l'échantillon. En effet, le périmètre du spot laser transmet moins de chaleur qu'au centre du spot. Ainsi, il est possible de trouver des régions sondées de l'échantillon ayant des températures inférieures à d'autres régions sondées, ce qui engendre de la diffusion sur les domaines orthorhombiques à des températures plus élevées qu'au centre du spot laser.

Afin d'estimer la température de transition structurale/nématique T_s , notre hypothèse est que T_s est liée à la température de diffusion sur les domaines T_{DS} par une relation linéaire qui fait intervenir l'échauffement laser à la transition $H_L(T_s)$:

$$T_S = T_{DS}^{off} + H_L(T_S) \times P_L \quad (3.7)$$

Ceci nous permet de déduire les valeurs effectives de T_s et de l'échauffement $H_L(T_s)$ pour l'échantillon $x = 0.14$: $T_s = 25 \pm 0.5K$ et $H_L(T_s) = 1.1K/mW$. Pour le composé $x = 0$, la diffusion élastique sur les domaines orthorhombiques a indiqué une transition structurale de $87K$ et un échauffement de $0.9K/mW$ à la transition [MASSAT 2017]. Pour estimer l'échauffement à toute température pour $x = 0$, la méthode utilisée tient compte de la conductivité thermique du composé [MASSAT 2017]. Etant donné qu'on ne dispose pas de mesures de conductivité thermique pour les composés $FeSe_{1-x}S_x$, nous avons fait l'hypothèse que l'échauffement à tout x est le même que pour $x = 0$.

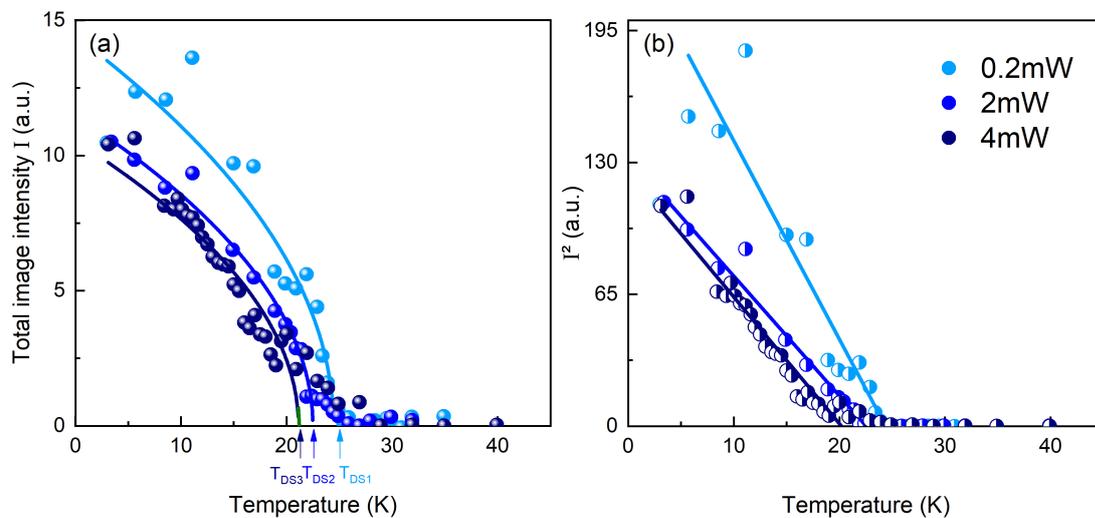


FIGURE 3.20 – (a) Dépendance en température de l'intensité totale intégrée des images du spot laser prises sur l'échantillon $x = 0.14$ pour les puissances laser suivantes : $0.2mW$, $2mW$ et $4mW$. (b) Courbes des Carrés des intensités intégrées en fonction de la température. Les traits pleins dans les figures (a) et (b) indiquent les ajustements avec l'équation (3.6).

Chapitre 4

Résultats et discussion

L'absence de transition magnétique dans les sélénures de fer dopés soufre fait de ces matériaux de bons candidats pour étudier le lien entre la phase nématique et la supraconductivité. Nous avons exploré par spectroscopie Raman le diagramme de phase des $FeSe_{1-x}S_x$ en vue de suivre l'évolution des fluctuations nématiques en fonction de la température et du dopage, et notamment leur comportement autour du point critique quantique nématique. Cette étude nous a permis d'évaluer l'influence de ce QCP nématique sur la supraconductivité et le rôle clé du couplage némato-élastique pour expliquer la faible évolution de la température critique proche du QCP. D'autre part, nous avons identifié à haute énergie ($\approx 50meV$) la présence d'un mode sur-amorti qui existe à tout dopage en soufre dans le spectre des fluctuations nématiques et qui montre une renormalisation à travers la transition nématique. Ce pic est expliqué en termes de fluctuations magnétiques de type para-magnon possédant la symétrie nématique.

4.1 Spectres Raman de $FeSe_{1-x}S_x$

4.1.1 Vue générale sur les spectres Raman en fonction du dopage en soufre

Par symétrie ; les fluctuations nématiques dans les sélénures de fer se développent dans le canal B_{1g} de charge dans la représentation à un atome de Fer par maille élémentaire (cf. chapitre 2). Nous focalisons ainsi dans un premier temps nos investigations sur cette configuration permettant de suivre l'évolution du continuum électronique du système en fonction du dopage et température.

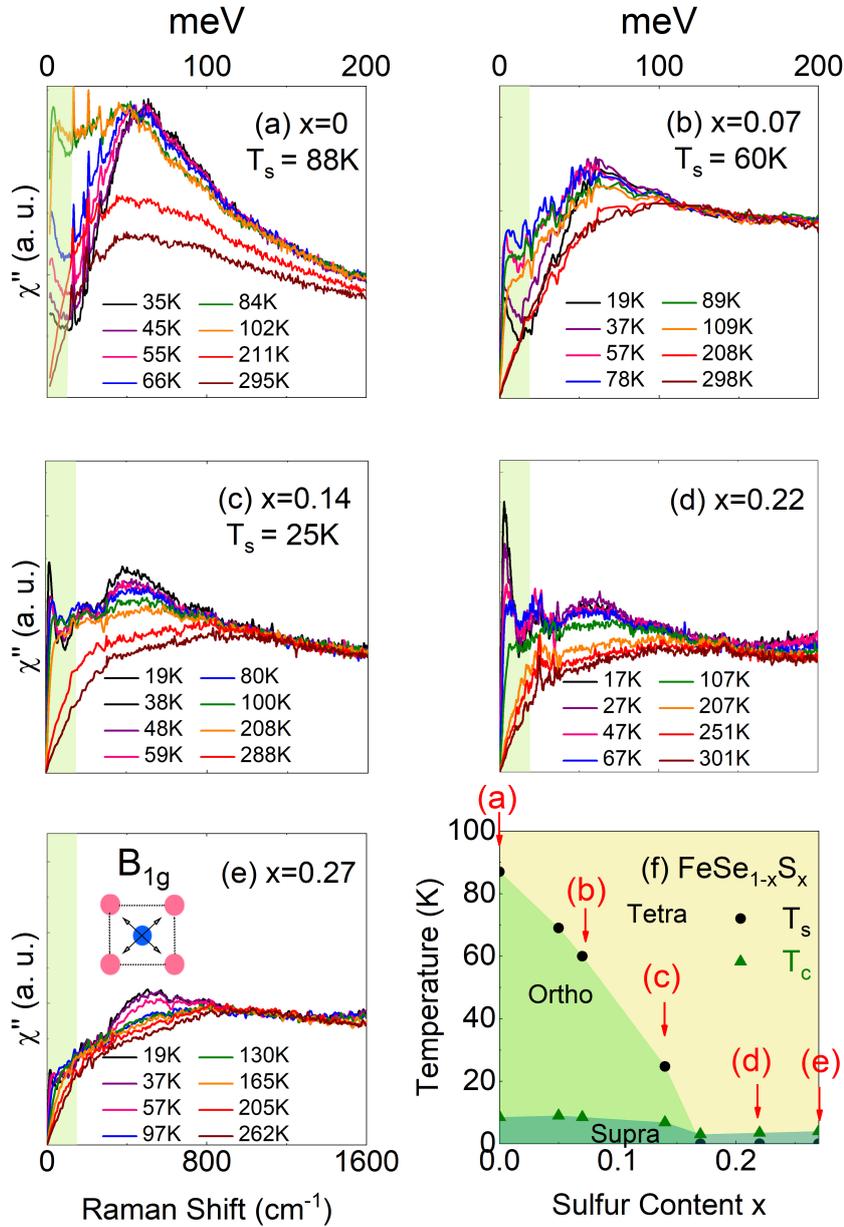


FIGURE 4.1 – (a, b, c, d, e) Dépendance en température de la réponse Raman électronique dans la symétrie B_{1g} à différents dopages entre 0 et $1600cm^{-1}$. En insert du graphe (e) (valable également pour les autres graphes) sont montrés les vecteurs de polarisations orientés par rapport aux liaisons *fer – fer*. Les zones de couleur verte et blanche désignent respectivement les composantes *BE* et *HE* de la réponse Raman. (f) Diagramme de phase caractéristique de nos échantillons $FeSe_{1-x}S_x$. Les points en noir et les triangles en vert correspondent respectivement aux températures de transition structurale/nématique et supraconductrice extraites de nos mesures. Les flèches en rouge indiquent l'emplacement des différents échantillons sur le diagramme de phase.

La figure 4.1 montre l'évolution globale en température de la réponse Raman $\chi''(\omega)$ pour une sélection de 5 différents dopages en soufre ($x = 0$ (a), $x = 0.07$ (b), $x = 0.14$ (c), $x = 0.22$ (d) et $x = 0.27$ (e)) dans la symétrie B_{1g} au-dessus et en dessous de la transition structurale/nématique. Dans le composé non dopé $FeSe$ et le composé dopé $x = 0.07$ en soufre, les transitions structurales/nématiques T_s sont respectivement de l'ordre de $88K$ et $60K$. Le composé dopé $x = 0.14$ en soufre est proche du dopage critique correspondant à la terminaison de la phase nématique ($T_s = 25K$) alors que pour les composés dopés $x = 0.22$ et $x = 0.27$, aucune transition n'est observée. Les spectres Raman présentés s'étendent jusqu'à $1600cm^{-1}$ ($200meV$).

On peut dégager les tendances suivantes et ce à tout dopage et toute température, les réponses Raman B_{1g} peuvent être décrites comme étant la somme de deux composantes différentes qui se développent en parallèle :

- La première composante est celle des basses énergies (BE), elle est située principalement entre 0 et $150cm^{-1}$. Cette contribution est la plus dépendante en température, il s'agit du pic quasi-élastique (QEP) qui contient l'essentiel des fluctuations nématiques électroniques critiques. Elle sera détaillée dans la section suivante.
- La deuxième composante de notre réponse Raman se développe à plus hautes énergies (HE), essentiellement au-delà de $300cm^{-1}$. Il s'agit d'un pic beaucoup plus large par rapport au QEP qui est centré à tout dopage autour de la même énergie (vers $500cm^{-1}$) à basse température (figure 4.2). Cette structure HE , dont l'origine sera discutée dans la section 3.3, gagne en poids spectral quand on abaisse la température. Elle est propre aux sélénures de fer et n'est pas observée dans d'autres supraconducteurs au fer comme dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ [Y. GALLAIS et al. 2013]. Il est à noter que cette contribution HE est spécifique à la symétrie B_{1g} . En effet, elle n'apparaît pas dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$ dont la réponse est, hormis les phonons optiques, quasi-plate au-delà de $300cm^{-1}$ à tous les dopages (figure 4.2).

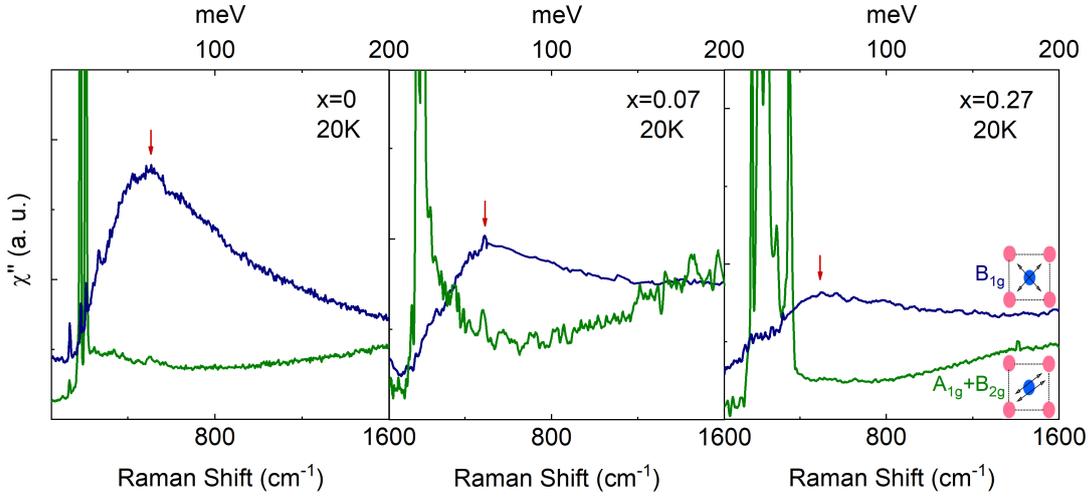


FIGURE 4.2 – Dépendance en polarisation de la structure HE centrée vers 500cm^{-1} à 20K pour $x = 0$, $x = 0.07$ et $x = 0.27$. On remarque que le pic HE existe uniquement en symétrie B_{1g} , symétrie des fluctuations nématiques. Les flèches en rouge indiquent la position approximative du maximum du pic HE . On note que le maximum du pic HE varie très légèrement en fonction du dopage. En insert sont montrées les orientations de polarisations par rapport aux liaisons $fer - fer$ pour les symétries B_{1g} et $A_{1g} + B_{2g}$. Dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$, les pics intenses par rapport au continuum électronique (centrés entre 200cm^{-1} et 400cm^{-1}) correspondent à des phonons optiques. Ils sont exposés en détails dans le chapitre 3

4.1.2 Spectres Raman de basses énergies

Symétrie B_{1g} : canal clé des fluctuations nématiques

Nous nous concentrons ici sur le comportement en température des réponses Raman à basse énergie en symétrie B_{1g} pour différents dopages. La figure 4.3 montre leur comportement à bas dopage à travers la transition nématique entre 10 et 400cm^{-1} . Dans la phase tétragonale, la réponse à basse énergie augmente significativement quand la température diminue vers T_s (88K dans $x = 0$, 69K dans $x = 0.05$ et 60K dans $x = 0.07$). Près de T_s un pic se forme clairement sous 50cm^{-1} . Ce pic quasi-élastique (QEP) (cf. chapitre 2) croit fortement en intensité et se ramollit en abaissant la température vers T_s . Il atteint, par la suite, son intensité maximale à la transition. Dans la phase orthorhombique/nématique ($T < T_s$), la réponse chute fortement sous 400cm^{-1} : le QEP continue de se ramollir légèrement vers les basses énergies mais son intensité décroît fortement sans toutefois disparaître totalement jusqu'aux plus basses températures mesurées ici ($20 - 30\text{K}$). Le

comportement non-monotone de l'intensité QEP à travers T_s est typique d'un signal provenant de fluctuations critiques autour d'une transition de phase de second ordre. Ceci sera analysé plus en détails dans la suite.

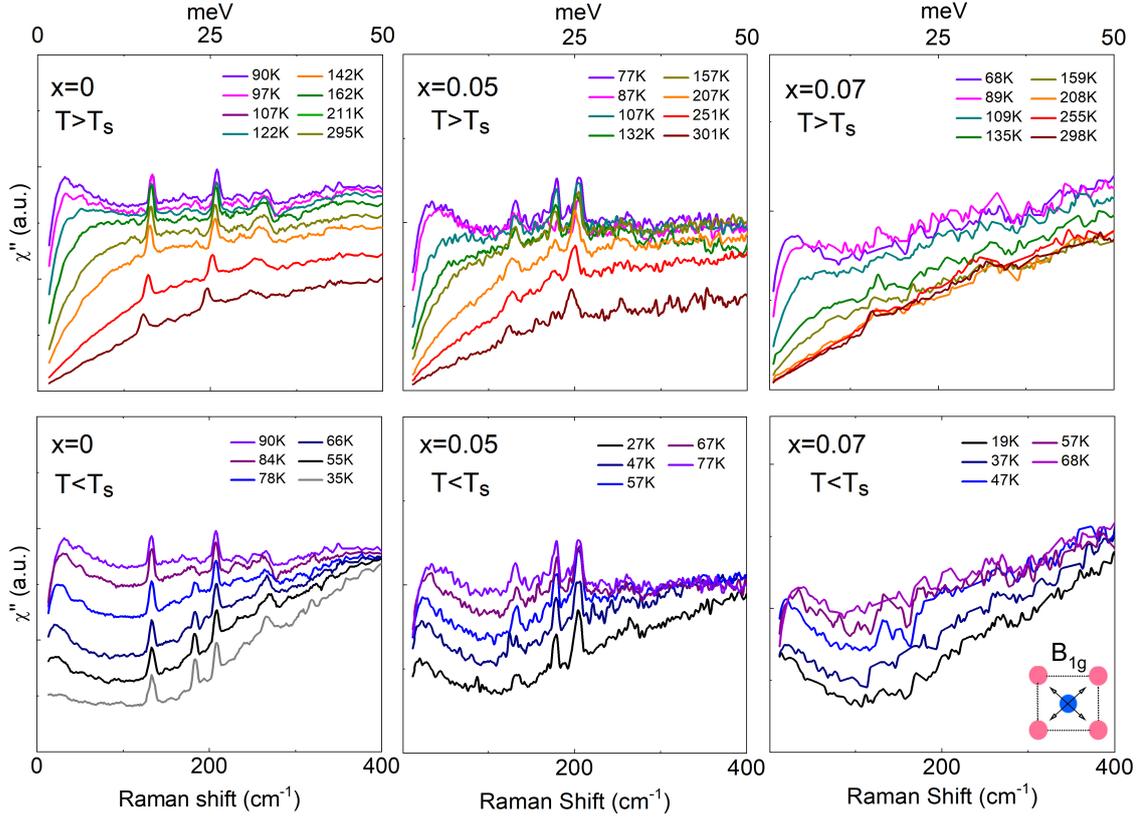


FIGURE 4.3 – Dépendance en température des fluctuations nématiques électroniques de basses énergies dans $FeSe_{1-x}S_x$ (pour $x = 0$, $x = 0.05$ et $x = 0.07$) à travers la transition nématique. Les pics à $\sim 130cm^{-1}$, $\sim 185cm^{-1}$ et $\sim 210cm^{-1}$ qui apparaissent clairement sur $x = 0$ et $x = 0.05$ sont respectivement des fuites des modes de phonon E_g , A_{1g} et B_{2g} . Les mesures sur $FeSe$ pur sont issues de la référence [MASSAT. et al. 2016].

La figure 4.4 montre l'évolution de la réponse B_{1g} pour les dopages en soufre plus élevés, à travers le point de terminaison de la phase nématique. Dans le composé dopé $x = 0.14$ en soufre ($T_s = 25K$) le poids spectral de basse énergie augmente en diminuant la température : le QEP gagne en intensité et se ramollit vers les basses énergies et ce jusqu'à $19K$ (figure 4.4a et e). Les spectres Raman ayant une température inférieure à $60K$ semblent être légèrement en dessous des spectres Raman mesurés à plus hautes températures. Ce petit creusement dans la réponse électronique, qui commence autour de

150cm^{-1} , laisse apparaître de façon précise le *QEP*. Pour cette composition la signature de la transition structurale/nématique est très faible et est discutée plus loin avec des mesures à plus basse température (section 4.2.2). Pour $x = 0.17$, où aucune transition n'a été détectée au-dessus de 10K , et pour $x = 0.22$, le comportement est similaire (figure 4.4b et c) : on observe une augmentation significative de l'intensité du *QEP* accompagnée d'un ramollissement jusqu'à au moins 20K . Ce comportement indique la persistance de fluctuations nématiques au-delà de la phase nématique. Sur le $x = 0.27$ en revanche, on observe un effondrement significatif de l'intensité du *QEP* à basse température suggérant un affaiblissement significatif des fluctuations nématiques à ce dopage.

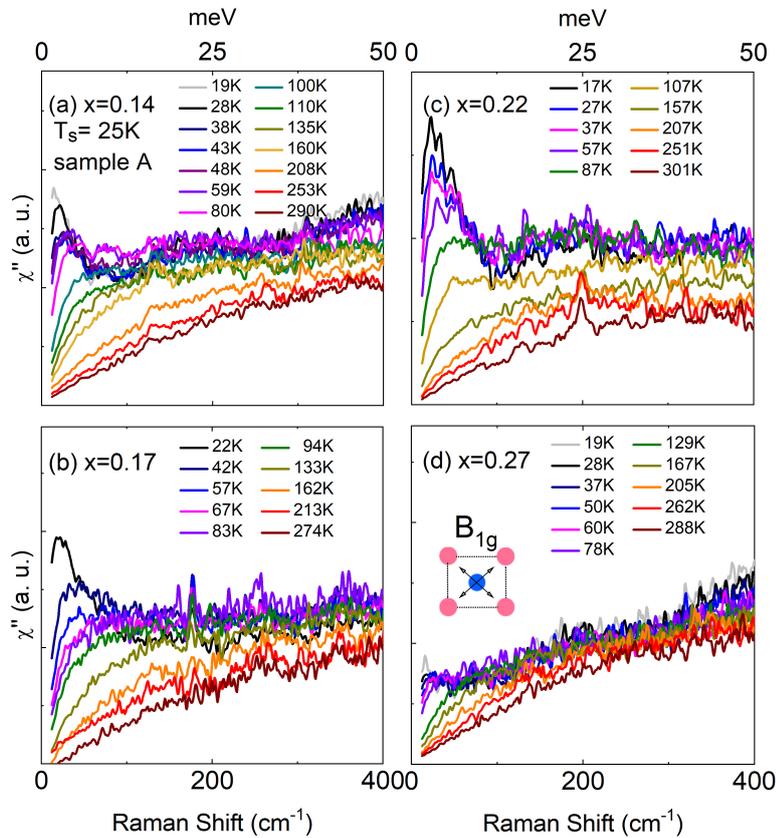


FIGURE 4.4 – Dépendance en température de la réponse Raman électronique dans la symétrie B_{1g} de basses énergies dans $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ (pour $x = 0.14$, $x = 0.17$, $x = 0.22$ et $x = 0.27$).

Comportement de la réponse Raman autour du point critique quantique

Afin d'étudier plus finement le comportement de la réponse B_{1g} à basse température près du point critique de terminaison de la phase nématique, des mesures complémentaires ont été faites sur un deuxième cristal du même batch de composés dopés $x = 0.14$ en soufre et sur le même cristal $x = 0.17$. La figure 4.5 montre les réponses Raman correspondantes dans la symétrie B_{1g} sur la plage de température de $3 - 5K$ à $40 - 50K$ avec des puissances laser inférieures à $2mW$. L'utilisation des basses puissances est importante afin de diminuer l'échauffement sur la surface de l'échantillon et atteindre les plus basses températures possibles. Un creusement est observé sur l'échantillon $x = 0.14$ autour de $150cm^{-1}$ au-dessus de la température de transition structurale, et se renforce légèrement en-dessous de T_s . Le QEP , quant à lui, diminue en intensité sous T_s et continue de se ramollir en dessous de la coupure basse énergie du spectromètre ($10cm^{-1}$). Pour $x = 0.17$ aucune suppression claire du poids spectral n'est observée et le QEP continue de se ramollir et d'augmenter en intensité jusque $5K$. Aucune signature de la transition nématique n'est donc observée pour $x = 0.17$ et on peut estimer que le point critique quantique nématique se situe entre $x = 0.14$ et $x = 0.17$.

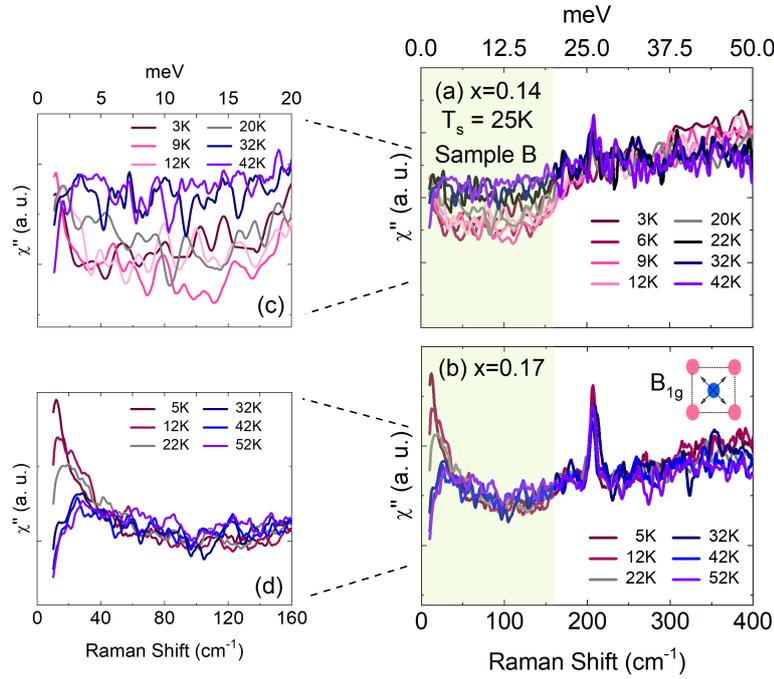


FIGURE 4.5 – a) Dépendance en température des fluctuations nématiques à travers la transition structurale T_s en symétrie B_{1g} sur $x = 0.14$ ($T_s = 25K$). et b) $x = 0.17$. c,d) Zoom sur les basses énergies (entre 0 et $160cm^{-1}$) des zones surlignées en clair respectivement pour $x = 0.14$ et $x = 0.17$ afin de visionner ce qui se passe dans la partie BE près du QEP .

Dépendance en symétries des spectres Raman

Les figures 4.6 et 4.7 montrent les dépendances en température dans différentes symétries de la réponse Raman électronique à basse énergie dans les composés dopés $x = 0.07$, $x = 0.14$, $x = 0.22$ et $x = 0.27$. Les spectres en symétrie $A_{1g} + B_{2g}$ sont dominés par les contributions phononiques dont l'évolution en dopage et température est discutée dans le chapitre 3. Pour tout x l'intensité des réponses Raman électroniques de basse énergie ($< 100cm^{-1}$) dans les symétries B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$ est faible en comparaison de la réponse Raman B_{1g} . Ce résultat est comparable avec les mesures Raman effectuées sur $FeSe$ pur [MASSAT. et al. 2016]. Le poids spectral à basses énergies dans les canaux B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$ augmente légèrement en diminuant la température, mais aucune signature de la transition n'est détectée dans la réponse Raman électronique (figure 4.6). L'essentiel des fluctuations de basse énergie se situe donc dans le canal B_{1g} pour la gamme de x étudiée.

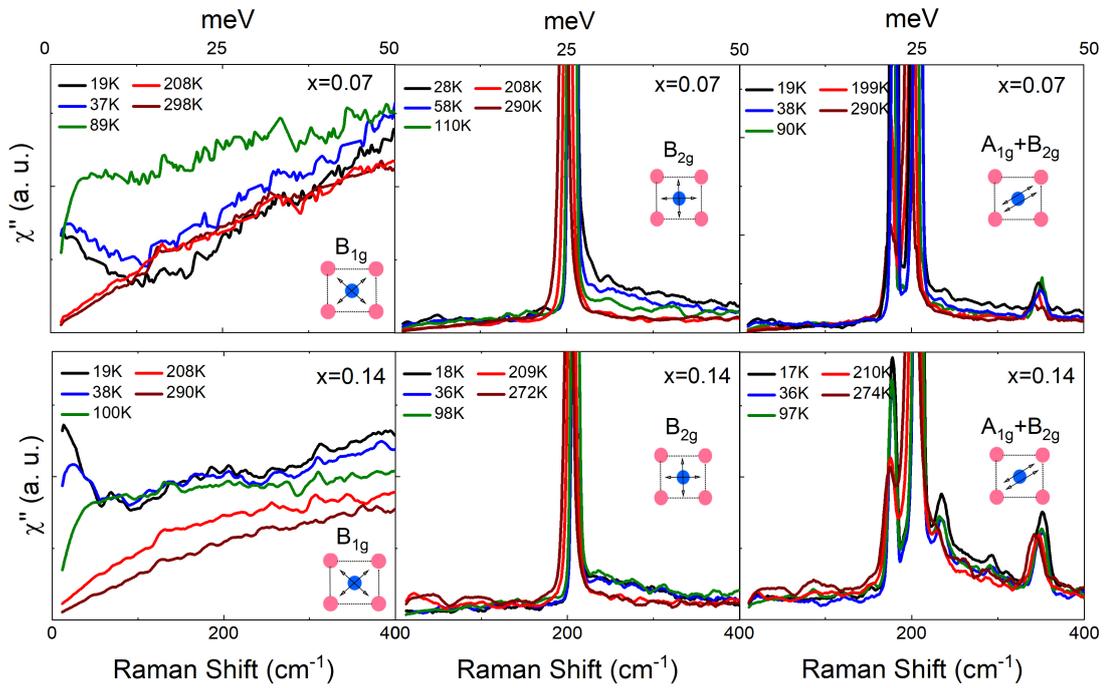


FIGURE 4.6 – Dépendance en température de la réponse Raman électronique dans les symétries B_{1g} , B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$ pour $x = 0.07$ et $x = 0.14$. En insert de chaque graphe sont montrées comme précédemment les orientations de polarisations par rapport aux liaisons $fer - fer$. Pour un dopage donné (chaque ligne présente le même dopage), les spectres Raman dans les différentes configurations sont tracés à la même échelle.

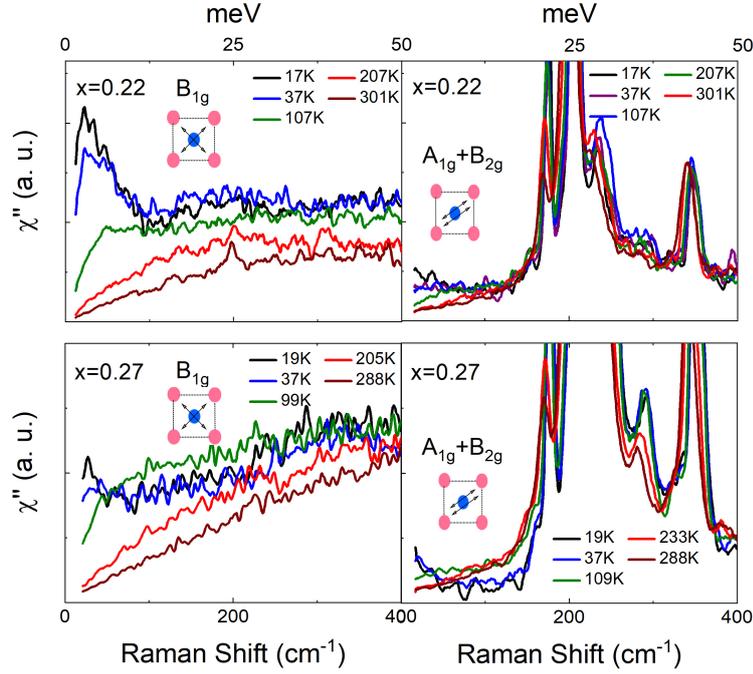


FIGURE 4.7 – Dépendance en température de la réponse Raman électronique dans les symétries B_{1g} et $A_{1g} + B_{2g}$ pour $x = 0.22$ et $x = 0.27$. Nous n'avons pas de mesures dans la symétrie B_{2g} seule pour ces deux dopages mais on peut tout de même remarquer que les fluctuations électroniques BE de symétrie B_{1g} prédominent par rapport à la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$.

4.2 Susceptibilité nématique

Dans cette partie nous analysons le comportement de la susceptibilité nématique statique extraite à partir des spectres en symétrie B_{1g} . Ceci va nous permettre notamment de quantifier l'évolution des fluctuations nématiques critiques à travers le diagramme de phase de $FeSe_{1-x}S_x$.

4.2.1 Extraction de la susceptibilité nématique

A partir de la réponse Raman électronique mesurée dans différentes symétries, on peut calculer la susceptibilité nématique dans la limite dynamique. Pour accéder à la contribution nématique électronique, on utilise les relations de Kramers-Kronig qui nous permettent de relier le spectre des fluctuations dynamiques, la quantité à laquelle nous avons accès expérimentalement, à la susceptibilité nématique statique :

$$\chi_{\mu}^{dynamic} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi_{\mu}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi_{\mu}''(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.1)$$

Sur le plan pratique, ceci revient à intégrer la conductivité Raman $\sigma_{B_{1g}}(\omega) = \frac{\chi_{B_{1g}}''(\omega)}{\omega}$ dans chaque symétrie. La conductivité Raman est illustrée pour 3 dopages sur la figure 4.8 : elle se compose d'un pic centré autour de $0cm^{-1}$ et de largeur inférieure à $100cm^{-1}$ illustrant le fait que la susceptibilité nématique statique est dominée par la partie basse énergie du spectre $\chi''(\omega)$, dans notre cas le *QEP*. Malgré tout comme nous n'avons accès qu'à un intervalle d'énergie limité, nous devons choisir un "cut-off" Λ à haute énergie. Dans notre cas nous allons nous intéresser essentiellement à la dépendance en température de la susceptibilité et nous devons idéalement intégrer jusqu'à une énergie au-delà de laquelle la réponse ne dépend plus de la température. La figure 4.1 montre que c'est le cas pour $\Lambda = 2000cm^{-1}$, la réponse B_{1g} ne dépend plus sensiblement de la température et c'est cette valeur qui a été choisie pour la majorité des cristaux étudiés : $x = 0$, $x = 0.07$, $x = 0.14$, $x = 0.22$ et $x = 0.27$. Pour les compositions $x = 0.05$ et $x = 0.17$ en revanche nous n'avons mesuré que jusque $400cm^{-1}$. L'influence de ce cut-off sur l'analyse sera discutée plus loin. A basse énergie, la coupure du spectromètre se situe généralement autour de $10cm^{-1}$: la réponse Raman a donc été extrapolée linéairement entre 0 et $10cm^{-1}$ en imposant que χ'' soit nulle à énergie nulle car c'est une fonction impaire. Dans les symétries B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$, nous avons soustrait les phonons de fer et de sélénium car leur contribution est importante devant le continuum électronique. Dans ces symétries, la réponse n'a été intégrée que jusque $400cm^{-1}$ car la dépendance en température aux énergies supérieures y est marginale.

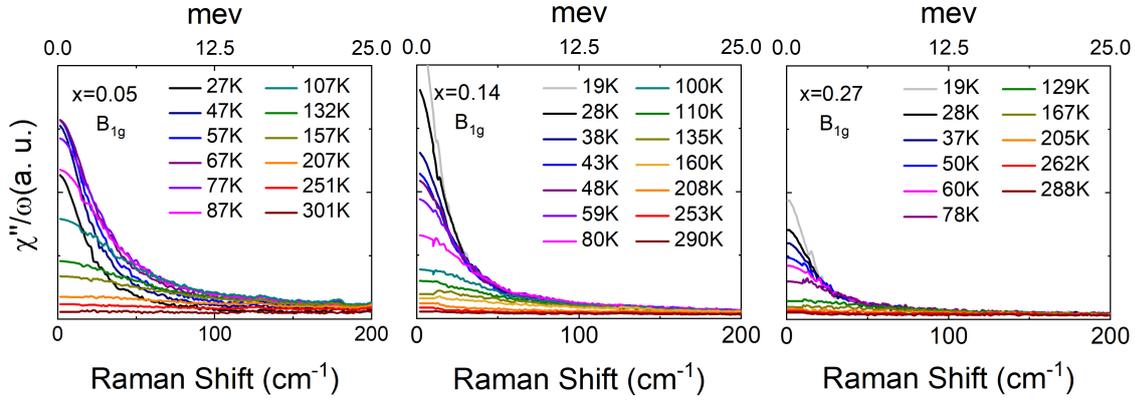


FIGURE 4.8 – Dépendance en température de la conductivité Raman à différentes concentrations en soufre dans la symétrie B_{1g} . Tous les graphes sont tracés sur la même échelle des ordonnées.

4.2.2 Dépendance en température de la susceptibilité nématique

Comportement de type Curie-Weiss

La figure 4.10 présente la dépendance en température de la susceptibilité nématique dans $FeSe_{1-x}S_x$ dans différentes symétries pour $\Lambda = 400cm^{-1}$ (tous les x) et $\Lambda = 2000cm^{-1}$ ($x = 0, x = 0.07, x = 0.14, x = 0.22, x = 0.27$). Cette variation en température de χ_0 suit une tendance systématique en fonction du dopage en soufre identique à celle observée dans $FeSe$. Comme on s'y attendait pour une transition de phase de second ordre, la susceptibilité nématique dans la symétrie B_{1g} dans les composés légèrement sous-dopés ($x = 0.05$ et $x = 0.07$) augmente en diminuant la température et passe par un maximum à la transition structurale T_s . Elle baisse ensuite dans la phase orthorhombique. Le même comportement est observé sur le $x = 0.14$. Par ailleurs, près de T_s , la transition sur ce dopage n'est pas clairement visible sur les données expérimentales qui s'arrêtent dans un premier temps à $19K$ (ne sont présentées sur la figure 4.10 que les mesures sur le premier cristal). Dans les composés à plus haut dopage où il n'y a plus de T_s , la susceptibilité nématique continue à augmenter en diminuant la température probablement jusqu'à la température de transition supraconductrice T_c . Quant à la dépendance en température dans les symétries B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$, elle est assez faible par rapport à la symétrie B_{1g} à tout dopage en soufre, confirmant le caractère nématique des fluctuations pour tout x (figure 4.9).

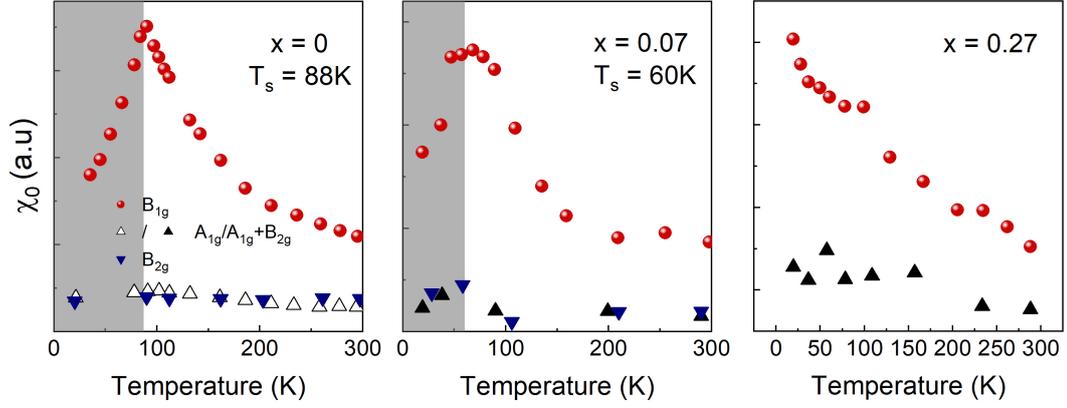


FIGURE 4.9 – Dépendance en température de la susceptibilité nématique dans $FeSe_{1-x}S_x$ pour différentes symétries pour $\Lambda = 400cm^{-1}$.

La susceptibilité nématique dans la symétrie B_{1g} peut être ajuster par une loi de Curie-Weiss (CW) qui est proportionnelle à

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_0} \quad (4.2)$$

Le paramètre T_0 est la température de Curie-Weiss (CW). Elle correspond à la température de transition nématique purement électronique en absence du couplage avec le réseau cristallin comme expliqué au chapitre 2. La susceptibilité nématique suit la loi de CW sur une large gamme du dopage en soufre.

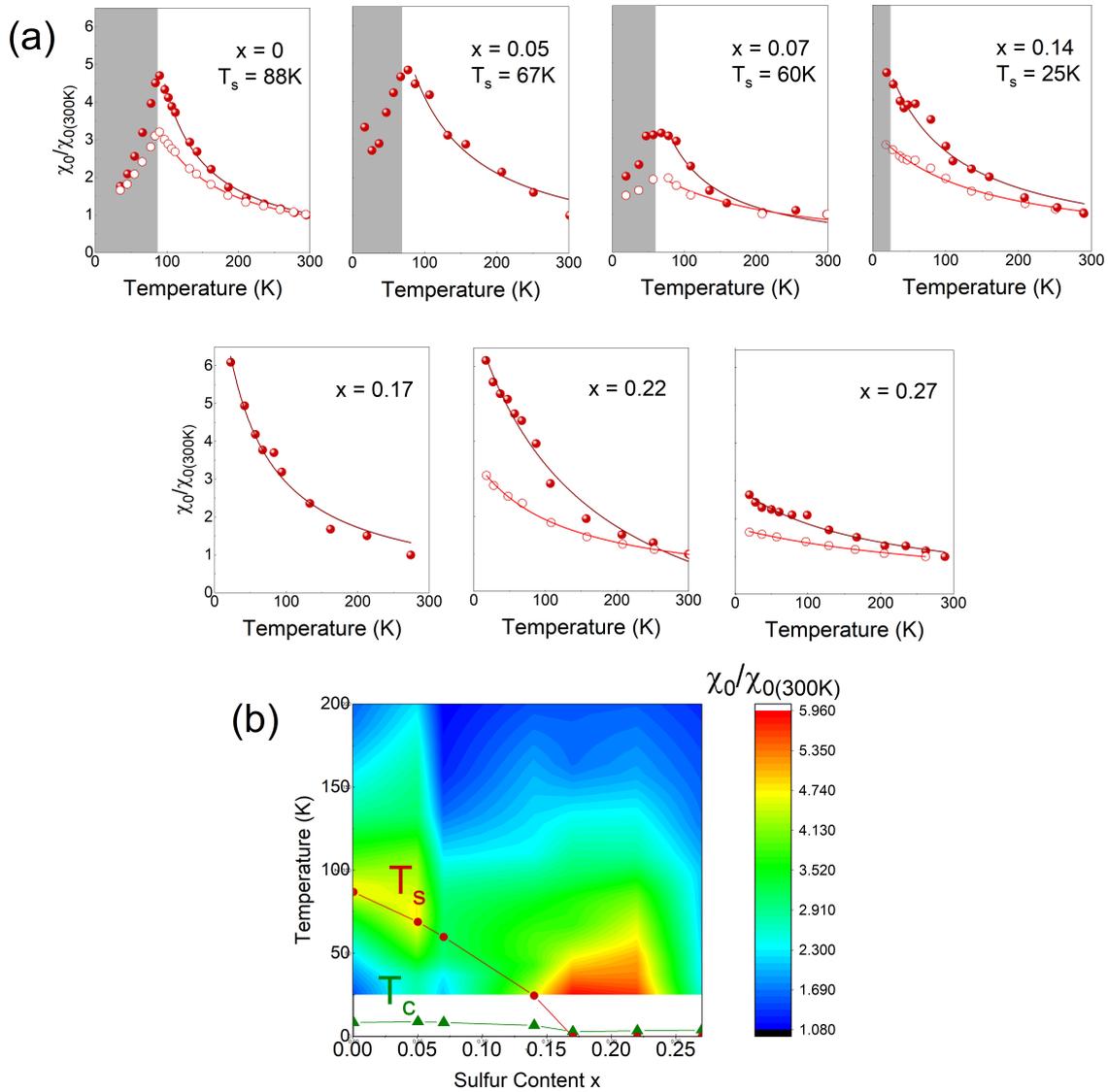


FIGURE 4.10 – a) Dépendance en température de la susceptibilité nématique renormalisée à 300K, $\frac{\chi_0}{\chi_0(300K)}$, dans $FeSe_{1-x}S_x$ à différentes teneurs en soufre. Les cercles pleins et vides correspondent aux mesures faites dans la symétrie B_{1g} respectivement pour $\Lambda = 400cm^{-1}$ et $\Lambda = 2000cm^{-1}$. Les lignes solides sont les fit Curie-Weiss. Les zones surlignées en clair désignent la température de transition structurale T_s . On note pour $x = 0.07$, $\frac{\chi_0}{\chi_0(300K)}$ est nettement plus faible par rapport aux autres dopages. Cela est dû à la présence d'une contribution extrinsèque indépendante de la température à haute énergie pour ce cristal. b) Cartographie couleur de $\frac{\chi_0}{\chi_0(300K)}$ en fonction du dopage en soufre. Les températures de transitions structurales et supraconductrices sont respectivement marquées par des cercles rouges et triangles verts.

Le tableau 1 récapitule les valeurs de T_0 extraites des ajustements de CW dans $FeSe_{1-x}S_x$ pour chaque Λ . La méthode d'extraction de la température de transition nématique T_0 se repose sur un fit, ce qui rend les paramètres de fit assez sensibles à la fois à la plage de température choisie et aux bornes d'intégration de fréquences. L'ajustement de CW se fait toujours dans la phase tétragonale, le fit est effectué directement sur χ_0 entre la température de transition structurale T_s jusqu'aux plus hautes températures mesurées (300K). Pour les dopages qui ne présentent aucune transition structurale à température finie, l'ajustement de CW est fait sur toute la gamme de température.

Teneur en soufre x	Température de transition nématique $T_0(K)$	
	$\Lambda = 400cm^{-1}$	$\Lambda = 2000cm^{-1}$
0	36 ± 3	15 ± 10
0.05	-6 ± 15	-
0.07	5 ± 11	-56 ± 16
0.14	-72 ± 12	-133 ± 8
0.17	-45 ± 6	-
0.22	-120 ± 9	-118 ± 5
0.27	-183 ± 16	-346 ± -12

TABLE 4.1 – Températures de transition nématique T_0 extraites de l'ajustement de χ_0 pour les plages de fréquences $[0, 400]cm^{-1}$ et $[0, 2000]cm^{-1}$. Pour $x = 0.05$ et $x = 0.17$, il nous manque des mesures sur la plage de fréquences $[0, 2000]cm^{-1}$.

La figure 4.11 analyse plus finement le comportement de la réponse près du point critique, en raccordant toutes les mesures faites sur $x = 0.14$ et $x = 0.17$. On note une légère déviation à la loi de CW en dessous de la transition structurale sur $x = 0.14$. On est à la limite de précision de nos analyses sur cette gamme de température. Cette anomalie dans le comportement de CW, absente sur $x = 0.17$ jusque $5K$, peut toutefois être le signe attendu de la transition.

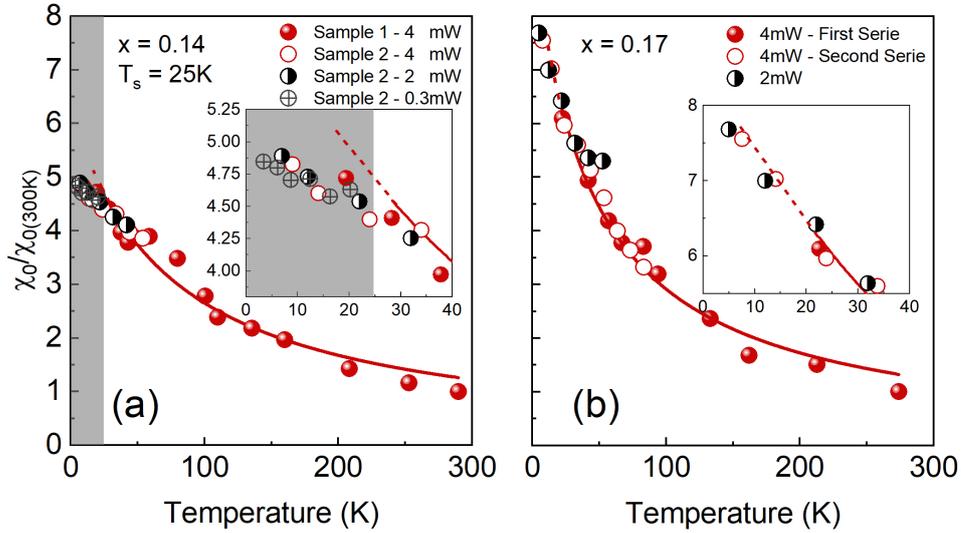


FIGURE 4.11 – Dépendance en température de la susceptibilité nématique dans $x = 0.14$ et $x = 0.17$ à différentes puissances dans la symétrie B_{1g} pour $\Lambda = 400cm^{-1}$. En insert des graphes (a) et (b), un zoom sur les basses températures pour mettre mieux en valeur ce qui se passe en dessous de T_s . On note une faible déviation par rapport à Curie-Weiss pour $x = 0.14$. Rappelons que les deux échantillons de $x = 0.14$ utilisés sont issus du même batch. Cependant, la déviation par rapport à Curie-Weiss peut être due à une légère inhomogénéité du dopage entre les cristaux A et B qui montrent des réponses Raman pas tout-à-fait identiques à basses températures. Sur $x = 0.17$, χ_0 continue à suivre CW jusqu'aux basses températures atteintes ($5K$).

Evolution de T_0 en fonction de x

Quel que soit la méthode de détermination, il est clair que T_0 a tendance à diminuer en augmentant le dopage x . Selon la teneur en soufre (entre $x = 0$ et $x = 0.27$), nous obtenons $-346K \leq T_0 \leq 36K$. T_0 devient négative en augmentant le dopage en soufre indiquant le passage à un état paranématique, et la persistance de fluctuations nématique sur une large gamme de dopage. Le diagramme de phase objet de la figure 4.12 récapitule l'évolution en x de T_0 : alors que le point critique quantique thermodynamique x_c se situe entre $x = 0.14$ et $x = 0.17$ pour nos cristaux, T_0 s'interpole à température nulle à une teneur en x bien inférieure : entre $x \sim 0.03$ et $x \sim 0.08$ suivant la valeur de Λ choisie. Cette différence peut être directement attribuée au couplage entre les degrés de liberté nématiques électroniques et le réseau cristallin (couplage némato-élastique) qui déplace

le point critique quantique nématique. Nous discuterons plus loin de cette observation fondamentale et de ses conséquences notamment pour la supraconductivité.

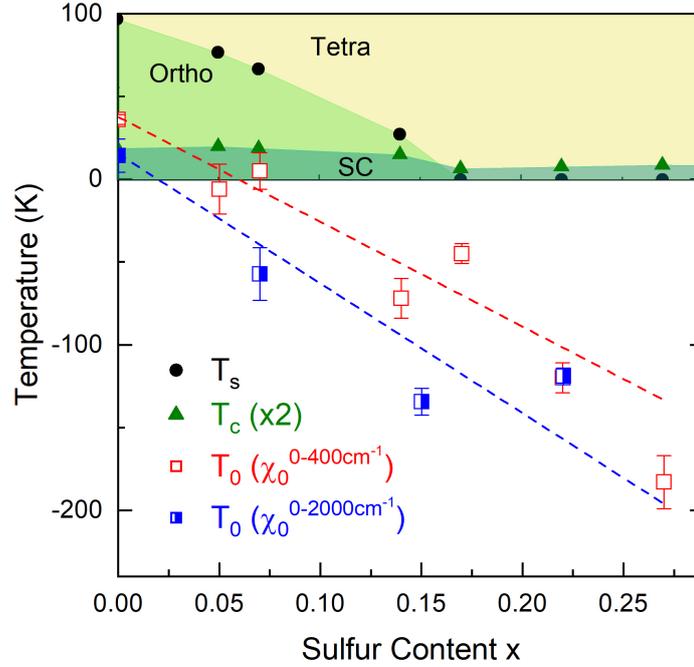


FIGURE 4.12 – diagramme de phase température en fonction du dopage du $FeSe_{1-x}S_x$ incluant les températures de transition nématique T_0 calculées sur les deux intervalles d'intégration de fréquences $[0 - 400]cm^{-1}$ et $[0 - 2000]cm^{-1}$. Les valeurs de $T_0^{[0-2000]}$ sont systématiquement plus basses que $T_0^{[0-400]}$.

Deux contributions à la susceptibilité nématique ?

Si le comportement qualitatif de T_0 en fonction de x ne dépend pas des bornes d'intégration, on note que le choix du cut-off influe sur la dépendance en température de la susceptibilité nématique χ_0 : l'augmentation de la plage d'intégration de fréquences fait tendre $T_0^{[0-2000]}$ vers des températures T_0 plus basses. Le fait que la partie haute énergie du spectre contribue significativement à la dépendance en température de la susceptibilité nématique, et influe donc sur la valeur de T_0 , indique la présence d'au moins deux contributions à son comportement : une première composante à basse énergie, le QEP, qui est la plus critique, et une composante haute énergie qui bien que moins critique contribue néanmoins de façon substantielle à la susceptibilité nématique totale.

Il faut ici mentionner que nos valeurs de T_0 sont plus basses que celles extraites des mesures d'élastorésistivité ($T_0 = 34K$ pour $x = 0$, $T_0 = 0K$ pour $x = 0.17$) [HOSOI et al. 2016]. Il est possible que les mesures de transport soient uniquement sensibles à la composante BE qu'on sonde en Raman. Ceci pourrait expliquer les valeurs les plus hautes de T_0 extraites de l'élasto-résistance. On notera cependant que les valeurs de T_0 issues des données d'élasto-résistance sont également systématiquement supérieures à celles issues des mesures Raman et de module de cisaillement dans le système BaFe_2As_2 dopé au Cobalt (Co) [GALLAIS et PAUL 2016]. Il est donc possible que les mesures de transport comme l'élasto-résistivité ne sondent pas exactement les mêmes degrés de liberté nématiques électroniques dans les FeSC.

Si on adopte le point de vue des deux contributions distinctes aux spectres des fluctuations nématiques, intégrer le domaine de fréquences jusqu'à 400cm^{-1} est un peu arbitraire. En effet, cette méthode ne permet pas d'isoler véritablement les deux composantes de la réponse Raman électronique afin de distinguer leur comportement en température. C'est que nous proposons de faire dans la partie suivante.

4.3 Analyse de la réponse Raman dynamique en symétrie B_{1g}

Dans cette partie, nous procédons à une analyse plus fine du spectre des fluctuations nématiques observé en Raman. La réponse Raman est décomposée en deux contributions QEP et HE dans la symétrie B_{1g} . Dans un premier temps, on s'intéresse à l'analyse de la contribution QEP qui est la plus critique, et pour laquelle nous disposons de plus de données en températures et en x . Nous nous concentrons par la suite sur la réponse HE pour une gamme de composition x plus limitée.

4.3.1 Composante Basse Energie (BE) : Pic quasi-élastique

L'apparition d'un pic quasi-élastique (QEP) dans la symétrie B_{1g} autour de la température de transition structurale T_s est expliquée par la présence de fluctuations nématiques critiques qui renormalisent la réponse de Drude des quasiparticules (cf. chapitre 2). Afin d'extraire les grandeurs caractéristiques de cette structure de basse énergie dont l'intensité et la largeur varient en température et dopage, nous ajustons la réponse QEP par un pic lorentzien amorti de type Drude de largeur à mi-hauteur Γ_{QEP} et d'amplitude A_1 augmenté d'un terme linéaire :

$$\chi''_{QEP}(\omega, T) = A_1(T) \cdot \frac{\Gamma_{QEP}(T) \cdot \omega}{\Gamma_{QEP}^2(T) + \omega^2} + B(T) \cdot \omega \quad (4.3)$$

On note que cette fonction d'ajustement tient compte de la parité de la réponse Raman. La figure 4.13 montre le résultat des ajustements du QEP avec l'équation (4.3) pour les dopages $x = 0$, $x = 0.05$ et $x = 0.17$ entre 0 et 150cm^{-1} . Ces dopages sont représentatifs de différentes régions du diagramme de phase : Une première région ($x = 0$ et $x = 0.05$) où le pic quasi-élastique est bien défini et atteint son intensité maximale à la transition structurale T_s et une deuxième région ($x = 0.17$) autour du QCP nématique n'ayant pas de transition tétragonale-orthorhombique mais avec un QEP qui atteint son maximum d'ampleur à basse température.

On se contente ici de montrer les dopages sur lesquels les mesures n'ont pas été réalisées jusqu'à $\Lambda = 2000\text{cm}^{-1}$. Sur les autres dopages sont montrés les ajustements de la réponse Raman totale à deux composantes (cf. section 3.2.1).

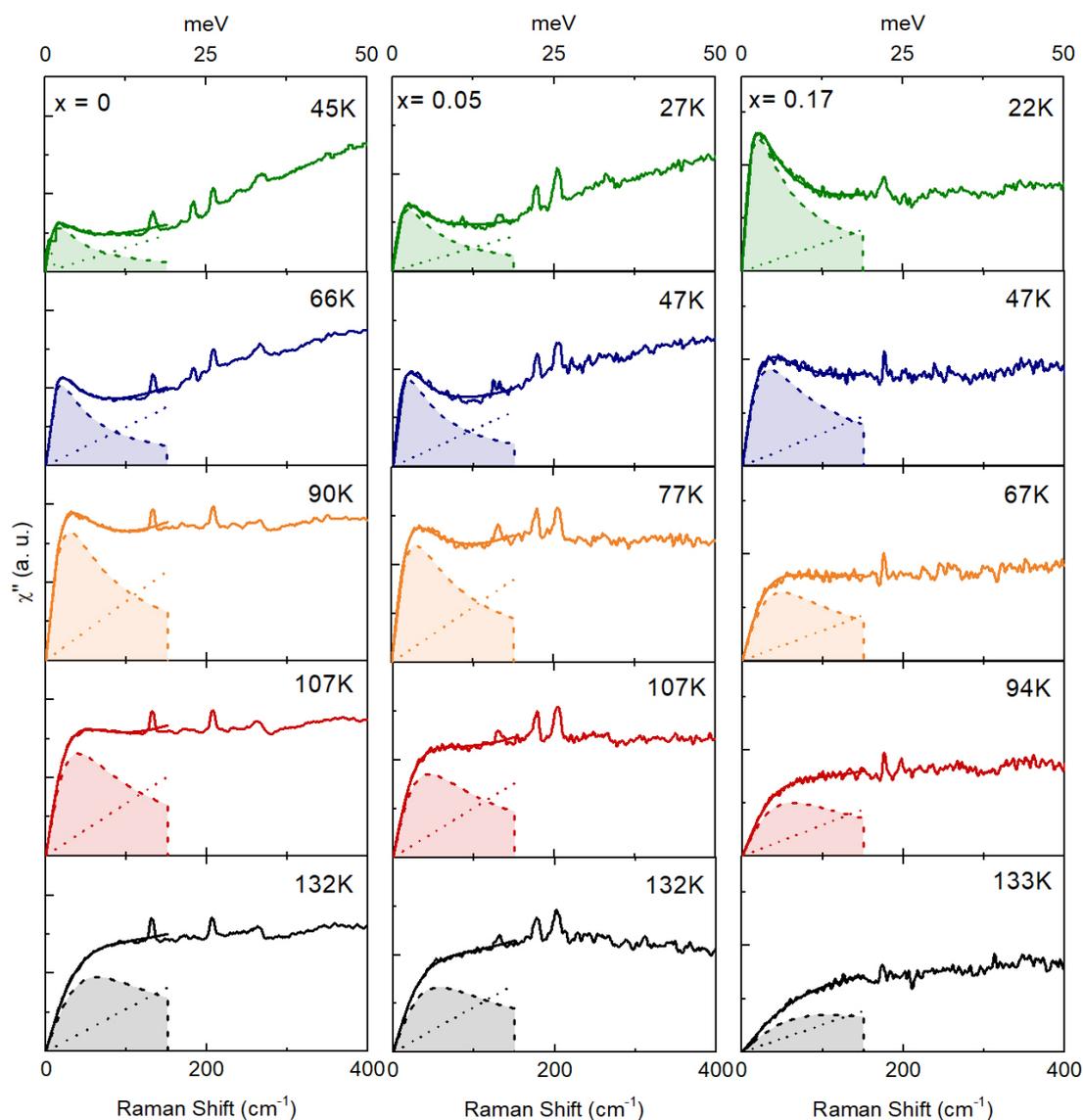


FIGURE 4.13 – Ajustement du pic quasi-élastique avec l'équation (4.3) entre 0 et 150cm^{-1} à cinq températures autour de la transition structurale en fonction du dopage. Les courbes en traits pleins indiquent l'ajustement avec la contribution quasi-élastique et le terme linéaire. La décomposition de cet ajustement est tracée avec des zones surlignées en clair pour le QEP seul et des courbes en pointillés pour le continuum linéaire seul.

Amplitude et largeur du pic quasi-élastique

Afin de mieux caractériser ce pic quasi-élastique, nous suivons les variations en température de l'amplitude et de la largeur du QEP extraites des ajustements des spectres Raman avec l'équation (4.3) pour nos différents dopages. L'augmentation du signal Raman à BE suit l'augmentation de l'amplitude du pic quasi-élastique autour de la température où l'effet QEP est maximal. Cette quantité A_1 est également l'aire intégrée de $\frac{\chi''(\omega, T)}{\omega}$ modulo $\frac{2}{\pi}$. Il s'agit de la susceptibilité nématique issue du QEP uniquement : $A_1 = \chi_0^{QEP}$ (cf. chapitre 2). Autrement dit, si la susceptibilité nématique suit la loi de Curie-Weiss, on s'attend à ce que l'aire intégrée de χ_0^{QEP} évolue de la même manière. Ainsi, si on trace l'inverse de cette aire $(\chi_0^{QEP})^{-1}$ en fonction de la température, on se retrouve avec un comportement linéaire en $T - T_0^{QEP}$ proche de la température de transition de phase T_s dans la phase tétragonale. La figure 4.14a montre la dépendance en température des inverses des aires $(\chi_0^{QEP})^{-1}$ calculés avec l'équation (4.3).

La figure 4.14b montre également la dépendance en température de la largeur du pic quasi-élastique dans $FeSe_{1-x}S_x$. Cette grandeur est inversement proportionnelle au produit du temps de vie des quasi-particules $\Gamma_0 = \frac{\hbar}{\tau}$, assumé constant dans cette approche car due aux impuretés, par l'inverse de la susceptibilité nématique (cf. chapitre 2 et [GALLAIS et PAUL 2016]) : $\Gamma_{QEP} \sim \frac{\Gamma_0}{\chi_0^{QEP}}$. La largeur du QEP Γ_{QEP} décroît quand on diminue la température. Si on peut négliger la dépendance en température du temps de vie des quasi-particules, ce qui est sans doute discutable pour $FeSe$ même sur un faible intervalle de température, cette décroissance suit $\frac{1}{\chi_0^{QEP}}$: elle est donc linéaire dans la phase tétragonale, suffisamment proche de T_s , et varie en $T - T_0$ (cf. chapitre 2). Si nous considérons en première approximation que Γ_{QEP} suit une variation linéaire entre T_s et au moins $T_s + 50K$, nous obtenons une autre détermination de la température de transition nue T_0^{QEP} . Cette détermination peut être considérée comme une borne supérieure pour T_0 car elle néglige la dépendance en température de Γ_0 .

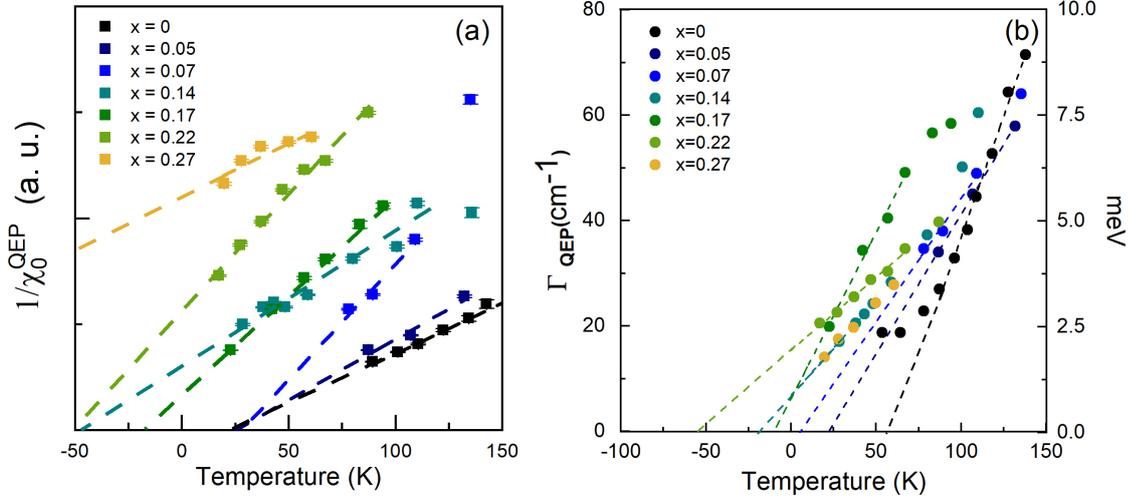


FIGURE 4.14 – (a, b) Dépendance en température dans la phase tétragonale de l’inverse des susceptibilités de la contribution quasi-élastique $(\chi_0^{QEP})^{-1}$ et des largeurs Γ_{QEP} extraits de l’ajustement par l’équation (4.3). Les lignes en tirets indiquent les ajustements en $T - T_0$.

Paramètre T_0

Les résultats des valeurs d’ajustement de T_0^{QEP} issues des quantités $(\chi_0^{QEP})^{-1}$ et Γ_{QEP} pour le composé non dopé ainsi que pour tous les composés dopés en soufre sont exposés dans le tableau 2. On note que les valeurs de T_0 extraites de la méthode du QEP sont systématiquement plus élevées que celles trouvées par la méthode d’intégration précédente pour $\Lambda=400 \text{ cm}^{-1}$ et pour $\Lambda=2000 \text{ cm}^{-1}$. La droite de régression linéaire tracée pour chaque série de T_0 permet d’évaluer les écarts qui existent entre les différentes méthodes en fonction du dopage (figure 4.15). Ces écarts de T_0 peuvent être expliqués de la façon suivante : A l’opposé de la susceptibilité nématique qui intègre tout le continuum électronique, l’analyse de la réponse Raman dynamique par l’ajustement QEP permet, quant à elle, d’extraire la composante QEP responsable des fluctuations nématiques critiques près de la transition et de la séparer proprement du reste de continuum. Ceci explique une valeur de T_0 supérieure à celle trouvée en intégrant la réponse jusqu’à haute énergie. Le reste du continuum électronique, beaucoup moins critique, ajoute une composante moins dépendante de la température à la susceptibilité nématique et ramène T_0 vers les plus basses températures. Cette composante HE a sans doute une origine différente de celle du QEP et sera discutée en 4.2.

x (Teneur en soufre)	$T_0^{QEP} (K)$	
	Ajustement via $(\chi_0^{QEP})^{-1}$	Ajustement via Γ_{QEP}
0	26 ± 8	58 ± 2
0.05	26 ± 26	22 ± 2
0.07	28 ± 19	5 ± 11
0.14	-48 ± 16	-19 ± 2
0.17	-16 ± 1	-10 ± 5
0.22	-54 ± 6	-55 ± 6
0.27	-224 ± 69	-25 ± 8

TABLE 4.2 – Températures de transition nématique T_0 issues de différentes méthodes d'ajustement.

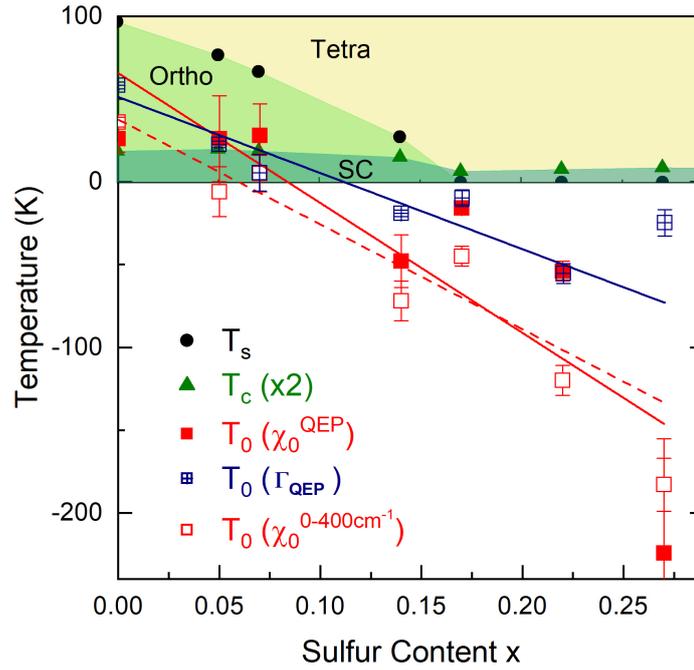


FIGURE 4.15 – Evolution des températures T_0^{QEP} et $T_0^{\chi_0}$ extraites de trois méthodes différentes en fonction du dopage.

4.3.2 Composante Haute Energie (HE)

Modèle d'ajustement du pic haute énergie

En plus du pic quasi-élastique BE, la réponse Raman montre l'apparition d'un deuxième pic sur une gamme spectrale plus large centré autour de 500cm^{-1} dans la symétrie B_{1g} . Ce pic HE peut être ajusté par un modèle d'oscillateur harmonique sur-amorti (*ODHO*)¹. La réponse Raman totale est alors la somme d'un QEP BE et un ODHO HE :

$$\chi''(\omega, T) = \chi''_{QEP}(\omega, T) + \chi''_{HE}(\omega, T) \quad (4.4)$$

avec $\chi''_{QEP}(\omega, T)$ est défini dans (4.3) et

$$\chi''_{HE}(\omega, T) = \frac{A_2(T) \cdot \Gamma_{HE}(T) \cdot \omega}{(\Gamma_{HE}(T) \cdot \omega)^2 + (\omega^2 - \omega_{HE}^2)^2} \quad (4.5)$$

A_2 et Γ_{HE} sont respectivement l'amplitude et la largeur du pic HE.

La figure 4.16 montre les spectres Raman à travers la transition structurale ajustés par l'équation (4.4) sur la plage de fréquences de 0 à 800cm^{-1} ainsi que la décomposition des ajustements en QEP BE seul, contribution HE et terme linéaire pour différents dopages.

1. *ODHO* : OverDamped Harmonic Oscillator

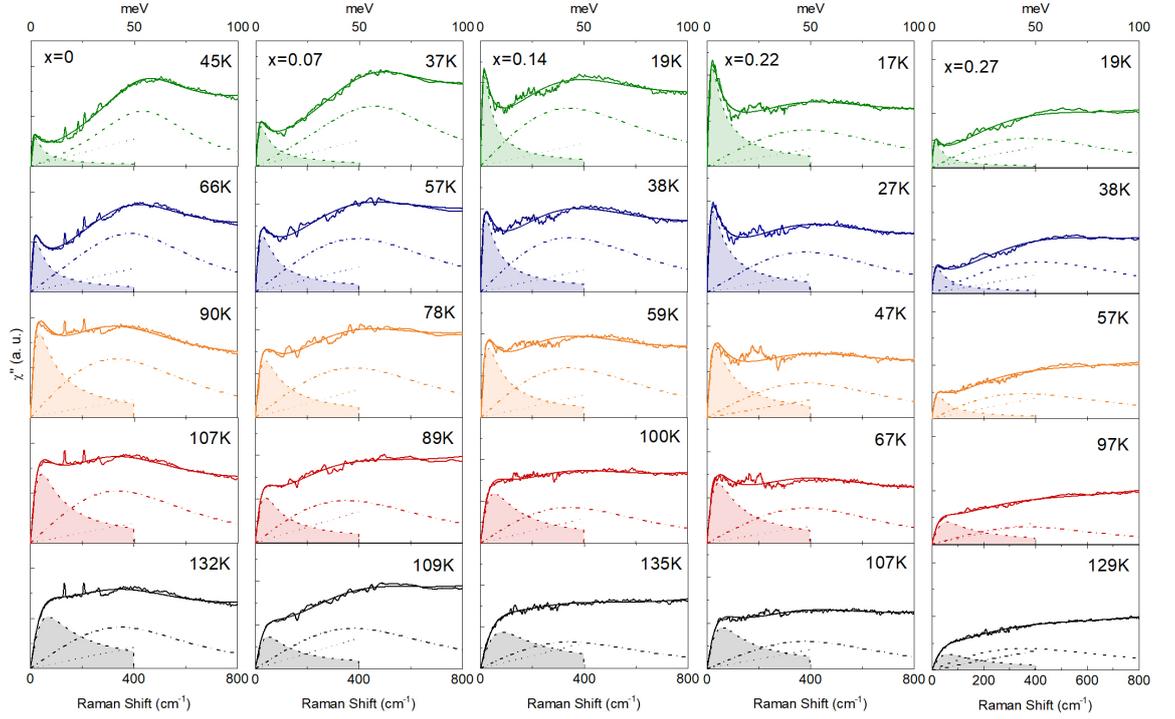


FIGURE 4.16 – Réponses Raman de 0 à 800cm^{-1} à différents dopages et différentes températures. L’ajustement total par l’équation (4.4) est indiqué en trait plein avec la même couleur que le spectre Raman. La décomposition de l’ajustement est tracée avec des courbes en tirets courts entre 0 et 800cm^{-1} pour le ODHO seul, des courbes en tirets longs entre 0 et 400cm^{-1} surlignées en clair pour le QEP seul et des courbes en pointillés entre 0 et 400cm^{-1} pour la composante linéaire.

Dépendance en température du pic HE

Pour le ODHO HE, il est à noter que l’énergie de l’oscillateur sur-amorti est maintenue constante en fonction de la température durant l’ajustement avec l’équation (4.4). En effet, l’énergie du maximum de la structure HE varie très peu (environ 50cm^{-1}) en fonction de la température (Figure 4.1). La largeur Γ_{HE} de l’oscillateur est également fixée dans la phase tétragonale (au-dessus de 120K) car les deux contributions BE et HE ne sont pas bien séparées sur cette gamme de température. Cette contrainte sur Γ_{HE} est relâchée en dessous de 120K . Ces deux premières hypothèses nous permettent en outre de diminuer les barres d’erreur sur les autres paramètres de fit maintenus libres. Finalement, pour analyser finement le comportement à travers T_s , la largeur Γ_{QEP} de la contribution quasi-élastique est imposée à la valeur Γ_{QEP} obtenue par l’ajustement à une seule composante QEP (section 3.1). Tous les spectres Raman en-dessous de 150K peuvent être reproduits

par cette décomposition QEP+ODHO. Pour des plus hautes températures, l'ajustement avec l'équation (4.4) est possible mais les paramètres d'ajustement sont moins fiables car les deux contributions QEP et HE ne peuvent plus être distinguées l'une de l'autre.

Nous commençons par commenter la dépendance en température de l'amplitude A_2 de la structure HE (Figure 4.17). Cette quantité A_2 est également l'aire intégrée de $\frac{\chi''_{HE}(\omega, T)}{\omega}$ modulo $\frac{2}{\pi} \times \omega_c^2$. Le poids spectral de la structure HE suit les mêmes variations en température que le poids spectral QEP. En effet, il augmente quand on s'approche de la température de transition structurale/nématique T_s (pour $x = 0$ et $x = 0.07$) et subit des renormalisations sous la transition tétragonale-orthorhombique. Dans les composés ayant une T_s plus faible ($x = 0.14$) ou nulle ($x = 0.22$ et $x = 0.27$), le poids spectral du pic HE continue à augmenter en diminuant la température jusqu'aux basses températures mesurées. Néanmoins, comme attendu on note que la dépendance en température de l'amplitude HE est systématiquement moins importante que la dépendance en température de l'amplitude QEP pour tout x (Figure 4.17). L'extrapolation linéaire à 0 de $\frac{1}{\chi_0^{HE}}$ nous ramène à des températures plus basses que T_0 extrait de $\frac{1}{\chi_0^{QEP}}$. Ceci nous permet de confirmer que la composante HE du spectre nématique a un caractère non-critique vis-à-vis de la transition nématique, et que la contribution QEP est celle qui domine la susceptibilité nématique pour tous les dopages sauf pour $x = 0.27$. A cette composition les deux composantes QEP et HE montrent un comportement similaire en température et faiblement critique.

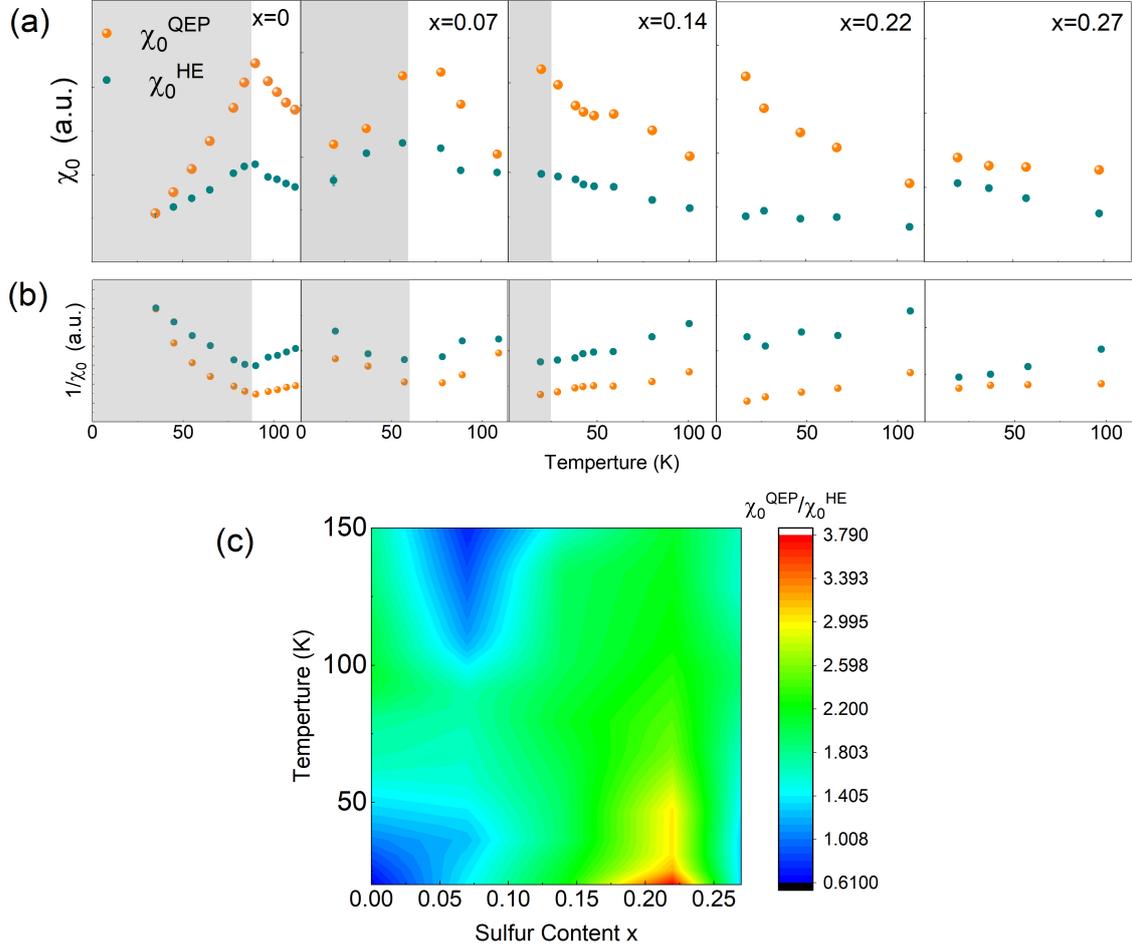


FIGURE 4.17 – (a) Dépendance en température des susceptibilités χ_0^{QEP} (sphères orangées) et χ_0^{HE} (sphères bleues) pour différents x . La zone sur-lignée en clair indique le passage à la zone orthorhombique en dessous de la transition structurale. (b) Dépendance en température des inverses de susceptibilités de chacune des contributions. On voit clairement que l’extrapolation à 0 montre un caractère plus divergeant pour χ_0^{HE} . (c) Carte couleur des ratios de susceptibilités nématiques $\frac{\chi_0^{QEP}}{\chi_0^{HE}}$ en fonction de la température et du dopage mettant en évidence l’augmentation critique de la contribution quasi-élastique proche du QCP nématique.

La largeur du pic HE Γ_{HE} (Figure 4.18), décroît sensiblement en dessous de T_s et suit des variations plus faibles dans la phase tétragonale. Le pic HE subit donc une renormalisation significative de son temps de vie à travers la transition tétragonale–orthorhombique.

On notera que si on relâche la contrainte sur l'énergie de l'oscillateur HE à travers T_s en maintenant cette fois-ci la largeur Γ_{HE} fixée, l'ajustement QEP+ODHO ne permet pas de décrire proprement les données en température à travers la transition. L'impact principal de la phase nématique sur l'oscillateur HE est donc lié à une renormalisation de la largeur de ce mode plutôt que de son énergie. Cette renormalisation peut être également constatée en suivant l'évolution en dopage en soufre de Γ_{HE} à basse température. Ceci permet en effet de franchir la transition structurale/nématique étant donné qu'en dessous de $60K$ par exemple (Figure 4.18), certains composés se trouvent dans la phase orthorhombique ($x = 0$ et $x = 0.07$) tandis que d'autres composés ($x = 0.14$, $x = 0.22$ et $x = 0.27$) dans la phase tétragonale. On observe à première vue deux groupes de points de Γ_{HE} distincts correspondant à ces deux phases structurales différentes mettant en évidence que le temps de vie de cet effet HE a tendance à augmenter dans la phase orthorhombique mais est peu dépendant de x dans la phase tétragonale.

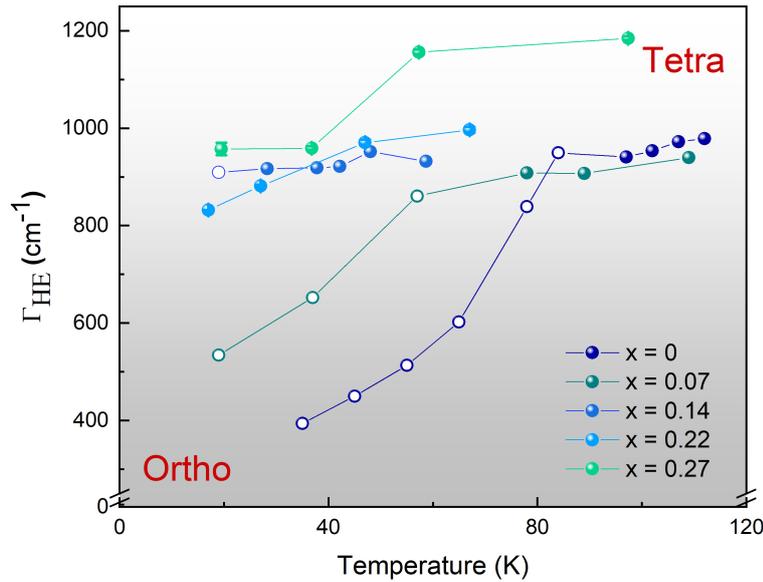


FIGURE 4.18 – Dépendance en température de la largeur Γ_{HE} du pic HE pour $x = 0$, $x = 0.07$, $x = 0.14$, $x = 0.22$ et $x = 0.27$. Les cercles pleins et vides correspondent respectivement à des températures au-dessus et en-dessous de la transition. L'amplitude des barres d'erreur est inférieure à la taille des symboles.

Dépendance en dopage du pic HE

Afin de mieux illustrer l'évolution en x du pic HE, la figure 4.19 montre la dépendance en dopage (pour $x = 0$, $x = 0.14$ et $x = 0.27$) des réponses Raman mesurées dans les mêmes conditions expérimentales à $20K$ et $100K$. On note que le poids spectral du pic HE a tendance à augmenter en intensité lorsqu'on diminue la concentration en soufre et atteint son maximum d'amplitude à dopage nul ($x = 0$). A $20K$, on note une augmentation significative du pic quasi-élastique près du point critique quantique. Ceci confirme le comportement critique du QEP par rapport à l'ODHO vis-à-vis de la transition nématost structurale. A $100K$, nous observons globalement que la susceptibilité nématique totale a tendance à diminuer quand le dopage augmente tout en s'éloignant de la criticalité nématique. Quant à l'énergie de l'oscillateur HE, elle varie peu avec le dopage ($\approx 100cm^{-1}$) (figure 4.19). Finalement, on notera que la contribution HE est certes, moins critique par rapport au QEP, mais elle est toutefois clairement affectée par cette transition de phase nématique.

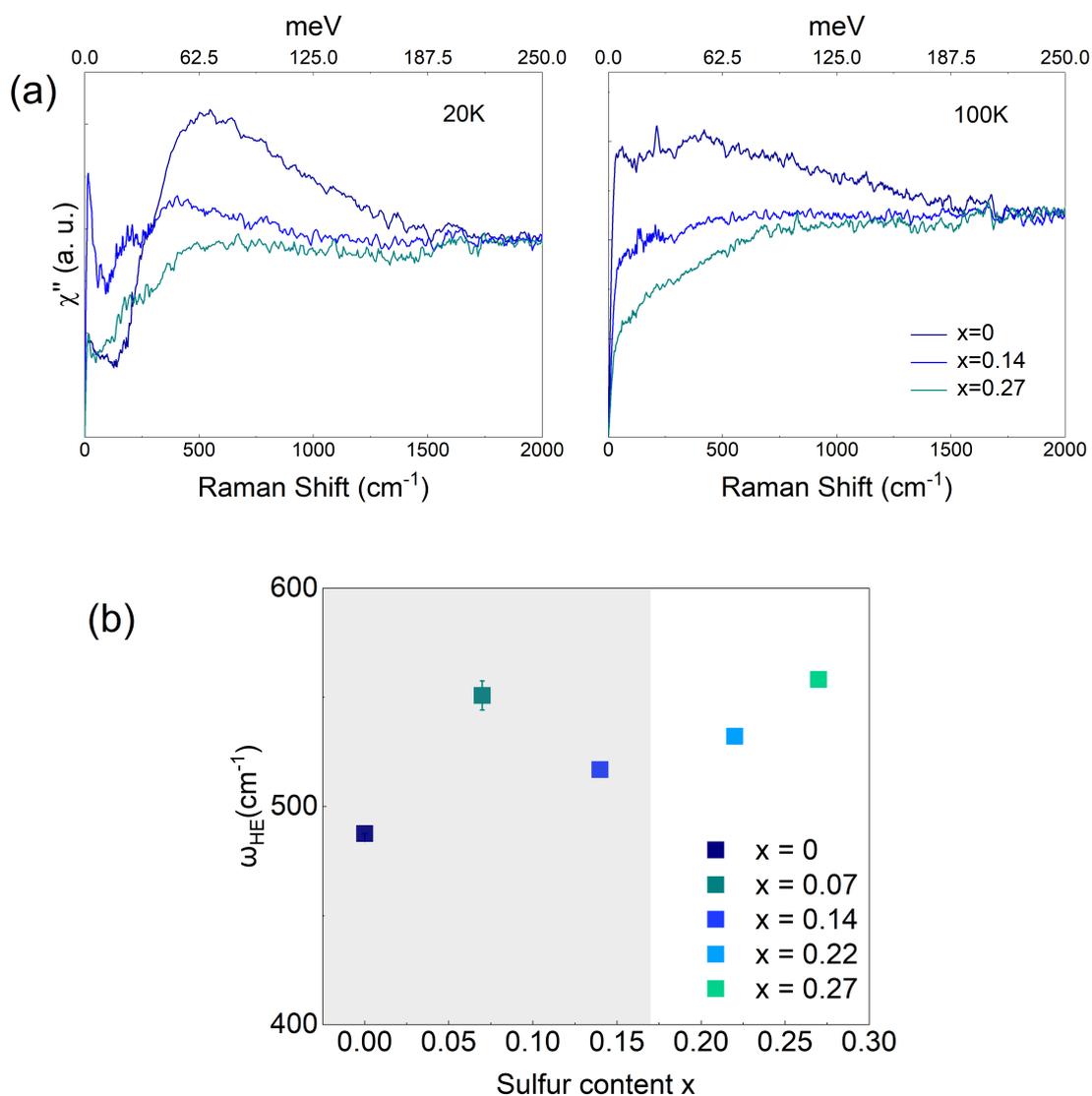


FIGURE 4.19 – (a) Réponses Raman mesurées dans les mêmes conditions expérimentales pour $x = 0$, $x = 0.14$ et $x = 0.27$ à 20K et 100K. (b) Dépendance en dopage de l'énergie de l'oscillateur HE ω_{HE} .

4.4 Discussion : nématicité à deux composantes et effet du coulage némato-élastique sur la supracoductivité

4.4.1 Lien entre les deux pics QEP et HE avec la nématicité

L'analyse de l'ajustement à deux composantes nous a permis de confirmer le caractère non critique de la contribution HE par opposition à la contribution QEP. Nous tentons ici d'expliquer son origine.

Une première interprétation possible du pic HE est qu'il provient des transitions inter-bandes entre les bandes trous centrées au point Γ . Ces bandes sont initialement dégénérées au-dessus de T_s et séparées à cause du couplage spin-orbite [UDINA et al. 2020]. Cependant, cette séparation se trouve à une énergie d'environ $20meV$ [WATSON, KIM et al. 2015] significativement en dessous de l'énergie du pic HE ($50meV$). De plus, la réponse Raman inter-bande en présence du couplage spin-orbite montre que le pic HE doit apparaître dans les deux symétrie B_{1g} et B_{2g} , ce qui est en désaccord avec les mesures expérimentales qui montrent que le pic HE est spécifique à la symétrie B_{1g} . Tous ces arguments rendent le scénario inter-bande peu probable. [ZHANG et al. 2017] expliquent le pic HE par l'ouverture d'un gap dans le spectre d'excitations de basse énergie dans le canal B_{1g} . L'ajustement utilisé par [ZHANG et al. 2017] lors de la décomposition du spectre Raman dans $FeSe$ contient une composante qui tient compte de cette suppression du poids spectral. L'apparition d'un gap à basse énergie est expliquée par la formation d'un ordre quadrupolaire en stripe de longue portée [ZHANG et al. 2017]. Cet ordre qui ouvrirait un gap reste spéculatif car aucune brisure de la symétrie de translation n'a été reportée dans $FeSe$. Dans notre cas, les réponses Raman à travers la transition structurale T_s peuvent être reproduite entièrement par l'ajustement QEP + ODHO sans introduire la notion de gap. Par ailleurs, nous interprétons la suppression du poids spectral à basse énergie par une combinaison entre l'effondrement de la contribution quasi-élastique dans la phase nématique et une réduction importante de la largeur Γ_{HE} de la contribution HE.

Une explication plus plausible est que le pic HE provient des fluctuations de spin des moments localisés [BAUM et al. 2017]. Ce comportement, qui semble être générique aux supraconducteurs au fer, peut être expliqué par la physique du métal de Hund où les électrons ont un caractère dual itinérant-localisé [YIN et al. 2011, MEDICI et al. 2011, LANATÀ et al. 2013, GLAMAZDA et al. 2019]. En effet, bien que $FeSe$ soit un mauvais métal avec des électrons itinérants, les degrés de liberté magnétiques dans $FeSe$ peuvent être

décrits en termes d'électrons localisés ayant de fortes corrélations électroniques. L'absence d'ordre magnétique de longue portée dans *FeSe* est due dans cette description localisée à la frustration magnétique réalisée par la compétition entre différents ordres magnétiques (ordre de stripe, ordre de Néel AF). Un calcul numérique de la réponse Raman dans le modèle de Heisenberg de spins localisés ($S = 1$) en présence de frustration magnétique révèle la présence d'excitations de type para-magnons à basse énergie (typiquement inférieure à 100meV pour les paramètres d'échanges adaptés à *FeSe*) dans la symétrie B_{1g} . Ces para-magnons ont un comportement qualitativement proche du pic HE : ils s'affinent et augmentent en intensité lorsqu'on diminue la température dans la phase tétragonale [RUIZ et al. 2019].

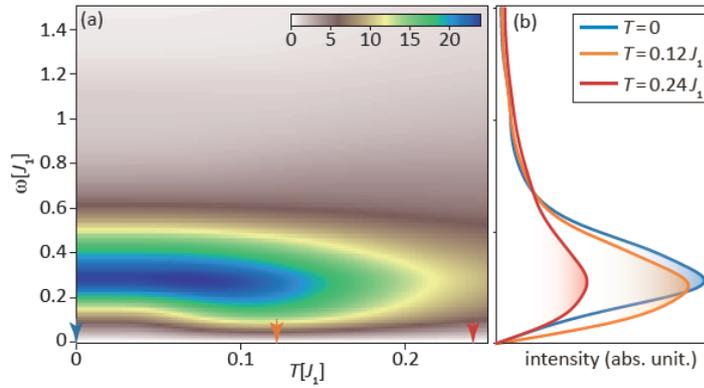


FIGURE 4.20 – (a) Simulation de la réponse Raman en fonction de la température calculée dans le modèle de Heisenberg de spins localisés ($S = 1$) qui ne tient compte que des degrés de liberté magnétiques localisés. (b) Les spectres Raman calculés à 3 températures différentes (indiquées sur le graphe (a) par des flèches en bleu, orangé et rouge) montrent la présence d'une excitation de type para-magnons qui domine la réponse Raman et atteint son maximum d'intensité à $T=0$ [RUIZ et al. 2019].

Des mesures récentes de diffusion inélastique résonante des rayons X (RIXS) semblent corroborer ce scénario [RAHN et al. 2019]. Ces mesures confirment la présence d'une excitation collective de spin dispersive dans *FeSe* à une énergie proche de 50meV au centre de la zone de Brillouin. Cette énergie est très proche du maximum du pic HE observé par diffusion Raman. L'excitation RIXS a été interprétée comme une excitation de type para-magnon car sa dispersion est proche de celle des magnons observés par diffusion des neutrons dans la phase magnétique ordonnée de BaFe_2As_2 . Cela mène à conclure que le scénario le plus probable pour le pic HE est celui d'une excitation de type para-magnon issue de la composante localisée du caractère dual des électrons dans *FeSe*.

Dans cette interprétation, l'augmentation du temps de vie de para-magnon dans la phase orthorhombique-nématique suggère qu'on se rapproche d'une instabilité magnétique dans la phase nématique de *FeSe*. Ceci est en accord avec les mesures de RMN montrant une augmentation du temps de relaxation spin-réseau sous T_s dans *FeSe* [WIECKI et al. 2018].

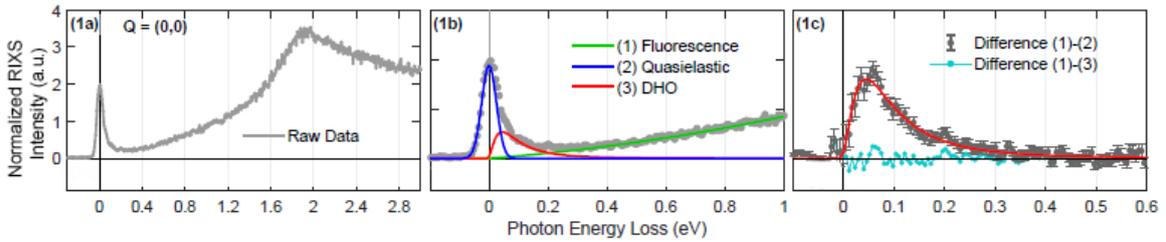


FIGURE 4.21 – Spectre de diffusion inélastique résonante des rayons X (RIXS) de *FeSe* à 21K [RAHN et al. 2019] : (a) Spectre brut total dominé par une contribution quasi-élastique et une contribution de fluorescence ($\sim 2eV$). (b) La décomposition du signal RIXS sur une plage plus réduite en énergie montre la présence de trois contributions : quasi-élastique, DHO et fluorescence. (c) Contribution DHO seule (surlignée en rouge) après soustraction des deux autres composantes.

L'image qu'on peut construire à partir de ce paradigme du métal de Hund est que le spectre des fluctuations nématiques dans *FeSe* se décompose en deux contributions distinctes, dont l'une est associée au caractère itinérant des quasi-particules et contient la contribution critique (QEP) tandis que l'autre est associée au caractère plus localisé des quasi-particules et contient la contribution non critique (HE). Ceci suggère que l'instabilité nématique est essentiellement pilotée par les porteurs de charge itinérants dans *FeSe*. La coexistence de ces deux sources de fluctuations nématiques est possible si la force des corrélations électroniques est différenciée en orbitales comme dans le scénario du métal de Hund et de la transition de Mott sélective en orbital [YIN et al. 2011, MEDICI et al. 2011] : des orbitales d du Fer présentent un caractère localisé (proche de la transition de Mott, probablement l'orbitale xy dans le cas de *FeSe*) et d'autres un caractère plus itinérant / moins corrélé (les orbitales xz/yz).

4.4.2 Effet du couplage némato-élastique sur la supraconductivité à proximité d'un QCP nématique

Plusieurs études [SPRAU et al. 2017, HANAGURI et al. 2018, LEDERER. et al. 2015] montrent que la phase nématique a un fort impact sur le mécanisme d'appariement des

électrons dans l'état supraconducteur. En revanche, l'évolution de la température de transition supraconductrice dans $FeSe_{1-x}S_x$ au voisinage d'un QCP nématique indique le rôle marginal des fluctuations nématiques critiques dans l'augmentation de la T_c . En effet, du côté désordonné, l'évolution de la T_c est quasiment plate à l'approche du QCP nématique. Il n'y a pas en effet de maximum au QCP nématique. Le maximum de T_c se situe à plus bas dopage dans la phase ordonnée bien inférieur du dopage critique. La T_c a d'ailleurs plutôt tendance à baisser dans la phase tétragonale, comme l'indique nos mesures de SQUID ainsi que d'autres études expérimentales [REISS et al. 2020, SATO et al. 2018]. Les travaux présentés dans cette thèse indiquent que cette contradiction résulte du couplage entre les degrés de liberté nématiques électroniques et le réseau cristallin, en accord avec les travaux théoriques de Labat et Paul [LABAT et PAUL 2017].

En effet, l'analyse de Curie-Weiss de la susceptibilité révèlent un décalage significatif entre le QCP nématique thermodynamique, (entre $x = 0.14$ et $x = 0.17$), qui reflète la suppression de T_s , et le QCP nématique purement électronique $\approx x = 0.07 (\pm 0.04)$ dicté par T_0 , et ceci quel que soit le mode de détermination de T_0 . Ce dernier est certes fictif mais son emplacement dans le diagramme de phase contrôle l'impact des fluctuations nématiques critiques sur la supraconductivité dans $FeSe_{1-x}S_x$. Cet écart entre les deux points critiques nématiques est attribué au couplage électron-réseau et permet d'expliquer l'absence de l'exaltation de la T_c au voisinage du QCP nématique.

Afin de quantifier cette observation, on introduit le ratio $r_0 \approx \frac{T_s - T_0}{E_F}$ (cf. chapitre 1) où E_F est l'énergie de Fermi [PAUL et GARST 2017]. r_0 présente la masse des fluctuations nématiques et mesure par conséquent l'intensité du couplage némato-élastique. $r_0 = 0$ indique l'absence du couplage électron-réseau et par la suite l'absence du décalage du QCP nématique thermodynamique par rapport au QCP nématique électronique. Dans la limite opposée, $r_0 = 1$ indique que le réseau a un impact majeur sur le QCP et peut se manifester par exemple par une restauration d'un comportement du liquide de Fermi au-delà du QCP [PAUL et GARST 2017, REISS et al. 2020]. Dans $FeSe$ pur, les poches de Fermi sont petites résultant en une petite énergie de Fermi d'environ 20meV [REISS et al. 2020]. L'ajout du soufre a pour effet de faire apparaître une petite poche trou au-dessus de E_F autour d'un dopage de $x = 0.12$ [A. I. COLDEA 2020] mais à priori la substitution par le soufre ne fait pas changer la taille des autres poches de Fermi à minima en dessous de $x = 0.18$. Nous prenons ainsi $E_F = 20\text{meV}$ comme une limite supérieure pour les substitutions en soufre présentant une T_s non nulle afin de tracer le paramètre

r_0 en fonction de T_s (figure 4.24). Malgré une certaine dispersion dans les valeurs de r_0 trouvées, l'extrapolation de r_0 au QCP thermodynamique (où $T_s = 0K$) indique une valeur non négligeable de r_0 ($r_0 = 0.35 \pm 0.15$). La figure 4.24 montre pour comparaison les valeurs de r_0 extraites pour le composé $BaFe_2As_2$ dopé Cobalt. Ces valeurs de r_0 sont réduites par rapport au composé $FeSe_{1-x}S_x$ mais restent toutefois élevées par rapport à 1 ($r_0 \approx 0.2$).

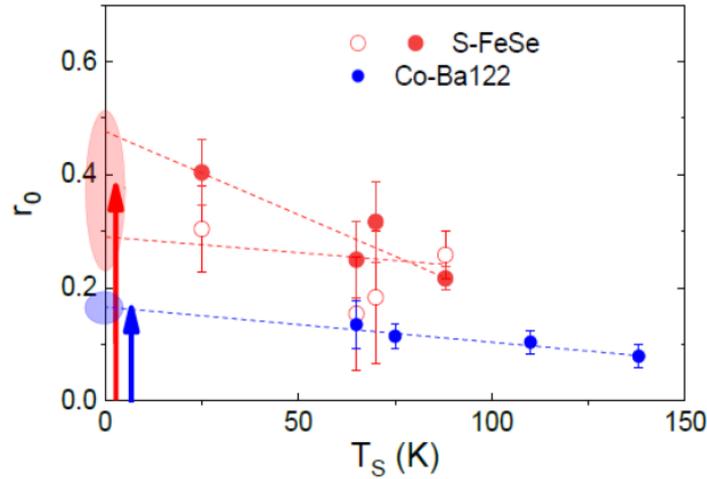


FIGURE 4.22 – Paramètre de couplage némato-élastique r_0 en fonction de T_s pour les composés $FeSe_{1-x}S_x$ et Co-Ba122. Les valeurs de r_0 pour Co-Ba122 sont extraites de [GALLAIS et PAUL 2016]. Les énergies de Fermi sont de l'ordre de $20meV$ et $40meV$ respectivement pour $FeSe_{1-x}S_x$ et $Co-BaFe_2As_2$. Pour $FeSe_{1-x}S_x$, les cercles pleins et vides correspondent respectivement aux valeurs de r_0 déduites à partir de T_0^{QEP} (analyse dynamique) et $T_0^{400cm^{-1}}$ (analyse de Curie-Weiss). L'origine du graphe correspond à l'emplacement du QCP en l'absence du couplage avec le réseau ($T_s = T_0$). Les flèches rouge et bleu illustrent l'effet du réseau sur le QCP. Les lignes en pointillées indiquent les régressions linéaires de $r_0(T_s)$ afin de déduire $r_0(T_s = 0)$. Les incertitudes sur la valeur de $r_0(T_s = 0)$ pour chaque système de composé ($FeSe_{1-x}S_x$ et Co-Ba122) sont surlignées en clair.

Lorsque le couplage némato-élastique est pris en compte, les fluctuations nématiques critiques sont supprimées par le réseau en dessous d'une certaine température $T_{FL} = r_0^{3/2} E_F$ [PAUL et GARST 2017]. Cette température T_{FL} est la température de cross-over vers un comportement de type liquide de Fermi. Dans la limite opposée i.e. au-dessus de T_{FL} , le couplage némato-élastique peut être négligé. Dans le cas de $FeSe_{1-x}S_x$, nous estimons $T_{FL} \approx 55K (\pm 25K)$. Dans ce cas, T_{FL} est bien supérieure à $T_c \approx 10K$. Les

fluctuations nématiques critiques quantiques sont ainsi réduites, et l'appariement supraconducteur dans $FeSe_{1-x}S_x$ peut être traité dans le cadre d'une théorie de type BCS. D'autre part, [LABAT et PAUL 2017] montrent que dans ce cas l'exaltation de la température de transition supraconductrice T_c au voisinage du QCP n'a lieu que si le couplage némato-élastique est suffisamment faible tel que $r_0 < (g_0/V)^2$ où g_0 est une interaction effective dans le canal nématique. Ici V est une interaction effective dans le canal supraconducteur d'une autre origine responsable de l'appariement supraconducteur loin du QCP, par exemple des fluctuations de spin non-critiques [LABAT et PAUL 2017]. Dans $FeSe_{1-x}S_x$, étant donné les valeurs importantes trouvées de r_0 , nous attendons à ce que V soit supérieure à g_0 ($V > g_0$). L'évaluation théorique précise de ces forces d'interaction n'est pas réalisée pour $FeSe$. Cependant, la non augmentation de la T_c au voisinage du QCP nématique dans ce système suggère que le couplage némato-élastique est significativement important avec $r_0 > (g_0/V)^2$ et que l'appariement supraconducteur est ainsi dominé par une interaction d'origine non nématique e.g. fluctuations de spin même proche du QCP nématique.

Dans Co-Ba122, nous estimons $T_{FL} \approx 40K (\pm 10K)$ qui est de même ordre de grandeur que $T_c \approx 25K$. Cette estimation suggère que les fluctuations nématiques critiques quantiques sont importantes et peuvent potentiellement booster la T_c au voisinage d'un QCP nématique. Un traitement au delà de l'approche BCS est cependant requis dans ce cas. La phase supraconductrice dans Co-Ba122 possède effectivement une structure en dôme centré autour du QCP nématique. Cependant dans le cas de Co-Ba122, cette structure peut être causée par le QCP antiferromagnétique qui est absent chez $FeSe_{1-x}S_x$. Il est ainsi difficile d'évaluer l'influence de l'ordre nématique sur la supraconductivité dans ce système.

Récemment, dans le composé $Ba_{1-x}Sr_xNi_2As_2$, une exaltation de la T_c a été observée au voisinage d'un QCP nématique en l'absence de tout ordre magnétique [ECKBERG et al. 2020].

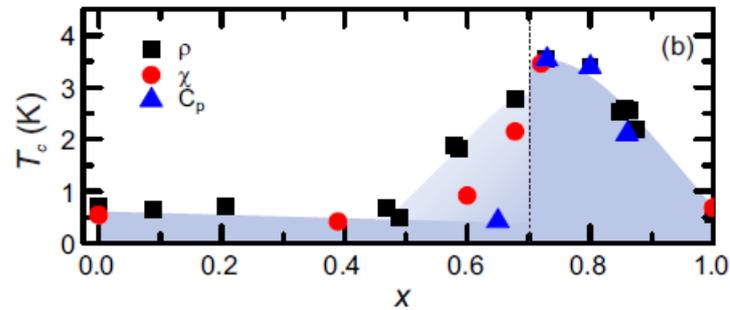


FIGURE 4.23 – Évolution de la température de transition supraconductrice dans $Ba_{1-x}Sr_xNi_2As_2$ [ECKBERG et al. 2020]. On note une exaltation de la T_c au QCP nématique. T_c est déterminée par des mesures de transport (cercles en noir), des mesures de magnétorésistance (cercles en rouge) et des mesures de chaleur spécifique (cercles en bleu).

Des calculs de structure de bandes prédisent des énergies de Fermi plus importantes pour ce composé que dans le cas $Ba122$ [SUBEDI et SINGH 2008]. Ceci peut conduire à des valeurs de r_0 plus réduites et donc à un effet plus faible du réseau à proximité du QCP nématique. Ce composé semble donc prometteur pour étudier l'effet d'un QCP nématique sur la supraconductivité dans la limite du couplage némato-élastique faible. Des mesures supplémentaires, e.g. de susceptibilité nématique Raman ou d'élasto-résistivité, sont nécessaires afin d'évaluer le couplage électron-réseau dans ce système.

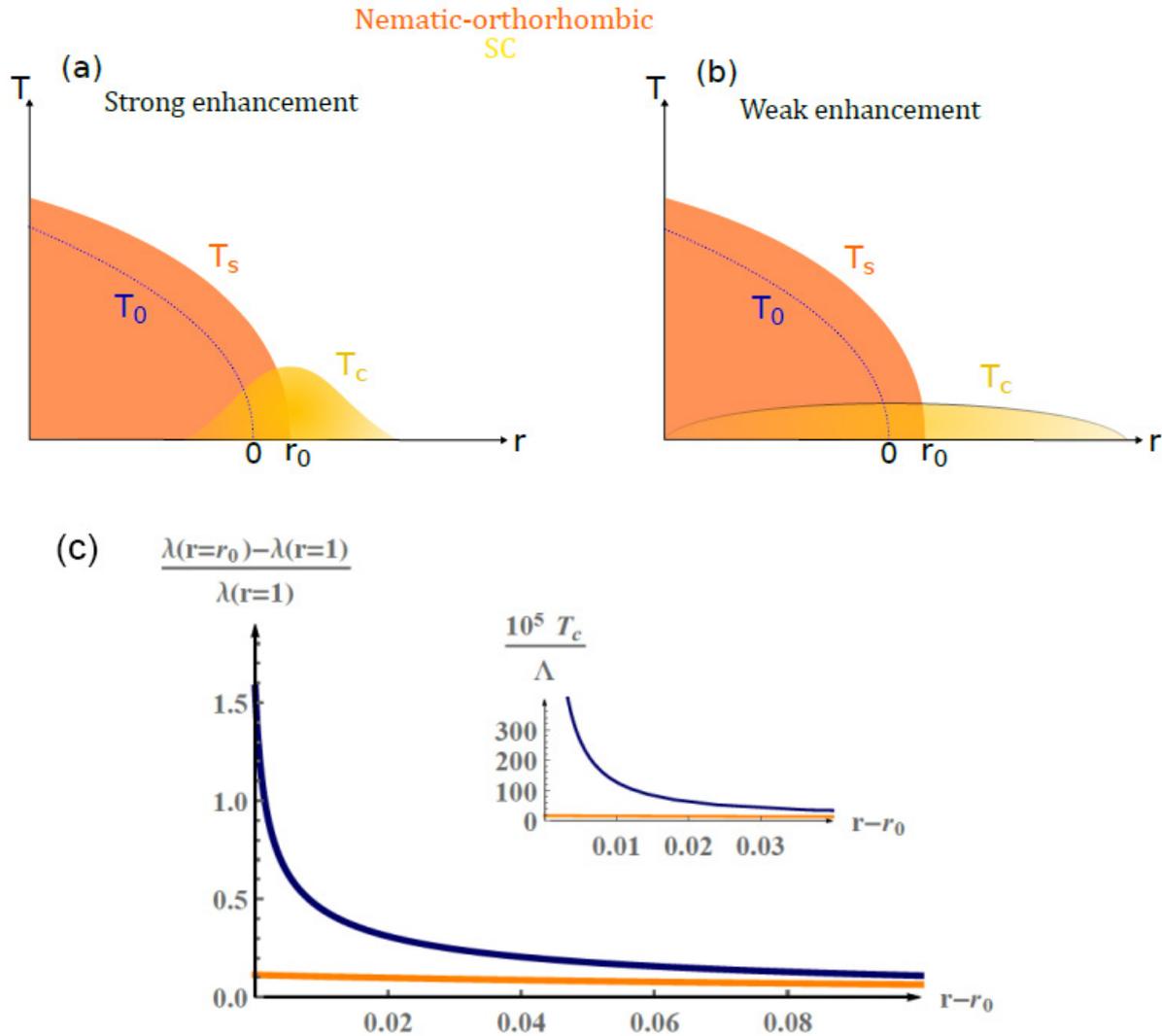


FIGURE 4.24 – Diagramme de phase schématique (température en fonction d'un paramètre de contrôle de masse nématique). Le couplage nématomélastique décale le point critique quantique de la valeur r à r_0 . Quand le couplage est faible (a), la température supraconductrice est maximale au point critique nématique quantique (on observe une forte augmentation de la T_c). Dans le cas contraire, c'est-à-dire quand le couplage est important (b), la température supraconductrice n'est pas du tout maximale au point critique nématique quantique (on observe une faible augmentation de la T_c). L'effet du couplage avec le réseau fait tuer l'exaltation de la T_c par les fluctuations nématiques. L'appariement est dominé par une interaction d'origine non nématique. c) Variation, calculée numériquement, de la valeur propre supraconductrice (panneau principal) et de la température de transition supraconductrice (en insert) en fonction de $r - r_0$. L'augmentation significative de la T_c est observée lorsque le couplage nématomélastique est faible (courbes en bleu). Dans la limite opposée (couplage nématomélastique fort), l'augmentation de la T_c est négligeable (courbes en orange). Cette limite est pertinente pour décrire les composés $FeSe_{1-x}S_x$ [LABAT ET PAUL 2017].

4.5 Etat supraconducteur

Nous concluons ce chapitre résultats par les spectres obtenus dans l'état supraconducteur. La mesure de l'état supraconducteur par spectroscopie Raman dans le composé $FeSe_{1-x}S_x$ présente un défi technique vu la faible énergie du gap supraconducteur qui impose de préparer des échantillons avec des surfaces très propres et d'optimiser les réglages optiques afin de pouvoir descendre le plus bas possible en énergie (cf. chapitre 3). De plus, la température supraconductrice critique est assez basse ($T_c = 8.6K$ pour $x = 0$ et $T_c = 6.8K$ pour $x = 0.14$) comparée à la température minimale atteinte par le cryostat ($T_{cryo}^{min} = 3K$). L'échauffement laser est également plus important dans l'état supraconducteur que dans l'état normal car la conductivité thermique est faible en-dessous de T_c [BOURGEOIS-HOPE et al. 2016]. Ceci nous oblige à utiliser des puissances laser très faibles ($< 0.5mW$) entraînant une dégradation du rapport signal sur bruit. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, des acquisitions longues d'au moins plusieurs heures, voire des jours entiers pour les puissances les plus basses, sont nécessaires.

Dans le cas de $FeSe$, deux gaps supraconducteurs sont observés par spectroscopie Raman [MASSAT. et al. 2016]. La figure 4.25a montre la dépendance en température de la réponse Raman de $FeSe$ dans le canal B_{1g} dans l'état normal ($T = 12K > T_c$) et dans l'état supraconducteur ($T = 5K$ et $T = 7K < T_c$). Les deux pics de brisure de paires de Cooper apparaissent en-dessous de T_c à des énergies de $2\Delta_1 \approx 28cm^{-1}$ et $2\Delta_2 \approx 38cm^{-1}$. Ces échelles d'énergie concordent avec celles rapportées par d'autres mesures d'ARPES [XU et al. 2016], de STS [JIAO et al. 2017], diffusion des neutrons [WANG. et al. 2016]. Des ajustements par différentes formes du gap supraconducteur, qui visent à donner une idée qualitative de l'anisotropie des gaps observés, indique que la réponse observée est cohérente avec le gap de basse énergie anisotrope et un autre gap isotrope (figure 4.25c). Cette analyse est toutefois limitée par l'absence de points de mesure sous $10 cm^{-1}$, cruciaux pour déterminer quantitativement les anisotropies de gap. On notera que les mesures d'ARPES n'identifient qu'un seul gap fortement anisotrope situé sur les poches trous au point Γ [XU et al. 2016]. Ce gap correspond à celui observé en Raman à $38cm^{-1}$.

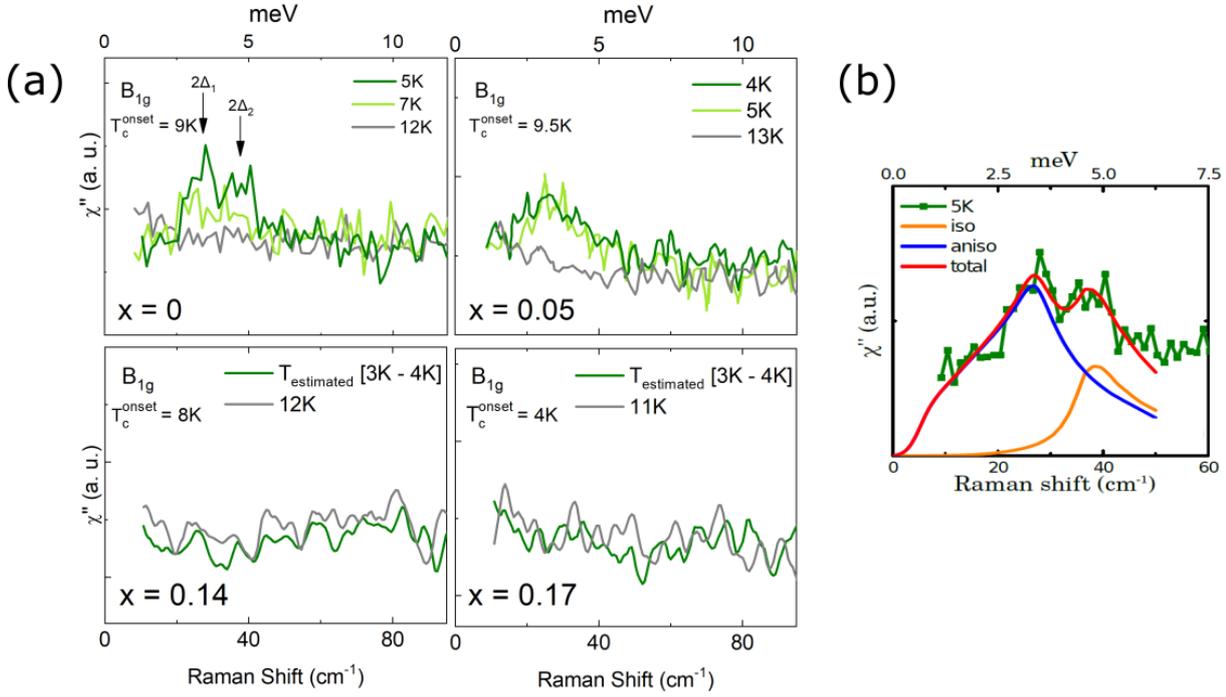


FIGURE 4.25 – (a). Évolution de la réponse Raman à basse énergie autour de la transition supraconductrice dans la symétrie B_{1g} pour $x = 0$, $x = 0.05$, $x = 0.14$ et $x = 0.17$. Aucune signature de l'état supraconducteur n'est détectée sur $x = 0.14$ et $x = 0.17$ jusqu'aux basses énergies. (c) Ajustement des pics supraconducteurs observés pour $x = 0$ par un gap anisotrope (celui à $2\Delta_1$) plus un gap isotrope (celui à $2\Delta_2$).

La figure 4.25b montre la présence d'un pic dans la réponse Raman B_{1g} autour 30cm^{-1} en-dessous de T_c dans le composé $x = 0.05$, similaire à celui observé dans $FeSe$ pur [FARINA 2016]. Cependant, nous ne parvenons pas à détecter de signature de la supraconductivité dans les composés $x = 0.14$ et $x = 0.17$ ayant des T_c plus basses (cf. chapitre 3). Ceci semble logique pour $x = 0.17$ dont l'onset de T_c (4K) est très certainement trop faible par rapport à notre température de base (3K). Le cas de $x=0.14$ est moins clair car son onset de T_c (8K) est a priori au-dessus de notre température de base, même en prenant en compte l'échauffement laser (estimé à 2K ici). Il est possible que l'absence de pic de paires brisées soit associé à un changement dans la structure du gap. Des études récentes montrent l'apparition de surfaces de Bogoliobov dans l'état supraconducteur du composé $FeSe_{1-x}S_x$ où le gap supraconducteur devient ultra-nodal à l'approche de la transition nématique [SETTY et al. 2020]. Ceci pourrait expliquer la disparition des traces de la supraconductivité sur nos mesures Raman. Des mesures à plus basse température, avec le cristal immergé dans l'hélium superfluide à 1.5K, seraient utiles pour clarifier ce point.

Conclusion et Perspectives

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de la phase nématique dans le composé $FeSe_{1-x}S_x$ par diffusion Raman. La diffusion Raman nous a permis de suivre l'évolution des fluctuations nématiques électroniques en fonction de la température dans une large gamme de dopage en soufre qui dépasse la zone d'existence de la phase orthorhombique nématique. Cette technique expérimentale nous a permis de révéler la symétrie des fluctuations sondées, indiquant clairement que l'ordre nématique se développe préférentiellement suivant les liaisons fer-fer dans toute la gamme de composition.

Dans la phase tétragonale, les fluctuations nématiques de basses énergies se manifestent principalement par l'émergence d'un pic étroit quasi-élastique (QEP) qui contient l'essentiel des fluctuations nématiques critiques. Ce QEP croit en intensité à l'approche de la transition structurale/nématique T_s puis chute sous la transition. Pour les composés qui ne montrent plus de transition de phase nématique, le pic quasi-élastique continue à augmenter en intensité jusqu'aux plus basses températures atteintes. Ceci révèle la persistance des fluctuations nématiques au-delà de la phase orthorhombique. Le QEP disparaît cependant si on augmente d'avantage le dopage en soufre. La susceptibilité nématique montre un caractère divergeant à l'approche de la température de transition structurale/nématique. L'analyse de Curie-Weiss de la contribution nématique critique permet d'extraire la température de transition nématique en l'absence du couplage avec le réseau T_0 . L'évolution de T_0 en fonction du dopage nous a permis de localiser le QCP nématique purement électronique dans le diagramme de phases. Ce QCP nématique purement électronique montre un décalage significatif par rapport au QCP nématique thermodynamique qui est lui associé à la transition structurale T_s . Cet écart entre les deux points critiques nématiques est attribué au couplage électron-réseau. Ce couplage électron-réseau ne peut pas être négligé dans le composé $FeSe_{1-x}S_x$ et permet d'expliquer la non augmentation de la température supraconductrice T_c au voisinage du QCP nématique. En effet, motivés par une étude théorique de [LABAT et PAUL 2017] qui montre que le couplage entre le réseau et le mode nématique joue un rôle décisif dans le lien entre la criticalité quantique nématique et la supraconductivité, nous avons suggéré d'un point de vue expérimental

que ce couplage est suffisamment fort dans les composés $FeSe_{1-x}S_x$ pour empêcher les fluctuations nématiques critiques d'avoir une influence notable sur la température de transition supraconductrice T_c au voisinage du QCP nématique.

Nous avons également observé dans le spectre de fluctuations nématiques l'émergence d'une deuxième contribution à plus haute énergie (50meV) qui existe à tout dopage en soufre dans la gamme en x étudiée. Nous avons révélé que cette contribution a un comportement essentiellement non critique vis-à-vis de la transition structurale/nématique et nous avons proposé une origine magnétique de type para-magnons à cette excitation de haute énergie. Finalement nous avons attribué le spectre des fluctuations nématiques dans le composé $FeSe_{1-x}S_x$ à deux contributions distinctes possibles qui peuvent s'expliquer par le caractère dual itinérant et localisé des porteurs de charge dans ces systèmes. La première contribution de basses énergie (QEP) est responsable du caractère itinérant des quasi-particules et contient la contribution critique des fluctuations nématiques tandis que la deuxième contribution, celle à plus haute énergie, est associée au caractère plus localisé des quasi-particules et contient la contribution non critique.

Nous avons, dans une dernière partie, effectué des mesures dans l'état supraconducteur du composé $FeSe_{1-x}S_x$ pour les dopages proches du point critique $x = 0.14$ et $x = 0.17$. Ces mesures sont menées suite à la détection du gap supraconducteur dans les composés pur $FeSe$ [MASSAT. et al. 2016] et dopé $x = 0.05$. Toutefois, nous n'avons pas réussi à détecter des traces de supraconductivité à ces dopages, possiblement en raison d'une température de mesure trop élevée. Ceci pourrait également être lié à un changement dans la structure du gap supraconducteur survenant à proximité du point critique quantique nématique.

Notre travail de thèse sur les liens qui existent entre nématocité et supraconductivité n'est pas exhaustif et peut être complété de différentes manières. Il devrait motiver des études numériques plus réalistes sur le poids des forces d'appariement nématiques et non-nématocité dans $FeSe$ afin de confirmer le rôle du réseau, et l'observation expérimentale de la non-exaltation de la transition supraconductrice au QCP nématocité. Il sera également intéressant d'étudier l'effet d'un QCP nématocité sur la supraconductivité dans un autre système qui ne possède pas de phase magnétique à proximité. Le composé $Ba_{1-x}Sr_xNi_2As_2$ est un bon candidat dans la mesure où une exaltation de la T_c a été observée au voisinage d'un QCP nématocité en l'absence d'ordre magnétique. Cette étude

apportera sans doute des réponses plus concrètes sur le rôle décisif de la nématicité sur la supraconductivité non conventionnelle.

L'échec de mesurer le gap supraconducteur à proximité du QCP nématique laisse une zone d'ombre quant à la nature de la phase supraconductrice pour ces dopages critiques. Des mesures à plus basses températures seraient intéressantes pour investiguer ce point. Finalement l'évolution en fréquence du phonon A_{1g} sous pression chimique est opposée à son évolution sous pression hydrostatique. Il sera intéressant de faire des modélisations théoriques des modes de vibrations du composé $FeSe_{1-x}S_x$ afin de comprendre l'effet de la substitution chimique par le soufre sur la structure électronique.

Le composé $FeSe_{1-x}S_x$ est un matériau modèle pour l'étude de la nématicité. Il a ouvert la voie vers une meilleure compréhension de la supraconductivité. Nous avons pu répondre à un certain nombre de questions mais il reste encore beaucoup de chemin à parcourir afin d'élucider les liens entre nématicité et appariement des électrons dans ces supraconducteurs non conventionnels.

Bibliographie

- ABDEL-HAFIEZ, M., ZHANG, Y.-Y., CAO, Z.-Y., DUAN, C.-G., KARAPETROV, G., PUDALOV, V. M., VLASENKO, V. A., SADAKOV, A. V., KNYAZEVA, D. A., ROMANOVA, T. A., CHAREEV, D. A., VOLKOVA, O. S., VASILIEV, A. N. & CHEN, X.-J. (2015). Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide. *Phys. Rev. B*, *91*(16), 165109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.165109>
- ABRIKOSOV, A. A. (1957). On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group. *Sov. Phys. JETP*, 1174-1182.
- ALLEN, P. B. (1976). Fermi-surface harmonics : A general method for nonspherical problems. Application to Boltzmann and Eliashberg equations [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *13*(4), 1416-1427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.1416>
- AMIGÓ, M. L., CRIVILLERO, V. A., FRANCO, D. G. & NIEVA, G. (2014). Multiband character of β -FeSe : Angular dependence of the magnetoresistance and upper critical field. *J. Phys. : Conf. Ser.*, *568*(2), 022005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/568/2/022005>
- ASHCROFT, N. W. & MERMIN, N. D. (1976). *Solid state physics*. [OCLC : 472084776]. Saunders college.
- AVCI, S., CHMAISSEM, O., ROSENKRANZ, S., ALLRED, J. M., EREMIN, I., CHUBUKOV, A. V., CHUNG, D.-Y., KANATZIDIS, M. G., CASTELLAN, J.-P., SCHLUETER, J. A., CLAUS, H., KHALYAVIN, D. D., MANUEL, P., DAOUD-ALADINE, A. & OSBORN, R. (2014). Magnetically-Driven Suppression of Nematic Order in an Iron-Based Superconductor [arXiv : 1303.2647]. *Nat Commun*, *5*(1), 3845. <https://doi.org/10.1038/ncomms4845>
- BAEK, S.-H., EFREMOV, D. V., OK, J. M., KIM, J. S., BRINK, J. v. d. & BÜCHNER, B. (2015). Orbital-driven nematicity in FeSe [arXiv : 1408.1875]. *Nature Mater*, *14*(2), 210-214. <https://doi.org/10.1038/nmat4138>
- BALKANSKI, M., WALLIS, R. F. & HARO, E. (1983). Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *28*(4), 1928-1934. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1928>

- BARDEEN, J., COOPER, L. N. & SCHRIEFFER, J. R. (1957). Microscopic Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.*, *106*(1), 162-164. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.162>
- BAUM, A., RUIZ, H. N., LAZAREVIĆ, N., WANG, Y., BÖHM, T., AHANGHARNEJHAD, R. H., ADELMANN, P., WOLF, T., POPOVIĆ, Z. V., MORITZ, B., DEVEREAUX, T. P. & HACKL, R. (2017). Frustrated spin order and stripe fluctuations in FeSe [arXiv : 1709.08998]. *arXiv :1709.08998 [cond-mat]*. <http://arxiv.org/abs/1709.08998>
- BEDNORZ, J. G. & MÜLLER, K. A. (1986). Possible highTc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Physik B - Condensed Matter*, *64*(2), 189-193. <https://doi.org/10.1007/BF01303701>
- BENHABIB, S. (2016). *Vie et mort du Pseudogap dans l'état normal du cuprate Bi2Sr2CaCu2O8+* (thèse de doct.).
- BERNARDINI, F., GARBARINO, G., Sulpice, A., NÚÑEZ-REGUEIRO, M., GAUDIN, E., CHEVALIER, B., MÉASSON, M.-A., CANO, A. & TENCÉ, S. (2018). Iron-based superconductivity extended to the novel silicide LaFeSiH. *Phys. Rev. B*, *97*(10), 100504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.100504>
- BOERI, L., DOLGOV, O. V. & GOLUBOV, A. A. (2008). Is LaFeAsO 1 - x F x an Electron-Phonon Superconductor? *Phys. Rev. Lett.*, *101*(2), 026403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026403>
- BÖHMER, A., HARDY, F., WANG, L., WOLF, T., SCHWEISS, P. & MEINGAST, C. (2015). Superconductivity-induced re-entrance of the orthorhombic distortion in Ba 1-x K x Fe 2 As 2 [Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Communications*, *6*(1), 7911. <https://doi.org/10.1038/ncomms8911>
- BÖHMER, A. E. & KREISEL, A. (2018). Nematicity, magnetism and superconductivity in FeSe. *J. Phys. : Condens. Matter*, *30*(2), 023001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa9caa>
- BÖHMER., ARAI, HARDY, F., HATTORI, T., IYE, T., WOLF, T., LÖHNEYSSEN, H. v., ISHIDA, K. & MEINGAST, C. (2015). Origin of the Tetragonal-to-Orthorhombic Phase Transition in FeSe : A Combined Thermodynamic and NMR Study of Nematicity [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, *114*(2), 027001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.027001>

- BÖHMER, HARDY, F., EILERS, F., ERNST, D., ADELMANN, P., SCHWEISS, P., WOLF, T. & MEINGAST, C. (2013). Lack of coupling between superconductivity and orthorhombic distortion in stoichiometric single-crystalline FeSe. *Phys. Rev. B*, *87*(18), 180505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.180505>
- BOURGEOIS-HOPE, P., CHI, S., BONN, D. A., LIANG, R., HARDY, W. N., WOLF, T., MEINGAST, C., DOIRON-LEYRAUD, N. & TAILLEFER, L. (2016). Thermal Conductivity of the Iron-Based Superconductor FeSe : Nodeless Gap with a Strong Two-Band Character [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, *117*(9), 097003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.097003>
- BRISTOW, M., REISS, P., HAGHIGHIRAD, A. A., ZAJICEK, Z., SINGH, S. J., WOLF, T., GRAF, D., KNAFO, W., MCCOLLAM, A. & COLDEA, A. I. (2020). Anomalous high-magnetic field electronic state of the nematic superconductors FeSe_{1-x}S_x [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Research*, *2*(1), 013309. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.013309>
- BROUN, D. M. (2008). What lies beneath the dome? [Number : 3 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Physics*, *4*(3), 170-172. <https://doi.org/10.1038/nphys909>
- BUHOT, J. (2015). *Ordres cachés et magnétisme étudiés par spectroscopie Raman en conditions extrêmes* (thèse de doct.).
- BURRARD-LUCAS, M., FREE, D. G., SEDLMAIER, S. J., WRIGHT, J. D., CASSIDY, S. J., HARA, Y., CORKETT, A. J., LANCASTER, T., BAKER, P. J., BLUNDELL, S. J. & CLARKE, S. J. (2013). Enhancement of the superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer. *Nat Mater*, *12*(1), 15-19. <https://doi.org/10.1038/nmat3464>
- CANO, A., CIVELLI, M., EREMIN, I. & PAUL, I. (2010). Interplay of magnetic and structural transitions in iron-based pnictide superconductors [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *82*(2), 020408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.020408>
- CHAINANI, A., YOKOYA, T., KISS, T. & SHIN, S. (2000). Photoemission Spectroscopy of the Strong-Coupling Superconducting Transitions in Lead and Niobium. *Phys. Rev. Lett.*, *85*(9), 1966-1969. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1966>
- CHAUVIÈRE, L. (2008). *Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer étudiés par diffusion Raman* (thèse de doct.). Université Paris Diderot.

- CHEN, Q., STAJIC, J., TAN, S. & LEVIN, K. (2005). BCS–BEC crossover : From high temperature superconductors to ultracold superfluids. *Physics Reports*, 412(1), 1-88. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.02.005>
- CHEN, T., CHEN, Y., KREISEL, A., LU, X., SCHNEIDEWIND, A., QIU, Y., PARK, J. T., PERRING, T. G., STEWART, J. R., CAO, H., ZHANG, R., LI, Y., RONG, Y., WEI, Y., ANDERSEN, B. M., HIRSCHFELD, P. J., BROHOLM, C. & DAI, P. (2019). Anisotropic spin fluctuations in detwinned FeSe [Number : 7 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Materials*, 18(7), 709-716. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0369-5>
- CHINOTTI, M., PAL, A., DEGIORGI, L., BÖHMER, A. E. & CANFIELD, P. C. (2017). Optical anisotropy in the electronic nematic phase of FeSe [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 96(12), 121112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.121112>
- CHINOTTI, M., PAL, A., DEGIORGI, L., BÖHMER, A. E. & CANFIELD, P. C. (2018). Ingredients for the electronic nematic phase in FeSe revealed by its anisotropic optical response [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 98(9), 094506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.094506>
- CHOI, K.-Y., WULFERDING, D., LEMMENS, P., NI, N., BUD'KO, S. L. & CANFIELD, P. C. (2008). Lattice and electronic anomalies of CaFe₂As₂ studied by Raman spectroscopy [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 78(21), 212503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.212503>
- CHU, J.-H., KUO, H.-H., ANALYTIS, J. G. & FISHER, I. R. (2012). Divergent nematic susceptibility in an iron arsenide superconductor. *Science*, 337(6095), 710-712. <https://doi.org/10.1126/science.1221713>
- CHUBUKOV, A. V., FERNANDES, R. M. & SCHMALIAN, J. (2015). Origin of nematic order in FeSe [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 91(20), 201105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.201105>
- COLDEA, A. I. (2020). Electronic nematic states tuned by isoelectronic substitution in bulk FeSe_{1-x}S_x [arXiv : 2009.05523]. *arXiv :2009.05523 [cond-mat]*. <http://arxiv.org/abs/2009.05523>
- COLDEA & WATSON. (2018). The key ingredients of the electronic structure of FeSe [arXiv : 1706.00338]. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 9(1), 125-146. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-033117-054137>
- DAI, P. (2015). Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 87(3), 855-896. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.855>

- DEGUCHI, K., TAKANO, Y. & MIZUGUCHI, Y. (2012). Physics and chemistry of layered chalcogenide superconductors. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, *13*(5), 054303. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/5/054303>
- DEVEREAUX, T. P. & HACKL, R. (2007). Inelastic light scattering from correlated electrons [Publisher : American Physical Society]. *Rev. Mod. Phys.*, *79*(1), 175-233. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.79.175>
- DONG, C., WANG, H., LI, Z., CHEN, J., YUAN, H. Q. & FANG, M. (2011). Revised phase diagram for the FeTe 1 - x Se x system with fewer excess Fe atoms. *Phys. Rev. B*, *84*(22), 224506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.224506>
- DONG, X., ZHOU, H., YANG, H., YUAN, J., JIN, K., ZHOU, F., YUAN, D., WEI, L., LI, J., WANG, X., ZHANG, G. & ZHAO, Z. (2015). Phase Diagram of (Li_{1-x}Fe_x)OHFeSe : A Bridge between Iron Selenide and Arsenide Superconductors [Publisher : American Chemical Society]. *J. Am. Chem. Soc.*, *137*(1), 66-69. <https://doi.org/10.1021/ja511292f>
- DREW, A. J., NIEDERMAYER, C., BAKER, P. J., PRATT, F. L., BLUNDELL, S. J., LANCASTER, T., LIU, R. H., WU, G., CHEN, X. H., WATANABE, I., MALIK, V. K., DUBROKA, A., RÖSSLE, M., KIM, K. W., BAINES, C. & BERNHARD, C. (2009). Coexistence of static magnetism and superconductivity in SmFeAsO(1-x)F(x) as revealed by muon spin rotation. *Nat Mater*, *8*(4), 310-314. <https://doi.org/10.1038/nmat2396>
- ECKBERG, C., CAMPBELL, D. J., METZ, T., COLLINI, J., HODOVANETS, H., DRYE, T., ZAVALIJ, P., CHRISTENSEN, M. H., FERNANDES, R. M., LEE, S., ABBAMONTE, P., LYNN, J. W. & PAGLIONE, J. (2020). Sixfold enhancement of superconductivity in a tunable electronic nematic system [Number : 3 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Physics*, *16*(3), 346-350. <https://doi.org/10.1038/s41567-019-0736-9>
- FANFARILLO, L., MANSART, J., TOULEMONDE, P., CERCELLIER, H., LE FÈVRE, P., BERTRAN, F., VALENZUELA, B., BENFATTO, L. & BROUET, V. (2016). Orbital-dependent Fermi surface shrinking as a fingerprint of nematicity in FeSe [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *94*(15), 155138. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.155138>
- FARINA, D. (2016). *FeSe and FeSe_{1-x}S_x probed by inelastic light scattering* (rapp. tech.).
- FEDOROV, A., YARESKO, A., KIM, T. K., KUSHNIRENKO, Y., HAUBOLD, E., WOLF, T., HOESCH, M., GRÜNEIS, A., BÜCHNER, B. & BORISENKO, S. V. (2016). Effect of nematic ordering on electronic structure of FeSe. *Sci Rep*, *6*(1), 36834. <https://doi.org/10.1038/srep36834>

- FERNANDES, BÖHMER, MEINGAST, C. & SCHMALIAN, J. (2013). Scaling between Magnetic and Lattice Fluctuations in Iron Pnictide Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, *111*(13), 137001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.137001>
- FERNANDES., CHUBUKOV, A. V. & SCHMALIAN, J. (2014). What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nature Phys*, *10*(2), 97-104. <https://doi.org/10.1038/nphys2877>
- FERNANDES & MILLIS. (2013). Nematicity as a Probe of Superconducting Pairing in Iron-Based Superconductors [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, *111*(12), 127001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.127001>
- FETTER, A. L. (2003). *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. Dover Publications Inc.
- FRADKIN, E., KIVELSON, S. A., LAWLER, M. J., EISENSTEIN, J. P. & MACKENZIE, A. P. (2010). Nematic Fermi Fluids in Condensed Matter Physics. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, *1*(1), 153-178. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-103925>
- GALLAIS., INDRANIL, P., CHAUVIÈRE, L. & SCHMALIAN, J. (2016). Nematic Resonance in the Raman Response of Iron-Based Superconductors [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, *116*(1), 017001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.017001>
- GALLAIS & PAUL. (2016). Charge nematicity and electronic Raman scattering in iron-based superconductors. *Comptes Rendus Physique*, *17*(1-2), 113-139. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2015.10.001>
- GALLAIS, Y. (2003). *Diffusion Raman électronique dans les cuprates supraconducteurs* (thèse de doct.). Université Paris 6.
- GALLAIS, Y. [Y.], FERNANDES, R. M., PAUL, I., CHAUVIÈRE, L., YANG, Y.-X., MÉASSON, M.-A., CAZAYOUS, M., SACUTO, A., COLSON, D. & FORGET, A. (2013). Observation of Incipient Charge Nematicity in Ba(Fe_{1-X}Co_X)₂As₂ [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, *111*(26), 267001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.267001>
- GE, J.-F., LIU, Z.-L., LIU, C., GAO, C.-L., QIAN, D., XUE, Q.-K., LIU, Y. & JIA, J.-F. (2015). Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nat Mater*, *14*(3), 285-289. <https://doi.org/10.1038/nmat4153>

- GINZBURG, V. L. & LANDAU, L. D. (1950). On the Theory of Superconductivity. In V. L. GINZBURG (Éd.), *On Superconductivity and Superfluidity : A Scientific Autobiography* (p. 113-137). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-68008-6_4
- GLAMAZDA, A., LEMMENS, P., OK, J. M., KIM, J. S. & CHOI, K.-Y. (2019). Dichotomic nature of spin and electronic fluctuations in FeSe [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *99*(7), 075142. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.075142>
- GLASBRENNER, J. K., MAZIN, I. I., JESCHKE, H. O., HIRSCHFELD, P. J., FERNANDES, R. M. & VALENTÍ, R. (2015). Effect of magnetic frustration on nematicity and superconductivity in iron chalcogenides [Number : 11 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Physics*, *11*(11), 953-958. <https://doi.org/10.1038/nphys3434>
- GOR'KOV, L. (1959). MICROSCOPIC DERIVATION OF THE GINZBURG-LANDAU EQUATIONS FOR AN ANISOTROPIC SUPERCONDUCTOR. *J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR)*, *9*(6), 4.
- HAN, Y., LI, W. Y., CAO, L. X., WANG, X. Y., XU, B., ZHAO, B. R., GUO, Y. Q. & YANG, J. L. (2010). Superconductivity in Iron Telluride Thin Films under Tensile Stress. *Phys. Rev. Lett.*, *104*(1), 017003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.017003>
- HANAGURI, T., IWAYA, K., KOHSAKA, Y., MACHIDA, T., WATASHIGE, T., KASAHARA, S., SHIBAUCHI, T. & MATSUDA, Y. (2018). Two distinct superconducting pairing states divided by the nematic end point in FeSe_{1-x}S_x. *Sci. Adv.*, *4*(5), eaar6419. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aar6419>
- HAYES, W. & LOUDON, R. (2004). *Scattering of Light by Crystals*. Dover Publications.
- HOSOI, S., MATSUURA, K., ISHIDA, K., WANG, H., MIZUKAMI, Y., WATASHIGE, T., KASAHARA, S., MATSUDA, Y. & SHIBAUCHI, T. (2016). Nematic quantum critical point without magnetism in FeSe_{1-x}S_x superconductors. *PNAS*, *113*(29), 8139-8143. <https://doi.org/10.1073/pnas.1605806113>
- HUYNH, K. K., TANABE, Y., URATA, T., OGURO, H., HEGURI, S., WATANABE, K. & TANIGAKI, K. (2014). Electric transport of a single-crystal iron chalcogenide FeSe superconductor : Evidence of symmetry-breakdown nematicity and additional ultrafast Dirac cone-like carriers. *Phys. Rev. B*, *90*(14), 144516. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.144516>

- JIAO, L., HUANG, C.-L., RÖSSLER, S., KOZ, C., RÖSSLER, U. K., SCHWARZ, U. & WIRTH, S. (2017). Superconducting gap structure of FeSe. *Scientific Reports*, 7, 44024. <https://doi.org/10.1038/srep44024>
- KAMERLINGH ONNES, H. (1911). Further experiments with Liquid Helium. D. On the change of Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury. *Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences*, 14, 113-115. <http://adsabs.harvard.edu/abs/1911KNAB...14..113K>
- KAMIHARA, WATANABE, T., HIRAMATSU, H., HIRANO, M., KAWAMURA, R., YANAGI, H., KAMIYA, T. & HOSONO, H. (2006). Iron-Based Layered Superconductor : LaO-FeP. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(31), 10012-10013. <https://doi.org/10.1021/ja063355c>
- KAMIHARA, Y., WATANABE, HIRANO, M. & HOSONO, H. (2008). Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11), 3296-3297. <https://doi.org/10.1021/ja800073m>
- KARAHASANOVIC, U., KRETZSCHMAR, F., BÖHM, T., HACKL, R., PAUL, I., GALLAIS, Y. & SCHMALIAN, J. (2015). Manifestation of nematic degrees of freedom in the Raman response function of iron pnictides [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 92(7), 075134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.075134>
- KARLSSON, S., STROBEL, P., SULPICE, A., MARCENAT, C., LEGENDRE, M., GAY, F., PAIRIS, S., LEYNAUD, O. & TOULEMONDE, P. (2015). Study of high-quality superconducting FeSe single crystals : crossover in electronic transport from a metallic to an activated regime above 350 K [Publisher : IOP Publishing]. *Supercond. Sci. Technol.*, 28(10), 105009. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/28/10/105009>
- KASAHARA, S., WATASHIGE, T., HANAGURI, T., KOHSAKA, Y., YAMASHITA, T., SHIMOYAMA, Y., MIZUKAMI, Y., ENDO, R., IKEDA, H., AOYAMA, K., TERASHIMA, T., UJI, S., WOLF, T., LÖHNEYSSEN, H. v., SHIBAUCHI, T. & MATSUDA, Y. (2014). Field-induced superconducting phase of FeSe in the BCS-BEC cross-over. *PNAS*, 111(46), 16309-16313. <https://doi.org/10.1073/pnas.1413477111>
- KATAYAMA, N., KUDO, K., ONARI, S., MIZUKAMI, T., SUGAWARA, K., SUGIYAMA, Y., KITAHAMA, Y., IBA, K., FUJIMURA, K., NISHIMOTO, N., NOHARA, M. & SAWA, H. (2013). Superconductivity in Ca_{1-x}La_xFeAs₂ : A Novel 112-Type Iron Pnictide with Arsenic Zigzag Bonds. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 82(12), 123702. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.123702>
- KEIMER, B., KIVELSON, S. A., NORMAN, M. R., UCHIDA, S. & ZAAANEN, J. (2015). From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides

- [Number : 7538 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature*, 518(7538), 179-186. <https://doi.org/10.1038/nature14165>
- KHODAS, M. & LEVCHENKO, A. (2015). Raman scattering as a probe of nematic correlations [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 91(23), 235119. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235119>
- KLEIN, A., WU, Y.-M. & CHUBUKOV, A. V. (2019). Multiple intertwined pairing states and temperature-sensitive gap anisotropy for superconductivity at a nematic quantum-critical point [Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group]. *npj Quantum Materials*, 4(1), 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41535-019-0192-x>
- KONTANI, H. & ONARI, S. (2010). Orbital-Fluctuation-Mediated Superconductivity in Iron Pnictides : Analysis of the Five-Orbital Hubbard-Holstein Model. *Phys. Rev. Lett.*, 104(15), 157001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.157001>
- KONTANI, H. & YAMAKAWA, Y. (2014). Linear Response Theory for Shear Modulus C_{66} and Raman Quadrupole Susceptibility : Evidence for Nematic Orbital Fluctuations in Fe-based Superconductors [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, 113(4), 047001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.047001>
- KOTHAPALLI, K., BÖHMER, A. E., JAYASEKARA, W. T., UELAND, B. G., DAS, P., SAPKOTA, A., TAUFOR, V., XIAO, Y., ALP, E., BUD'KO, S. L., CANFIELD, P. C., KREYSSIG, A. & GOLDMAN, A. I. (2016). Strong cooperative coupling of pressure-induced magnetic order and nematicity in FeSe [Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Communications*, 7(1), 12728. <https://doi.org/10.1038/ncomms12728>
- KREISEL, A., HIRSCHFELD, P. J. & ANDERSEN, B. M. (2020). On the Remarkable Superconductivity of FeSe and Its Close Cousins [Number : 9 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute]. *Symmetry*, 12(9), 1402. <https://doi.org/10.3390/sym12091402>
- KRETZSCHMAR, F., BÖHM, T., KARAHASANOVIĆ, U., MUSCHLER, B., BAUM, A., JOST, D., SCHMALIAN, J., CAPRARA, S., GRILLI, M., DI CASTRO, C., ANALYTIS, J. G., CHU, J.-H., FISHER, I. R. & HACKL, R. (2016). Critical spin fluctuations and the origin of nematic order in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [Number : 6 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Physics*, 12(6), 560-563. <https://doi.org/10.1038/nphys3634>
- KUBO, R. (1966). The fluctuation-dissipation theorem [Publisher : IOP Publishing]. *Rep. Prog. Phys.*, 29(1), 255-284. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/29/1/306>

- LABAT, D. (2018). *Nématicité et supraconductivité Jeux d'influence dans les systèmes au Fer* (thèse de doct.). Université Paris Diderot.
- LABAT & PAUL. (2017). Pairing instability near a lattice-influenced nematic quantum critical point. *Phys. Rev. B*, *96*(19), 195146. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.195146>
- LAI, X., ZHANG, H., WANG, Y., WANG, X., ZHANG, X., LIN, J. & HUANG, F. (2015). Observation of Superconductivity in Tetragonal FeS. *J. Am. Chem. Soc.*, *137*(32), 10148-10151. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06687>
- LANATÀ, N., STRAND, H., GIOVANNETTI, G., HELLSING, B., MEDICI, L. & CAPONE, M. (2013). Orbital selectivity in Hund's metals : The iron chalcogenides. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.045122>
- LE TACON, M. (2004). *“Un gap peut en cacher un autre” Une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique* (thèse de doct.). Université de Paris 7.
- LEDERER, S., SCHATTNER, Y., BERG, E. & KIVELSON, S. A. (2017). Superconductivity and non-Fermi liquid behavior near a nematic quantum critical point. *PNAS*, *114*(19), 4905-4910. <https://doi.org/10.1073/pnas.1620651114>
- LEDERER., SCHATTNER, Y., BERG, E. & KIVELSON, S. A. (2015). Enhancement of Superconductivity near a Nematic Quantum Critical Point [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, *114*(9), 097001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.097001>
- LEI, H., GRAF, D., HU, R., RYU, H., CHOI, E. S., TOZER, S. W. & PETROVIC, C. (2012). Multiband effects on β -FeSe single crystals [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *85*(9), 094515. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.094515>
- LICCIARDELLO, S., BUHOT, J., LU, J., AYRES, J., KASAHARA, S., MATSUDA, Y., SHIBAUCHI, T. & HUSSEY, N. E. (2019). Electrical resistivity across a nematic quantum critical point [Number : 7747 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature*, *567*(7747), 213-217. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0923-y>
- LIN, J.-Y., HSIEH, Y. S., CHAREEV, D. A., VASILIEV, A. N., PARSONS, Y. & YANG, H. D. (2011). Coexistence of isotropic and extended s -wave order parameters in FeSe as revealed by low-temperature specific heat. *Phys. Rev. B*, *84*(22), 220507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.220507>
- LIU, X., ZHAO, L., HE, S., HE, J., LIU, D., MOU, D., SHEN, B., HU, Y., HUANG, J. & ZHOU, X. J. (2015). Electronic structure and superconductivity of FeSe-related

- superconductors. *J. Phys. : Condens. Matter*, 27(18), 183201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/18/183201>
- LONDON, F., LONDON, H. & LINDEMANN, F. A. (1935). The electromagnetic equations of the supraconductor [Publisher : Royal Society]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 149(866), 71-88. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0048>
- MAIER, T. A. & SCALAPINO, D. J. (2014). Pairing interaction near a nematic quantum critical point of a three-band CuO₂ model [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 90(17), 174510. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.174510>
- MARSIK, P., KIM, K. W., DUBROKA, A., RÖSSLE, M., MALIK, V. K., SCHULZ, L., WANG, C. N., NIEDERMAYER, C., DREW, A. J., WILLIS, M., WOLF, T. & BERNHARD, C. (2010). Coexistence and competition of magnetism and superconductivity on the nanometer scale in underdoped BaFe_{1.89}Co_{0.11}As₂. *Phys Rev Lett*, 105(5), 057001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.057001>
- MASSAT., FARINA, D., PAUL, I., KARLSSON, S., STROBEL, P., TOULEMONDE, P., MÉASSON, M.-A., CAZAYOUS, M., SACUTO, A., KASAHARA, S., SHIBAUCHI, T., MATSUDA, Y. & GALLAIS, Y. (2016). Charge-induced nematicity in FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(33), 9177-9181. <https://doi.org/10.1073/pnas.1606562113>
- MASSAT, P. (2017). *Spectroscopie Raman du supraconducteur FeSe* (thèse de doct.). Université Paris Diderot.
- MASSAT, P., QUAN, Y., GRASSET, R., MÉASSON, M.-A., CAZAYOUS, M., SACUTO, A., KARLSSON, S., STROBEL, P., TOULEMONDE, P., YIN, Z. & GALLAIS, Y. (2018). Collapse of Critical Nematic Fluctuations in FeSe under Pressure [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, 121(7), 077001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.077001>
- MATSUURA, K., MIZUKAMI, Y., ARAI, Y., SUGIMURA, Y., MAEJIMA, N., MACHIDA, A., WATANUKI, T., FUKUDA, T., YAJIMA, T., HIROI, Z., YIP, K. Y., CHAN, Y. C., NIU, Q., HOSOI, S., ISHIDA, K., MUKASA, K., KASAHARA, S., CHENG, J.-G., GOH, S. K., ... SHIBAUCHI, T. (2017). Maximizing T_c by tuning nematicity and magnetism in FeSe_{1-x}S_x superconductors [Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Communications*, 8(1), 1143. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01277-x>
- MAZIN. (2010). Superconductivity gets an iron boost. *Nature*, 464(7286), 183-186. <https://doi.org/10.1038/nature08914>

- MAZIN, I. I., DEVEREAUX, T. P., ANALYTIS, J. G., CHU, J.-H., FISHER, I. R., MUSCHLER, B. & HACKL, R. (2010). Pinpointing gap minima in Ba(Fe_{0.94}Co_{0.06})₂As₂ via band-structure calculations and electronic Raman scattering [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *82*(18), 180502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.180502>
- MCQUEEN, T. M., WILLIAMS, A. J., STEPHENS, P. W., TAO, J., ZHU, Y., KSENOFONTOV, V., CASPER, F., FELSER, C. & CAVA, R. J. (2009). Tetragonal-to-Orthorhombic Structural Phase Transition at 90 K in the Superconductor Fe 1.01 Se. *Phys. Rev. Lett.*, *103*(5), 057002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.057002>
- MEDICI, L., MRAVLJE, J. & GEORGES, A. (2011). Janus-Faced Influence of Hund's Rule Coupling in Strongly Correlated Materials [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, *107*(25), 256401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.256401>
- MEISSNER, W. & OCHSENFELD, R. (1933). Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, *21*(44), 787-788. <https://doi.org/10.1007/BF01504252>
- METLITSKI, M. A., MROSS, D. F., SACHDEV, S. & SENTHIL, T. (2015). Cooper pairing in non-Fermi liquids [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *91*(11), 115111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.115111>
- MONTHOUX, P., PINES, D. & LONZARICH, G. G. (2007). Superconductivity without phonons [Number : 7173 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature*, *450*(7173), 1177-1183. <https://doi.org/10.1038/nature06480>
- MUSCHLER, B., PRESTEL, W., HACKL, R., DEVEREAUX, T. P., ANALYTIS, J. G., CHU, J.-H. & FISHER, I. R. (2009). Band- and momentum-dependent electron dynamics in superconducting Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ as seen via electronic Raman scattering [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *80*(18), 180510. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.180510>
- NAKAYAMA, K., MIYATA, Y., PHAN, G. N., SATO, T., TANABE, Y., URATA, T., TANIGAKI, K. & TAKAHASHI, T. (2014). Reconstruction of Band Structure Induced by Electronic Nematicity in an FeSe Superconductor [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, *113*(23), 237001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.237001>
- PAGLIONE, J. & GREENE, R. L. (2010). High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nature Phys.*, *6*(9), 645-658. <https://doi.org/10.1038/nphys1759>

- PAUL & GARST, M. (2017). Lattice Effects on Nematic Quantum Criticality in Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 118(22), 227601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.227601>
- PFAU, H., CHEN, S. D., YI, M., HASHIMOTO, M., ROTUNDU, C. R., PALMSTROM, J. C., CHEN, T., DAI, P.-C., STRAQUADINE, J., HRISTOV, A., BIRGENEAU, R. J., FISHER, I. R., LU, D. & SHEN, Z.-X. (2019). Momentum Dependence of the Nematic Order Parameter in Iron-Based Superconductors [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, 123(6), 066402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.066402>
- PLATZMAN, P. M. (1965). Incoherent Scattering of Light from Anisotropic Degenerate Plasmas [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev.*, 139(2A), A379-A387. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A379>
- POMERANCHUK, I. Y. (1958). On the Stability of a Fermi Liquid (8^e éd.). *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 361-362.
- RAHN, M. C., KUMMER, K., BROOKES, N. B., HAGHIGHIRAD, A. A., GILMORE, K. & BOOTHROYD, A. T. (2019). Paramagnon dispersion in - -FeSe observed by Fe L -edge resonant inelastic x-ray scattering. *Physical Review B*, 99(1). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.014505>
- RAMAN, C. V. & KRISHNAN, K. S. (1928). A New Type of Secondary Radiation [Number : 3048 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature*, 121(3048), 501-502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>
- RAY, P. J. (2015). *Structural investigation of La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}* (thèse de doct.). U N I V E R S I T Y O F C O P E N H A G E N.
- REISS, GRAF, D., HAGHIGHIRAD, A. A., KNAFO, W., DRIGO, L., BRISTOW, M., SCHOFIELD, A. J. & COLDEA, A. I. (2020). Quenched nematic criticality and two superconducting domes in an iron-based superconductor [Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Physics*, 16(1), 89-94. <https://doi.org/10.1038/s41567-019-0694-2>
- REISS, P., WATSON, M. D., KIM, T. K., HAGHIGHIRAD, A. A., WOODRUFF, D. N., BRUMA, M., CLARKE, S. J. & COLDEA, A. I. (2017). Suppression of electronic correlations by chemical pressure from FeSe to FeS. *Phys. Rev. B*, 96(12), 121103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.121103>
- RUIZ, H., WANG, Y., MORITZ, B., BAUM, A., HACKL, R. & DEVEREAUX, T. P. (2019). Frustrated Magnetism from Local Moments in FeSe [arXiv : 1812.09609]. *Phys. Rev. B*, 99(12), 125130. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.125130>

- SATO, Y., KASAHARA, S., TANIGUCHI, T., XING, X., KASAHARA, Y., TOKIWA, Y., YAMAKAWA, Y., KONTANI, H., SHIBAUCHI, T. & MATSUDA, Y. (2018). Abrupt change of the superconducting gap structure at the nematic critical point in FeSe_{1-x}S_x. *PNAS*, *115*(6), 1227-1231. <https://doi.org/10.1073/pnas.1717331115>
- SEIBOLD, G., DI CASTRO, C., GRILLI, M. & LORENZANA, J. (2014). Spin excitations of ferronematic order in underdoped cuprate superconductors [Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group]. *Scientific Reports*, *4*(1), 5319. <https://doi.org/10.1038/srep05319>
- SETTY, C., BHATTACHARYYA, S. (, CAO, Y. (, KREISEL, A. (& HIRSCHFELD, P. J. (2020). Topological ultranodal pair states in iron-based superconductors [Institution : Univ. of Florida, Gainesville, FL (United States) Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Communications*, *11*(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14357-2>
- SHIBAUCHI, T., CARRINGTON, A. & MATSUDA, Y. (2014). A Quantum Critical Point Lying Beneath the Superconducting Dome in Iron Pnictides [Publisher : Annual Reviews]. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, *5*(1), 113-135. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031113-133921>
- SONG, C.-L., WANG, Y.-L., CHENG, P., JIANG, Y.-P., LI, W., ZHANG, T., LI, Z., HE, K., WANG, L., JIA, J.-F., HUNG, H.-H., WU, C., MA, X., CHEN, X. & XUE, Q.-K. (2011). Direct Observation of Nodes and Twofold Symmetry in FeSe Superconductor. *Science*, *332*(6036), 1410-1413. <https://doi.org/10.1126/science.1202226>
- SOULIOU, S.-M. (2008). *High Pressure Study of High-Temperature Superconductors* (thèse de doct.).
- SPRAU, P. O., KOSTIN, A., KREISEL, A., BÖHMER, A. E., TAUFOR, V., CANFIELD, P. C., MUKHERJEE, S., HIRSCHFELD, P. J., ANDERSEN, B. M. & DAVIS, J. C. S. (2017). Discovery of orbital-selective Cooper pairing in FeSe [Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Report]. *Science*, *357*(6346), 75-80. <https://doi.org/10.1126/science.aal1575>
- STEWART, G. R. (1984). Heavy-fermion systems [Publisher : American Physical Society]. *Rev. Mod. Phys.*, *56*(4), 755-787. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.56.755>
- SUBEDI, A. & SINGH, D. J. (2008). Density functional study of BaNi₂As₂ : Electronic structure, phonons, and electron-phonon superconductivity [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *78*(13), 132511. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.132511>

- SUN, J. P., MATSUURA, K., YE, G. Z., MIZUKAMI, Y., SHIMOZAWA, M., MATSUBAYASHI, K., YAMASHITA, M., WATASHIGE, T., KASAHARA, S., MATSUDA, Y., YAN, J. -Q., SALES, B. C., UWATOKO, Y., CHENG, J. -G. & SHIBAUCHI, T. (2016). Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe. *Nat Commun*, 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms12146>
- SUZUKI, Y., SHIMOJIMA, T., SONOBE, T., NAKAMURA, A., SAKANO, M., TSUJI, H., OMACHI, J., YOSHIOKA, K., KUWATA-GONOKAMI, M., WATASHIGE, T., KOBAYASHI, R., KASAHARA, S., SHIBAUCHI, T., MATSUDA, Y., YAMAKAWA, Y., KONTANI, H. & ISHIZAKA, K. (2015). Momentum-dependent sign inversion of orbital order in superconducting FeSe [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 92(20), 205117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.205117>
- TAILLEFER, L. (2010). Scattering and Pairing in Cuprate Superconductors. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1(1), 51-70. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-104117>
- TANATAR., BÖHMER, A. E., TIMMONS, E. I., SCHÜTT, M., DRACHUCK, G., TAUFOR, V., KOTHAPALLI, K., KREYSSIG, A., BUD'KO, S. L., CANFIELD, P. C., FERNANDES, R. M. & PROZOROV, R. (2016). Origin of the Resistivity Anisotropy in the Nematic Phase of FeSe [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, 117(12), 127001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.127001>
- TANATAR, M. A., KREYSSIG, A., NANDI, S., NI, N., BUD'KO, S. L., CANFIELD, P. C., GOLDMAN, A. I. & PROZOROV, R. (2009). Direct imaging of the structural domains in the iron pnictides AFe₂As₂(A=Ca,Sr,Ba) [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 79(18), 180508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.180508>
- TINKHAM, M. (2003). *Group Theory and Quantum Mechanics*. Dover Publications Inc.
- TOWNSEND, P. & SUTTON, J. (1962). Investigation by Electron Tunneling of the Superconducting Energy Gaps in Nb, Ta, Sn, and Pb. *Phys. Rev.*, 128(2), 591-595. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.591>
- UDINA, M., GRILLI, M., BENFATTO, L. & CHUBUKOV, A. V. (2020). Raman Response in the Nematic Phase of FeSe [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, 124(19), 197602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.197602>
- URATA, T., TANABE, Y., HUYNH, K. K., OGURO, H., WATANABE, K. & TANIGAKI, K. (2016). Non-Fermi liquid behavior of electrical resistivity close to the nematic critical point in Fe_{1-x}Co_xSe and FeSe_{1-y}S_y [arXiv : 1608.01044]. *arXiv :1608.01044 [cond-mat]*. <http://arxiv.org/abs/1608.01044>

- WANG, F., KIVELSON, S. A. & LEE, D.-H. (2015). Nematicity and quantum paramagnetism in FeSe [Number : 11 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Physics*, 11(11), 959-963. <https://doi.org/10.1038/nphys3456>
- WANG, L., HARDY, F., WOLF, T., ADELMANN, P., FROMKNECHT, R., SCHWEISS, P. & MEINGAST, C. (2017). Superconductivity-enhanced nematicity and “ $s + d$ ” gap symmetry in Fe(Se_{1-x}S_x). *Phys. Status Solidi B*, 254(1), 1600153. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600153>
- WANG, Q., SHEN, Y., PAN, B., ZHANG, X., IKEUCHI, K., IIDA, K., CHRISTIANSON, A. D., WALKER, H. C., ADROJA, D. T., ABDEL-HAFIEZ, M., CHEN, X., CHAREEV, D. A., VASILIEV, A. N. & ZHAO, J. (2016). Magnetic ground state of FeSe. *Nat Commun*, 7(1), 12182. <https://doi.org/10.1038/ncomms12182>
- WANG., SHEN, Y., PAN, B., HAO, Y., MA, M., ZHOU, F., STEFFENS, P., SCHMALZL, K., FORREST, T. R., ABDEL-HAFIEZ, M., CHEN, X., CHAREEV, D. A., VASILIEV, A. N., BOURGES, P., SIDIS, Y., CAO, H. & ZHAO, J. (2016). Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. *Nature Mater*, 15(2), 159-163. <https://doi.org/10.1038/nmat4492>
- WATSON, HAGHIGHIRAD, RHODES, L. C., HOESCH, M. & KIM, T. K. (2017). Electronic anisotropies revealed by detwinned angle-resolved photo-emission spectroscopy measurements of FeSe [Publisher : IOP Publishing]. *New J. Phys.*, 19(10), 103021. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa8a04>
- WATSON, KIM, K., HAGHIGHIRAD, A. A., BLAKE, S. F., DAVIES, N. R., HOESCH, M., WOLF, T. & COLDEA, A. I. (2015). Suppression of orbital ordering by chemical pressure in FeSe 1 - x S x. *Phys. Rev. B*, 92(12), 121108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.121108>
- WATSON., KIM, T., RHODES, L., ESCHRIG, M., HOESCH, M., HAGHIGHIRAD, A. A. & COLDEA, A. I. (2016). Evidence for unidirectional nematic bond ordering in FeSe. *Phys. Rev. B*, 94(20), 201107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.201107>
- WATSON, M., KIM, T. K., HAGHIGHIRAD, A. A., DAVIES, N. R., MCCOLLAM, A., NARAYANAN, A., BLAKE, S. F., CHEN, Y. L., GHANNADZADEH, S., SCHOFIELD, A. J., HOESCH, M., MEINGAST, C., WOLF, T. & COLDEA, A. I. (2015). Emergence of the nematic electronic state in FeSe [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 91(15), 155106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.155106>
- WIECKI, P., RANA, K., BÖHMER, A. E., LEE, Y., BUD'KO, S. L., CANFIELD, P. C. & FURUKAWA, Y. (2018). Persistent correlation between superconductivity and

- antiferromagnetic fluctuations near a nematic quantum critical point in FeSe_{1-x}S_x [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *98*(2), 020507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.020507>
- XU, H. C., NIU, X. H., XU, D. F., JIANG, J., YAO, Q., CHEN, Q. Y., SONG, Q., ABDELHAFIEZ, M., CHAREEV, D. A., VASILIEV, A. N., WANG, Q. S., WO, H. L., ZHAO, J., PENG, R. & FENG, D. L. (2016). Highly Anisotropic and Twofold Symmetric Superconducting Gap in Nematically Ordered FeSe 0.93 S 0.07. *Phys. Rev. Lett.*, *117*(15), 157003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.157003>
- YAKITA, H., OGINO, H., OKADA, T., YAMAMOTO, A., KISHIO, K., TOHEI, T., IKUHARA, Y., GOTOH, Y., FUJIHISA, H., KATAOKA, K., EISAKI, H. & SHIMOYAMA, J.-i. (2014). A new layered iron arsenide superconductor : (Ca,Pr)FeAs₂. *J. Am. Chem. Soc.*, *136*(3), 846-849. <https://doi.org/10.1021/ja410845b>
- YAMAKAWA, Y. & KONTANI, H. (2017). Nematicity, magnetism and superconductivity in FeSe under pressure : Unified explanation based on the self-consistent vertex correction theory [arXiv : 1609.09618]. *Phys. Rev. B*, *96*(14), 144509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.144509>
- YAMASE, H. & ZEYHER, R. (2013). Superconductivity from orbital nematic fluctuations [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *88*(18), 180502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.180502>
- YE, Q.-Q., LIU, K. & LU, Z.-Y. (2013). Influence of spin-phonon coupling on antiferromagnetic spin fluctuations in FeSe under pressure : First-principles calculations with van der Waals corrections [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *88*(20), 205130. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.205130>
- YIN, Z. P., HAULE, K. & KOTLIAR, G. (2011). Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides [Number : 12 Publisher : Nature Publishing Group]. *Nature Materials*, *10*(12), 932-935. <https://doi.org/10.1038/nmat3120>
- YU, R. & SI, Q. (2015). Antiferroquadrupolar and Ising-Nematic Orders of a Frustrated Bilinear-Biquadratic Heisenberg Model and Implications for the Magnetism of FeSe [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. Lett.*, *115*(11), 116401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.116401>
- ZAWADOWSKI, A. & CARDONA, M. (1990). Theory of Raman scattering on normal metals with impurities [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, *42*(16), 10732-10734. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.10732>

- ZHANG, P., QIAN, T., RICHARD, P., WANG, X. P., MIAO, H., LV, B. Q., FU, B. B., WOLF, T., MEINGAST, C., WU, X. X., WANG, Z. Q., HU, J. P. & DING, H. (2015). Observation of two distinct d_{xz} / d_{yz} band splittings in FeSe [Publisher : American Physical Society]. *Phys. Rev. B*, 91(21), 214503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214503>
- ZHANG, WU, S.-F., KASAHARA, S., SHIBAUCHI, T., MATSUDA, Y. & BLUMBERG, G. (2017). Stripe quadrupole order in the nematic phase of $FeSe_{1-x}S_x$. *arXiv :1710.09892 [cond-mat]*. <http://arxiv.org/abs/1710.09892>
- ZHI-AN, R., WEI, L., JIE, Y., WEI, Y., XIAO-LI, S., ZHENG-CAI, GUANG-CAN, C., XIAO-LI, D., LI-LING, S., FANG, Z. & ZHONG-XIAN, Z. (2008). Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $Sm[O_{1-x}F_x]FeAs$ [Publisher : IOP Publishing]. *Chinese Phys. Lett.*, 25(6), 2215-2216. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/25/6/080>