



**HAL**  
open science

**Synthèses, mesures physiques et modélisation de  
composés intermétalliques RTSiH (R=La, Ce, T=Fe,  
Ru) à électrons fortement corrélés : supraconductivité,  
cohérence Kondo et magnétisme quantique**

Jérémy Sourd

► **To cite this version:**

Jérémy Sourd. Synthèses, mesures physiques et modélisation de composés intermétalliques RT-SiH (R=La, Ce, T=Fe, Ru) à électrons fortement corrélés : supraconductivité, cohérence Kondo et magnétisme quantique. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0423 . tel-03985038

**HAL Id: tel-03985038**

**<https://theses.hal.science/tel-03985038v1>**

Submitted on 13 Feb 2023

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR**  
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR  
LASERS, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

Par **Jérémy SOURD**

Synthèses, mesures physiques et modélisation de composés intermétalliques  
RTSiH (R=La, Ce; T=Fe, Ru) à électrons fortement corrélés :  
supraconductivité, cohérence Kondo et magnétisme quantique

Sous la direction de : **Sébastien BURDIN, Sophie TENCE** et **Etienne GAUDIN**

Soutenance prévue le 12 décembre 2022 à Bordeaux

Membres du jury :

Mme PAUL-BONCOUR Valérie	DR	CNRS et Université Paris Est Créteil	Rapporteuse
M. PAUL Indranil	DR	CNRS et Université Paris Diderot	Rapporteur
Mme LEPETIT Marie-Bernadette	DR	CNRS et Université Grenoble Alpes	Examinatrice
Mme HASSINGER Elena	Pr	Technische Universität Dresden	Examinatrice
M. BURDIN Sébastien	MC	CNRS et Université de Bordeaux	Directeur
Mme TENCE Sophie	CR	CNRS et Université de Bordeaux	Directrice
M. GAUDIN Etienne	MC	CNRS et Université de Bordeaux	Directeur
M. PISTOLESI Fabio	DR	CNRS et Université de Bordeaux	Président

# Synthèses, mesures physiques et modélisation de composés $\text{RTSiH}$ ( $\text{R}=\text{La}, \text{Ce}$ ; $\text{T}=\text{Fe}, \text{Ru}$ ) à électrons fortement corrélés : supraconductivité, cohérence Kondo et magnétisme quantique

## Résumé :

Ce travail de thèse est centré sur l'étude des phénomènes de supraconductivité, d'effet Kondo et de magnétisme quantique dans des composés à électrons fortement corrélés. Nous étudions deux familles d'hydrures intermétalliques  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  et  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), où l'émergence de phénomènes exotiques est attendue à partir de l'interaction entre les électrons  $f$  du cérium et les électrons  $d$  du métal de transition. D'une part, notre travail comprend la synthèse de ces composés, ainsi que leur caractérisation cristallographique et l'étude de leurs propriétés physiques à basse température. Pour ce faire nous avons réalisé des mesures d'aimantation, de chaleur spécifique, de résistance électrique et de pouvoir thermoélectrique. Ces mesures nous permettent d'identifier des états de la matière particuliers tels que la supraconductivité, la cohérence Kondo ou le magnétisme quantique. De plus, nous utilisons une méthodologie systématique d'analyse d'échelles d'énergie qui est basée sur la théorie des liquides de Fermi, ainsi que sur les échelles d'énergie typiques des composés à fermions lourds dans le régime Kondo ou magnétique. Cette méthodologie nous permet de tracer des diagrammes de phases température versus taux de substitution  $x$ . Pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ , notre travail met en évidence une transition de phase quantique entre le régime de supraconducteur de  $\text{LaFeSiH}$  et le régime Kondo cohérent de  $\text{CeFeSiH}$ , ainsi que la coexistence d'effet Kondo et de supraconductivité pour  $0,07 \leq x \leq 0,20$ . Pour la solution solide  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$ , nous montrons une transition de phase quantique entre le régime Kondo cohérent de  $\text{CeFeSiH}$  et l'ordre magnétique de  $\text{CeRuSiH}$ .

D'autre part, nous développons des modèles phénoménologiques qui prennent en compte la structure cristallographique de ces composés, afin de reproduire les propriétés physiques observées et proposer d'autres signatures expérimentales. En particulier, nous considérons une hybridation non locale entre l'orbitale  $f$  du cérium et les orbitales  $d$  du métal de transition. Pour modéliser les propriétés de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ , la prise en compte d'un couplage Kondo non local permettent d'explorer différentes symétries pour l'hybridation  $fd$  en fonction de l'environnement de champ cristallin pour les atomes de cérium. Notre étude nous mène à proposer un effet de dopage sélectif en poches, où les électrons  $f$  du cérium vont préférentiellement peupler les poches d'électrons ou les poches de trous, en fonction de la symétrie considérée pour le doublet de Kramers du cérium à basse énergie. Dans le cadre de l'étude des fluctuations magnétiques, les considérations de couplage Kondo non local montrent une grande diversité d'ordres magnétiques possibles, et en particulier permettent de reproduire la structure magnétique anisotrope observée sur  $\text{CeRuSiH}$ .

Bénéficiant du dialogue entre chimistes du solide et théoriciens, les travaux réalisés pendant cette thèse montrent l'utilité d'une approche transdisciplinaire afin de proposer de nouvelles synthèses de composés à électrons fortement corrélés à partir de considérations théoriques adaptées.

**Mots clef** : fermions lourds, supraconductivité, cohérence Kondo, magnétisme quantique, électrons fortement corrélés, liquide de Fermi, transitions de phases quantiques,  $\text{LaFeSiH}$ ,  $\text{CeFeSiH}$ , composés type  $\text{ZrCuSiAs}$ .

## Liste des abréviations utilisées

**ARPES** : Spectroscopie par photoémission résolue en angle. Dérivé de l'anglais "Angle Resolved Photoemission Spectroscopy"

**BCS** : Bardeen-Cooper-Schrieffer

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de densité. Dérivé de l'anglais "Density Functional Theory"

**DMFT** : Théorie du champ moyen dynamique. Dérivé de l'anglais "Dynamical Mean Field Theory"

**PPMS** : Système de mesures de propriétés physiques. Dérivé de l'anglais "Physical Properties Measurement System"

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**RKKY** : Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida

**SDW** : Onde de densité de spin. Dérivé de l'anglais "Spin Density Wave"

**SQUID** : Dispositif de mesure supraconducteur à interférences quantiques. Dérivé de l'anglais "Superconducting QUantum Interferometer Device"

## Liste des abréviations utilisées dans les tableaux du chapitre I

**F** : Ferromagnétique

**AF** : Antiferromagnétique

**K** : Régime paramagnétique de cohérence Kondo

**IV** : Valence intermédiaire. Dérivé de l'anglais "Intermediate valence"

**SC** : Supraconducteur

## Liste des abréviations utilisées dans les tableaux des chapitres II et III

$T_{\rho}^c$  : Température de transition supraconductrice mesurée en résistance électrique

$T_{\rho}^{min}$  : Température du minimum de résistance électrique

$T_{\rho}^{max}$  : Température du maximum de résistance électrique

$T_{\rho}^F$  : Température de Fermi estimée à partir du coefficient  $A$  de la dépendance en  $\rho(T) = \rho_0(1 + AT^2)$  de la résistance électrique à basse température



$T_\rho^0$  : Température en dessous de laquelle la dépendance en  $\rho(T) = \rho_0(1 + AT^2)$  de la résistance électrique est vérifiée

$T_\rho^{magn}$  : Température caractéristique observée en magnéto-résistance

$T_\chi^c$  : Température de transition supraconductrice mesurée en aimantation

$T_\chi^{F1}$  : Température de Fermi estimée à partir du coefficient  $\chi_0$  de la dépendance en  $\chi(T) = \chi_0(1 - A'T^2)$  de l'aimantation à basse température

$T_\chi^{F2}$  : Température de Fermi estimée à partir du coefficient  $A'$  de la dépendance en  $\chi(T) = \chi_0(1 - A'T^2)$  de l'aimantation à basse température

$T_\chi^0$  : Température en dessous de laquelle la dépendance en  $\chi(T) = \chi_0(1 - A'T^2)$  de l'aimantation est vérifiée

$T_S^F$  : Température de Fermi estimée à partir du coefficient  $(S/T)_0$  de la dépendance en  $S(T) = (S/T)_0 T$  du pouvoir thermoélectrique à basse température

$T_{C_p}^F$  : Température de Fermi estimée à partir du coefficient  $\gamma$  de la dépendance en  $C_p(T) = \gamma T$  de la chaleur spécifique à basse température

$T_{C_p}^K$  : Température Kondo estimée à partir de l'entropie magnétique à basse température

$T_{C_p}^{ano}$  : Température de l'anomalie de chaleur spécifique

# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Sébastien Burdin, Sophie Tencé et Etienne Gaudin pour leur très grande disponibilité, leur pédagogie et l'inépuisable patience qu'ils ont montré à mon égard. Vous m'avez accompagné pendant ces quatre années et m'avez offert des conditions de travail plus qu'enviables.

J'ai pu profiter d'un environnement très enrichissant au sein de deux laboratoires différents, ce qui m'a permis de partager des moments de travail avec des théoriciens et des expérimentateurs dont je ressort grandi. Merci à Bishal Poudel pour ses conseils sur l'optimisation des codes, les solveurs et autres joyeusetés numériques. Merci à Jean-Baptiste Vaney pour m'avoir partagé ses recettes de chimiste étoilé, et pour m'avoir initié aux arcanes de fullprof. Merci à Baptiste Vignolle pour m'avoir enseigné le subtil art de poser des contacts électriques sur des pastilles de poudre compactée. Merci à Christophe Cona pour avoir toujours été là pour m'aider à rattraper le coup quand je chouinais d'avoir cassé un appareil. Merci à Rodolphe Decourt pour la soupe.

J'ai beaucoup apprécié les discussions scientifiques très stimulantes avec Clément Dutreix sur les oscillations de Friedel, avec Véronique Brouet sur l'ARPES, avec Marie Aude Béasson sur le Raman, avec Pierre Rodière sur la longueur de pénétration et avec Alain Demourgues sur la chimie du solide.

Enfin, je remercie les collègues : Alexandre, Bogusz, Léo, Vadim et Alpesh pour le labo de physique ; ainsi que Serge, Flora, Shub, Abdelatif, Manu, Khaled, Fouad, Hassan, Maria, Brandon et Tom pour le labo de chimie. Ça a été un plaisir de vous côtoyer dans les couloirs de la science.

Sans vous, ces quatre années de laborantin n'auraient été que répétition machinique de synthèses ratées et de calculs infructueux.

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Composés à électrons fortement corrélés contenant du cérium et du fer</b>	<b>16</b>
I.1	Electrons fortement corrélés et liquides de Fermi . . . . .	16
I.1.1	Théorie du liquide de Fermi . . . . .	17
I.1.2	Phénoménologie du liquide de Fermi . . . . .	19
I.2	Corrélations électroniques avec les orbitales <i>f</i> du cérium . . . . .	22
I.2.1	Effet Kondo . . . . .	22
I.2.2	Composés à fermions lourds et cohérence Kondo . . . . .	26
I.2.3	Substitution cérium-lanthane dans les composés à fermions lourds	31
I.2.4	Magnétisme RKKY et argument de Doniach . . . . .	33
I.2.5	Supraconductivité non conventionnelle . . . . .	37
I.3	Corrélations électroniques avec les orbitales <i>d</i> du fer . . . . .	40
I.3.1	Magnétisme localisé et frustration . . . . .	41
I.3.2	Magnétisme itinérant et supraconductivité à base de fer . . . . .	43
I.4	Composés intermétalliques contenant du cérium et de symétrie quadratique	47
I.4.1	Ordres de grandeurs et différences entre les orbitales <i>d</i> et les orbitales <i>f</i> . . . . .	47
I.4.2	Impact des substitutions chimiques sur l'hybridation des électrons de conduction avec l'orbitale <i>f</i> du cérium . . . . .	49
I.4.3	Composés 122, 112, 111 et 1111 . . . . .	50
I.4.3.1	Composés 122 de structure type $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . . . . .	51
I.4.3.2	Composés 122 de structure type $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ . . . . .	57
I.4.3.3	Composés 112 de structure type $\text{ZrCuSi}_2$ . . . . .	60
I.4.3.4	Composés 111 de structure type $\text{CeFeSi}$ . . . . .	62
I.4.3.5	Composés 1111 de structure type $\text{ZrCuSiAs}$ . . . . .	63
I.5	Propriétés physiques et structure électronique de $\text{LaFeSiH}$ . . . . .	71

I.6	Récapitulatif et présentation de la problématique de ce travail de thèse . . .	76
<b>II</b>	<b>Solution solide <math>\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}</math> : supraconductivité et régime paramagnétique de cohérence Kondo</b>	<b>78</b>
II.1	Modélisation et étude des effets de l'hybridation non locale entre cérium et fer . . . . .	79
II.1.1	Modèle pour $\text{CeFeSiH}$ . . . . .	81
II.1.1.1	Structure cristalline des composés $\text{LaFeSiH}$ et $\text{CeFeSiH}$ et hybridation $fd$ non locale . . . . .	81
II.1.1.2	Modèle à deux bandes pour les orbitales $d$ du fer . . . . .	82
II.1.1.3	Modèle atomique pour l'orbitale $f$ du cérium . . . . .	83
II.1.1.4	Hybridation non locale entre cérium et fer . . . . .	84
II.1.2	Méthode et approximation . . . . .	85
II.1.2.1	Approximation et méthode des bosons esclaves . . . . .	85
II.1.2.2	Choix des paramètres du modèle . . . . .	87
II.1.3	Structure électronique . . . . .	89
II.1.3.1	Croisement des bandes . . . . .	89
II.1.3.2	Variation du nombre d'électrons $f$ et reconstruction des surfaces de Fermi . . . . .	90
II.1.3.3	Transition de Lifshitz avec le cérium $\Gamma^6$ . . . . .	92
II.1.3.4	Densité d'états au niveau de Fermi . . . . .	93
II.1.3.5	Discussion . . . . .	95
II.1.4	Observables physiques . . . . .	96
II.1.4.1	Susceptibilité de spin statique . . . . .	96
II.1.4.2	Conductivité optique et spectres Raman . . . . .	99
II.1.4.3	Discussion . . . . .	107
II.1.5	Discussion de la modélisation théorique et perspectives . . . . .	109
II.2	Synthèse et propriétés physiques des solutions solides $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSi}$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ . . . . .	110
II.2.1	Synthèse et hydruration des composés $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSi}$ . . . . .	111
II.2.1.1	Diagrammes de phases binaires et recuits . . . . .	113
II.2.1.2	Hydruration . . . . .	115
II.2.1.3	Propriétés cristallographiques . . . . .	115

II.2.2	Propriétés métalliques de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSi}$ . . . . .	120
II.2.3	Supraconductivité et cohérence Kondo dans $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ . . . . .	127
II.2.3.1	Méthodologie d'extraction des échelles d'énergie et températures caractéristiques . . . . .	128
II.2.3.2	Mesures physiques . . . . .	132
II.2.3.3	Analyse des températures caractéristiques . . . . .	144
II.2.4	Rapport de Wilson de $\text{CeFeSiH}$ et comparaison avec $\text{CeFePO}$ . . . . .	149
II.2.5	Discussion des données expérimentales et perspectives . . . . .	150
II.3	Discussion générale et perspectives . . . . .	152
II.3.1	Comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation théorique : densité d'états au niveau de Fermi et température Kondo . . . . .	153
II.3.2	Perspectives . . . . .	155
<b>III</b>	<b>Solution solide <math>\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}</math> : magnétisme quantique</b> . . . . .	<b>158</b>
III.1	Magnétisme induit par substitution du métal de transition dans la solution solide $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$ . . . . .	160
III.1.1	Synthèse et propriétés cristallographiques . . . . .	160
III.1.2	Propriétés physiques . . . . .	163
III.1.3	Analyse des échelles d'énergies . . . . .	170
III.1.4	Discussion des données expérimentales . . . . .	174
III.2	Modélisations théoriques de phases magnétiques dans des composés 1111 . . . . .	177
III.2.1	Modèle de Heisenberg pour les composés 1111 au cérium . . . . .	178
III.2.1.1	Modèle et méthode . . . . .	178
III.2.1.2	Diagramme de phases classique pour les ordres coplanaires . . . . .	181
III.2.1.3	Fluctuations quantiques d'ondes de spin pour l'ordre collinéaire de vecteur d'onde $Q_0 = (0,0)$ . . . . .	183
III.2.1.4	Discussion . . . . .	186
III.2.2	Modèle d'Ising pour $\text{CeRuSiH}$ . . . . .	188
III.2.2.1	Modèle et méthode . . . . .	190
III.2.2.2	Ordre magnétiques champ moyen à champ magnétique nul de périodicité 1, 2 et 3 . . . . .	192
III.2.2.3	Diagrammes de phases champ moyen . . . . .	196
III.2.2.4	Discussion . . . . .	199

---

III.3 Discussion générale et Perspectives . . . . .	200
<b>Appendices</b>	<b>206</b>
<b>Annexe A Symétries du modèle de liaisons fortes</b>	<b>207</b>
<b>Annexe B Calcul de la conductivité optique pour le modèle de liaisons fortes</b>	<b>212</b>

# Introduction

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié des composés à électrons fortement corrélés, dont les principales propriétés physiques sont associées aux orbitales  $f$  du cérium et aux orbitales  $d$  d'un métal de transition, fer ou ruthénium. Deux phénomènes physiques fondamentaux sont au cœur de cette étude. Premièrement, la supraconductivité, observée pour la première fois en 1911 par H.K. Onnes dans un échantillon de mercure [ONNES 1911], pour lequel la résistance électrique s'annule en dessous de 4.2 Kelvin. Deuxièmement, l'effet Kondo, observé en 1934 dans un échantillon d'or contenant des impuretés magnétiques [DE HAAS et al. 1934], pour lequel la courbe de résistance électrique en fonction de la température présente un minimum vers 4 Kelvin. La supraconductivité, de nature purement quantique, a été observée plusieurs années avant que les lois de la physique quantique ne soient connues. Elle n'a pu être expliquée que beaucoup plus tard, phénoménologiquement par les frères London [LONDON et LONDON 1935] et microscopiquement par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer [BARDEEN et al. 1957]. L'effet Kondo est lui aussi de nature purement quantique et a commencé à être compris à partir des années 60 [KONDO 1964]. Sa description théorique met en jeu une interaction antiferromagnétique entre des impuretés magnétiques quantiques et les électrons de conduction, appelée interaction Kondo. La résolution du problème Kondo a notamment nécessité d'introduire en matière condensée un certain nombre de concepts fondamentaux tels que la renormalisation et la liberté asymptotique [WILSON 1975]. Ces deux phénomènes ont mis du temps à être compris et expliqués, car ils impliquent des états quantiques cohérents entre plusieurs électrons. Il fallait donc, non seulement connaître la physique du solide, mais aussi les problématiques de la physique quantique à  $N$  corps.

Avec la transition métal isolant de Mott [MOTT 1961] induite par la forte répulsion cou-

---

lombienne entre les électrons, la supraconductivité et l'effet Kondo forment trois piliers de la recherche sur les composés à électrons corrélés [DAGOTTO 2005]. Cette thématique regroupe des études sur de nombreuses familles de composés qui présentent de nouveaux états de la matière quantique comme la supraconductivité non conventionnelle, les non liquides de Fermi ou encore les liquides de spin. Dans ces systèmes, la variation d'un paramètre de contrôle comme le taux de substitution chimique ou encore le champ magnétique extérieur permet d'observer des diagrammes de phases complexes qui peuvent mettre en évidence des points critiques quantiques, associés à des transitions de phases à température nulle [SACHDEV 1999].

Parmi les systèmes à électrons fortement corrélés, les composés à électrons  $f$  et  $d$  sont particulièrement intéressants. Découverts dans les années 70 avec  $\text{CeAl}_3$  [ANDRES et al. 1975], les composés à électrons  $f$  fortement corrélés ont la particularité de présenter un réseau d'électrons  $f$  localisés, qui agissent alors comme impuretés magnétiques quantiques couplées aux électrons de conduction par l'interaction Kondo. Doniach montra comment, en fonction de la force du couplage Kondo, ces systèmes peuvent présenter des régimes différents, comme un régime magnétiquement ordonné ou en régime paramagnétique de liquide de Fermi. Expérimentalement, le couplage Kondo dans un composé donné peut être varié en appliquant de la pression, ce qui permet d'induire une transition de phase quantique. Au voisinage du point critique quantique de Doniach, il est courant d'observer un régime de supraconductivité non conventionnelle [WENG et al. 2016], ou encore un régime paramagnétique de "non liquide de Fermi". D'autres états de la matière encore plus énigmatiques sont observés dans les composés à électrons  $f$  fortement corrélés, comme la mystérieuse phase "d'ordre caché" de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  [MYDOSH et al. 2020], ou encore la supraconductivité induite par un champ magnétique dans  $\text{UTe}_2$  qui pourrait suggérer un état supraconducteur triplet [AOKI et al. 2022]. Les composés à électrons  $f$  fortement corrélés permettent aussi d'explorer des effets liés à la symétrie et à l'environnement cristallographique local des atomes de terre rares, comme pour le composé  $\text{CeRh}_2\text{As}_2$  [KHIM et al. 2021].

L'étude des composés à électrons  $d$  recèle aussi son lot de mystères. Dans les années 80, la découverte dans les cuprates supraconducteurs à haute température critique [BEDNORZ et MÜLLER 1986] a grandement amplifié l'intérêt porté sur les composés à électrons fortement corrélés. Dans ces systèmes, les fluctuations magnétiques des électrons



---

$3d$  du cuivre jouent un rôle crucial pour la supraconductivité non conventionnelle. Le dopage en électrons ou en trous permet d'augmenter la température de transition vers le régime supraconducteur, comme réalisé expérimentalement en introduisant des lacunes d'oxygène par exemple dans les composés  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m=2,3$ ) supraconducteurs à 164 Kelvin sous pression [GAO et al. 1994]. Plus récemment, la découverte de la supraconductivité dans  $\text{LaFePO}$  en 2006 [KAMIHARA et al. 2006] et  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  en 2008 [KAMIHARA et al. 2008] a révélé une nouvelle famille de composés pour lesquels la supraconductivité non conventionnelle et les fluctuations magnétiques sont associées aux électrons  $3d$  du fer. Dans cette famille, le dopage en électrons ou en trous permet aussi d'augmenter la température de transition supraconductrice, comme réalisé expérimentalement par substitution chimique pour  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  entre les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{F}^-$  [KAMIHARA et al. 2008].

Tous les composés supraconducteurs à base de fer découverts à ce jour contiennent un feuillet  $\text{FeX}$ , où  $X$  est généralement un élément pnictogène (As, P) ou chalcogène (Se, Te) qui peuvent être des éléments toxiques. Dans ce contexte, la découverte du supraconducteur à base fer  $\text{LaFeSiH}$  [BERNARDINI et al. 2018] à l'ICMCB a ouvert une voie de recherche originale. En effet,  $\text{LaFeSiH}$  et  $\text{LaFeAsO}$  sont isostructuraux et l'arsenic toxique est remplacé par le silicium non toxique. De plus, la synthèse est réalisée en deux étapes, avec la préparation du précurseur intermétallique  $\text{LaFeSi}$ , puis l'insertion d'hydrogène par voie topotactique dans le précurseur  $\text{LaFeSi}$ . En outre, l'existence des deux phases stables  $\text{LaFeSi}$  et  $\text{LaFeSiH}$  permet d'étudier les propriétés physiques des composés sans et avec hydrogène, ce qui est une expertise développée à l'ICMCB. L'ICMCB est aussi spécialisé dans l'étude du magnétisme et de l'effet Kondo dans des composés au cérium. Par exemple, le composé paramagnétique Kondo  $\text{CeRuSi}$  devient antiferromagnétique après hydruration [CHEVALIER et al. 2008].  $\text{CeRuSiH}$  et  $\text{LaFeSiH}$  sont isostructuraux et un ordre antiferromagnétique anisotrope a été déterminé pour  $\text{CeRuSiH}$  grâce à la diffraction des neutrons [TENCÉ et al. 2008].

D'autre part, le LOMA a développé une expertise sur l'étude théorique des alliages Kondo et de la substitution cérium-lanthane, qui induit une reconstruction des surfaces de Fermi à basse température et un effet dopant de l'atome de cérium [BURDIN et LACROIX 2013]. Cette reconstruction des surfaces de Fermi est associée au régime Kondo cohérent des électrons  $f$  du cérium. De plus, les travaux du LOMA ont montré qu'à partir de mo-

---

dèles dérivés du hamiltonien Kondo sur réseau périodique, il est possible non seulement d'étudier l'effet dopant du cérium, mais aussi de décrire des régimes de magnétisme quantique comme des liquides de spin, qui ne sont pas aimanté mais présentent de fortes corrélations magnétiques [MONTIEL et al. 2014]. En lien avec les expériences, le LOMA a aussi développé des modèles adaptés à la structure quadratique  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , qui permettent de modéliser les propriétés physiques des électrons  $f$  fortement corrélés de l'uranium dans  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  [FARIAS et al. 2016].

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, qui correspond à un projet interdisciplinaire entre le LOMA et L'ICMCB. Il est dédié à l'étude de systèmes qui dérivent du composé  $\text{LaFeSiH}$ , présentant à la fois certaines caractéristiques des supraconducteurs à base de fer ainsi que celles des composés à électrons  $f$  fortement corrélés. Dans son volet expérimental, il comprend la synthèse et la caractérisation de deux solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  et  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), ainsi que l'étude de leurs propriétés physiques. Dans son volet théorique, il comprend le développement de modèles effectifs qui prennent en compte la structure cristallographique de ces composés. À partir d'un couplage Kondo non local entre l'électron  $f$  du cérium et les électrons  $d$  du métal de transition, nous comparons les signatures des différentes symétries de l'hybridation  $fd$  en lien avec l'environnement local de champ cristallin pour l'atome de cérium. Enfin, la combinaison des expertises expérimentale et théorique nous offre la possibilité de déterminer des diagrammes de phases et d'identifier éventuellement des points critiques quantiques dans les solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  et  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$ , où le taux de substitution  $x$  est le paramètre de contrôle.

Ce rapport de thèse est structuré de la manière suivante :

Dans un premier chapitre, nous présentons un état de l'art sur l'étude des systèmes à électrons fortement corrélés notamment centré sur les composés intermétalliques contenant du cérium et un métal de transition.

Dans un deuxième chapitre, nous présentons une étude du passage de la supraconductivité à la cohérence Kondo induite par la substitution cérium-lanthane dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ , qui s'intéresse à l'effet dopant des électrons  $f$  cérium sur les bandes  $d$  du métal de transition.

Dans un troisième chapitre, nous présentons une étude expérimentale et théorique

---

du magnétisme quantique dans la solution solide  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$ , qui émerge de l'interaction entre les électrons  $f$  du cérium et les électrons  $d$  du métal de transition.

---

# Chapitre I

## Composés à électrons fortement corrélés contenant du cérium et du fer

Ce chapitre introduit quelques éléments clefs pour la compréhension des corrélations électroniques entre les orbitales  $d$  du fer et les orbitales  $f$  du cérium. Il débute par une présentation de la théorie des liquides de Fermi. Est évoqué ensuite un bref historique de l'étude de l'effet Kondo et des composés à fermions lourds à électrons  $f$ , en soulevant avec précautions la question de la substitution cérium-lanthane. Nous présentons aussi l'effet des corrélations entre les orbitales  $d$  et en particulier dans les composés supraconducteurs à base de fer. Enfin, nous évoquons quelques aspects de structure cristallographique, de structure électronique et de niveaux de champ cristallin propres aux composés intermétalliques au cérium de symétrie quadratique.

### I.1 Electrons fortement corrélés et liquides de Fermi

La théorie des liquides de Fermi [[LANDAU et al. s. d.](#); [PINES et NOZIÈRES s. d.](#); [ABRIKOSOV et al. s. d.](#)] est au cœur de la thématique des systèmes à électrons fortement corrélés. Elle prédit un comportement universel quelles que soient les espèces chimiques qui composent l'échantillon et quelle que soit sa structure cristallographique, en plus d'être associée à des signatures expérimentales claires et vérifiables.

### I.1.1 Théorie du liquide de Fermi

Nous proposons ici une présentation sommaire de la théorie du liquide de Fermi, très grandement inspirée de [LANDAU et al. s. d. ; PINES et NOZIÈRES s. d.].

Nous pouvons formuler cette théorie à partir du constat suivant : les premiers niveaux énergétiques du spectre d'excitation de n'importe quel système macroscopique peuvent être reproduits à partir du spectre bien connu d'un système modèle, et ce en ajustant quelques paramètres de manière à adapter l'espacement entre les niveaux d'énergie. Les excitations entre états qui permettent de modéliser le système macroscopique réel sont alors appelés "quasi-particules", en référence aux excitations entre états stationnaires du système modèle. Le premier état excité du système macroscopique correspond à l'ajout d'une quasi-particule dans le système modèle, le second état excité à deux quasi-particules, etc.

Pour représenter un système d'électrons fortement corrélés, nous utilisons comme système modèle le gaz d'électrons sans interaction. La caractéristique principale du gaz d'électron sans interaction est qu'il est doté d'une échelle d'énergie spécifique : l'énergie de Fermi. En effet, de par le principe de Pauli, il est impossible de placer plus d'un fermion par état quantique, et ainsi les électrons vont peupler des états d'impulsion de plus en plus grand jusqu'à  $k_F$  l'impulsion de Fermi. En notant  $m$  la masse l'électron, l'énergie de Fermi associée  $\epsilon_F = k_F^2/2m$  dépend des détails microscopiques du système étudié, surtout de la densité électronique. Le principe de Pauli nous permet donc d'indexer les états stationnaires d'un gaz de fermions sans interactions à partir d'un nombre quantique d'impulsion  $\vec{k}$ . Pour décrire des électrons de spin  $\frac{1}{2}$ , il nous faut de plus ajouter un nombre quantique de spin  $\sigma$  et donc l'état du système sera déterminé par une fonction de distribution des états  $n_{\vec{k}\sigma}$ , où l'ajout d'une ou plusieurs quasi-particules correspond à une variation infinitésimale  $\delta n_{\vec{k}\sigma}$ .

Ainsi, nous supposons que l'énergie  $E$  des premiers états excités d'un système d'électrons fortement corrélés quelconque au-dessus du fondamental  $E_0$  peut être obtenue par un développement de Taylor en fonction du nombre de quasi-particules  $\delta n_{\vec{k}\sigma}$  de spin  $\sigma$  et d'impulsion  $\vec{k}$  :

$$\begin{aligned}
 E[n] &= E_0 + \sum_{\sigma} \int d\vec{k} \frac{\delta E}{\delta n_{\vec{k}\sigma}} \delta n_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma\sigma'} \int d\vec{k} d\vec{k}' \frac{\delta^2 E}{\delta n_{\vec{k}\sigma} \delta n_{\vec{k}'\sigma'}} \delta n_{\vec{k}\sigma} \delta n_{\vec{k}'\sigma'} + \dots \\
 &= E_0 + \sum_{\sigma} \int d\vec{k} \epsilon_{\vec{k}\sigma} \delta n_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma\sigma'} \int d\vec{k} d\vec{k}' f_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \delta n_{\vec{k}\sigma} \delta n_{\vec{k}'\sigma'} + \dots
 \end{aligned} \tag{I.1}$$

Cette procédure est valide pour les premiers états du spectre d'excitation, ceux qui mettent en jeu les énergies d'excitation les plus faibles, c'est-à-dire suffisamment proche de la surface de Fermi  $|\vec{k}| - k_F \ll k_F$ , ou encore  $k_B T \ll \epsilon_F$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, ce qui correspond physiquement à des températures suffisamment basses.

Dire que le spectre de basse énergie d'un système d'électrons fortement corrélés est modélisable par un spectre de fermions sans interaction nous permet d'utiliser le principe de Pauli, et donc d'écrire l'entropie des quasi-particules comme l'entropie de fermions libres. Pour répartir  $N$  particules identiques sur  $G$  états avec la contrainte d'une seule particule par état, il nous faut sélectionner  $N$  parmi  $G$ , ce qui donne un nombre de configurations  $\Omega = G!/(N!(G-N)!)$ . En exprimant les états sur la base  $(\vec{k}, \sigma)$  :  $N = \sum_{\sigma} \int d\vec{k} n_{\vec{k}\sigma}$ ,  $G = \sum_{\sigma} \int d\vec{k} g_{\vec{k}\sigma}$ ,  $g_{\vec{k}\sigma} = 1$ ; et en utilisant  $\ln N! \approx N \ln N$ , nous obtenons l'entropie  $S$  et le potentiel grand canonique  $\Phi$  comme :

$$\begin{aligned}
 S[n] &= k_B \ln \Omega = -k_B \sum_{\sigma} \int d\vec{k} \left[ n_{\vec{k}\sigma} \ln n_{\vec{k}\sigma} + (1 - n_{\vec{k}\sigma}) \ln(1 - n_{\vec{k}\sigma}) \right] \\
 \Phi[n] &= E[n] - \mu N - TS[n].
 \end{aligned} \tag{I.2}$$

Où  $\mu$  correspond au potentiel chimique qui permet de fixer le nombre total d'électrons à  $N$ . La condition d'équilibre thermodynamique  $\delta\Phi[n]/\delta n_{\vec{k}\sigma} = 0$  mène alors à une distribution d'états de type Fermi-Dirac :

$$\frac{\delta\Phi[n]}{\delta n_{\vec{k}\sigma}} = 0 \Leftrightarrow n_{\vec{k}\sigma} = \left( \exp\left\{ \frac{\tilde{\epsilon}_{\vec{k}\sigma} - \mu}{k_B T} \right\} + 1 \right)^{-1}, \quad \tilde{\epsilon}_{\vec{k}\sigma} = \frac{\delta E[n]}{\delta n_{\vec{k}\sigma}} = \epsilon_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma'} \int d\vec{k}' f_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \delta n_{\vec{k}'\sigma'}. \tag{I.3}$$

Ainsi, les propriétés thermodynamiques du liquide de Fermi et en particulier les

dépendances en température des observables physiques sont les mêmes que pour le gaz d'électron sans interaction, à la différence près que pour le liquide de Fermi la variation de l'énergie des quasi-particules  $\delta\epsilon_{\vec{k}\sigma}$  par rapport à la variation de la densité  $\delta n_{\vec{k}\sigma}$  est non linéaire à cause du terme d'interaction  $\delta\epsilon_{\vec{k}\sigma}/\delta n_{\vec{k}'\sigma'} = f_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'}$ .

Néanmoins, comme la théorie suppose des températures suffisamment basses, les quantités  $\delta n_{\vec{k}\sigma}$  et  $\delta n_{\vec{k}'\sigma'}$  ne varient sensiblement qu'autour de l'impulsion de Fermi  $k_F$ , et nous pouvons poser  $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k_F$ . Dans ce cas,  $f_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'}$  ne dépend que de l'angle entre  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$ , que nous pouvons intégrer pour une surface de Fermi sphérique  $f_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \rightarrow F + \vec{\sigma} \cdot \vec{\sigma}' G$ .  $F$  et  $G$  sont appelés les paramètres de Landau : ils quantifient ce qui sépare le liquide de Fermi du gaz de fermions sans interaction et permettent de fixer la théorie aux mesures expérimentales. Par exemple, en notant  $\hbar$  la constante de Planck, la densité d'états au niveau de Fermi devient  $n(\epsilon_F) = mk_F/(\pi^2\hbar^3) \rightarrow (1 + F)mk_F/(\pi^2\hbar^3) = m^*k_F/(\pi^2\hbar^3)$  sous l'effet des interactions entre quasi-particules. Les interactions entre quasi-particules sont donc prises en compte par une masse effective  $m^*$ . Nous pouvons comprendre ce lien entre masse effective et densité d'états en énergie de la manière suivante : à valeurs propres fixées pour l'opérateur d'impulsion  $k$ , une augmentation de la masse effective  $m^*$  est mécaniquement associée à une diminution de l'espacement en énergie  $\Delta E = (\Delta k)^2/(2m^*)$  entre les états stationnaires du système modèle, c'est-à-dire à une augmentation de la densité d'états en énergie.

## I.1.2 Phénoménologie du liquide de Fermi

La théorie du liquide de Fermi décrite à la section (I.1.1) permet d'expliquer les propriétés universelles observées expérimentalement à basse température dans la plupart des composés métalliques. En effet, à température suffisamment basse, les diverses observables thermodynamiques du liquide de Fermi, telles que la chaleur spécifique  $C_p$  ou la susceptibilité magnétique  $\chi$  ont la même dépendance en température que celles du gaz de fermions sans interaction. En notant  $\mathcal{F} = \Phi + \mu N = E - TS$  l'énergie libre,  $\gamma$  le coefficient de Sommerfeld,  $H$  le champ magnétique extérieur et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr, nous pouvons écrire :



$$\begin{aligned}
 Cp(T) &= -T^2 \partial_T^2 \mathcal{F} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} n(\epsilon_F) T = \gamma T \\
 \chi(T) &= -\partial_H^2 \mathcal{F} = \frac{2\mu_B^2}{3(1+G)} n(\epsilon_F).
 \end{aligned}
 \tag{I.4}$$

Les premières corrections autour du régime de liquide de Fermi sont elles aussi universelles. Par exemple, pour un liquide de Fermi dans un système tridimensionnel, nous avons  $\chi(T) = \chi_0 + A'T^2$  [BÉAL-MONOD et al. 1968],  $Cp(T) = \gamma T + \beta T^3 \ln T$  [PETHICK et CARNEIRO 1973]. Il en est de même pour les observables de transport comme la résistivité  $\rho$  ou le coefficient de pouvoir thermoélectrique  $S$ , en notant  $e$  la charge de l'électron et  $N_{Av}$  le nombre d'Avogadro :

$$\begin{aligned}
 \rho(T) &= AT^2, \quad A \propto n(\epsilon_F)^2 \\
 S(T) &= \frac{\pi^2 k_B^2}{3eN_{Av}} n(\epsilon_F) T.
 \end{aligned}
 \tag{I.5}$$

Nous avons essayé d'avoir recours le plus possible à la densité d'états au niveau de Fermi  $n(\epsilon_F)$  pour exprimer ces différentes observables physiques, car il s'agit de l'échelle d'énergie fondamentale du liquide de Fermi, associée au principe de Pauli. En effet, à haute température dans la limite classique, l'énergie cinétique de chaque particule d'un gaz parfait vaut  $k_B T$ , et donc la chaleur spécifique par particule  $Cp(T) \propto k_B$  est indépendante de la température. Or à basse température, le principe de Pauli ne permet d'exciter qu'une portion des états large de  $k_B T$  autour du niveau de Fermi. Il s'ensuit que seule une fraction  $T/T_{\epsilon_F}$  des électrons peuvent être excités par la température  $T$ , où  $T_{\epsilon_F}$  est définie par  $k_B T_{\epsilon_F} = \epsilon_F$ . Nous obtenons donc  $Cp(T) \propto k_B T/T_{\epsilon_F} \propto k_B^2 T/\epsilon_F$ . Quand  $T$  est suffisamment proche de zéro, la portion large de  $T/\epsilon_F$  autour du niveau de Fermi correspond à  $n(\epsilon_F)T$  états, et donc la densité d'états au niveau de Fermi  $n(\epsilon_F)$  caractérise le nombre d'états électroniques pouvant être mobilisés par une perturbation quelconque, et donc les observables caractéristiques du liquide de Fermi.

Comme les observables caractéristiques du liquide de Fermi dépendent toutes de cette unique échelle d'énergie, nous en déduisons l'existence de rapports universels tels

que le ratio de Wilson  $R_W = \pi^2 k_B^2 \chi / (3\mu_B^2 \gamma)$  entre susceptibilité magnétique et chaleur spécifique [WILSON 1975], le ratio de Kadowaki-Woods  $A/\gamma^2$  entre résistivité et chaleur spécifique [RICE 1968 ; KADOWAKI et WOODS 1986], ou encore le ratio introduit par Behnia et al [BEHNIA et al. 2004]  $q = N_{Av} e S / (T \gamma)$  entre pouvoir thermoélectrique et chaleur spécifique, représentés à la figure (I.1).

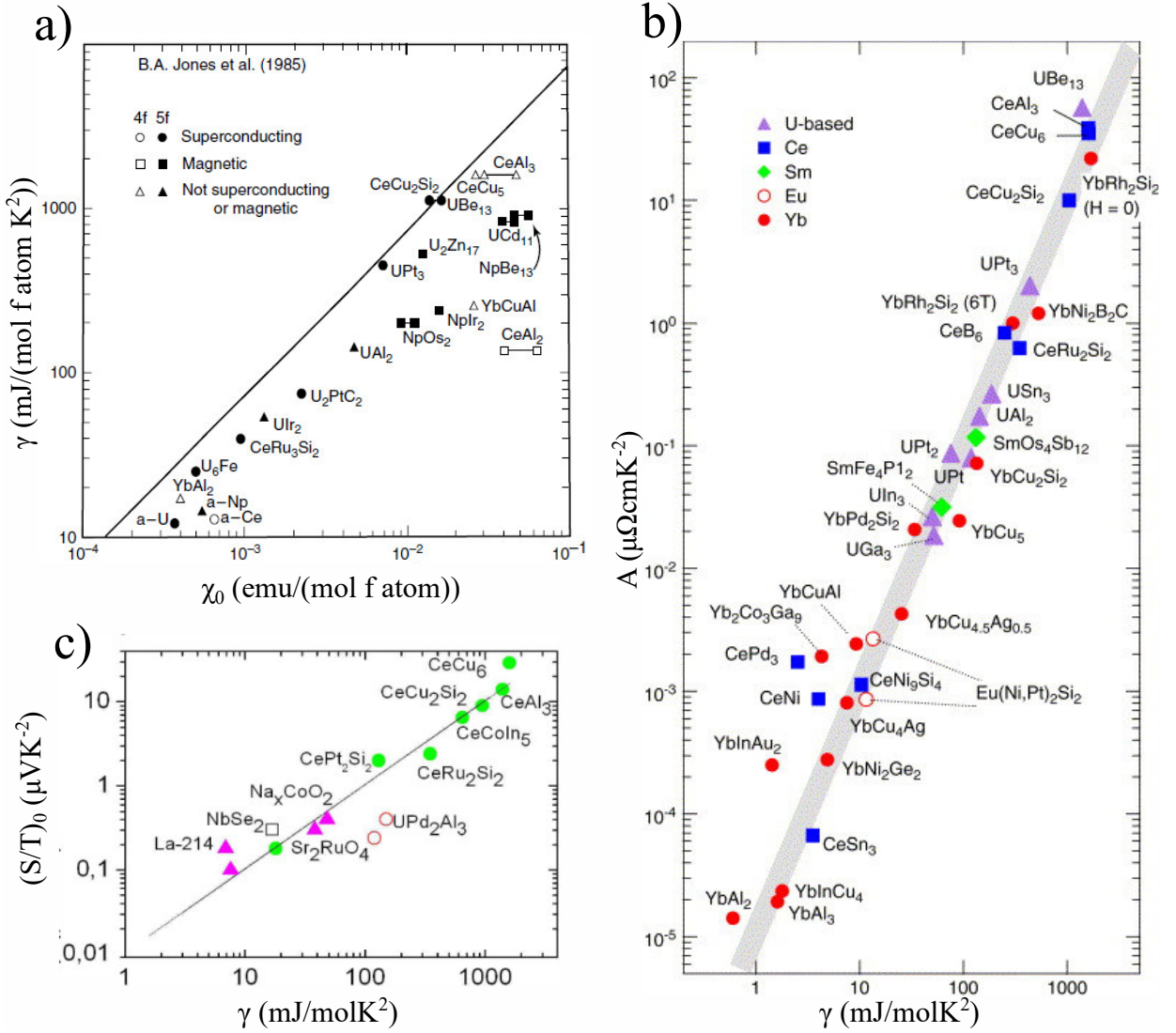


FIGURE I.1 – Universalité des liquides de Fermi. a) : Ratio de Wilson repris de [COLEMAN 2006], où nous avons noté  $\chi_0 = \chi(T = 0)$  la susceptibilité magnétique à température nulle, b) : ratio de Kadowaki-Woods repris de [TSUJII et al. 2006] et c) : ratio de Behnia repris de [BEHNIA et al. 2004], où nous avons noté  $(S/T)_0 = S/T(T = 0)$ .

## I.2 Corrélations électroniques avec les orbitales $f$ du cérium

Les orbitales  $f$ , avec leur extension spatiale très restreinte qui amène une très forte répulsion coulombienne et leur moment magnétique orbitalaire  $l = 3$  très élevé, donnent souvent lieu à des propriétés magnétiques remarquables, ainsi qu'à du paramagnétisme fortement corrélé [SZYTULA 1991]. Nous commençons par présenter un bref historique de l'effet Kondo, qui traite des propriétés des alliages contenant des impuretés magnétiques quantiques, avant de consacrer notre étude à la description des composés à fermions lourds à électrons  $f$ . Cette classe de composés regroupe des composés paramagnétiques fortement corrélés, des composés magnétiques et des supraconducteurs non conventionnels, où les orbitales  $f$  d'atomes de terres rares comme le cérium jouent un rôle prépondérant. En plus de la densité d'états au niveau de Fermi  $n(\epsilon_F)$ , nous allons voir comment d'autres échelles d'énergie entrent en jeu, telles que la température Kondo  $T^K$  ou encore l'énergie associée aux interactions magnétiques RKKY  $T^{RKKY}$ , pour aboutir à des comportements électroniques collectifs et atypiques. Nous prenons aussi du temps pour évoquer l'effet de la substitution des atomes de cérium de configuration  $4f^1$  par des atomes lanthane de configuration  $4f^0$  dans ces composés, ce qui nous permet d'établir les bases d'une discussion future des propriétés physiques de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  au chapitre II.

### I.2.1 Effet Kondo

Une introduction à l'effet Kondo est donnée dans [HEWSON 1997]. Nous en présentons ici quelques éléments. Depuis les années 30 et les études de [DE HAAS et al. 1934], la résistance électrique de certains alliages de métaux de transition est connue pour augmenter très fortement à basse température, et ce même pour de très faibles concentrations en impuretés magnétiques  $< 0,1\%$ , comme représenté à la figure (I.2). Il s'agissait pour l'époque d'un phénomène complètement unique, puisque par habitude toutes les autres sources de diffusion qui donnent lieu à de la résistance électrique ont tendance à s'estomper à mesure que la température diminue.

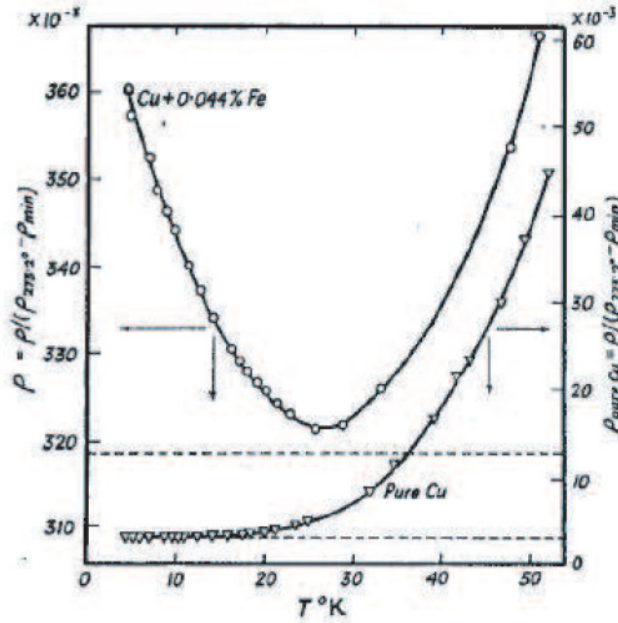


FIGURE I.2 – Effet Kondo pour des impuretés de fer dans du cuivre. Image prise de [PEARSON 1955].

La première explication de ce phénomène est proposée par Kondo en 1964 [KONDO 1964], à partir d'un modèle qui couple une impureté magnétique quantique décrite par un spin  $\vec{S}$ , et une bande d'électrons de conduction :

$$\mathcal{H}_{Kondo} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + J_K \sum_{kk'} \vec{S} \cdot \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'}, \quad (\text{I.6})$$

Dans cette expression,  $c_{k\sigma}^\dagger$  et  $c_{k\sigma}$  désignent les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de conduction de spin  $\sigma$ , d'impulsion  $k$  et d'énergie  $\epsilon_k$ . Le premier terme décrit l'énergie d'un système d'électrons libres sur un réseau périodique. Le deuxième représente l'énergie d'interaction entre le spin de l'impureté  $\vec{S}$  et la densité locale de spin électronique  $\vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'}$ , d'intensité  $J_K$  le couplage Kondo et où  $\vec{\sigma}_{\sigma\sigma'}$  est le vecteur des matrices de Pauli. L'ingrédient essentiel de ce modèle est que contrairement à une impureté non magnétique, une impureté magnétique quantique possède un degré de liberté interne de spin qui est susceptible de changer lors d'une collision avec un électron de conduction. De ce fait, les collisions électron-impureté ne sont pas séparables des collisions électron-électron et le calcul de la résistivité ne met plus en jeu un seul électron comme dans le cas d'une impureté non magnétique, mais la surface de Fermi dans son ensemble. Nous assistons alors à un phénomène de résonance entre l'impureté

magnétique et l'ensemble des électrons de conduction, qui ne se produit que pour un couplage antiferromagnétique  $J_K > 0$ . Plus précisément, en calculant la correction du temps de vol au deuxième ordre de l'approximation de Born, Kondo met en évidence que pour  $J_K > 0$ , les processus de collision avec spin-flip donnent lieu à une contribution divergente en  $\ln T$  à basse température, ce qui concorde avec les mesures expérimentales. Cette contribution divergente est recalculée plus systématiquement par Abrikosov en 1965 [ABRIKOSOV 1965]. Pour une impureté de spin  $||\vec{S}|| = S$ , la correction à la résistance électrique s'écrit comme :

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{3J_K S}{2\epsilon_F} \ln \frac{\epsilon_F}{T}\right)^2}. \quad (I.7)$$

Cette expression reproduit la remontée logarithmique et diverge à l'approche d'une température  $T^K = \epsilon_F \exp\{-2\epsilon_F/(3J_K S)\}$ , dénommée température Kondo. À l'approche de cette température, l'expansion perturbative n'est plus valide et de fait la fonction d'onde de l'état fondamental à  $T = 0$  Kelvin demeure inconnu, ce qui pose la base du "problème Kondo".

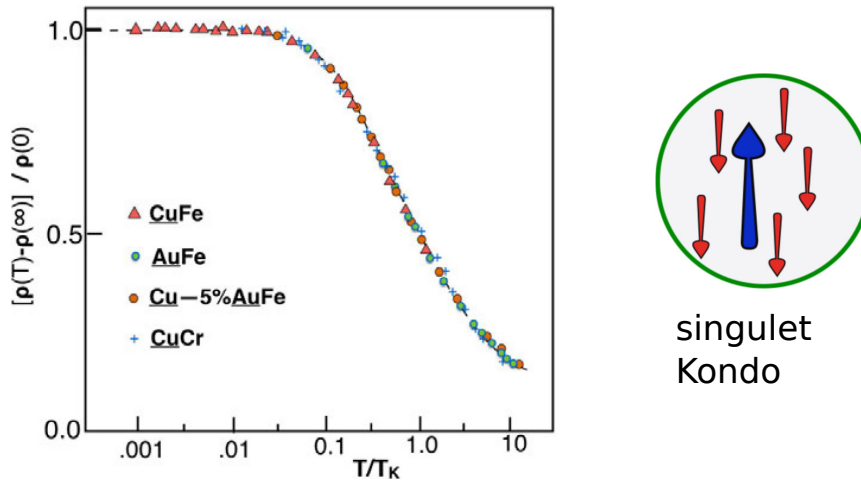


FIGURE I.3 – Universalité de l'effet Kondo par rapport à  $T^K$  en résistance électrique. Image prise de [COLEMAN 2015].

À la fin des années 60, par analogie avec la physique des particules où les divergences logarithmiques à basse énergie sont légion et sont traitées par un outil en développement appelé groupe de renormalisation, Anderson publie une étude de scaling des propriétés du modèle Kondo [ANDERSON 1970]. En montrant que le problème à  $T < T^K$  correspond à la limite  $J_K \rightarrow \infty$ , Anderson propose que l'état fondamental du problème Kondo

correspond à un état non magnétique où l'impureté forme un état lié avec une partie des électrons de conduction, ce qui mène à l'écrantage de son moment magnétique par la formation d'un singulet Kondo. De plus, la présence d'une telle relation de scaling indique que les propriétés à basse température doivent être fonctions universelles de la température Kondo  $T^K$ , comme représenté à la figure (I.3).

Par la suite, Wilson développe l'outil du groupe de renormalisation numérique, et résout le problème Kondo, calculant de manière exacte les propriétés de l'état fondamental et des premiers niveaux excités [WILSON 1975]. Par là même, il prouve que le ratio entre la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique vaut deux fois celui du gaz d'électrons libres  $R_W = \pi^2 k_B^2 \chi / (3\mu_B^2 \gamma) = 2$ . La limite  $T \rightarrow 0$  du problème Kondo est donc fondamentalement différente du gaz d'électrons libres. À partir des résultats de Wilson, Nozières propose une théorie de liquide de Fermi qui permet d'expliquer les propriétés à basse température des composés à effet Kondo, et en particulier de la saturation de la résistivité en  $(T/T^K)^2$  [NOZIERES 1974]. Cette théorie pose comme base des singulets Kondo déjà formés, mais dont les déformations par les électrons de conduction induisent des interactions retardées entre les quasi-particules.

En 1980, une solution analytique exacte du problème Kondo à l'équilibre a été obtenue par Andrei, Tsvelick et Wiegmann en utilisant l'Ansatz de Bethe [ANDREI 1980; ANDREI et al. 1983; TSVELICK et WIEGMANN 1983]. Il est depuis considéré que le problème Kondo à une impureté est résolu. La physique de l'effet Kondo peut être décrite comme un processus dans lequel un moment magnétique libre à haute température, avec une susceptibilité magnétique de type Curie-Weiss  $\chi \propto 1/T$ , devient écranté par les électrons de conduction pour former ultimement un centre de diffusion non magnétique à basse température, avec une susceptibilité magnétique  $\chi \propto 1/T^K$ . Il nous reste désormais à comprendre ce qu'il se passe dans les composés contenant plusieurs impuretés Kondo. Expérimentalement, ces systèmes sont réalisés depuis les années 70 dans des intermétalliques de terres rares appelés composés à fermions lourds, et qui sont très souvent magnétiques. Mais malheureusement, ni le groupe de renormalisation numérique, ni l'Ansatz de Bethe ne sont applicables à un système contenant un grand nombre d'impuretés Kondo.

## I.2.2 Composés à fermions lourds et cohérence Kondo

L'étude des composés à fermions lourds débute en 1975 par la découverte de  $\text{CeAl}_3$  [ANDRES et al. 1975], qui montre un comportement paramagnétique de type Curie Weiss  $\chi \propto 1/T$  à haute température, et un paramagnétisme de Pauli à basse température  $\chi_0 \propto n(\epsilon_F) \propto 1/T^F$  avec  $T^F = 15$  K. De plus, le coefficient de Sommerfeld atteint  $\gamma = 1600$   $\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2} \propto 1/T^F$  à basse température. Cette échelle  $T^F$  correspond à une densité d'états au niveau de Fermi quelque 2000 fois supérieure à un métal noble comme le cuivre (avec  $\gamma_{\text{Cu}} = 0,7$   $\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  [KITTEL 1976]), ou bien à une masse effective 2000 fois supérieure pour les quasi-particules ; d'où la dénomination de fermions lourds.

Le phénomène de perte de moment magnétique de l'atome de cérium à basse température semblant très proche du problème Kondo, les théoriciens ont très vite considéré que la physique des atomes de cérium dans les composés à fermions lourds pouvait être représentée par des impuretés Kondo, ce qui mène à considérer une répartition périodique d'impuretés Kondo sur chaque site du réseau cristallin, dans le modèle dit de réseau Kondo :

$$\mathcal{H}_{\text{reseauKondo}} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + J_K \sum_i \vec{S}_{fi} \cdot \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'}, \quad (\text{I.8})$$

où  $t_{ij}$  correspond à la probabilité de saut d'un électron de conduction du site  $i$  au site  $j$ . Le premier terme décrit l'énergie d'un système d'électrons libres sur un réseau périodique. Le deuxième représente l'énergie d'interaction entre le spin de l'atome de cérium  $\vec{S}_{fi}$  au site  $i$  et la densité locale de spin électronique  $\vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'}$  sur le même site, d'intensité  $J_K$  le couplage Kondo et où  $\vec{\sigma}_{\sigma\sigma'}$  est le vecteur des matrices de Pauli. La première théorie qui reproduit la phase paramagnétique à forte masse effective des composés à fermions lourds fut développée en 1979 par Lacroix [LACROIX et CYROT 1979], et propose un découplage champ moyen particulier du terme d'interaction Kondo représenté en fermions d'Abrikosov, avec  $S_{fi}^z = \frac{1}{2}(f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\uparrow} - f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow})$ ,  $S_{fi}^+ = f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\downarrow}$  :



$$\begin{aligned}
 J_K \vec{S}_f \cdot \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} &\rightarrow J_K f_{i\bar{\sigma}}^\dagger f_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \\
 &\approx \langle J_K f_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \langle J_K c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \rangle f_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} - \frac{1}{J_K} \langle J_K c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \rangle \langle J_K f_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \rangle \quad (\text{I.9}) \\
 &\approx v \sum_{\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + h.c.) - \frac{v^2}{J_K}.
 \end{aligned}$$

À la différence du champ moyen de Weiss  $J\vec{S}_f \cdot \vec{s} \approx \langle J\vec{S}_f \rangle \cdot \vec{s} + \dots$  qui fait apparaître un champ magnétique moléculaire effectif  $\langle J\vec{S}_f \rangle = \vec{m}_f$ , le champ moyen de fermions lourds fait apparaître une hybridation effective entre les électrons  $f$  et les électrons de conduction  $\langle J_K c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \rangle = v$ . Dans une variante du modèle de réseau Kondo décrit à l'équation (I.8) où la symétrie SU(2) du modèle est généralisée à SU(N), cette approximation de champ moyen a beaucoup été étudiée dans la limite  $N \rightarrow \infty$  appelée "large N" [READ et NEWNS 1983; COLEMAN 1983; AUERBACH et LEVIN 1986; BURDIN et al. 2000]. N correspond physiquement à la dégénérescence du niveau  $f$  modélisé. Dans ce travail de thèse, nous allons utiliser la méthodologie des bosons esclaves appliquée au modèle d'Anderson périodique pour un nombre d'électron  $f$  par site  $n_f < 1$  dans la limite  $U \rightarrow \infty$  [BARNES 1976; COLEMAN 1984; BURDIN et ZLATIĆ 2009], qui mène à une physique similaire à l'approximation de champ moyen large N appliquée au modèle de réseau Kondo. Ces méthodes sont aujourd'hui bien acceptées pour décrire la phase paramagnétique de liquide de Fermi observée à basse température pour certains composés à fermions lourds à électrons  $f$  [RISEBOROUGH et LAWRENCE 2016].

La physique effective émergeant du champ moyen de fermions lourds est celle d'un niveau électronique sans dispersion, qui représente les électrons  $f$  localisés, et qui s'hybride avec une intensité effective  $v$  à la bande de conduction, comme représenté à la figure (I.4). Comme l'atome de cérium est de configuration électronique  $4f^1$ , il faut représenter une occupation moyenne d'un électron  $f$  par site, et le niveau  $f$  effectif est placé presque exactement au niveau de Fermi (en effet, trop haut ce niveau serait vide, et trop bas il serait complètement occupé avec deux électrons). L'hybridation amène donc avec elle une contribution effective des électrons  $f$  à la conduction, élargissant la surface de Fermi comme observé expérimentalement dans  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ , représenté à la figure (I.5).



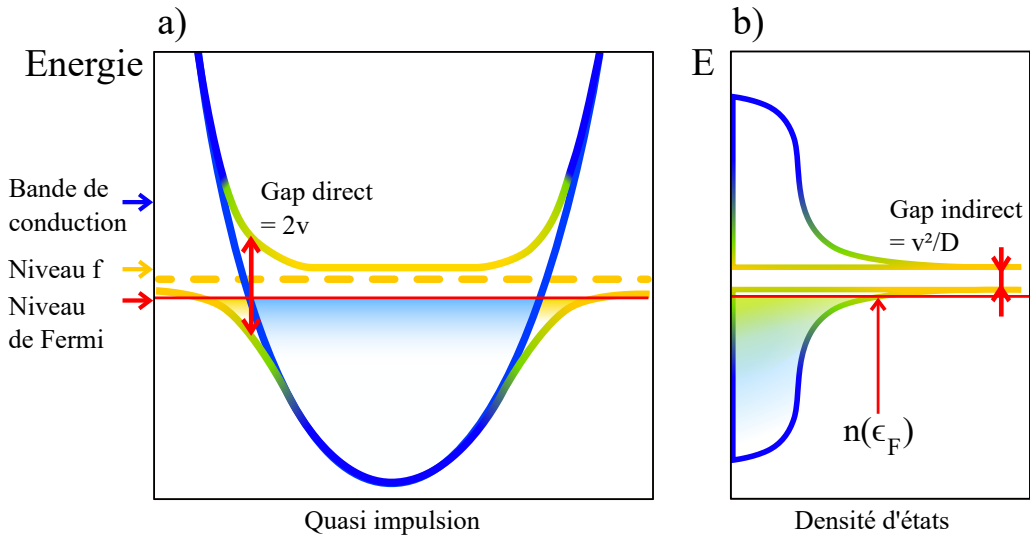


FIGURE I.4 – a) Solution de champ moyen fermions lourds comme hybridation effective entre un niveau plat pour les électrons  $f$  et une bande de conduction parabolique. b) Impact sur la densité d'états en énergie.

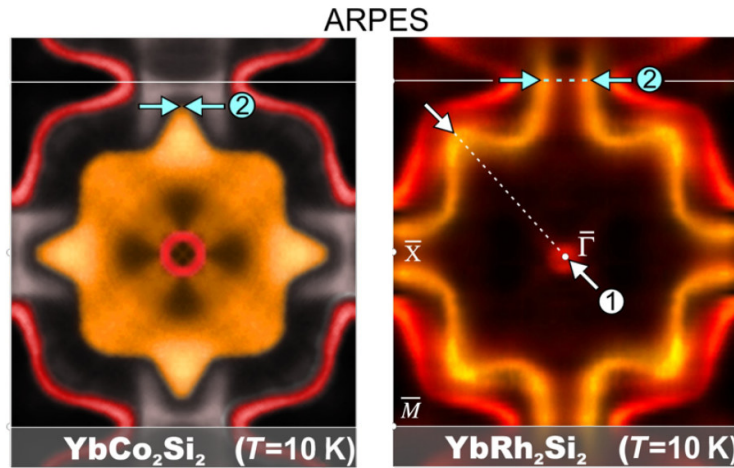


FIGURE I.5 – Images ARPES prises de [KUMMER et al. 2015] et réalisées à 10 K. Pour  $\text{YbCo}_2\text{Si}_2$  le température Kondo est estimée à  $T^K = 1$  K et donc les électrons  $f$  ne contribuent pas à la surface de Fermi à 10 K, et une "petite surface de Fermi" est observée. Au contraire, pour le composé isoélectronique  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ , la température Kondo est estimée à  $T^K = 25$  K, et donc les électrons  $f$  de l'ytterbium contribuent à la "grande surface de Fermi" à 10 K.

Cette physique effective émergente doit néanmoins satisfaire certaines contraintes. En effet, comme le nombre de charges est conservé, alors le théorème de Luttinger nous indique que le volume enclos par la surface de Fermi ne dépend pas des interactions [LUTTINGER 1960]. Ce théorème est vérifié pour le modèle de réseau Kondo [OSHIKAWA 2000], et nous pouvons alors considérer l'ajout des électrons  $f$  à la bande de conduction

comme provenant d'un décalage de potentiel chimique  $\Delta\mu$ . À partir de l'approximation de champ moyen large  $N$ , [BURDIN et al. 2000] ont montré que nous pouvons exprimer la densité d'états au niveau de Fermi à température nulle comme :

$$n(\epsilon_F) = \left(1 + \frac{\Delta\mu^2}{v^2}\right) n^0(\epsilon_F + \Delta\mu) . \quad (\text{I.10})$$

Où  $n^0(\epsilon_F)$  correspond à la densité d'états au niveau de Fermi en l'absence du niveau  $f$ . De plus, l'hybridation effective à température nulle  $v = v(T = 0)$  et la température Kondo  $T^K$  vérifient la même dépendance en  $\exp\{-1/(J_K n^0(\epsilon_F))\}$ , avec :

$$\frac{v^2}{T^K} = F[n_c, n^0(\epsilon)] \Delta\mu , \quad (\text{I.11})$$

où la fonction  $F[n_c, n^0(\epsilon)]$  ne dépend pas du couplage Kondo  $J_K$ , mais du remplissage de la bande de conduction avec  $n_c$  électrons par site, ainsi que de la forme de la densité d'états en énergie  $n^0(\epsilon)$  comme discuté par [BURDIN et ZLATIĆ 2009]. Pour une densité d'états constante sur l'intervalle  $[-D, D]$  :  $n^0(\epsilon_F) = n^0(\epsilon_F + \Delta\mu) = 1/(2D)$ , l'ajout d'un électron  $f$  par site correspond à un décalage de potentiel chimique d'une demi largeur de bande  $\Delta\mu = D$ . Nous avons alors :

$$n(\epsilon_F) = \frac{1}{T^F} = \left(1 + \frac{D}{T^K F[n_c, n^0(\epsilon)]}\right) n^0(\epsilon_F) \approx \frac{2}{T^K F[n_c, n^0(\epsilon)]} . \quad (\text{I.12})$$

Ainsi la température caractéristique associée à la densité d'états au niveau de Fermi  $T^F$  qui a permis de caractériser le régime de fermion lourds de  $\text{CeAl}_3$  [ANDRES et al. 1975] est différente de température Kondo à une impureté  $T^K$ . De plus, le rapport  $T^F/T^K$  ne dépend pas de  $J_K$ , c'est-à-dire pas de l'élément "donneur" d'électrons  $f$ , mais dépend de  $n_c$  et de  $n^0(\epsilon)$ , c'est-à-dire de la matrice qui reçoit les électrons  $f$ . Nous allons discuter ces deux aspects séparément. Premièrement, la question du nombre d'électrons de conduction par site  $n_c$  est appelée "problème de l'épuisement" et est résolue par [BURDIN et al. 2000]. La solution à ce problème indique un comportement  $T^F \ll T^K$  dans la limite  $n_c \rightarrow 0$ , où les électrons de conduction seraient comme "épuisés", en nombre trop faible pour former

un état de cohérence Kondo macroscopique entre tous les sites porteurs d'électrons  $f$ , comme discuté dans [NOZIÈRES 2005].

Deuxièmement, pour appréhender la dépendance en  $n^0(\epsilon)$ , il nous faut bien distinguer la physique qui apparaît à  $T = T^K$  où une seule bande de conduction commence à interagir avec les impuretés Kondo, et une physique à  $T = 0$  où les impuretés Kondo interagissent avec deux bandes électroniques différentes : la bande de conduction et la bande de fermions lourds. En quelque sorte, les interactions entre les électrons de conduction et les spins  $f$  forment des objets composites qui peuvent, eux aussi, interagir à leur tour avec d'autres spins  $f$ , et ainsi auto-amplifier le phénomène. L'écrantage Kondo dans le cas où les impuretés sont en quantités macroscopiques est donc fondamentalement différent de l'effet Kondo à une impureté : il ne faut plus seulement tenir compte de la densité d'états en énergie au niveau de Fermi des électrons de conduction  $n^0(\epsilon_F)$ , mais du profil de densité d'états en énergie des électrons de conduction sur toute la fenêtre entre le niveau de Fermi et le niveau de Fermi décalé  $[n^0(\epsilon_F), n^0(\epsilon_F + \Delta\mu)]$ , qui tient compte de l'ajout progressif de nouveaux états de conduction à mesure que le phénomène de cohérence Kondo collectif se met en place, pour satisfaire au théorème de Luttinger [LUTTINGER 1960]. Ces deux résultats sont récapitulés à la figure (I.6).

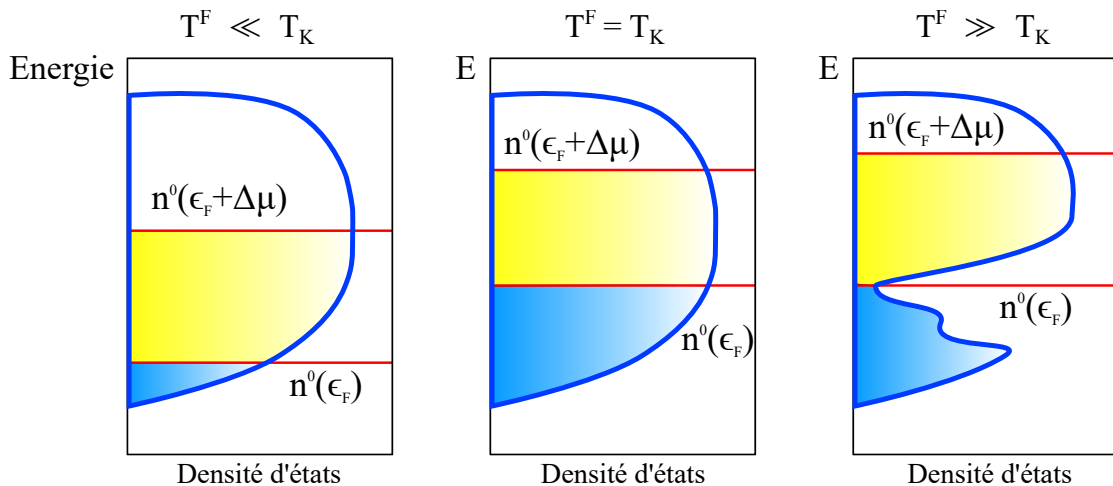


FIGURE I.6 – Les différences entre  $T^F$  et  $T^K$  en fonction du niveau de remplissage  $n_c$  et de la forme de la densité d'états associée aux électrons de conduction. Pour  $n_c$  assez faible, c'est-à-dire un niveau de Fermi proche du bord de bande, nous avons  $T^F \ll T^K$  (limite de l'épuisement). La limite contraire  $T^F \gg T^K$  est obtenue pour un  $n_c$  suffisant, avec un pseudogap pour la densité d'états des électrons de conduction : ainsi de plus en plus d'états sont mobilisés lorsque le niveau de Fermi est décalé vers  $n^0(\epsilon_F + \Delta\mu)$ . Images et discussion reprises de [BURDIN et ZLATIĆ 2009].

Précisons que l'approche champ moyen qui vient d'être décrite prédit une transition de phase à  $T = T^K$ , en dessous de laquelle la solution champ moyen de paramètre d'ordre  $v = \langle J_K f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle \neq 0$  commence à être réalisée. En réalité l'apparition de l'état de cohérence Kondo en fonction de la température est graduel, il s'agit d'un crossover et non d'une transition de phase, comme l'atteste par exemple l'apparition progressive de la résonance d'Abrikosov Suhl avec la température observée en photoémission sur  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CeCu}_6$  [REINERT et al. 2001 ; EHM et al. 2007]. L'approximation champ moyen ne permet pas de reproduire ce crossover, et n'est adaptée qu'à la description d'un régime de liquide de Fermi cohérent bien établi à suffisamment basse température, associé à la densité d'états en énergie  $n(\epsilon_F) = 1/T^F$ .

### I.2.3 Substitution cérium-lanthane dans les composés à fermions lourds

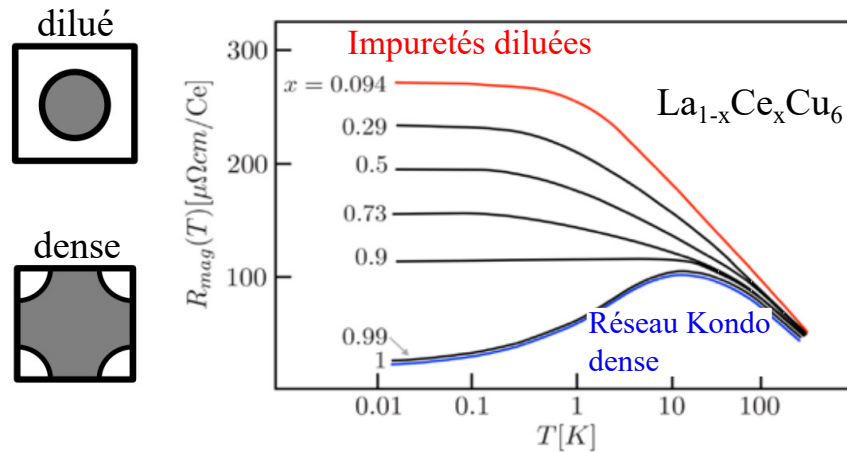


FIGURE I.7 – Résistance électrique en fonction de la température pour différents composés de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ . A haute température, la remontée logarithmique de la résistance électrique montre la présence d'effet Kondo. A concentration en cérium  $x$  faible, la saturation de la résistance électrique indique un régime d'impuretés Kondo diluées, associé à une petite surface de Fermi. A  $x$  élevé, la diminution de la résistance électrique à basse température indique un régime de cohérence Kondo dense, associé à une grande surface de Fermi. Image reprise de [SUMIYAMA et al. 1986].

Nous évoquons désormais théoriquement la question de la dilution des impuretés Kondo dans les composés à fermions lourds, comme réalisée expérimentalement avec la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  au chapitre II. L'atome de lanthane ne possédant pas d'électron  $f$  et étant d'une taille très comparable à celle de l'atome de cérium, cette substitution nous permet de varier le nombre d'électrons  $f$  par site qui va être égal

à  $x$ , presque toutes choses égales par ailleurs. Diverses solutions solides de ce genre ont déjà été réalisées, comme  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$  [SUMIYAMA et al. 1986] dont les mesures de résistance électrique sont représentées à la figure (I.7). À  $x$  faible, nous retrouvons le régime d'impuretés Kondo diluées, avec la remontée logarithmique et la saturation à basse température. À  $x$  élevé, la saturation laisse place à un maximum et la résistance diminue à basse température, signalant un régime de cohérence de réseau Kondo dense.

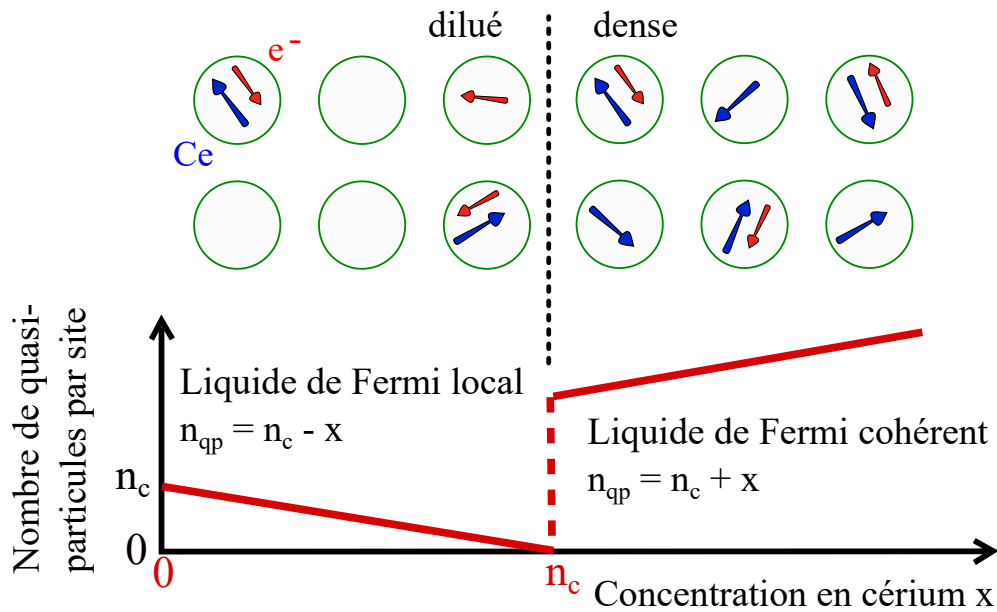


FIGURE I.8 – Evolution du nombre de quasi-particules par site  $n_{qp}$  en fonction du nombre d'électron de conduction par site  $n_c$  et de la concentration en cérium  $x$ , qui montre le passage du régime de liquide de Fermi local à  $x$  faible au régime de liquide de Fermi cohérent à  $x$  fort, séparés par une transition discontinue à  $x = n_c$ . Image reprise de [BURDIN et LACROIX 2013].

En s'intéressant aux quasi-particules associées à différents  $x$  et  $n_c$  dans la limite de couplage fort  $J_K \rightarrow \infty$ , Burdin et Lacroix [BURDIN et LACROIX 2013] identifient deux possibilités, séparées par une transition discontinue : pour  $x < n_c$ , les quasi-particules correspondent aux électrons de conduction qui ne prennent pas part aux singulets Kondo, et elles peuvent être décrites dans le cadre de la théorie du liquide de Fermi local [NOZIERES 1974], en nombre  $n_c - x$  par site. Nous obtenons donc une annulation du nombre de quasi-particules pour  $x \rightarrow n_c$ . A contrario, dans le cas du liquide de Fermi cohérent, nous savons par le théorème de Luttinger que le nombre de quasi-particules est  $x + n_c$  par site. Nous avons donc une discontinuité à  $x = n_c$ , représentée à la figure (I.8). Ce résultat a depuis été étendu à des couplages Kondo plus faibles grâce à une approche DMFT [BURDIN et FULDE 2007; POUDEL et al. 2021]. La transition à  $x = n_c$  se trouve alors

élargie, et montre toute une région intermédiaire entre le régime de liquide de Fermi local et le régime de liquide de Fermi cohérent où la nature des quasi-particules est affectée.

Nous voyons donc que le passage d'une impureté Kondo isolée à une collection macroscopique d'impuretés Kondo est complexe, même dans le régime paramagnétique. Plusieurs échelles d'énergies peuvent être nécessaires pour modéliser ces systèmes comme  $T^F$  et  $T^K$ . De plus, dans le cas de la substitution cérium-lanthane, une transition entre le régime de liquide de Fermi local et le régime de liquide de Fermi cohérent est prédite autour d'une certaine concentration en impuretés Kondo  $x^* = n_c$ , qui est susceptible de varier très sensiblement d'une série de composés à une autre. Considérons par exemple deux séries assez proches : tandis que pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_2\text{Ge}_2$  la transition est atteinte à  $x^* > 0,6$  [PIKUL et al. 2012], dans  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{Ge}_2$  des indications de cohérence survivent jusqu'à  $x^* < 0,2$  [HODOVANETS et al. 2015].

#### I.2.4 Magnétisme RKKY et argument de Doniach

Au-delà des régimes paramagnétiques fortement corrélés, les composés à fermions lourds peuvent aussi montrer des ordres magnétiques, que nous allons étudier à présent. En général, les propriétés magnétiques de ces composés sont souvent liées aux orbitales  $f$  qu'ils contiennent [SZYTULA 1991 ; PÖTTGEN et al. 2016]. Cela peut s'expliquer par leur moment orbitalaire très élevé  $l = 3$ . Le recouvrement entre les orbitales  $f$  des différentes terres rares de ces composés est trop faible pour mener à des interactions magnétiques directes, comme dans le cas des interactions d'échange pour les métaux de transition que nous allons étudier dans une section ultérieure.

Les interactions magnétiques qui se mettent en place entre les terres rares sont donc de nature indirecte [KOEHLER 1965], et s'appuient sur des effets de polarisation des électrons de conduction, qui transportent les corrélations magnétiques d'une terre rare à une autre. Nous parlons d'interactions RKKY [RUDERMAN et KITTEL 1954 ; KASUYA 1956 ; YOSIDA 1957], et elles s'expriment comme :

$$\mathcal{H}_{\text{RKKY}} = -\frac{J_K^2}{2} \sum_{ij} \chi_{ij} \vec{S}_{fi} \cdot \vec{S}_{fj} \propto -\frac{J_K^2}{2} \sum_{ij} \frac{\cos(2k_F|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \vec{S}_{fi} \cdot \vec{S}_{fj}. \quad (\text{I.13})$$

Cette équation décrit l'interaction magnétique entre deux atomes de terre rare représentés par des spins  $\vec{S}_{fi}$  et  $\vec{S}_{fj}$  aux sites  $i$  et  $j$ , et dépend du couplage  $J_K$  entre la terre rare et les électrons de conduction, ainsi que de la susceptibilité magnétique des électrons de conduction  $\chi_{ij}$ , qui quantifie leur propension à subir et à propager des effets de polarisation magnétique. Dans le cas d'une surface de Fermi circulaire de rayon  $k_F$ , nous pouvons montrer que cette interaction possède un caractère oscillatoire dans l'espace réel de période  $\pi/k_F$  [KITTEL 1969], qui est un vestige de la nature fermionique du médium polarisé (appelées oscillations de Friedel [FRIEDEL 1958; BLANDIN et FRIEDEL 1959]). Ainsi, les interactions RKKY peuvent être ferromagnétiques ou antiferromagnétiques selon la distance qui sépare les deux terres rares  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  ainsi qu'en fonction des propriétés des électrons de conduction avec  $k_F$ .

Les mêmes électrons de conduction peuvent :

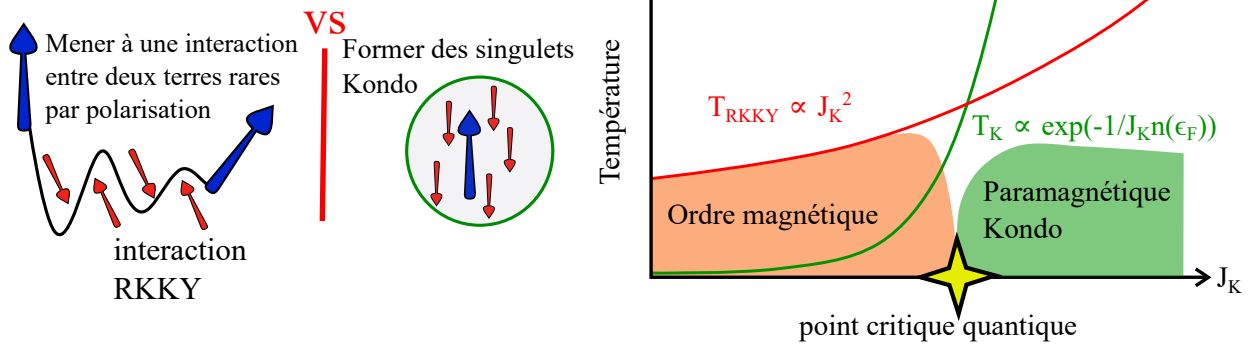


FIGURE I.9 – L'argument de Doniach.

Comme les interactions magnétiques RKKY et l'écrantage Kondo s'articulent autour des mêmes électrons  $f$  et des mêmes électrons de conduction, ils sont généralement en compétition dans les composés à fermions lourds. Doniach [DONIACH 1977] inaugura cette thématique en procédant à une comparaison d'échelles d'énergies : la formation de singulets Kondo est associée à une énergie  $T^K \propto \exp\{-1/J_K n(\epsilon_F)\}$ , tandis que l'énergie d'interaction RKKY peut être estimée comme  $T^{RKKY} \propto J_{RKKY} \propto J_K^2$ . Pour  $J_K$  suffisamment faible, c'est donc l'interaction RKKY qui domine et le composé est censé être ordonné magnétiquement, tandis que pour  $J_K$  suffisamment élevé c'est l'écrantage Kondo qui domine et le composé est censé être paramagnétique, comme représenté à la figure (I.9).

L'argument de Doniach est applicable à température nulle et constitue de fait un exemple de transition de phase quantique. Expérimentalement, le point critique quan-



tique du diagramme de Doniach a été dévoilé par Mathur et al en 1998 lors de leur étude de  $\text{CeIn}_3$  sous pression [MATHUR et al. 1998].  $\text{CeIn}_3$  est isoélectronique au tout premier composé à fermions lourds  $\text{CeAl}_3$  que nous avons discuté à la section (I.2.2), avec l'atome d'indium qui est plus gros que l'atome d'aluminium. Il s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de 9 K.

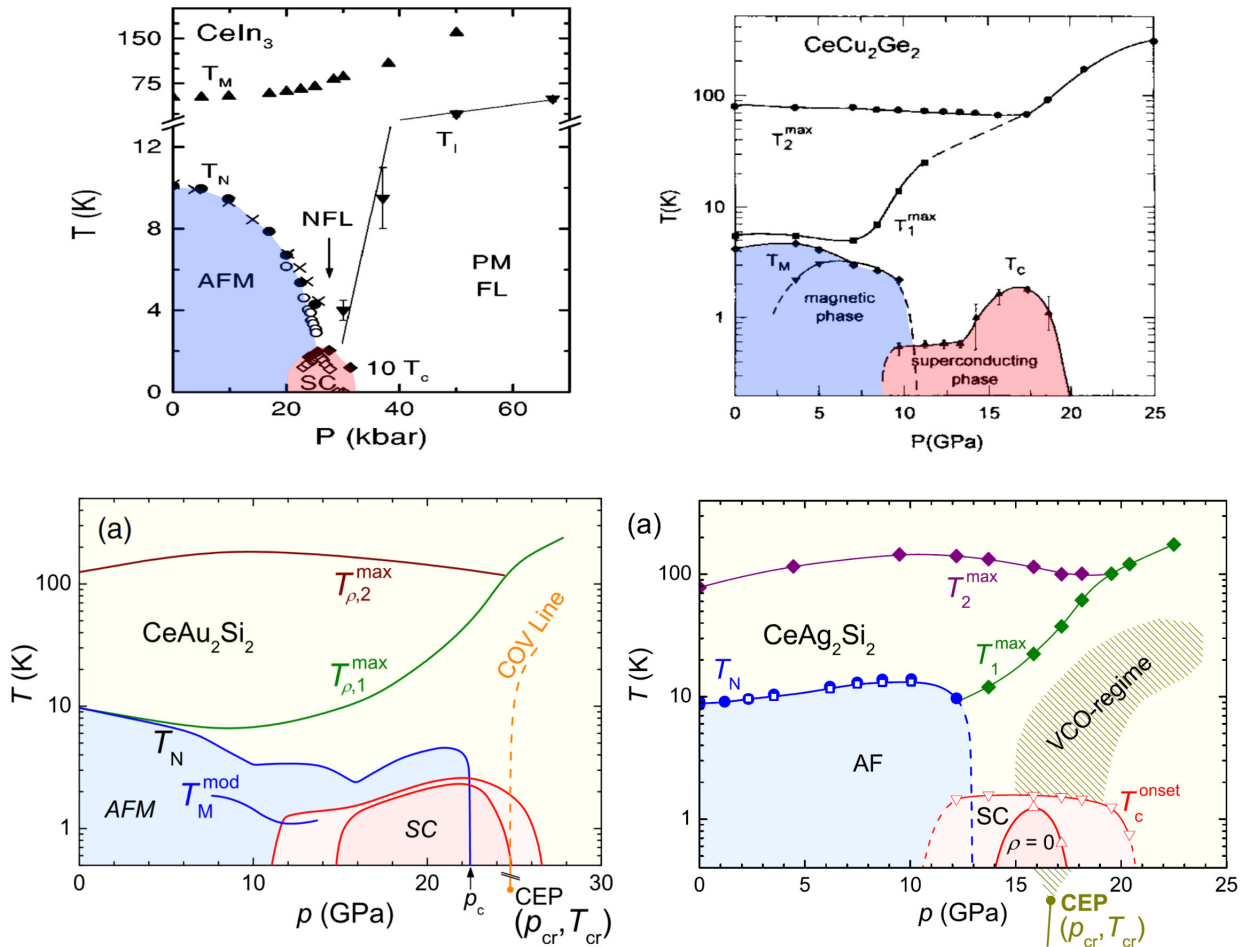


FIGURE I.10 – Le point critique quantique de Doniach recouvert par un dôme supraconducteur. Diagrammes repris de [KNEBEL et al. 2001], [VARGOZ et JACCARD 1998], [SCHEERER et al. 2018a] et [SCHEERER et al. 2017].

Nous appliquons l'argument de Doniach de la manière suivante : comme le volume de la maille cristalline de  $\text{CeIn}_3$  est plus grand que celui de  $\text{CeAl}_3$ , alors l'hybridation entre l'orbitale  $4f^1$  de l'atome de cérium et les orbitales porteuses des électrons de conduction est plus faible, alors le couplage  $J_K$  est plus faible, alors le composé est magnétique. Nous nous attendons donc à renforcer  $J_K$  en appliquant de la pression sur  $\text{CeIn}_3$ , et donc à retrouver un état de liquide de Fermi paramagnétique à partir d'une pression suffisante.



C'est ce qui est présenté à la figure (I.10), au petit détail près que, à proximité de la transition de phase quantique magnétique-liquide de Fermi, Mathur et al découvrent de la supraconductivité!

Cette tendance à la supraconductivité à proximité du point critique quantique de Doniach a été confirmée depuis sur d'autres composés, notamment pour les substitutions chimiques autour du composé  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [STEGLICH et al. 1979]. À partir de ce supraconducteur non conventionnel emblématique, nous pouvons imaginer deux types d'effets de pression négative par substitution avec un élément chimique plus gros : la substitution de l'élément du groupe p :  $\text{Si} \rightarrow \text{Ge}$  (très analogue à la substitution  $\text{Al} \rightarrow \text{In}$  de Mathur et al.), mais aussi pour le métal de transition :  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Au}$ . Dans les trois cas :  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  [VARGOZ et JACCARD 1998],  $\text{CeAg}_2\text{Si}_2$  [SCHEERER et al. 2018a] et  $\text{CeAu}_2\text{Si}_2$  [SCHEERER et al. 2017], les composés sont antiferromagnétiques à pression ambiante, et de la supraconductivité est observée sous pression à partir de 10 GPa, comme représenté à la figure (I.10).

Avant de nous intéresser de plus près à la supraconductivité non conventionnelle, rappelons que d'autres propriétés physiques inhabituelles sont observées à proximité des points critiques quantiques. En particulier, il est possible d'observer un état de non liquide de Fermi, régime conducteur paramagnétique où les propriétés physiques du système ne peuvent pas être décrites par la théorie des liquides de Fermi, même à très basse température. En particulier, les dépendances en température des observables physiques n'y respectent pas l'universalité du liquide de Fermi (résistance électrique en  $AT^2$ , chaleur spécifique en  $\gamma T$ , voir section I.1). Le premier exemple reporté date de 1994 par von Löhneysen et al., qui découvrent un point critique quantique dans la solution solide  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  [LÖHNEYSSEN et al. 1994], où l'effet de pression chimique par substitution isoélectronique du cuivre par l'or est assez comparable au cas de  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CeAu}_2\text{Si}_2$  que nous venons de voir. Les premières théories menant à des régimes de non liquide de Fermi s'intéressent au rôle des fluctuations de spin à proximité d'un point critique quantique magnétique [HERTZ 1976; MILLIS 1993; MORIYA et TAKIMOTO 1995], et prédisent des dépendances en loi de puissance différentes de celles du liquide de Fermi pour les observables physiques. La recherche expérimentale s'est donc attachée dans un premier temps à caractériser les dépendances en températures des observables

physiques sur différents systèmes d'électrons fortement corrélés [COLEMAN et al. 2001], dont une partie est répertoriée dans [STEWART 2001 ; STEWART 2006 ; LÖHNEYSSEN et al. 2007]. Néanmoins, les exposants des lois de puissance relevés semblent beaucoup varier entre les différents systèmes.

### I.2.5 Supraconductivité non conventionnelle

Le premier supraconducteur non conventionnel avéré est  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , découvert en 1979 par Steglich et al. [STEGLICH et al. 1979]. Nous venons de voir dans la partie précédente qu'il se situe à proximité du point critique quantique dans le diagramme de Doniach. Historiquement, la présence de supraconductivité dans les composés à fermions lourds à tout d'abord beaucoup surpris, car ces composés sont connus pour posséder des moments magnétiques localisés à haute température. Or la présence de magnétisme était admise comme nuisible à la supraconductivité [FISK et al. 1986], brisant les paires de Cooper. Quelques revues sur cette thématique sont disponibles dans [THALMEIER et ZWICKNAGL 2004 ; PFLEIDERER 2009]. Dans les supraconducteurs à fermions lourds comme  $\text{CeCoIn}_5$  [PETROVIC et al. 2001], les mesures de chaleur spécifique indiquent que les électrons  $f$  entrent probablement en jeu dans les propriétés supraconductrices, car l'entropie associée à la transition supraconductrice est de l'ordre de  $R$  par mole comme représenté à la figure (I.11).

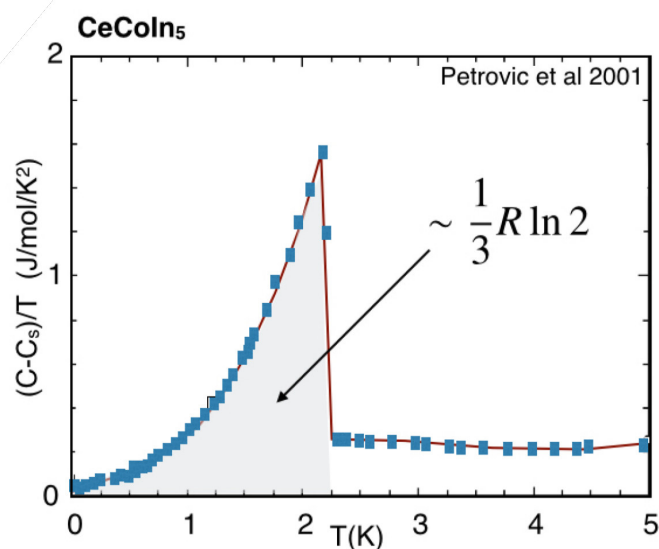


FIGURE I.11 – Entropie comme l'aire sous le saut de chaleur spécifique associé à la transition supraconductrice de  $\text{CeCoIn}_5$ . Image prise de [PETROVIC et al. 2001].

De plus, la supraconductivité des composés à fermions lourds montre plusieurs caractéristiques qui sortaient du lot pour l'époque : des dépendances en loi de puissance pour le décalage de Knight en RMN [Tou et al. 1995], pour l'atténuation d'ultrason [BISHOP et al. 1984], ainsi que pour la chaleur spécifique [OTT et al. 1984]. Dans le cadre de la théorie BCS [BARDEEN et al. 1957; TINKHAM 1966; DE GENNES et PINCUS 1968], l'interaction électron-phonon ouvre un gap supraconducteur isotrope  $\Delta = Cste$  sur toute la surface de Fermi, ce qui est censé provoquer un amortissement exponentiel (en  $\exp(-\Delta/k_B T)$ ) de ces diverses observables en dessous de la température critique. Il a alors été assez vite proposé que dans les supraconducteurs à fermions lourds le gap supraconducteur ne serait pas isotrope  $\Delta(k) \neq Cste$ , mais aurait des nœuds le long de la surface de Fermi, ce qui impliquerait que la densité d'états en énergie ne serait plus nulle dans tout l'intervalle de largeur  $\Delta$  autour du niveau de Fermi, mais s'annulerait linéairement avec l'énergie [THALMEIER et ZWICKNAGL 2004], comme représenté à la figure (I.12).

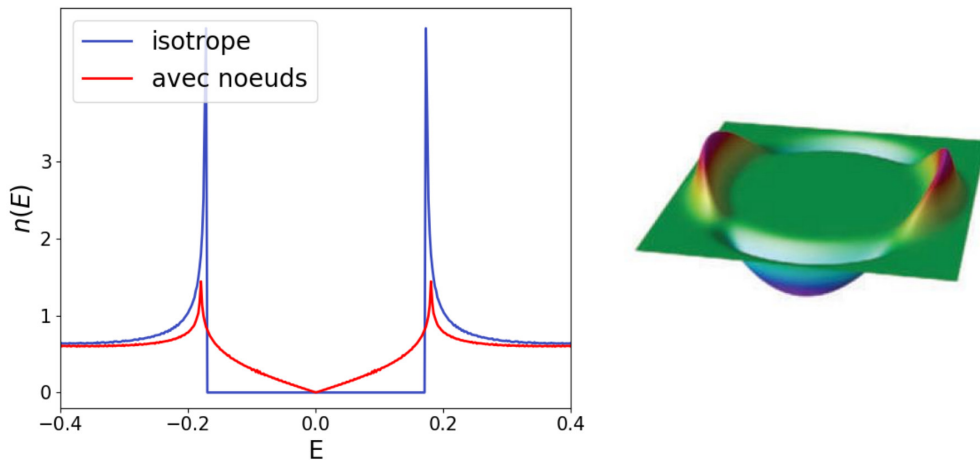


FIGURE I.12 – Densité d'états en énergie  $n(E)$  autour du niveau de Fermi défini par  $E = 0$  dans le cas d'un gap isotrope et un d'un gap nodal. Représentation d'un gap nodal sur une surface de Fermi circulaire, prise de [MAZIN 2010].

Dans un tel cas, la population thermique des états n'est plus exponentiellement faible en température mais linéaire, ce qui explique les lois de puissance mentionnées plus haut. Ces notions de gap avec nœuds ont été vérifiées depuis en conductivité thermique par exemple [WON et al. 2004], ainsi que le changement de signe de la fonction d'onde supraconductrice au passage d'un nœud par effet Josephson [VAN HARLINGEN 1995].

Comme du point de vue théorique le mécanisme BCS basé sur le couplage électron-phonon ne permet pas de produire un gap avec nœuds, d'autres mécanismes ont dû

être envisagés. La présence d'électrons  $f$  avec un moment orbitalaire  $l = 3$  ainsi que leur très probable contribution à la supraconductivité dévoilée par la chaleur spécifique mena naturellement à poser la question de la relation entre fluctuations magnétiques et supraconductivité [SCALAPINO et al. 1986; MIYAKE et al. 1986; BÉAL-MONOD et al. 1986], par analogie avec la transition superfluide de l'hélium 3 [NAKAJIMA 1973]. Rétrospectivement, le rôle des fluctuations magnétiques est aussi en adéquation avec le voisinage entre la phase supraconductrice et la phase magnétique dans l'argument de Doniach. En ce sens, les composés à fermions lourds ont ouvert la voie à tout ce champ de la matière condensée qui est appelé aujourd'hui la supraconductivité non conventionnelle, où le dépassement du mécanisme BCS s'avère nécessaire, juste avant la découverte de la supraconductivité dans les cuprates à haute température critique [BEDNORZ et MÜLLER 1986]. Les supraconducteurs non conventionnels sont une classe de composés très large, regroupant des oxydes, des composés organiques, des semi-métaux, où une certaine similitude des propriétés physiques est observée.

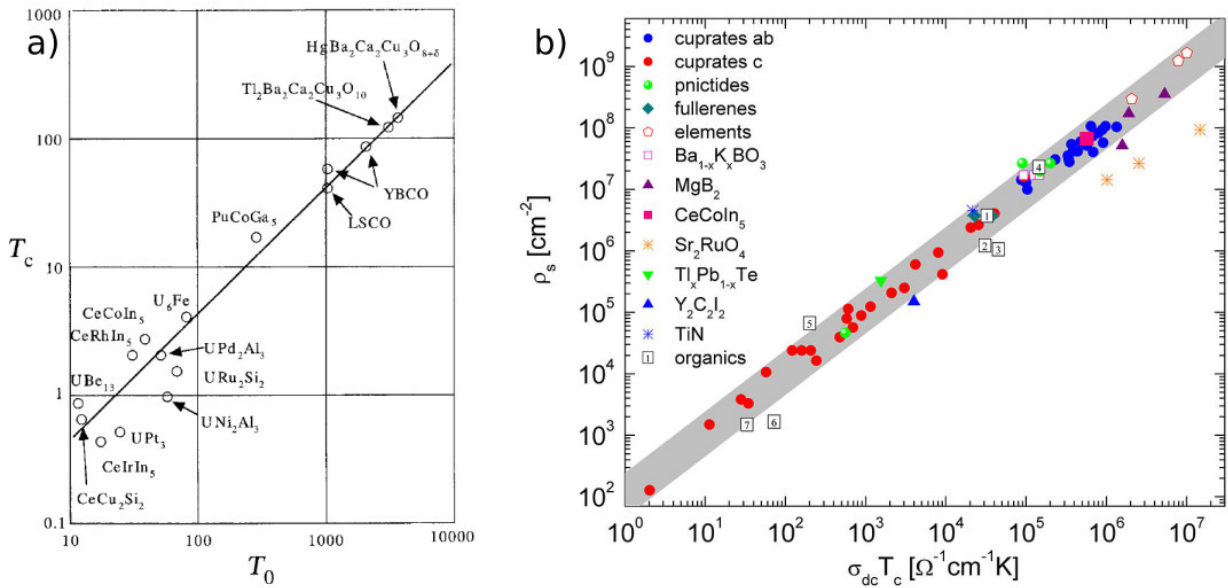


FIGURE I.13 – a) Universalité de la température critique  $T_c$  des supraconducteurs non conventionnels par rapport à la température de fluctuations de spin  $T_0$ . b) Universalité du produit de la conductivité optique  $\sigma_{dc}$  et la température critique  $T_c$  des supraconducteurs non conventionnels par rapport à la densité d'électrons supraconducteurs  $\rho_s$ . Images prises de [MORIYA 2006] et de [DORDEVIC et al. 2013].

Par exemple, une universalité entre la température de transition supraconductrice  $T_c$  et la température de fluctuation de spin  $T_0$  est observée entre les cuprates et les composés à fermions lourds comme discuté dans [MORIYA 2006]. Cette température  $T_0$  est associée

à une paramétrisation de la susceptibilité de spin observée expérimentalement [MORIYA et al. 1990] et caractérise la dispersion en énergie des fluctuations magnétiques dans le composé [MORIYA 2006]. Une autre universalité remarquable est observée entre la densité d'électrons supraconducteurs  $\rho_s$  et le produit de la conductivité optique  $\sigma_{dc}$  et la température critique  $T_c$ , appelée la loi d'Homes [HOMES et al. 2004] et reprise à la figure (I.13). De telles universalités montrent la possibilité de mécanismes communs à l'origine de la supraconductivité dans ces systèmes, supraconductivité sans phonon [MONTHOUX et al. 2007].

### I.3 Corrélations électroniques avec les orbitales $d$ du fer

Tout comme les orbitales  $f$ , les orbitales  $d$  peuvent elles aussi aboutir à de la physique fortement corrélée [DAGOTTO 1994] et à du magnétisme exotique [NORMAN 2016]. Bien que les orbitales  $3d$  du fer aient environ la même extension spatiale que les orbitales  $4f$  du cérium, ces premières ne sont pas séquestrées par d'autres couches électronique plus diffuses et participent pleinement à la conduction, même à température ambiante. Contrairement aux terres rares donc, où il est possible de procéder à une séparation entre des degrés de liberté électriques mobiles et des degrés de liberté magnétiques immobiles, entre des électrons de conduction et des impuretés Kondo ; dans les métaux de transition les mêmes électrons sont responsables des propriétés électriques et magnétiques.

La grande question du magnétisme des métaux de transition est donc de savoir à partir de quel extrême approximer la dynamique : avec des électrons localisés ou bien à travers des électrons itinérants ? Cette controverse est presque aussi vieille que la mécanique quantique, et peut être retrouvée appliqué à des systèmes à orbitales  $d$  dès les années 30 pour le nickel, métal ferromagnétique, avec la théorie itinérante de Slater [SLATER 1936] et la théorie localisée de Van Vleck [VAN VLECK 1953].

Dans une première partie, nous présentons des composés où le magnétisme localisé est bien établi. La plupart sont des isolants de Mott, dont nous pouvons trouver une revue dans [IMADA et al. 1998]. Dans une seconde partie, nous allons traiter de systèmes où les électrons  $d$  sont itinérants avec les pnictures à base de fer, ce qui nous donnera des éléments de contexte pour comprendre la physique du composé LaFeSiH.

### I.3.1 Magnétisme localisé et frustration

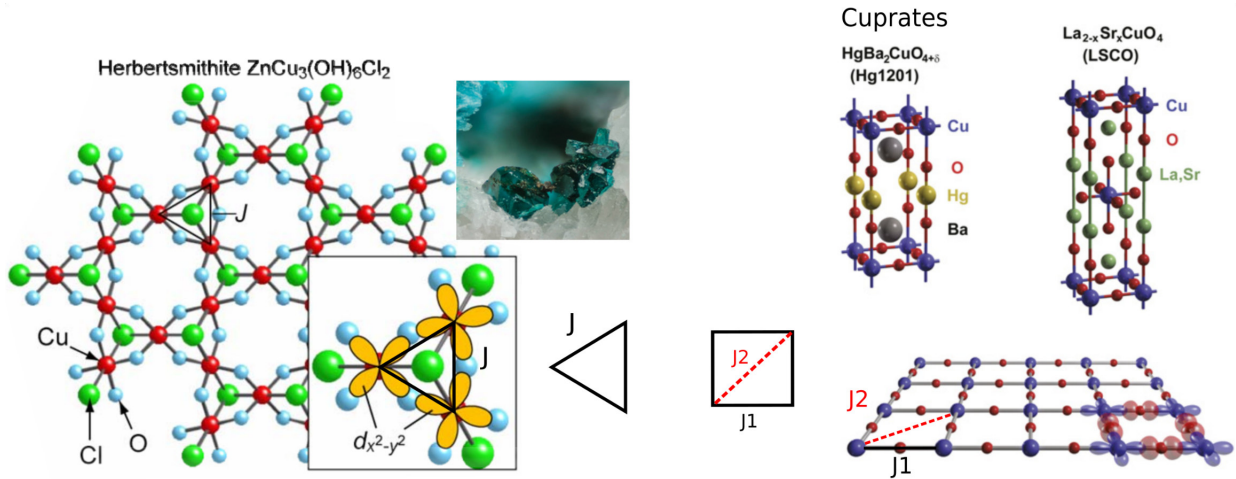


FIGURE I.14 – Deux exemples de frustration magnétique : la frustration géométrique de l’herbertsmithite, et la frustration d’interaction des cuprates. Images prises de [HIROI et al. 2009] et [BARIŠIĆ et al. 2013].

Pour décrire le magnétisme localisé, il faut généralement utiliser des modèles de type Heisenberg qui considèrent une collection de moments magnétiques sur des sites  $i$  et  $j$ , représentés par les opérateurs de spin  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$ , couplés entre eux à travers des interactions d’échange  $J^{ij}$  :

$$\mathcal{H}^{\text{Heisenberg}} = \sum_{ij} J^{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (\text{I.14})$$

Des structures magnétiques complexes apparaissent généralement lorsque l’une des deux conditions suivantes est satisfaite :

- La disposition des différents sites magnétiques dans l’espace ne permet pas une configuration magnétique simple. Il s’agit du phénomène de frustration géométrique. C’est le cas par exemple de l’herbertsmithite [NORMAN 2016] représenté à la figure (I.14), où les atomes de cuivre forment un réseau kagomé, qui est un réseau très frustré.
- La compétition entre différentes interactions magnétiques antagonistes ne permet pas une configuration magnétique simple. Il s’agit du phénomène de frustration d’interaction. Un exemple utilisé pour modéliser la phase parente des cuprates est



le modèle  $J_1J_2$  sur réseau carré [CHANDRA et DOUCOT 1988] : le couplage  $J_1$  antiferromagnétique premier voisins favorise un ordre de Néel, et un couplage second voisin  $J_2$  antiferromagnétique est incompatible avec l'ordre de Néel, représenté à la figure (I.14).

Dans les systèmes frustrés, il est très difficile de trouver la configuration d'énergie minimale, car un grand nombre d'états sont très proches en énergie. Cette forte dégénérescence mène à une grande entropie à basse température, qui est une observable caractéristique de ces systèmes [LACROIX et al. 2011]. Une seconde caractéristique de certains systèmes frustrés est la présence de plateaux d'aimantation [LHULLIER et MISGUICH 2002].

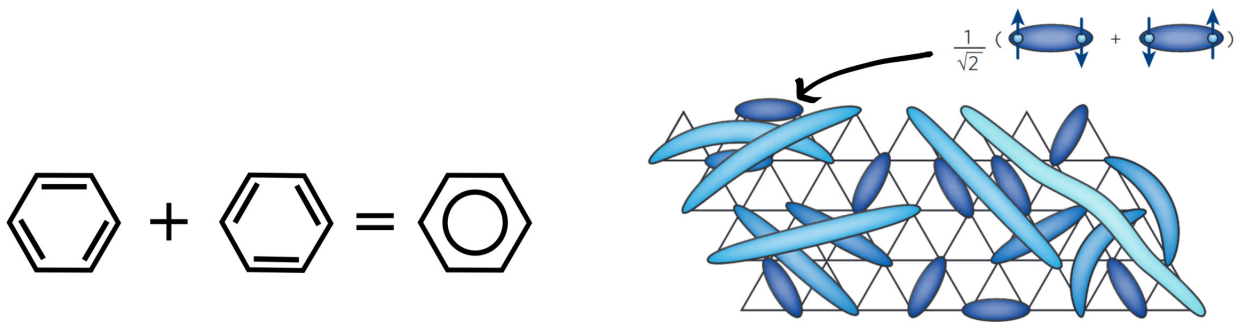


FIGURE I.15 – Liaisons de valence du benzène et une représentation d'un état RVB prise de [BALENTS 2010].

L'exploration des phénomènes associés à la frustration magnétique a fortement bénéficié de la théorie d'Anderson des "Resonating Valence Bonds" [ANDERSON 1987] pour expliquer la supraconductivité non conventionnelle dans les cuprates. L'idée des liaisons de valence résonantes date de Pauling à la fin des années 40 [PAULING 1949], qui introduisit ce concept pour tenter de généraliser le mécanisme de délocalisation des électrons observé dans les cycles de benzène appelé liaisons de valence, afin d'en faire une description théorique des métaux, sans succès. Nous pouvons la voir comme une superposition quantique de différentes liaisons chimiques, c'est-à-dire de dimères. Transposée dans le cadre du magnétisme et représentée à la figure (I.15), une liaison chimique entre deux atomes de carbone du benzène correspond à un singulet entre deux sites  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$  :  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|i \uparrow, j \downarrow\rangle - |i \downarrow, j \uparrow\rangle)$ , et l'état RVB à une superposition quantique de tous les singulets imaginables entre tous les sites du composé. Cet état RVB ne brise aucune symétrie et n'est donc pas ordonné magnétiquement, mais il est tout de même basé sur de fortes

corrélations antiferromagnétiques pour former les singulets. Ces fortes corrélations de paires à l'origine des singulets ont été proposées comme associées au mécanisme d'appariement dans les cuprates : les singulets correspondent alors à des paires de Cooper préformées, qui deviendraient supraconductrices lorsque les électrons  $d$  sont autorisés à se déplacer, lorsque des trous sont ajoutés par dopage [LEE et al. 2006 ; JIANG et KIVELSON 2021].

### I.3.2 Magnétisme itinérant et supraconductivité à base de fer

Les supraconducteurs à base fer ont été découverts en 2008 avec  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  [KAMIHARA et al. 2008]. Quelques revues sont disponibles dans [STEWART 2011 ; HIRSCHFELD et al. 2011 ; FERNANDES et CHUBUKOV 2016].

Du point de vue structural, ces composés comportent tous un feuillet  $\text{FeX}$  où le fer est hybridé avec un élément du groupe  $p$  (généralement As, P, Se, Te ou S). Les distances fer-fer sont de  $2,67\text{\AA}$  dans  $\text{LiFeAs}$  [PITCHER et al. 2008],  $2,80\text{\AA}$  dans  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [RULLIER-ALBENQUE et al. 2010] et  $2,85\text{\AA}$  dans  $\text{LaFeAsO}$  [KAMIHARA et al. 2008], comparé à  $2,48\text{\AA}$  dans le fer- $\alpha$  [HULL 1917], ce qui indique une grande importance de l'hybridation Fe-X pour la conduction électronique. L'environnement local du fer consiste donc en la superposition d'un environnement tétraédrique pour les atomes X proches voisins et d'un environnement plan carré pour les atomes de fer proches voisins, comme représenté à la figure (I.16).

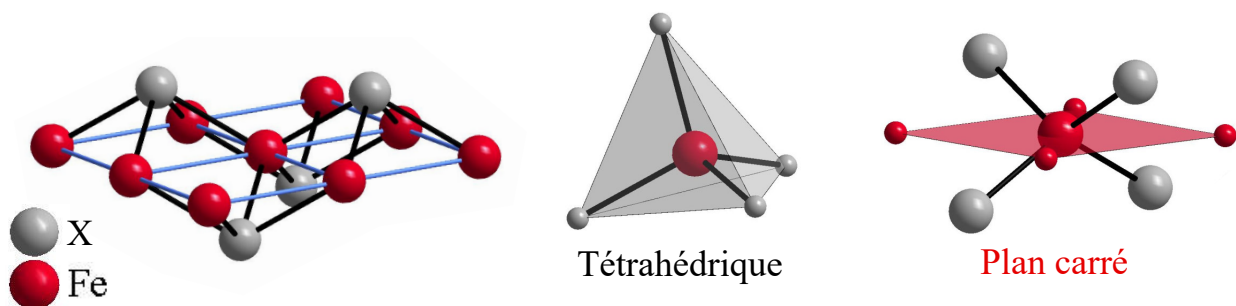


FIGURE I.16 – Le feuillet  $\text{FeX}$  des supraconducteurs à base de fer.

Le feuillet  $\text{FeX}$  est l'élément clé pour la supraconductivité de ces composés, de la même manière que le feuillet  $\text{CuO}$  l'est pour les cuprates. L'analogie avec les cuprates va encore plus loin, puisque les deux familles ont un diagramme de phase similaire,



où la supraconductivité est obtenue à partir du dopage d'une phase parente, avec un atome de fer qui est généralement magnétique. Différentes procédures de dopage sont reconnues : substitution de l'anion  $O^{2-}$  par  $F^-$  dans  $CeFeAsO_{1-x}F_x$  [CHEN et al. 2008], du métal de transition dans  $CeFe_{1-x}Co_xAsO$  [PRANDO et al. 2013], de l'alcalino-terreux  $Ba^{2+}$  par l'alcalin  $K^+$  dans  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  [ROTTER et al. 2008], ou même la substitution isoélectronique de pression chimique dans  $BaFe_2As_{2-x}P_x$  [NAKAI et al. 2010] ou  $BaFe_{2-x}Ru_xAs_2$  [THALER et al. 2010]. Le diagramme de phase de substitution du métal de transition autour de  $BaFe_2As_2$  est présenté à la figure (I.17).

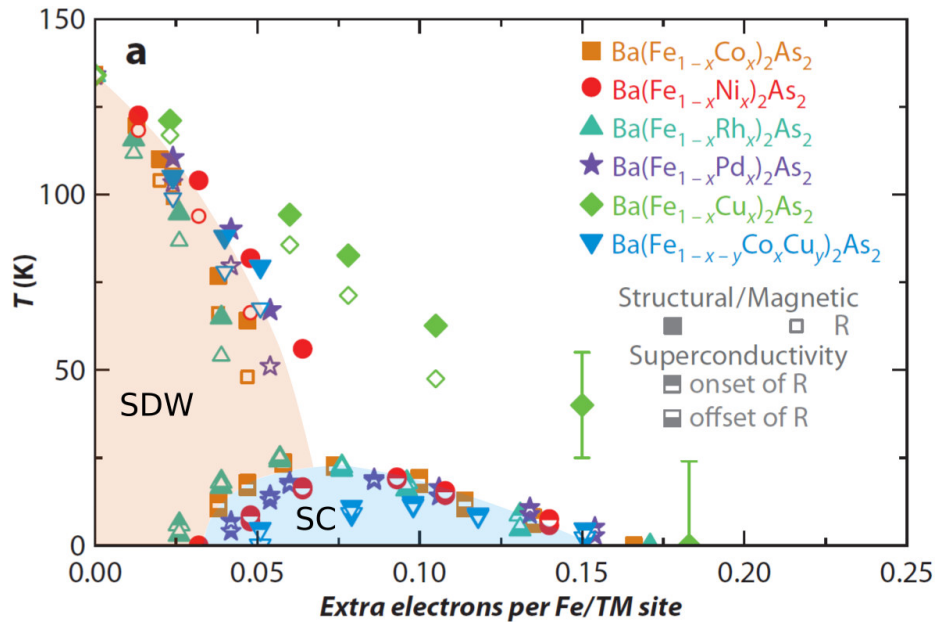


FIGURE I.17 – Diagramme de phase générique des supraconducteurs à base de fer, obtenu à partir des substitutions chimiques réalisées autour de  $BaFe_2As_2$ . La phase parente magnétique correspond à un ordre d'onde de densité de spin (SDW) pour les atomes de fer, et la phase supraconductrice est notée SC. Image reprise de [CANFIELD et BUD'KO 2010].

Comme pour les cuprates, dans le régime supraconducteur une résonance magnétique est observée en neutrons inélastiques [CHRISTIANSON et al. 2008], ce qui indique un lien entre supraconductivité et fluctuations magnétiques. Les mesures de diffraction de neutrons sur la phase parente s'accordent sur un moment magnétique assez faible, de  $0,36\mu_B/Fe$  pour  $LaFeAsO$  [LA CRUZ et al. 2008] et de  $0,87\mu_B/Fe$  pour  $BaFe_2As_2$  [HUANG et al. 2008], caractéristique d'un magnétisme itinérant de type onde de densité de spin. Très souvent, la transition magnétique est associée à une transition structurale de quadratique à orthorhombique comme dans  $CeFeAsO_{1-x}F_x$  [ZHAO et al. 2008]. Les études

de cette transition structurale ont été très stimulantes en amenant le sujet de la nématocité électronique, qui pose la question des relations entre déformations structurales et fluctuations électroniques [FERNANDES et al. 2014; BAEK et al. 2015; GALLAIS et PAUL 2016].

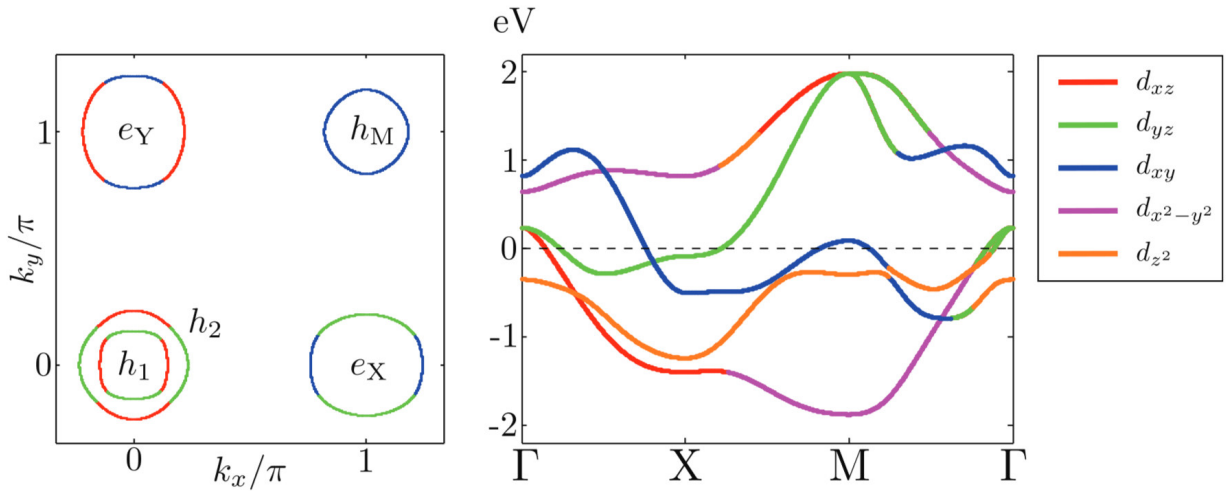


FIGURE I.18 – Structure de bandes et surfaces de Fermi prédites pour  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  en DFT. Les poches  $h_1$ ,  $h_2$  et  $h_M$  correspondent à des poches de trous, et les poches  $e_X$  et  $e_Y$  à des poches d'électrons. Image prise de [FERNANDES et CHUBUKOV 2016].

Les approches *ab initio* et en particulier la DFT ont très bien fonctionné pour décrire les propriétés électroniques de la phase normale de ces composés [CAO et al. 2008]. Elles ont anticipé la bonne topologie des surfaces de Fermi [SINGH et DU 2008], qui ont été observées expérimentalement par la suite en ARPES [LIU et al. 2008]. Il fait désormais consensus que ces composés sont multibandes au niveau de Fermi, comportant deux ou trois poches de trous et deux poches d'électrons, où les orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$  contribuent majoritairement (du moins pour  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  [CAO et al. 2008], représenté à la figure (I.18)). Le succès de la DFT est à attribuer à la bonne métallicité des composés et à un écrantage effectif. En effet, la DFT ne permettant pas de prendre en compte les effets de fortes corrélations électroniques, cela suggère que les électrons  $d$  dans ces composés ne sont que modérément corrélés. De faibles corrélations électroniques dans certains supraconducteurs à base de fer sont estimées par les mesures de conductivité optique [QAZILBASH et al. 2009], où l'aire en dessous du pic de Drude est une mesure de l'énergie cinétique des électrons de conduction et donc de la masse effective des quasi-particules, qui peut ensuite être comparée à sa prédiction en DFT. Néanmoins, la présence de supraconductivité non conventionnelle indique la présence d'interactions électroniques. Notons que parfois la méthode DMFT qui permet de mieux prendre en

compte les effets de corrélation électronique peut être incorporée à la DFT pour décrire la structure électronique de ces systèmes [VILDOSOLA et al. 2008].

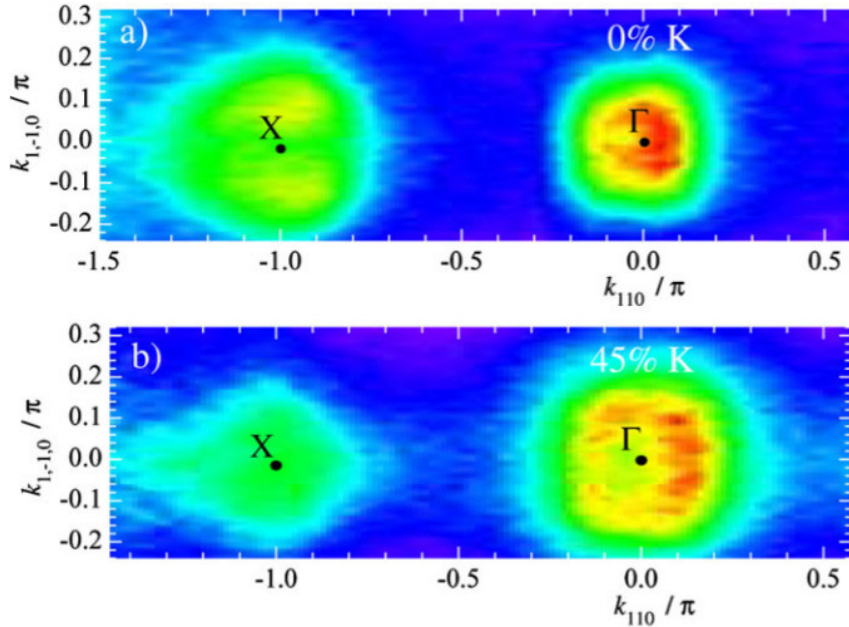


FIGURE I.19 – a) : Image ARPES de BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. b) : Image ARPES de Ba<sub>0.55</sub>K<sub>0.45</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> b). Ces deux images montrent bien l’effet du dopage en trous lorsque l’ion Ba<sup>2+</sup> est remplacé par l’ion K<sup>+</sup> : la taille de la poche d’électrons au point X diminue, alors que la taille de la poche de trous en Γ augmente. Images prises de [LIU et al. 2008].

À partir de l’approximation d’électrons itinérants pour les supraconducteurs à base de fer, l’ordre magnétique d’onde de densité de spin et la supraconductivité s’interprètent comme associés à une déstabilisation du régime de liquide de Fermi due à une instabilité de type Peierls [MAZIN et al. 2008; CHUBUKOV et al. 2008]. En particulier, le nesting entre les poches de trous et les poches d’électrons représentées à la figure (I.18) est censé mener à un ordre antiferromagnétique de vecteur de propagation  $(0, \pi)$ , observé expérimentalement.

Ce magnétisme itinérant est comparable à l’onde de densité de spin du chrome [FAWCETT 1988]. Le dopage dans ces systèmes est alors vu comme pouvant ajuster la taille des poches de trous par rapport aux poches d’électrons, comme représenté à la figure (I.19), accentuant le nesting. Par exemple, dans BaFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>As<sub>2</sub> la suppression des fluctuations antiferromagnétique est observée dans le régime surdopé, là où les poches de trous ont disparu, en RMN [NING et al. 2010] ainsi qu’en neutrons inélastiques [WANG et al. 2013b]. Enfin, les mesures d’ARPES sur Ba<sub>0,6</sub>K<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> dopé de manière optimale corroborent ce scénario [DING et al. 2008], car le gap supraconducteur s’ouvre de la même

manière sur la poche de trou et sur la poche d'électrons, ce qui indique que les processus de diffusion interpoche sont intimement associés à l'apparition de la supraconductivité dans ces systèmes.

## I.4 Composés intermétalliques contenant du cérium et de symétrie quadratique

Maintenant que nous avons abordé quelques grandes généralités sur les corrélations électroniques, nous nous intéressons de plus près aux composés qui font l'objet de ce travail de thèse : les intermétalliques de terres rares de symétrie quadratique, et en particulier ceux qui contiennent du cérium. Nous consacrons dans un premier temps quelques lignes à la forme que prennent les orbitales  $d$  et  $f$  dans ces composés, avant de présenter une étude bibliographique de quelques grandes familles d'intermétalliques, qui nous servira de base pour discuter nos résultats. Nous portons une attention particulière à l'hybridation entre l'orbitale  $4f$  du cérium et les électrons de conduction qui est à la base de l'argument de Doniach étudié à la section (I.2.4), ainsi qu'à des effets d'anisotropie cristalline, électronique et orbitale, plus spécifiques à certaines classes de composés et pouvant avoir un impact drastique sur les manifestations observables des corrélations électroniques.

### I.4.1 Ordres de grandeurs et différences entre les orbitales $d$ et les orbitales $f$

Dans les composés à électrons fortement corrélés, les orbitales  $d$  et les orbitales  $f$  se différencient entre autres par les effets du couplage spin orbite et du champ cristallin. Pour les orbitales  $4f$ , les effets du couplage spin orbite sont très forts, de l'ordre de plusieurs milliers de Kelvin [AMORESE 2017]. De plus, à cause des orbitales  $6s$  et  $6p$  qui sont très étendues, les orbitales  $4f$  des terres rares ne ressentent que très légèrement les effets du champ cristallin, qui induit un dédoublement de l'ordre de la centaine de Kelvin [AMORESE 2017]. La levée de dégénérescence associée à un cristal de symétrie quadratique mène généralement à un doublet de Kramers à basse énergie pour les atomes de cérium, comme représenté à la figure (I.20), ce qui donne une contribution de  $R \ln 2$  à l'entropie.

Des quadruplets peuvent aussi être observés comme dans  $\text{CeAg}_2\text{Ge}_2$  [THAMIZHAVEL et al. 2008] par exemple, mais c'est plutôt rare.

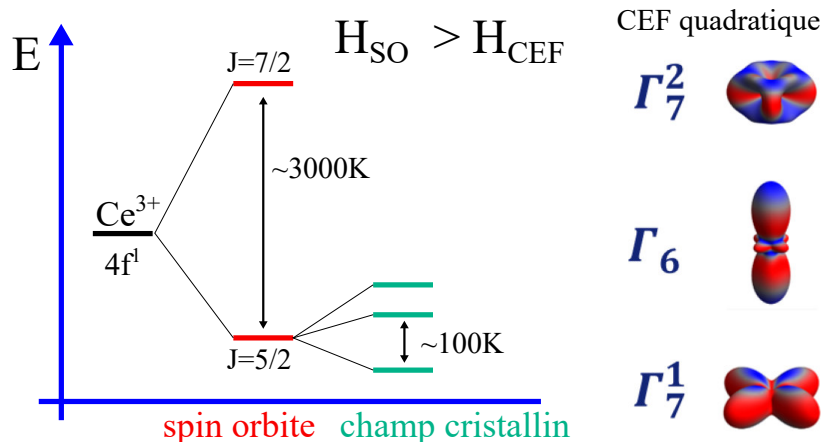


FIGURE I.20 – Dédoublé des niveaux  $4f$  du cérium. À droite, représentation des trois doublets de Kramers possibles pour un cérium en champ cristallin de symétrie quadratique. Image reprise de [AMORESE 2017].

Les orbitales  $d$ , quant à elles, sont beaucoup plus sensibles au champ cristallin. Pour le fer, les orbitales  $3d$  ressentent très peu le couplage spin orbite, qui est généralement négligé comme représenté à la figure (I.22).

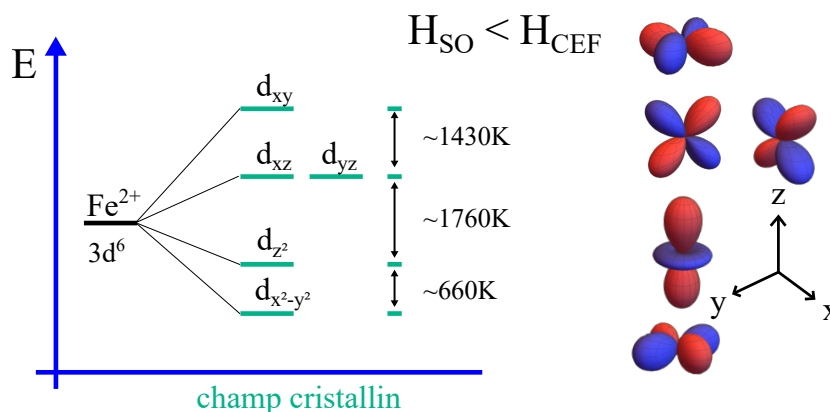


FIGURE I.21 – Dédoublé des niveaux  $3d$  du fer proposé pour  $\text{LaFeAsO}$ , repris de [HAULE et KOTLIAR 2009].

Notons tout de même que pour les systèmes que nous allons étudier, il faut aussi prendre en compte l'hybridation antiliante entre l'atome de fer et l'élément  $p$ , qui est très spécifique au composé considéré, ce qui rend assez difficile de retirer une information pertinente du champ cristallin seul pour le métal de transition. De plus, si le couplage spin orbite est négligeable pour les orbitales  $3d$  du fer, il ne l'est sûrement pas pour les

orbitales  $5d$  de l'iridium par exemple, où des effets mixtes de champ cristallin et de spin-orbite sont observés [Hao et al. 2019]. La question se pose alors pour des orbitales  $4d$  comme celles du ruthénium que nous avons étudié expérimentalement au chapitre III avec la solution solide  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$ .

### I.4.2 Impact des substitutions chimiques sur l'hybridation des électrons de conduction avec l'orbitale $f$ du cérium

L'hybridation entre le doublet de basse énergie du cérium et les électrons de conduction est une donnée très importante, à travers l'argument de Doniach que nous avons étudié à la section (I.2.4), pour interpréter les propriétés des composés à électrons fortement corrélés contenant du cérium. Pour étudier l'impact des substitutions chimiques sur cette hybridation, nous reprenons l'argument avancé par [KOELLING et al. 1985] lors de leur étude des composés  $\text{UX}_3$  et  $\text{CeX}_3$  ( $X$  = métal de transition ou élément du groupe  $p$ ) : c'est la variation dans l'espace de la probabilité de présence de l'électron du ligand qui est le facteur dominant pour son hybridation avec l'orbitale  $f$ . Nous en tirons alors une série de conséquences pratiques qui vont nous servir d'hypothèses de travail :

- l'hybridation diminue lorsque nous descendons le long d'une colonne du tableau périodique pour le ligand, c'est-à-dire quand le nombre quantique principal augmente (= orbitale plus diffuse). C'est le cas d'école d'application de l'argument de Doniach par pression chimique que nous avons vu entre  $\text{CeAl}_3$  et  $\text{CeIn}_3$ , que nous avons étudié à la section (I.2.4).
- Il est très difficile de comparer les hybridations pour des structures cristallines différentes, car elles ne dépendent pas que des distances interatomiques, mais aussi de la symétrie du cristal.
- Les orbitales  $d$  mènent à une plus forte hybridation avec l'orbitale  $f$  que les orbitales  $p$ , car la variation de probabilité de présence de l'électron dans l'espace  $y$  est plus grande.

Enfin, un dernier point important est la question du dopage. Pour les composés  $\text{CeT}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CeT}_2\text{Ge}_2$  ( $T$  = métal de transition), la régularité suivante a été observée : "augmenter le remplissage de l'orbitale  $d$  du métal de transition diminue l'hybridation avec



l'orbitale  $f$  du cérium", en particulier pour la séquence  $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$  [ENDSTRA et al. 1993]. Une étude DFT+DMFT récente montre une observation similaire pour les composés  $\text{CeT}_2\text{Si}_2$  avec un métal de transition  $4d$ , où le degré de localisation de l'orbitale  $4f^1$  du cérium augmente lorsque nous nous déplaçons vers la droite du tableau périodique [LU et HUANG 2018].

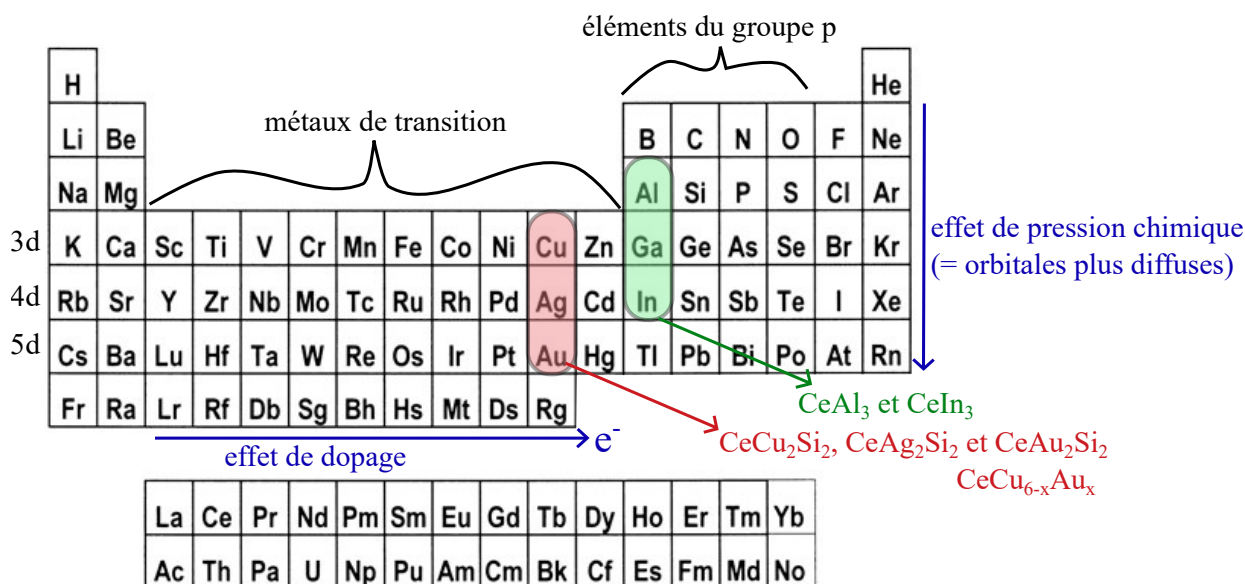


FIGURE I.22 – Tableau périodique avec identification des métaux de transition et des éléments du groupe p, ainsi qu'une représentation des effets de dopage et de pression chimique par substitution. Nous montrons aussi les effets de pression chimique étudiés au cours de la section (I.2.4) sur l'argument de Doniach, entre les composés  $\text{CeAl}_3$  et  $\text{CeIn}_3$  pour la substitution isoélectronique de l'élément du groupe p, et  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeAg}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeAu}_2\text{Si}_2$  et la solution solide  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  pour la substitution isoélectronique du métal de transition.

### I.4.3 Composés 122, 112, 111 et 1111

Nous allons désormais appliquer les hypothèses de travail sur l'hybridation avec le cérium émises à la section (I.4.2) à une étude bibliographique de composés proches de  $\text{CeFeSiH}$ , qui est l'objet d'étude principal de ce travail de thèse. Nous avons sélectionné cinq familles d'intermétalliques de symétrie quadratiques de structure proche de la structure  $\text{ZrCuSiAs}$  de  $\text{CeFeSiH}$ , représentées à la figure (I.23). Ces structures ont pour point commun de toutes comporter un réseau carré de métal de transition coordonné tétraédriquement avec un élément du groupe p, sous la forme d'un feuillet anti-PbO. De plus, les positions des atomes de cérium par rapport à ce feuillet sont les mêmes.

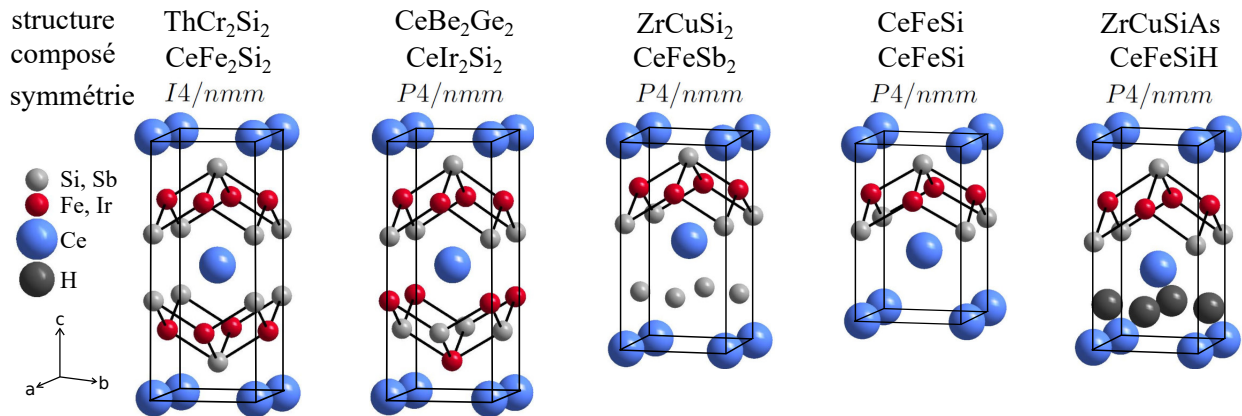


FIGURE I.23 – Exemples de composés 122, 112, 111 et 1111 représentant les différentes familles étudiées dans ce travail bibliographique. Nous retrouvons les mêmes couches TX (T = Fe, Ir et X = Si, Sb sur la figure) entourées pas des couches de cérium.

#### I.4.3.1 Composés 122 de structure type $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$

La structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  est une variante du type  $\text{BaAl}_4$ , et probablement la plus répandue parmi les intermétalliques (environ 2500 composés), de sorte que certains la qualifient de "pérovskite des intermétalliques" [SHATRUK 2019]. Elle comprend certains des composés emblématiques de la physique des électrons fortement corrélés comme  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  ou encore  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . Bien que certains oxydes cristallisent dans cette phase comme  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Sb}$  [BENZ 1971], nous n'allons nous intéresser ici qu'aux intermétalliques de formule  $\text{RT}_2\text{X}_2$ , retrouvés pour une grande majorité de terres rares R et de métaux de transition T. La seule limitation semble venir de l'élément du groupe p qui se doit d'être assez petit : X = Si, Ge, P ou As. Quelques composés des éléments p plus gros comme  $\text{BaMn}_2\text{Bi}_2$  ont été reportés [SAPAROV et SEFAT 2013], mais ils sont tout de même plus rares et nous n'en avons trouvé aucun contenant du cérium. Il existe aussi toute une famille de séléniures supraconducteurs à base de fer vérifiant cette structure, mais avec une occupation incomplète du site de la terre rare [NIU et al. 2016], et dont nous n'allons pas parler ici.

La structure type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  la plus simple à cristalliser des cinq familles que nous étudions ici. Elle peut s'obtenir par fusion congruente, ce qui permet de faire croître des cristaux par la méthode Bridgman par exemple pour  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [MORINAGA et al. 2009], par la méthode Czochralski par exemple pour  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  [SETTAI et al. 1997], ou encore par la méthode de zone fondue par exemple pour  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [CAO et al. 2011], en plus



des traditionnelles méthodes de flux [FRITSCH et al. 2011]. La qualité des monocristaux ainsi que leur facilité à être clivés en font des candidats prépondérants pour les mesures de pointe [MANDRUS et al. 2010] (ARPES, microscopie à effet tunnel, oscillations quantiques...). Généralement, le composé clive au niveau de la terre rare [PATIL et al. 2016]. Notons que même si des cristaux de  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  de très grande qualité peuvent être obtenus, dans certains cas une grande variabilité de leurs propriétés physiques a été observée : un exemple assez connu est le composé  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  avec sa phase A qui est magnétique et sa phase S qui est supraconductrice [STOCKERT et al. 2004], ou encore la solution solide  $\text{EuFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ , qui montre la coexistence de l'onde de densité de spin du fer et de la supraconductivité lorsqu'elle est synthétisée par la méthode Bridgman, mais pas en réaction à l'état solide [ZAPF et DRESSEL 2016].

Du point de vue cristallographique cette structure est assez simple et possède deux paramètres libres : le rapport  $c/a$  (qui varie entre 2,2 et 2,6 pour la grande majorité des composés) et la cote  $z_X$  de l'élément p selon l'axe  $c$  à l'intérieur de la maille élémentaire. Nous pouvons grossièrement diviser les phases  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  en deux catégories, selon la présence ou l'absence d'une liaison  $p_z-p_z$  entre les deux éléments p le long de l'axe  $c$ , comme représenté à la figure (I.24). De manière générale, les composés de faible anisotropie, c'est-à-dire de faible rapport  $c/a < 2,8$ , arborent cette liaison et sont appelés "phase collapsée". La plupart des  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  cristallisent dans cette phase collapsée, comme  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  ou encore  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ , à l'exception des supraconducteurs à base de fer qui cristallisent presque tous en phase non collapsée (avec des  $c/a$  entre 3,0 et 3,9). Le seul composé supraconducteur à base de fer à cristalliser en phase collapsée est  $\text{YFe}_2\text{Ge}_2$  [BAGLO et al. 2022].

Les composés en phase collapsée montrent généralement des surfaces de Fermi qui varient dans les trois directions de l'espace réciproque, comme les surfaces de Fermi "jungle gym" (toboggan) et "pillow" (oreiller) de  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  [NAREN et al. 2013]. Nous retrouvons des surfaces de Fermi similaires dans  $\text{LaFe}_2\text{P}_2$  par exemple [BLACKBURN et al. 2014], ou encore  $\text{YPd}_2\text{Si}_2$  [PIKUL et al. 2017]. A contrario, les surfaces de Fermi des composés en phase non collapsée sont beaucoup plus anisotropes, tubulaires comme celles de  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , représentées à la figure (I.24). En ce sens, il semble que la tridimensionnalité entendue comme l'hybridation entre les couches  $\text{FeX}$  à travers le recouvrement  $p_z - p_z$

de l'élément X soit néfaste à la supraconductivité non conventionnelle à base de fer.

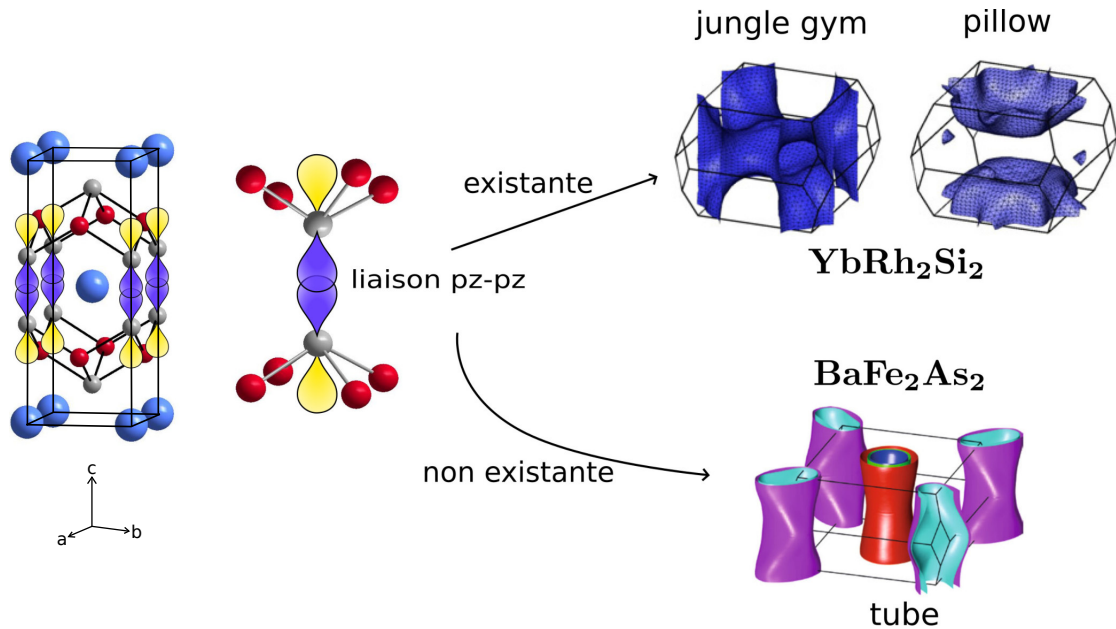


FIGURE I.24 – La liaison  $p_z - p_z$  dans les  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  et son impact sur l'anisotropie des surfaces de Fermi. Les surfaces de Fermi sont reprises de [NAREN et al. 2013] et [WATSON et al. 2019].

Généralement, les phases non collapsées sont observées pour des éléments R assez gros ( $R = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cs}, \text{Rb} \dots$ ), et une transition entre la phase non collapsée et la phase collapsée peut être induite par l'application de pression, comme dans  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  où elle est associée à un changement drastique des fluctuations magnétiques [SOH et al. 2013]. L'étude des phases non collapsées a historiquement amené Hoffman à considérer un lien particulier entre la structure électronique d'un système et sa structure cristallographique. En effet, dans son étude de la liaison phosphore-phosphore dans les  $\text{RT}_2\text{P}_2$  [HOFFMANN et ZHENG 2002], Hoffman a montré que la présence d'une liaison antiliante P-P proche du niveau de Fermi permet d'avoir la possibilité d'occuper ou non cet état en fonction du remplissage électronique. Lorsque la liaison antiliante est occupée, la liaison chimique disparaît, ce qui justifie l'évolution de la distance  $d_{P-P}$  en fonction du métal de transition dans les composés  $\text{CaT}_2\text{P}_2$ . Ces idées ont depuis été élargies au cas du baryum et du strontium et la transition de collapse induite par dopage électronique a été observée dans la solution solide  $\text{CaFe}_{2-x}\text{Rh}_x\text{As}_2$  [NOHARA et KUDO 2017].

Bien que nous n'ayons aucun exemple de phase non collapsée avec du cérium, certains composés non collapsés au fer comme  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  et  $\text{CsFe}_2\text{As}_2$  sont très intéressants,

montrant une supraconductivité non conventionnelle avec des masses effectives proches des composés à fermions lourds, et ce sans électrons  $f$  [HARDY et al. 2013; WANG et al. 2013a]. Un comportement de non liquide de Fermi a aussi été observé dans la solution solide  $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$  [KASAHARA et al. 2010].

Nous proposons une étude un peu plus détaillée des phases  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  contenant du cérium. Nous allons passer vite sur certains métaux de transition pour faire plus court. Dans les tables qui vont suivre, nous notons F l'ordre ferromagnétique, AF l'ordre antiferromagnétique, K le régime paramagnétique de cohérence Kondo et IV le régime de valence intermédiaire du cérium. Par défaut, les ordres magnétiques concernent l'atome de cérium, et il sera précisé quand l'ordre magnétique concerne le métal de transition.

Dans le groupe du fer, le cérium est généralement dans un état de valence intermédiaire et n'induit pas de fortes corrélations, sauf pour le cas notable du ruthénium.  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  est un composé à fermions lourds avec une transition métamagnétique autour de 5 Tesla qui a suscité beaucoup d'intérêts [AOKI et al. 2014]. Un ordre magnétique est observé dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  où l'atome de lanthane de configuration  $4f^0$  est plus gros que l'atome de cérium, mais pas dans la solution solide  $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  où l'atome d'yttrium est aussi de configuration  $4f^0$  mais plus petit que l'atome de cérium, ni dans  $(\text{La}_{0,63}\text{Y}_{0,37})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ , où la dilution du cérium est effectuée sans changements du volume de la maille cristalline [SAKAKIBARA et al. 1993]. Ces études semblent donc indiquer que le composé  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  est très proche du point critique quantique de Doniach, puisque l'effet de pression négative léger introduit par la substitution des atomes de cérium par des atomes de lanthane suffit à induire un ordre magnétique.  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  est quant à lui ferromagnétique. Tout comme la substitution cérium-lanthane, la substitution isoélectronique silicium-germanium est assimilable à un effet de pression chimique, car des résultats très proches sont observés entre la solution solide  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x$  et les études de  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  sous pression. En particulier, trois phases magnétiques différentes (1 F et 2 AF) sont observées [SÜLLOW et al. 1999]. Enfin,  $\text{CeFe}_2\text{Ge}_2$  est un composé à fermions lourds avec une transition métamagnétique à 3T [SUGAWARA et al. 2000]. La solution solide  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Ge}_2$  est aussi très intéressante car montrant un point critique quantique de Doniach [FONTES et al. 1996], et la possibilité de clusters magnétiques à proximité de la transition a été évoquée [MONTFROOIJ et al. 2019].

I.4. Composés intermétalliques contenant du cérium et de symétrie quadratique

Composé	a (Å)	c/a	Ordre	Ref
CeFe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	3,98	2,48	IV	[ <a href="#">AMMARGUELLAT et al. 1987</a> ]
CeFe <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	4,07	2,58	K	[ <a href="#">SUGAWARA et al. 2000</a> ]
CeFe <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	3,83	2,67	IV	[ <a href="#">POLYAKOV 2013</a> ]
CeRu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	4,20	2,33	K	[ <a href="#">HIEBL et al. 1986</a> ]
CeRu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	4,27	2,35	F	[ <a href="#">SÜLLOW et al. 1999</a> ]
CeRu <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	4,17	2,49	AF	[ <a href="#">CHENG et al. 2019</a> ]
CeOs <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	4,16	2,37	IV	[ <a href="#">HIEBL et al. 1986</a> ]

TABLE I.1 – Composés de structure type ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> contenant du cérium et un métal de transition de la colonne du fer.

Le groupe du nickel est aussi très intéressant : CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> a été beaucoup étudié et ne devient liquide de Fermi qu'à très basse température  $T < 0,3$  K [[KOERNER et al. 2000](#)]. Il montre une transition magnétique à 1 K sous une pression de 1,7 GPa [[STEGLICH et al. 1997](#)]. Il devient aussi supraconducteur sous pression [[GROSCHÉ et al. 2000](#)], tout comme CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [[GROSCHÉ et al. 1996](#)]. Récemment, la possibilité d'un point critique quantique ferromagnétique a été évoquée pour la solution solide CePd<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>P<sub>2</sub> [[LAI et al. 2018](#)].

Composé	a (Å)	c/a	Ordre	Ref
CeNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	4,04	2,37	IV	[ <a href="#">RAGEL et PLESSIS 2004</a> ]
CeNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	4,15	2,40	K	[ <a href="#">STEGLICH et al. 1997</a> ]
CeNi <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	3,96	2,40	IV	[ <a href="#">LAI et al. 2018</a> ]
CeNi <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	4,08	2,42	AF	[ <a href="#">LUO et al. 2012</a> ]
CePd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	4,23	2,33	AF	[ <a href="#">STEEMAN et al. 1988</a> ]
CePd <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	4,32	2,33	AF	[ <a href="#">MAURYA et al. 2013</a> ]
CePd <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	4,16	2,38	F	[ <a href="#">TRAN et BUKOWSKI 2014</a> ]
CePd <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	4,27	2,41	AF	[ <a href="#">AJEESH et al. 2017</a> ]

TABLE I.2 – Composés de structure type ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> contenant du cérium et un métal de transition de la colonne du nickel.

Enfin, le groupe des métaux nobles est sans doute le plus prestigieux, avec  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  comme premier supraconducteur non conventionnel. Les propriétés des monocristaux de  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  dépendent grandement de l'écart à la stœchiométrie idéale, variant d'une onde de densité de spin (appelée phase A [STOCKERT et al. 2004]) à la coexistence de l'onde de densité de spin avec la supraconductivité (phase AS), à la supraconductivité seule (phase S). Pour la phase AS, une ligne de points critiques quantiques en fonction du champ magnétique et de la pression extérieure a été mise en évidence [LENGYEL et al. 2011]. La coexistence de supraconductivité et de magnétisme peut aussi être induite par l'effet de pression chimique dans la solution solide  $\text{CeCu}_2\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_x$  [KAWASAKI et al. 2002]. De plus, la solution solide  $\text{CeCu}_2\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_x$  a montré l'existence de deux dômes supraconducteurs distincts [YUAN et al. 2006], et ces deux dômes distincts sont aussi observés dans la solution solide  $\text{CeCu}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  [YAMAOKA et al. 2014]. Ces deux dômes semblent être associés à deux mécanismes différents de supraconductivité, le premier à des fluctuations magnétiques, le second à des fluctuations de valence du cérium [SCHEERER et al. 2018b]. Nous avons déjà évoqué la supraconductivité induite par la pression sur  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  [JACCARD et al. 1992],  $\text{CeAg}_2\text{Si}_2$  [SCHEERER et al. 2018a], ainsi que dans  $\text{CeAu}_2\text{Si}_2$  [SCHEERER et al. 2017].  $\text{CeAg}_2\text{Ge}_2$  est aussi très intéressant, car sa transition magnétique met en jeu l'entropie d'un quadruplet [THAMIZHAVEL et al. 2008].

Composé	a (Å)	c/a	Ordre	Ref
$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$	4,11	2,42	SC nodale	[STEGELICH et al. 1979]
$\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$	4,16	2,46	AF	[KLAASSE et al. 1987]
$\text{CeAg}_2\text{Si}_2$	4,25	2,51	AF	[SCHEERER et al. 2018a]
$\text{CeAg}_2\text{Ge}_2$	4,30	2,55	AF	[THAMIZHAVEL et al. 2007]
$\text{CeAu}_2\text{Si}_2$	4,31	2,37	AF	[OTA et al. 2009]
$\text{CeAu}_2\text{Ge}_2$	4,39	2,39	AF	[SINGH et al. 2012]

TABLE I.3 – Composés de structure type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  contenant du cérium et un métal de transition de la colonne du cuivre.

Pour conclure sur les composés à base de cérium de structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , nous pouvons dire que le rapport entre substitution chimique et l'argument de Doniach est assez transparent, et avéré pour nombre de composés. Il y a peu de signes visibles d'anisotropie,

ce qui est en accord avec les structures électroniques collapsées. De plus, une tendance assez claire se dégage lorsque nous comparons différents métaux de transition pour deux éléments p isoélectroniques  $X = \text{Si, Ge}$ ; comme représenté à la figure (I.25). La ligne blanche marque la séparation entre les composés où l'atome de cérium est magnétique et les composés où l'atome de cérium est non magnétique. Nous interprétons donc cette ligne comme une généralisation du diagramme de Doniach, qui prend en considération l'effet du dopage, en plus de l'effet de pression chimique.

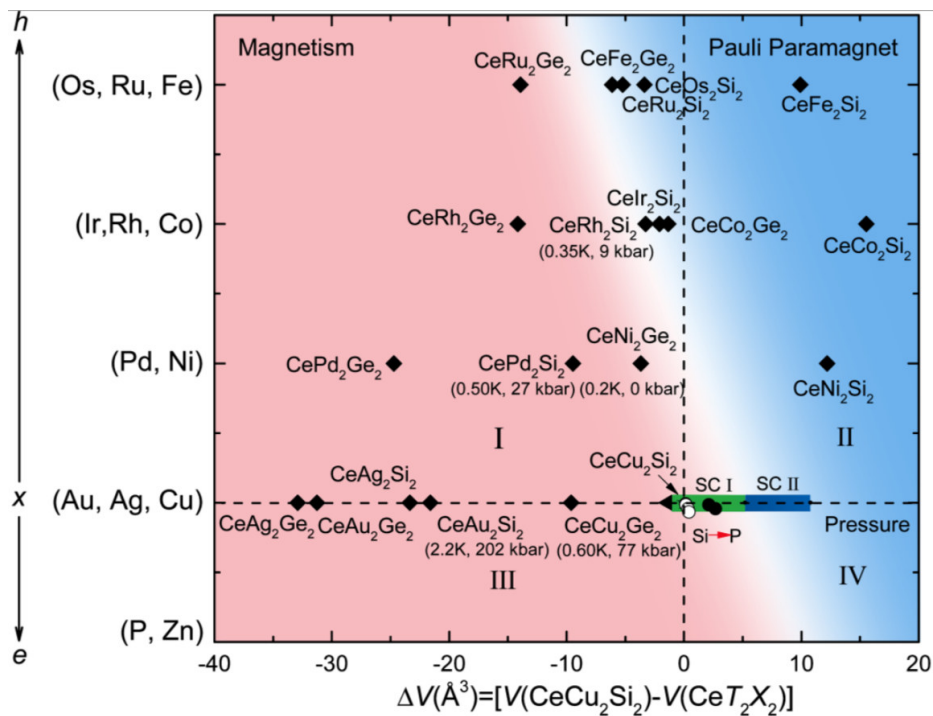


FIGURE I.25 – Diagramme récapitulatif du magnétisme des phases  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  au cérium avec silicium/germanium, pour différents métaux de transition qui procurent un dopage en électron (e) et trous (h), en fonction de la variation de volume de la maille élémentaire par rapport à celui de  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . Entre parenthèses figure la température maximale de la supraconductivité induite par la pression. La ligne blanche correspond à une généralisation du point critique quantique de l'argument de Doniach. Image prise de [Lai et al. 2017].

### I.4.3.2 Composés 122 de structure type $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$

Très proches de la structure type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , nous analysons ici les composés de structure type  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ . Cette structure est plus diversifiée en éléments du groupe p :  $X = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn, P, As, Sb}$ , mais par contre elle est moins diversifiée pour le métal de transition. Par rapport à la structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , elle est favorisée pour des métaux de transition

et éléments du groupe p assez gros. Certains composés dits polymorphes cristallisent dans les deux phases comme  $\text{CeIr}_2\text{Si}_2$  [HIEBL et al. 1986] ou  $\text{CeNi}_2\text{As}_2$  [EL GHADRAOUI et al. 1988]. Pour ces composés polymorphes, la température d'ordre magnétique est généralement plus basse dans la phase  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  que dans la phase  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  [KLIEMT et al. 2022].

Avec cette structure, le centre d'inversion au niveau de la terre rare est perdu, ce qui est commun à toutes les familles qui vont suivre. La répartition inversée du métal de transition et de l'élément p entre les deux feuillets BeGe mène à une différence de dispersion électronique, qui se traduit finalement par un transfert de charge électrique entre les deux feuillets [ZHENG et HOFFMANN 1986]. Bien qu'il existe des synthèses de monocristaux sous flux de Bismuth [KHIM et al. 2021] pour cette structure, il semblerait que le clivage y soit mauvais, ce qui restreint beaucoup les études optiques qui ont besoin d'une surface propre (ARPES, Raman, etc). Généralement les composés  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  ont des structures électroniques plus tridimensionnelles que les  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , dû à la liaison T-X interfeuillets [CHENG et al. 2019]. Il n'existe donc pas de phase non collapsée ici. La physique du cérium y est très intéressante, car l'absence de symétrie d'inversion peut mener à des effets particuliers de couplage spin orbite [SMIDMAN et al. 2017], pouvant mener à de la supraconductivité exotique comme observée dans  $\text{CeRh}_2\text{As}_2$  sous champ [KHIM et al. 2021]. En ce sens, les phases  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  au cérium sont très proches des composés non-centrosymétriques  $\text{CeTX}_3$  (T = métal de transition, X = Si, Ge) dont la structure est aussi une variante du type  $\text{BaAl}_4$  [KAWAI et al. 2008].

Composé	a (Å)	c/a	Ordre	Ref
$\text{CeRh}_2\text{Ga}_2$	4,33	2,25	K	[ANAND et al. 2017]
$\text{CeRh}_2\text{Sn}_2$	4,49	2,32	AF	[STRYDOM 2012]
$\text{CeRh}_2\text{P}_2$	4,16	2,29		[MADAR et al. 1987]
$\text{CeRh}_2\text{As}_2$	4,28	2,30	SC	[KHIM et al. 2021]
$\text{CeRh}_2\text{Sb}_2$	4,53	2,28	AF	[TAKABATAKE et al. 1997]
$\text{CeIr}_2\text{Si}_2$	4,14	2,38	IV	[MIHALIK et al. 2009]
$\text{CeIr}_2\text{Ge}_2$	4,25	2,38	IV	[MATHUR et FROST 1994]
$\text{CeIr}_2\text{Sn}_2$	4,50	2,23	AF	[BEYERMANN et al. 1991]



I.4. Composés intermétalliques contenant du cérium et de symétrie quadratique

CeIr <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	4,29	2,31	K	[CHENG et al. 2019]
CeNi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	4,41	2,29	AF	[SELSANE et al. 1990]
CeNi <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	4,22	2,23	IV	[SUZUKI et al. 2001]
CeNi <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>	4,41	2,26	AF	[CAVA et al. 1993]
CePd <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>	4,42	2,24	AF	[KLICPERA et al. 2017]
CePd <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	4,42	2,22	AF	[KLICPERA et al. 2017]
CePd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	4,55	2,30	AF	[BEYERMANN et al. 1991]
CePt <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	4,25	2,30	IV	[RAGEL et PLESSIS 2004]
CePt <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	4,40	2,30	AF	[DAS et al. 1991]
CePt <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	4,58	2,27	AF	[BEYERMANN et al. 1991]
CeCu <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	4,43	2,34	AF	[BEYERMANN et al. 1991]
CeCu <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>	4,34	2,36	AF	[MENTINK et al. 1994]
CeAg <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>	4,37	2,45	AF	[TAKABATAKE et al. 1997]
CeZn <sub>1,6</sub> Ge <sub>2</sub>	4,21	2,46	F	[LEFÈVRE et ROHR 2022]

TABLE I.4 – Composés de structure type CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> contenant du cérium.

Avec cette famille, nous voulons étendre les considérations de diagramme de Doniach généralisé que nous avons étudié pour la structure ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> à la figure (I.25), issues du travail de [LAI et al. 2017]. Pour ce faire, nous calculons le volume de la maille élémentaire pour les différents composés répertoriés ci-dessus, ce qui nous permet de les placer sur un axe horizontal représentant les variations de volume par rapport à un composé de référence, défini comme CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> qui est supraconducteur.

Pour l'axe vertical du diagramme, nous généralisons la procédure de considération du dopage. En effet, alors que pour la structure ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> étudiée par [LAI et al. 2017], les auteurs ont choisi deux éléments p isoélectroniques Si et Ge ; pour la structure CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> nous avons beaucoup d'élément p différents à considérer. Si nous postulons que l'élément du groupe p n'apporte aucun dopage, alors nous avons un problème avec CeIr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> qui possède un cérium de valence intermédiaire, mais dont le volume de la maille cristalline est plus grand que celui de CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> qui est supraconducteur. Nous proposons donc



que de l'élément du groupe p donne un effet de dopage similaire au métal de transition, ce qui généralise l'axe vertical du diagramme. Le fait de considérer le dopage simultané du métal de transition T et de l'élément du groupe p X semble justifié du fait de la forte hybridation de ces deux éléments dans le feuillet TX.

Enfin, nous ajustons les couleurs du graphe de manière à ce que la région rouge corresponde aux composés où l'atome de cérium est magnétique, et la zone bleue aux composés où l'atome de cérium est non magnétique, représenté à la figure (I.26). Cette figure constitue une contribution à ce travail de thèse, entièrement inspirée du travail de [LAI et al. 2017] mais dont nous n'avons pas trouvé de trace dans la littérature.

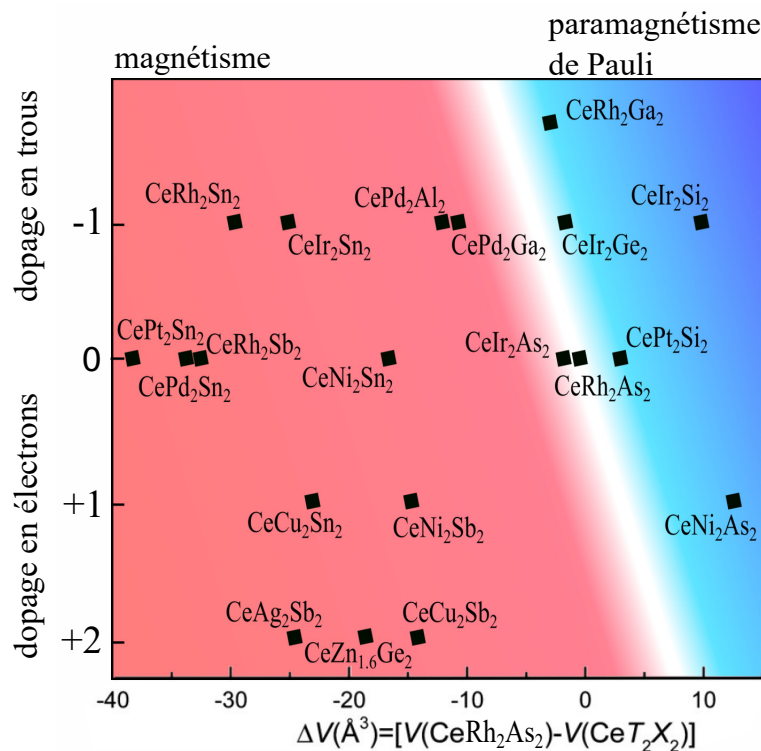


FIGURE I.26 – Diagramme récapitulant le magnétisme des phases  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  au cérium, prenant en compte les effets de dopage induits par la substitution du métal de transition et de l'élément p. La ligne blanche correspond à une généralisation du point critique quantique de l'argument de Doniach.

### I.4.3.3 Composés 112 de structure type $\text{ZrCuSi}_2$

La structure  $\text{ZrCuSi}_2$  est rencontrée pour des éléments p très gros, comme l'antimoine ou le bismuth. Naturellement, avec des éléments p aussi gros la plupart des composés au

cérium sont magnétiques. Le seul composé avec un cérium paramagnétique dont nous avons connaissance est CeCuAs<sub>2</sub>, qui n'est pas non plus dans un régime de liquide de Fermi à basse température [SENGUPTA et al. 2004]. Les phases ZrCuSi<sub>2</sub> sont très proches des autres familles et en particulier des supraconducteurs à base de fer, avec des surfaces de Fermi très cylindriques observées en oscillations quantiques sur CeAgBi<sub>2</sub>, LaAgBi<sub>2</sub> [THAMIZHAVAL et al. 2003b] et CeAgSb<sub>2</sub> [INADA et al. 2002] par exemple. Les méthodes d'autoflux marchent bien pour obtenir des monocristaux [THAMIZHAVAL et al. 2003b], mais souvent des stœchiométries non entières pour le métal de transition sont obtenues, ce qui peut avoir des conséquences drastiques sur les propriétés physiques. Par exemple CeNi<sub>0,8</sub>Bi<sub>2</sub> est reconnu pour être supraconducteur [MIZOGUCHI et al. 2011], tandis que CeNiBi<sub>2</sub> est antiferromagnétique [THAMIZHAVAL et al. 2003b].

Le groupe des métaux nobles a beaucoup été étudié, avec en particulier CeAgSb<sub>2</sub> qui est ferromagnétique avec un moment magnétique très faible, et antiferromagnétique sous pression [SIDOROV et al. 2003]. Son aimantation spontanée est de  $0,4\mu_B$  parallèle à l'axe  $c$ , et sous champ magnétique l'aimantation perpendiculaire à  $c$  atteint  $1,1\mu_B$ . Ces propriétés inhabituelles ont été reproduites en faisant appel à l'anisotropie du niveau de champ cristallin du cérium ainsi qu'à l'anisotropie des interactions magnétiques (avec un couplage dominant dans la direction  $c$ ) [ARAKI et al. 2003]. Cette situation est totalement inédite par rapport aux composés de structure ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, où l'anisotropie magnétique correspond directement à l'anisotropie de champ cristallin de l'orbitale du cérium [SZYTULA 1991]. Les considérations d'anisotropie en rapport avec le magnétisme sont aussi beaucoup discutées pour CeAuBi<sub>2</sub> [THOMAS et al. 2016; PIVA et al. 2020].

Composé	a (Å)	c/a	Ordre	Ref
CeCuAs <sub>2</sub>	4,05	2,50		[SENGUPTA et al. 2004]
CeCu <sub>0,9</sub> Sb <sub>2</sub>	4,34	2,36	AF	[FLANDORFER et al. 1996]
CeCuSb <sub>2</sub>			AF	[THAMIZHAVAL et al. 2003a]
CeCuBi <sub>2</sub>	4,55	2,15	AF	[THAMIZHAVAL et al. 2003b]
CeAgAs <sub>2</sub>	4,09	2,57	AF	[SZLAWSKA et KACZOROWSKI 2008]
CeAgSb <sub>2</sub>	4,36	2,45	F	[SIDOROV et al. 2003]
CeAgBi <sub>2</sub>	4,54	2,15	AF	[THAMIZHAVAL et al. 2003b]

#### I.4. Composés intermétalliques contenant du cérium et de symétrie quadratique

CeAuAs <sub>2</sub>	4,11	2,47	AF	[SZLAWSKA et KACZOROWSKI 2008]
CeAuSb <sub>2</sub>	4,41	2,35	AF	[THAMIZHAVAL et al. 2003a]
CeAuBi <sub>2</sub>	4,63	2,14	AF	[ADRIANO et al. 2015]

TABLE I.5 – Composés de structure type ZrCuSi<sub>2</sub> contenant du cérium et un métal de transition de la colonne du cuivre.

Cette famille montre aussi une particularité très intéressante, qui est que la nature de l'ordre magnétique est associée à la symétrie du niveau de champ cristallin occupé par l'électron  $f$  du cérium. En effet, les composés ferromagnétiques CeAgSb<sub>2</sub>, CeZnSb<sub>2</sub> et CeCd<sub>0,7</sub>Sb<sub>2</sub> montrent un doublet  $\Gamma^6$  pour l'orbitale  $4f$  du cérium à basse énergie, tandis que les composés antiferromagnétiques ont une orbitale  $4f$  du cérium de symétrie  $\Gamma_{1,2}^7$ . De plus, cet effet est directement associé à l'anisotropie du système  $c/a$ , comme représenté à la figure (I.27). Cette relation qu'entretient l'anisotropie du système, la symétrie du niveau de champ cristallin le plus bas du cérium et les propriétés physiques est aussi discutée dans les composés CeCoIn<sub>5</sub>, CeRhIn<sub>5</sub> et CeIrIn<sub>5</sub> [WILLERS et al. 2015], où elle semble associée à l'apparition de la supraconductivité.

#### I.4.3.4 Composés 111 de structure type CeFeSi

La structure type CeFeSi ou anti-PbFCl est disponible pour un nombre assez restreint de métaux de transition : T = Ti, Mn, Fe, Co, Ru, Os et d'éléments p : X = Si, Ge [GUPTA et SURESH 2015]. Il faut aussi que la terre rare soit assez grosse : par exemple dans les composés RFeSi, les phases pour R = Yb, Lu n'existent pas dans la littérature, ce que nous avons observé expérimentalement. D'autres composés existent en remplaçant la terre rare par un alcalino-terreux comme CaCoSi [HOFFMANN et al. 2014], CaRuSi [WU et al. 2019a], CaNiGe [HLUKHYI et al. 2008] ou encore MgTGe (T=Mn, Fe, Co) [WELTER et al. 1998; HLUKHYI et al. 2008; LIU et al. 2012]. Environ 70 composés sont référencés dans [GUPTA et SURESH 2015]. Si nous comptons en plus les composés faits à partir d'alcalino-terreux, la famille en entier ne dépasse pas les 100 membres. Enfin, quelques exceptions notables comme EuRhGa [PÖTTGEN et JOHRENDT 2000], ou encore le métastable PdNiGe [WOPERSNOW et SCHUBERT 1977] ont été rapportées.

Dans cette famille, il y a assez peu de composés fortement corrélés au cérium. Dans

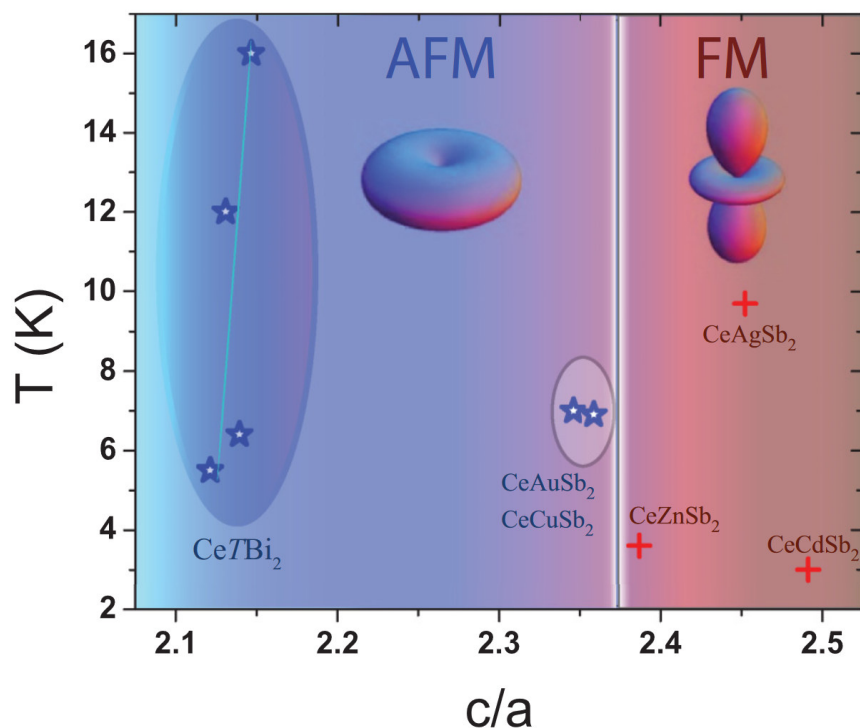


FIGURE I.27 – Température d’ordre magnétique en fonction de l’anisotropie  $c/a$  dans les 112, qui montre aussi l’importance de la symétrie du niveau de champ cristallin le plus bas du cérium pour la nature de l’ordre magnétique. Image prise de [ROSA et al. 2015].

le groupe du fer,  $\text{CeFeSi}$  comporte un cérium à valence intermédiaire [WELTER et al. 1992], tandis que  $\text{CeRuSi}$  et  $\text{CeRuGe}$  sont paramagnétiques de cohérence Kondo [SERENI et al. 2010a].  $\text{CeCoSi}$  intrigue beaucoup la communauté. Il s’ordonne magnétiquement à 9 Kelvin, et son ordre magnétique est presque insensible à un champ magnétique extérieur, même de 9 Tesla [CHEVALIER et al. 2006b]. Il a un comportement magnétique très spécial en pression [NIKITIN et al. 2020], avec une température d’ordre qui peut monter jusqu’à 38 K [LENGYEL et al. 2013], très élevée pour un composé au cérium. Un ordre multipolaire AFQ a été proposé par mesures de résonance magnétique nucléaire et quadripolaire [MANAGO et al. 2021]. Enfin, notons aussi le composé paramagnétique de cohérence Kondo  $\text{CeTiGe}$  [DEPPE et al. 2009], qui montre une transition métamagnétique de premier ordre [DEPPE et al. 2012].

#### I.4.3.5 Composés 1111 de structure type $\text{ZrCuSiAs}$

Cette dernière famille de composés représente l’objet principal de notre travail consacré à  $\text{LaFeSiH}$  et  $\text{CeFeSiH}$ , qui seront étudiés au chapitre (II). La structure  $\text{ZrCuSiAs}$  est la

même que celle des composés 112 de type  $ZrCuSi_2$  évoqués précédemment, mais accepte des éléments p plus petits. En 2008, environ 150 composés de cette structure avaient été rapportés [POETTGEN et JOHRENDT 2008 ; MUIR et SUBRAMANIAN 2012].

La synthèse des 1111 est assez compliquée, qualifiée de "fortement péritectique" par [JESCHE et al. 2017] avec l'apparition de phases secondaires très stables comme les 122 que nous avons vu précédemment. Seules les synthèses sous flux fonctionnent pour obtenir des monocristaux [KRELLNER et GEIBEL 2008], qui contrairement aux méthodes de Czochralski ou de Bridgman ne permettent que rarement d'obtenir des monocristaux de dimensions supérieures au  $mm^3$  [PÖTTGEN et al. 2020]. Lors du clivage des phases 1111 comme  $LaFeAsO$ , des surfaces polarisées  $[LaO]^+$  et  $[FeAs]^-$  sont obtenues, ce qui rend l'interprétation des données ARPES plus difficile [ZHANG et al. 2016].

De par leur histoire, les 1111 sont très souvent décrits à la manière des composés à anions mixtes, c'est-à-dire à partir de partir d'états de valence bien définis comme  $La^{3+}$ ,  $O^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $As^{3-}$ . Bien que cette vision soit très adaptée pour parler d'un semiconducteur transparent [HIRAMATSU et al. 2005], certains composés doivent être décrits avec des valences moins rigides comme  $LaZnSbO$  qui est prédit comme  $La^{1.7+}O^{1.2-}Zn^{0.4+}Sb^{0.9-}$  [GUO et al. 2011], ce que les auteurs considèrent comme une indication de la présence de covalence. En particulier, les supraconducteurs à base de fer qui sont plutôt conducteurs à température ambiante ne peuvent pas être décrits de manière purement ionique. Il semblerait tout de même que la séparation de cette structure en deux feuillets distincts, par exemple comme  $LaFePO = [LaO]^+[FeP]^-$  soit un bon point de départ, plus précisément  $LaFePO = [LaO]^{0.36+}[FeP]^{0.36-}$  [LEBEGUE 2007]. Le feuillet  $[LaO]^+$  est alors vu comme comportant plutôt des liaisons ioniques du type  $[LaO]^+ = La^{3+}O^{2-}$ , tandis que le feuillet  $[FeP]^-$  est à tendance métallo-covalente.

Nous aimerions aborder un aspect d'anisotropie particulier des phases 1111. Il a en effet été assez vite remarqué que les composés  $LaFeAsO$  et  $LaFePO$  mènent à des physiques très différentes. La supraconductivité de  $LaFeAsO$  dopé montre la coexistence d'un gap sans nœud et d'un gap avec nœuds [GONNELLI et al. 2009], tandis que la supraconductivité nodale de  $LaFePO$  [FLETCHER et al. 2009] est détruite par toute tentative de dopage et reste cantonnée aux très faibles températures. Les études de structures de

bandes en DFT+DMFT ont montré une différence fondamentale entre ces deux composés [VILDOSOLA et al. 2008]. Dans LaFeAsO, la bande issue de l'orbitale  $d_{z^2}$  est complètement remplie et la bande  $d_{xy}$  contribue au niveau de Fermi, tandis que dans LaFePO la situation est inversée, comme représenté à la figure (I.28). Il s'ensuit une grande différence des surfaces de Fermi, qui sont très bidimensionnelles pour LaFeAsO, tandis que LaFePO possède une poche tridimensionnelle issue de sa bande  $d_{z^2}$ , en accord avec les résultats DFT de [LEBEGUE 2007].

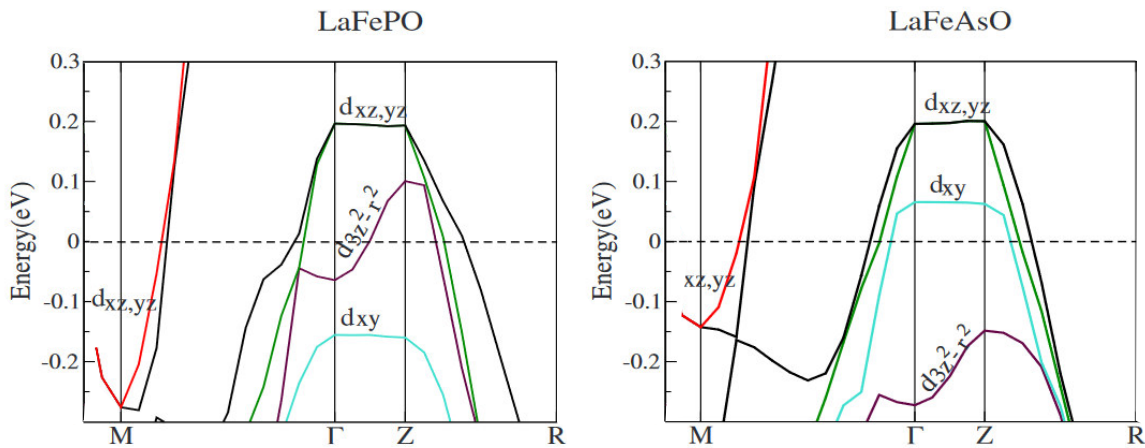


FIGURE I.28 – Différence de structure électronique prédite entre LaFeAsO et LaFePO sur le chemin de haute symétrie  $M \rightarrow \Gamma \rightarrow Z \rightarrow R$  de la zone de Brillouin, où il est justifié dans [VILDOSOLA et al. 2008] que l'effet principal provient du changement de la côte  $z_X$  selon l'axe  $c$  de l'élément  $p$  dans la maille élémentaire.

De plus, [VILDOSOLA et al. 2008] ont montré que cet effet était principalement associé à la côte  $z_X$  du pnictogène selon l'axe  $c$  de la maille. Un résultat comparable a depuis été observé expérimentalement en ARPES dans la solution solide  $\text{NdFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.1}$  [TAKEMORI et al. 2018], et repris à la figure (I.29). Ce changement de structure de bande a été associé au changement de symétrie du gap supraconducteur, passant de  $s^\pm$  wave pour LaFeAsO à  $d$  wave pour LaFePO [KUROKI et al. 2009; YIN et al. 2014].

Nous décrivons désormais quelques composés à électrons fortement corrélés de structure type  $\text{ZrCuSiAs}$ . Pour les composés sans électrons  $f$ , en plus de LaFeAsO et LaFePO nous pouvons évoquer  $\text{CaFeAsH}$  et  $\text{CaFeAsF}$  supraconducteurs à 28 K sous pression [GAO et al. 2018], ainsi qu'avec du dopage électronique dans  $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$  [MATSUSHI et al. 2009], ou encore  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$  [NOMURA et al. 2009]. Les effets de pression chimique par substitution de l'alcalino-terreux fonctionnent aussi très bien pour induire la supra-



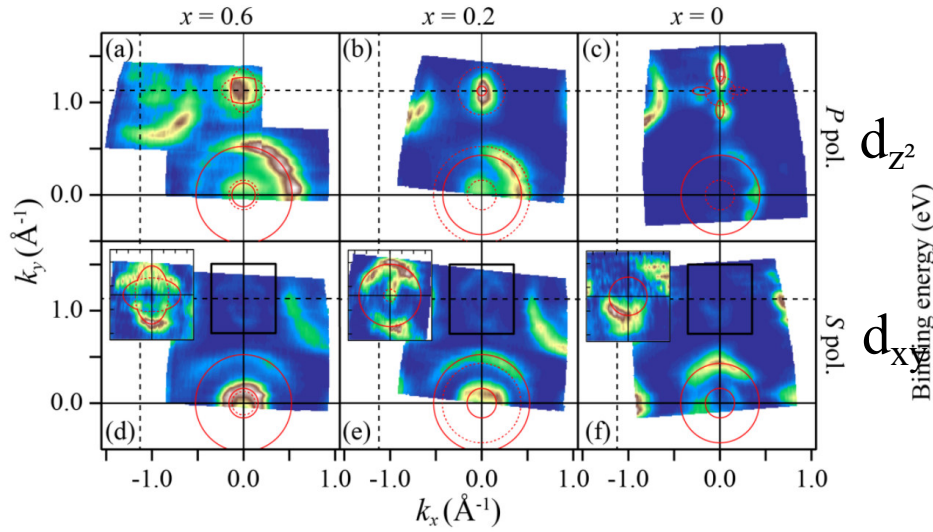


FIGURE I.29 – Variation observée de la structure électronique de  $\text{NdFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$  en ARPES, grâce à de la lumière polarisée qui permet d'éteindre la contribution de la bande  $d_{xy}$  ou  $d_{z^2}$ . La bande  $d_{z^2}$  contribue fortement à la poche centrée en  $(0,0)$  pour  $x = 0,6$ , alors qu'à  $x = 0$  c'est la bande  $d_{xy}$  qui y contribue le plus. Image prise de [TAKEMORI et al. 2018].

conductivité, à 28 K pour  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAsF}$  [ZHU et al. 2009], 47 K dans  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAsH}$  [MURABA et al. 2014b], et 56 K pour  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeAsF}$  [WU et al. 2009]. Un autre exemple très intéressant est  $\text{ThFeAsN}$  [SHIROKA et al. 2017]. Seul supraconducteur à base de fer contenant de l'azote connu à ce jour, il n'a pas d'ordre d'onde de densité de spin sur l'atome de fer, et le record de température critique pour un composé non dopé,  $T_c = 30\text{K}$ . Enfin, la famille  $\text{LaFeSiH}$ ,  $\text{LaFeSiF}_x$  et  $\text{LaFeSiO}_x$  a la particularité de contenir un feuillet fer-silicium. Le composé  $\text{LaFeSiH}$  sera discuté avec plus de détail dans la section suivante.

Composé	a (Å)	c/a	Ordre	Ref
$\text{CaFeAsH}$	3,88	2,13	SDW Fe	[HANNA et al. 2011]
$\text{CaFeAsF}$	3,88	2,21	SDW Fe	[XIAO et al. 2009]
$\text{SrFeAsF}$	4,00	2,24	SDW Fe	[NOMURA et al. 2009]
$\text{LaFeSiH}$	4,03	1,99	SC nodale	[BERNARDINI et al. 2018]
$\text{LaFeSiF}_x$	4,03	2,00	SC	[VANEY et al. 2022]
$\text{LaFeSiO}_x$	4,11	1,98	SC	[HANSEN et al. 2022]
$\text{LaFePO}$	3,96	2,15	SC nodale	[FLETCHER et al. 2009]
$\text{LaFeAsO}$	4,04	2,17	SDW Fe	[LA CRUZ et al. 2008]

ThFeAsN	4,04	2,11	SC nodale	[SHIROKA et al. 2017]
---------	------	------	-----------	-----------------------

TABLE I.6 – Composés de structure type ZrCuSiAs à électrons corrélés sans cérium et avec du fer.

Pour les composés à base de cérium, la famille du fer est de loin la plus étudiée. Elle comporte des composés paramagnétiques de cohérence Kondo comme CeFePO, des composés magnétiques comme CeRuPO, CeFeAsO et CeRuSiH, et des supraconducteurs comme CeFeAsO sous pression [MYDEEN et al. 2020]. Nous avons de plus accès à des effets de pression chimique sur monocristal autant par substitution du métal de transition dans  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$  que par l'élément p dans  $\text{CeFeP}_{1-x}\text{As}_x\text{O}$  [JESCHE et al. 2017], montrant toutes deux un point critique quantique antiferromagnétique. Néanmoins, l'effet de pression chimique dans  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$  semble très différent de l'application de pression extérieure sur CeRuPO [LENGYEL et al. 2015] : le point critique quantique (identifié comme la limite où la température d'ordre magnétique tend vers 0) n'est pas observé dans CeRuPO sous pression. Les auteurs justifient cette différence par un effet d'anisotropie : alors que CeRuPO est plus déformable selon l'axe  $c$  et que son anisotropie  $c/a$  diminue lors de l'application de pression extérieure, cette anisotropie augmente lors de la substitution de l'atome de ruthénium par l'atome de fer, menant à terme à une physique beaucoup plus bidimensionnelle dans CeFePO comme observée en RMN [KITAGAWA et al. 2013]. Notons qu'un changement de symétrie du niveau fondamental du cérium par l'application de pression a été évoqué pour CeRuPO [LENGYEL et al. 2015], en lien avec le passage de l'ordre ferromagnétique à antiferromagnétique. La différence entre pression extérieure et pression chimique est aussi discutée pour CeFeAsO [MATERNE et al. 2018].

Dans CeFePO, le niveau  $4f$  a été observé comme s'hybridant avec la bande de conduction issue de l'orbitale  $d_{z^2}$  du fer, et pas avec les bandes issues des  $d_{xz}/d_{yz}$  [HOLDER et al. 2010]. La signature associée à cette hybridation est absente dans l'étude ARPES de  $\text{CeFeAs}_{0,7}\text{P}_{0,3}\text{O}$ , ce qui a été attribué à la disparition de la bande  $d_{z^2}$  du niveau de Fermi [HOLDER et al. 2012]. Il semble donc que le scénario de modification de la structure de bande par la côte  $z_x$  de l'élément pnictogène selon l'axe  $c$  développé pour LaFeAsO et LaFePO et représenté à la figure (I.28) soit aussi applicable aux composés contenant du cérium à la place du lanthane. Nous en concluons donc que le diagramme de phase riche, montrant la succession de transitions de phases  $\text{K} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{SC} \rightarrow \text{AF}$  observée dans la



solution solide  $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$  [JESCHE et al. 2012] ne peut se comprendre avec seulement des aspects de pression chimique et l’argument de Doniach, mais qu’il demande aussi de prendre en compte des effets plus subtils d’anisotropie et de structure électronique. Une différence probante allant dans ce sens est l’absence de ferromagnétisme dans l’étude de  $\text{CeFeAsO}$  sous pression [MYDEEN et al. 2020], alors qu’un ordre ferromagnétique apparaît par effet de pression chimique induit par la substitution de l’arsenic par le phosphore [JESCHE et al. 2012]. Enfin, notons que la substitution de l’élément p a aussi été étudiée dans la version dopée au fluor avec la solution solide  $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_{0,95}\text{F}_{0,05}$  qui est supraconductrice, montrant aussi la transition d’un ordre antiferromagnétique à un ordre ferromagnétique pour les atomes de cérium, en coexistence avec la supraconductivité [LUO et al. 2011b].

Composé	a (Å)	c/a	Ordre	Ref
CeFeSiH	4,00	1,96	K	ce travail
CeFePO	3,92	2,13	K	[BRÜNING et al. 2008]
CeFeAsO	4,00	2,16	SDW Fe AF Ce	[QUEBE et al. 2000]
CeRuSiH	4,18	1,78	AF	[TENCÉ et al. 2008]
CeRuGeH	4,20	1,78	AF	[CHEVALIER et al. 2010]
CeRuPO	4,03	2,05	F	[KRELLNER et al. 2007]
CeRuAsO	4,10	2,05		[QUEBE et al. 2000]
CeOsSiH	4,14	1,83	AF	
CeOsPO	4,03	2,06	AF	[KRELLNER et al. 2007]

TABLE I.7 – Composés de structure type  $\text{ZrCuSiAs}$  contenant du cérium et un métal de transition de la colonne du fer.

Les autres groupes de métaux de transition ont été beaucoup moins étudiés.  $\text{CeCoSiH}$  et  $\text{CeCoGeH}$  montrent tout deux un comportement de fluctuations de spin pour le cérium [CHEVALIER et al. 2006a], dénoté SF. Dans  $\text{CeCoAsO}$  et le  $\text{CeCoPO}$ , le cobalt est magnétique avec un moment effectif  $\approx 1\mu_B$  [SARKAR et al. 2010], mais aucun ordre magnétique n’est observé pour le cérium. Nous pouvons citer le point critique quantique de  $\text{CeNiAsO}$  sous pression, ainsi qu’avec pression chimique dans  $\text{CeNiAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$  [LUO et al. 2014].  $\text{CeCuSO}$  est aussi très intéressant, composé à fermions lourds très similaire à  $\text{CeFePO}$ , mais sans

les fluctuations ferromagnétiques comme l'atteste son ratio de Wilson très faible [TAKANO et al. 2006; CHAN et al. 2006]. Enfin, dans le groupe du zinc, le composé CeZnAsO est décrit comme étant isolant et où les atomes de cérium sont paramagnétiques, alors que le composé CeZnSbO contient aussi des atomes de cérium paramagnétiques mais est métallique [TAKANO et al. 2008].

Composé	a (Å)	c/a	Ordre	Ref
CeCoSiH	3,96	1,99	SF	[CHEVALIER et al. 2006b]
CeCoGeH	4,04	1,92	SF	[CHEVALIER et al. 2006a]
CeCoPO	3,92	2,10	F Co	[KRELLNER et al. 2009]
CeCoAsO	4,02	2,01	F Co	[SARKAR et al. 2010]
CeRhAsO	4,09	2,05	AF	[MUIR et al. 2011]
CeIrAsO	4,06	2,08	AF	[MUIR et al. 2011]
CeNiPO	3,97	2,01	IV	[LUO et al. 2014]
CeNiAsO	4,08	1,99	AF	[LUO et al. 2011a]
CeCuSO	3,92	2,12	K	[TAKANO et al. 2006]
CeCuSeO	4,02	2,17		[POETGEN et JOHRENDT 2008]
CeCuTeO	4,15	2,24		[LIU et al. 2007]
CeAg <sub>0,8</sub> SO	3,93	2,29		[CHAN et al. 2006]
CeAgSeO	4,01	2,33		[POETGEN et JOHRENDT 2008]
$\alpha$ -CeZnPO	4,01	2,20		[LINCKE et al. 2006]
CeZnAsO	4,07	2,21		[TAKANO et al. 2008]
CeZnSbO	4,20	2,26		[TAKANO et al. 2008]
CeCdAsO	4,19	2,19		[CHARKIN et al. 1999]

TABLE I.8 – Composés de structure type ZrCuSiAs contenant du cérium et un métal de transition des autres colonnes que celle du fer.

Finalement, nous pouvons réaliser le même schéma récapitulatif que celui présenté

pour les composés de structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  à la figure (I.25), et pour les composés de structure  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  présenté à la figure (I.26). Nous procédons de la même manière que pour la figure (I.26), en calculant les différences de volume de maille élémentaire par rapport à un composé de référence défini comme  $\text{CeFePO}$  pour l'axe horizontal, et en déterminant l'effet de dopage pour le métal de transition et l'élément p, ainsi qu'en posant  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{H}^-$  pour les éléments légers, ce qui est justifié pour un feuillet  $[\text{CeO}]^{x+}$  ou  $[\text{CeH}]^{x+}$  à tendance ionique.

Néanmoins, les composés de la structure  $\text{ZrCuSiAs}$  montrent une certaine particularité. Premièrement, le composé  $\text{CeRuSiH}$  où les atomes de cérium sont ordonnés antiferromagnétiquement [TENCÉ et al. 2008] et le composé  $\text{CeCoAsO}$  où les atomes de cérium ne sont pas ordonnés magnétiquement [SARKAR et al. 2010] ont une maille élémentaire de volume similaire, ce qui indique un effet de dopage contraire à celui observé pour les composés de structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ . De plus, les composés  $\text{CeFePO}$  [BRÜNING et al. 2008] et  $\text{CeCuSO}$  [TAKANO et al. 2006] ont des propriétés physiques très proches, bien qu'étant très éloignés en termes de dopage. Il semble donc que l'effet du dopage ne soit pas assez prononcé pour être significatif, dans le sens où il permettrait clairement de distinguer les composés où l'atome de cérium est ordonné magnétiquement des composés paramagnétiques.

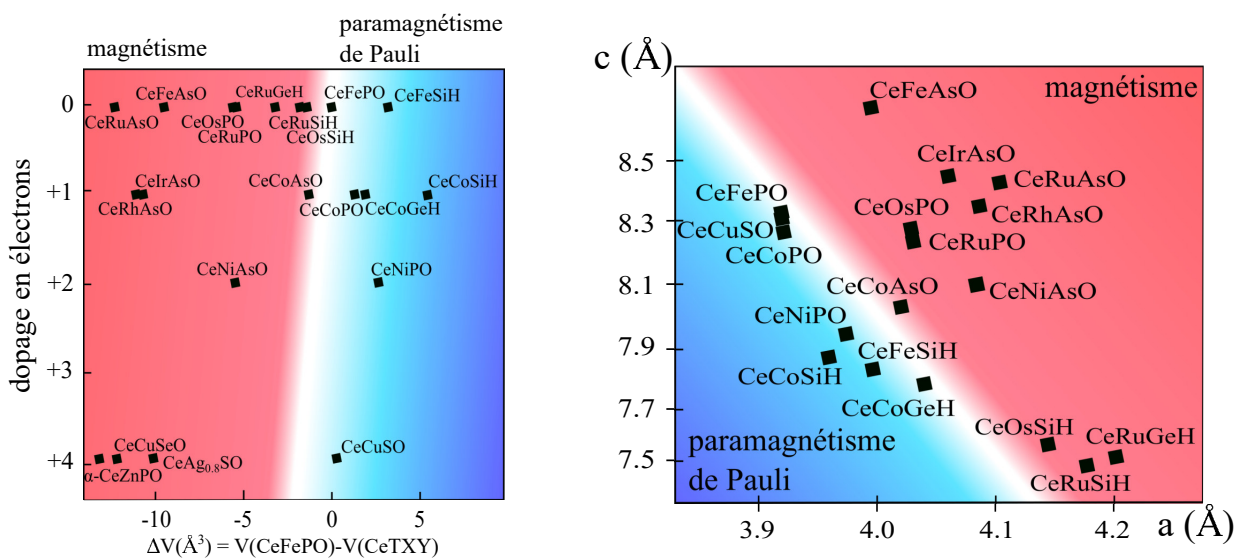


FIGURE I.30 – Diagrammes récapitulants le magnétisme des phases  $\text{ZrCuSiAs}$  au cérium. La ligne blanche correspond à une généralisation du point critique quantique de l'argument de Doniach.

Nous proposons donc d'abandonner l'axe de "dopage" du graphe, et de placer les composés sur une carte basée uniquement sur les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , représenté à la figure (I.30). Nous interprétons cette particularité comme l'indication que l'anisotropie qui nous amène à distinguer l'axe  $a$  de l'axe  $c$  dans les composés de structure type ZrCuSiAs est un facteur plus important que le dopage. Cette figure constitue elle aussi une contribution à ce travail de thèse.

Notons que les composés de la famille du zinc n'entrent pas dans cette classification, ce qui est probablement associé à leur caractère isolant comme pour CeZnAsO [TAKANO et al. 2008]. En effet, pour un composé isolant, il n'y a pas d'interactions magnétiques RKKY possibles entre les atomes de cérium.

## I.5 Propriétés physiques et structure électronique de La-FeSiH

LaFeSiH est un supraconducteur à base de fer avec une température critique  $T_c = 11$  K découvert en 2018 à l'ICMCB [BERNARDINI et al. 2018], l'un des seuls basés sur un feuillet FeSi avec LaFeSiF $_x$  et LaFeSiO $_x$  [VANEY et al. 2022; HANSEN et al. 2022]. La synthèse est réalisée par insertion d'hydrogène dans le composé LaFeSi, passant de la structure 111 de type CeFeSi étudiée à la section (I.4.3.4) à la structure 1111 de type ZrCuSiAs étudiée à la section (I.4.3.5).

À travers le schéma représenté à la figure (I.31), nous remarquons que l'effet principal de l'insertion d'hydrogène est d'augmenter la distance entre l'atome de lanthane et le plan des fers, passant de  $d_{R-T} = 3,084$  Å dans LaFeSi à  $d_{R-T} = 3,324$  Å dans LaFeSiH. L'effet de l'insertion d'hydrogène à l'intérieur du feuillet FeSi est assez faible. De plus, l'hydrogène au centre du tétraèdre de lanthane a tendance à former un tétraèdre plus régulier, où les distances tendent vers le tétraèdre parfait  $d_{R-R} = 4$  Å. Dit autrement, l'insertion de l'hydrogène tend à séparer le lanthane du feuillet FeSi, formant un feuillet [LaH] $^{x+}$  plus autonome.

Les propriétés physiques de ce composé diffèrent quelque peu du cas général des supraconducteurs à base de fer étudié à la section (I.3.2) : le composé stœchiométrique

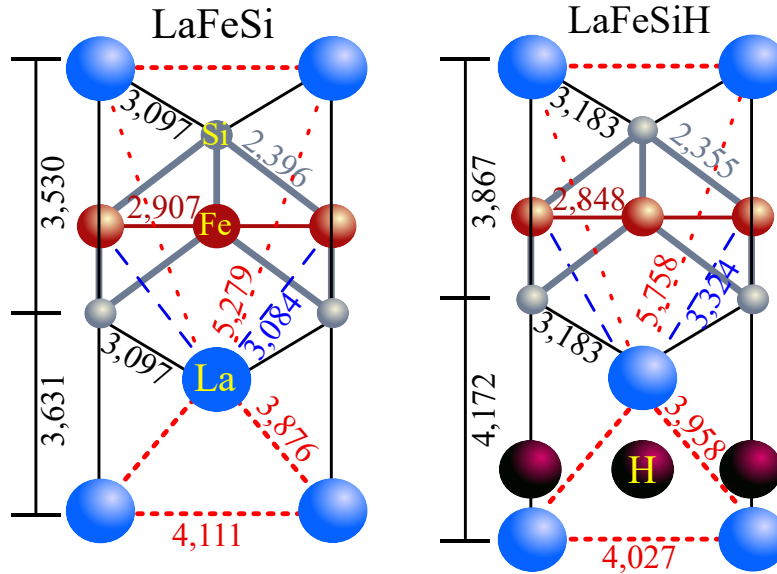


FIGURE I.31 – Schéma représentant les distances interatomiques dans LaFeSi et LaFeSiH.

est supraconducteur et le dopage détruit la supraductivité. De plus, aucun ordre d'onde de densité de spin n'y est observé, avec un moment magnétique mesuré sur l'atome de fer en Mossbauer proche de 0. LaFeSiH est donc plutôt à rapprocher de ThFeAsN [WANG et al. 2016], LaFePO [MCQUEEN et al. 2008], LiFeAs [PITCHER et al. 2008] et des supraconducteurs "fermions lourds" comme CsFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [WANG et al. 2013a]. De plus, les mesures de longueur de pénétration indiquent une supraconductivité très probablement nodale [BHATTACHARYYA et al. 2020]; le rapprochant un peu plus de LaFePO où la supraconductivité nodale est avérée [FLETCHER et al. 2009].

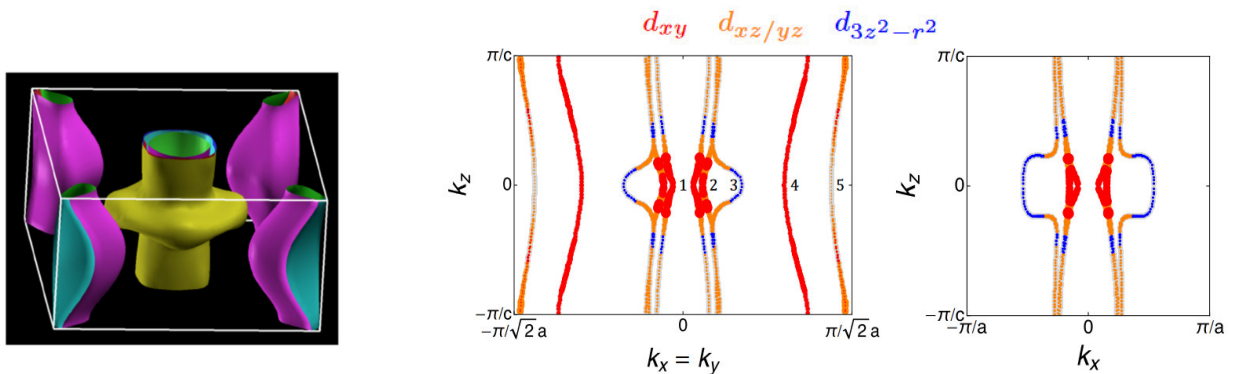


FIGURE I.32 – Surfaces de Fermi de LaFeSiH prédites en DFT. Images prises de [BERNARDINI et al. 2018] et de [BHATTACHARYYA et al. 2020].

Les calculs de structure de bande DFT prédisent des surfaces de Fermi plutôt bi-dimensionnelles, avec une boursoufflure tridimensionnelle autour du point  $\Gamma$  à  $k_z = 0$ .

Nous retrouvons les deux poches de trous autour de  $(k_x = k_y = 0, k_z)$  et les deux poches d'électrons autour de  $(k_x = k_y = \pi/a, k_z)$  typiques des supraconducteurs à base de fer. La boursoufflure montre une composante  $d_{z^2}$  dominante, tout comme pour la poche tridimensionnelle de LaFePO en  $k_z = \pi/c$  [LEBEGUE 2007]. Notons qu'une liaison chimique avec l'hydrogène pourrait aussi renforcer cette composante tridimensionnelle, comme proposé pour CaFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>AsH [MURABA et al. 2014a].

Nous allons désormais nous employer à construire "avec les mains" la structure de bande qui permet de reproduire les surfaces de Fermi de LaFeSiH, ce qui nous sera utile pour les modélisations théoriques du chapitre suivant. Nous avons vu à la section (I.4.3.5) que nous pouvons raisonnablement séparer ce composé en deux feuillets : un feuillet [LaH]<sup>x+</sup> ionique et un feuillet [FeSi]<sup>x-</sup> métallo-covalent. Comme première simplification, nous allons donc considérer que la structure électronique du composé LaFeSiH est essentiellement celle d'un feuillet [FeSi] dopé avec  $x$  électrons, c'est à dire que nous négligeons tout recouvrement électronique selon l'axe  $c$ , et en particulier la contribution des orbitales  $d_{z^2}$ .

Pour tenir compte du caractère covalent de ce feuillet, nous décidons de prendre pour bloc élémentaire un monomère [FeSi]<sup>-</sup>. Le fer apporte 6 électrons  $d$ , le silicium deux électrons  $p$ , et nous avons un électron supplémentaire à placer. Comme le silicium est plus électronégatif que le fer, nous plaçons les niveaux d'énergie  $p$  du silicium en aval des niveaux  $d$  du fer. Enfin, les orbitales  $p$  du silicium ne peuvent s'hybrider qu'avec le triplet  $t_2$  du fer, ce qui donne un diagramme comme représenté à la figure (I.33) a). Nous aurions pû considérer l'effet du champ cristallin pour l'atome de fer, mais nous défendons ici le postulat que cet effet est négligeable par rapport à celui de la liaison chimique fer-silicium.

Dans les supraconducteurs à base de fer, les liaisons fer-élément  $p$  liantes sont complètement remplies, comme prédit pour LaFeAsO [VILDOSOLA et al. 2008] représentés à la figure (I.33) b), où elles sont visibles autour de  $-3eV$ . La physique au niveau de Fermi met en jeu essentiellement les niveaux antiliants  $t_2^*$ . Nous supposons que la situation est similaire pour LaFeSiH.

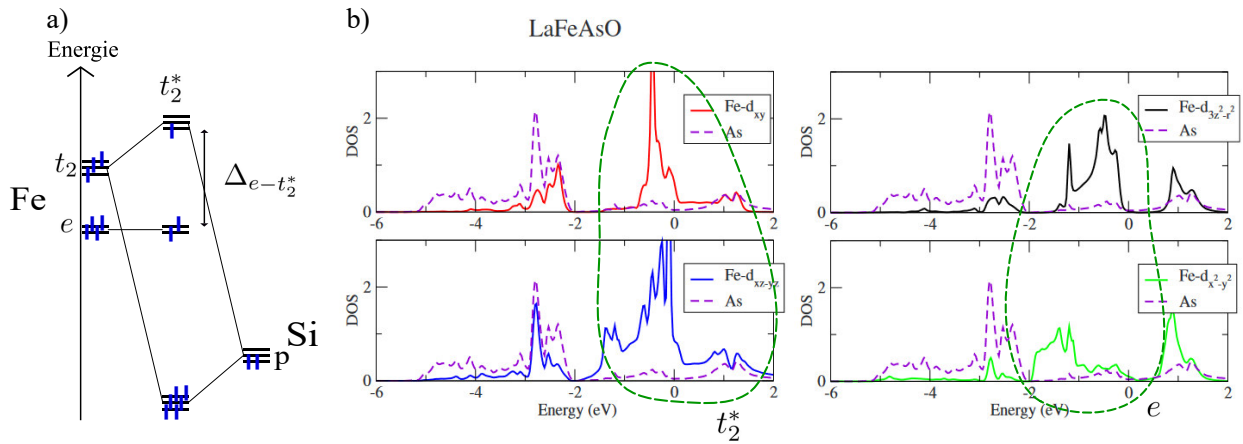


FIGURE I.33 – a) Monomère  $[\text{FeSi}]^-$ . b) Densité d'états en énergie prédites pour LaFeAsO [VILDOSOLA et al. 2008], qui permet de constater que le doublet  $e$  du fer ne contribue presque pas à la combinaison liante à  $-3\text{eV}$ , étant essentiellement non liante autour de  $-1\text{eV}$ . Les niveaux  $t_2^*$  antiliants contribuent tous trois aux surfaces de Fermi. Les deux cercles en pointillés verts désignent respectivement la contribution des niveaux  $t_2^*$  du fer et  $e$  du fer.

Pour construire la structure électronique du réseau  $[\text{FeSi}]^{x-}$ , nous utilisons la méthode de [TREMEL et HOFFMANN 1987] pour le réseau carré, et dont un bon livre d'introduction pourrait être [CANADELL et al. 2012]. Nous nous restreignons aux deux orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  pour ce travail, bien que la question de l'orbitale  $d_{xy}$  de LaFeAsO et de l'orbitale  $d_{z^2}$  de LaFePO et LaFeSiH puisse aussi être adressée à l'aide de cette méthode. Nous traçons les bandes issues des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sur le chemin de haute symétrie à la figure (I.34).

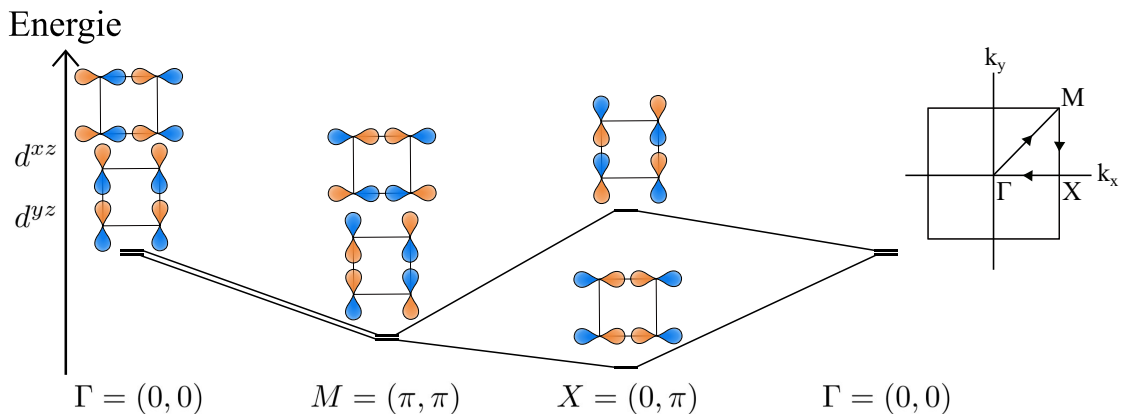


FIGURE I.34 – Structure de bandes pour des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sur un réseau carré.

Au point  $\Gamma$ , les deux orbitales montrent une liaison  $\pi$  antiliante dans une direction et une liaison  $\delta$  liante dans l'autre direction, et sont donc dégénérée d'énergie assez haute. Au point  $M$  la situation est inversée avec une liaison  $\pi$  liante et  $\delta$  antiliante, donc



la dégénérescence persiste et l'énergie est plus basse. Au point  $X$  les deux orbitales se différencient, l'une achevant un minimum global d'énergie avec deux liaisons  $\pi$  et  $\delta$  liantes, et l'autre un maximum d'énergie avec deux antiliantes.

De plus, nous nous attendons à lever la dégénérescence entre  $\Gamma$  et  $M$ . En effet, les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  forment à elles deux une représentation de dimension deux du groupe du carré, et sont transformées l'une en l'autre par l'opération de miroir diagonal  $\sigma^+$ . Cette opération est particulièrement importante pour étudier les bandes dans la région  $\Gamma \rightarrow M \Leftrightarrow k_x = k_y$ , puisqu'elle en est le seul élément de symétrie non trivial. Nous nous attendons donc à avoir une hybridation entre la bande  $d_{xz}$  et la bande  $d_{yz}$  en  $\Gamma \rightarrow M \Leftrightarrow k_x = k_y$ , pour former les combinaisons liantes et antiliantes  $d_{xz} \pm d_{yz}$ , qui sont les représentations du groupe de symétrie  $\mathbb{Z}_2 = \{1, \sigma^+\}$  dans cette région.

Ajoutons désormais l'hybridation antiliante avec le silicium. Le recouvrement avec les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  du silicium est maximal en  $M$  (cf figure (I.35) a)) et donc nous nous attendons à atteindre un maximum en énergie. Une hybridation antiliante de plus faible intensité est aussi autorisée en  $\Gamma$ , et une hybridation avec l'orbitale  $p_z$  du silicium inverse l'ordre des bandes en  $X$ . Cette structure de bande qualitative peut être reproduite à partir d'un modèle de liaisons fortes qui sera défini dans le chapitre suivant, représentée à la figure (I.35) b), et permet de reproduire la bonne topologie des surfaces de Fermi pour les supraconducteurs à base de fer, représentées à la figure (I.35) c).

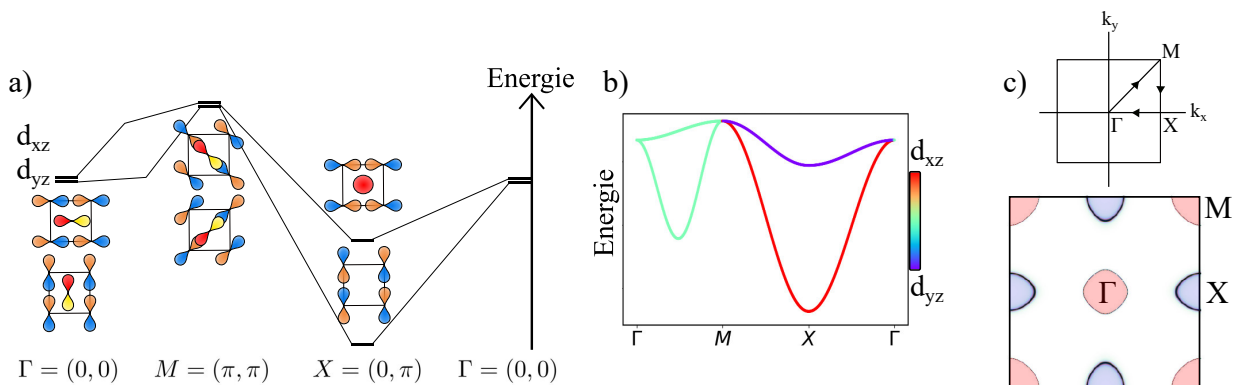


FIGURE I.35 – a) Structure de bandes qualitative avec hybridation antiliante fer-silicium. b) Structure de bandes du modèle de liaisons fortes associé. c) Surfaces de Fermi pour la structure de bandes b), qui reproduit celle des supraconducteurs à base fer avec deux poches de trous en  $\Gamma$  et  $M$  et deux poches d'électrons en  $X$  et son équivalent.



## I.6 Récapitulatif et présentation de la problématique de ce travail de thèse

Dans cette introduction, nous avons présenté la problématique des corrélations électroniques dans les composés contenant des atomes de terre rares tel que le cérium à la section (I.2), et/ou des atomes de métal de transition comme le fer à la section (I.3). Nous avons vu que des états de la matière exotiques peuvent émerger des fortes corrélations électroniques associées à la répulsion coulombienne : du paramagnétisme fortement corrélé, du magnétisme quantique ou encore de la supraconductivité non conventionnelle. Nous avons aussi étudié la théorie des liquides de Fermi à la section (I.1) qui prédit un comportement universel pour beaucoup de composés, observé en pratique même dans le régime paramagnétique de cohérence Kondo, avec la présence de ratio universels comme le ratio de Wilson, de Kadowaki-Woods et de Behnia (voir figure I.1).

Nous avons aussi présenté plusieurs familles de composés à électrons fortement corrélés contenant du cérium et de symétrie quadratique. Nous avons vu que dans ces composés l'anisotropie peut souvent être associée à un changement drastique des propriétés physiques, comme un changement de dimensionnalité des surfaces de Fermi entre les composés de structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  en phase collapsée et non collapsée à la section (I.4.3.1), un changement de symétrie de l'orbitale du cérium et de nature de l'ordre magnétique dans les composés 112 à la section (I.4.3.3), ou encore un changement de nature des bandes de conduction associé à un changement de symétrie du gap supraconducteur entre  $\text{LaFeAsO}$  et  $\text{LaFeSiH}$  aux sections (I.4.3.5) et (I.5). Nous avons montré que les propriétés du cérium dans composés de structure type  $\text{ZrCuSiAs}$  sont moins sensibles à l'effet de dopage que dans ceux de structure type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ , avec les figures (I.25), (I.26) et (I.30).

Notre travail se développe selon le plan suivant. Dans le second chapitre, nous étudions théoriquement un effet d'anisotropie particulier associé à la présence d'un couplage Kondo non local entre les électrons  $f$  du cérium et les électrons  $d$  du fer dans  $\text{CeFeSiH}$ . Le modèle développé permet de reproduire la physique effective du régime Kondo cohérent présentée à la section (I.2.2) de cette introduction, menant à une reconstruction des surfaces de Fermi et à l'effet dopant du cérium. Nous étudions l'effet dopant du cé-

rium avec un couplage Kondo non local appliqué à la structure électronique de  $\text{LaFeSiH}$ , que nous avons construite à la section (I.5). Puis, avec la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ , nous étudions expérimentalement la problématique de la substitution cérium-lanthane présentée à la section (I.2.3), à partir d'un supraconducteur à base de fer.

Dans le troisième chapitre, avec la solution solide  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$ , nous étudions expérimentalement la problématique de l'argument de Doniach présenté à la section (I.2.4). Puis, nous mettons en relation la destruction de l'ordre magnétique de l'argument de Doniach avec la destruction de l'ordre magnétique dans les systèmes frustrés présentée à la section (I.3.1) avec un modèle théorique de magnétisme localisé en présence de couplage Kondo non local. Pour finir, nous introduisons un modèle qui reproduit l'ordre magnétique de  $\text{CeRuSiH}$  à champ nul et nous proposons un ordre magnétique pour le plateau d'aimantation observé expérimentalement.

## Chapitre II

# Solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ : supraconductivité et régime paramagnétique de cohérence Kondo

Dans ce chapitre, nous présentons une étude théorique et expérimentale de la substitution cérium-lanthane dans des supraconducteurs à base de fer 1111. Ce travail s'appuie d'une part sur la modélisation du régime de liquide de Fermi cohérent induit par l'atome de cérium sur la structure électronique des supraconducteurs à base de fer 1111, et d'autre part sur les mesures réalisées sur les solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSi}$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ . Il est motivé par la découverte du supraconducteur non conventionnel à base de fer  $\text{LaFeSiH}$  par [BERNARDINI et al. 2018] que nous avons discuté dans la section (I.5), ainsi que par les travaux sur la substitution cérium-lanthane de [BURDIN et LACROIX 2013] que nous avons discutés dans la section (I.2.3).

Les fortes corrélations électroniques induites par l'atome de cérium dans des pnictures 1111 à base de fer a déjà fait l'objet d'études théoriques, notamment par [POUROVSKII et al. 2008]. Les auteurs ont montré par des calculs *ab initio* que dans les composés  $\text{REFeAsO}$  ( $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) et  $\text{CeFePO}$ , l'hybridation entre les électrons  $d$  du fer et l'électron  $f$  du cérium mène à des effets de cohérence Kondo, rendant les composés contenant du cérium différents des autres pnictures à base de fer. La température Kondo est estimée à 10 K dans  $\text{CeFePO}$  et négligeable dans  $\text{CeFeAsO}$ , mais pour ce dernier elle est prédite comme pouvant augmenter jusqu'à 40 K sous une pression de 10 GPa.  $\text{CeFePO}$  est reconnu

expérimentalement comme composé à fermions lourds paramagnétique [BRÜNING et al. 2008], alors que CeFeAsO montre un magnétisme d'onde de densité de spin pour les atomes de fer et un ordre antiferromagnétique pour les atomes de cérium [McGUIRE et al. 2009]. Néanmoins, le régime paramagnétique de cohérence Kondo peut être induit dans CeFeAsO sous pression [MYDEEN et al. 2020], et un dôme supraconducteur est observé à la transition entre le régime magnétique et le régime paramagnétique. Par ailleurs, nous avons vu que la supraconductivité des pnictures à base de fer dépend fortement de la topologie des surfaces de Fermi à travers le mécanisme de nesting entre les poches d'électrons et les poches de trous, et qu'une grande concentration en atomes de cérium mène à une reconstruction des surfaces de Fermi dans le régime Kondo cohérent. Nous allons donc discuter théoriquement des effets du cérium sur les supraconducteurs à base de fer 1111 sur cet aspect des surfaces de Fermi.

Dans une première partie, nous présentons une modélisation théorique de l'effet du cérium dans le régime de cohérence Kondo pour les composés 1111 à base de fer. Dans une seconde partie, nous présentons notre protocole de synthèse pour les intermétalliques de terres rares, ainsi que les mesures physiques réalisées sur les solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSi}$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ .

## II.1 Modélisation et étude des effets de l'hybridation non locale entre cérium et fer

Dans cette partie, nous étudions théoriquement le régime de liquide de Fermi cohérent à basse température, et en particulier les reconstructions des surfaces de Fermi induites par la contribution des électrons  $f$  du cérium à la conduction, appliquées à la structure électronique du composé  $\text{LaFeSiH}$  que nous avons présentée à la section (I.5). Dans la majorité des cas, les modèles considèrent une interaction locale (sur le même site) entre l'orbitale  $f$  du cérium et les électrons de conduction. Le modèle présenté possède la particularité de considérer un terme d'hybridation non locale entre les orbitales  $d$  du fer et l'orbitale  $f$  du cérium. Par une approche de champ moyen, cette hybridation non locale induit une hybridation variable dans l'espace réciproque. En conséquence, des nœuds d'hybridation nulle peuvent apparaître dans la zone de Brillouin, ce qui ne serait pas le

cas avec une hybridation locale.

Des hybridations Kondo non constantes dans l'espace réciproque sont reportées expérimentalement, en conductivité optique [BURCH et al. 2007], en Raman [BUHOT et al. 2020], et en ARPES [MIYAZAKI et al. 2012; STAROWICZ et al. 2014; NAKATANI et al. 2018; WU et al. 2021]; et font aussi l'objet d'études théoriques. [DANZENBÄCHER et al. 2005] expliquent les variations d'intensité observée en photoémission sur CePd<sub>3</sub> à l'aide d'un modèle d'Anderson périodique où l'hybridation entre les électrons  $d$  et les électrons  $f$  dépend de la quasi-impulsion  $k$  selon la direction dans la zone de Brillouin. Dans [BURCH et al. 2007], les auteurs évoquent une hybridation Kondo non constante menant à différentes valeurs de gap Kondo avec les différentes bandes de conduction pour reproduire les mesures de conductivité optique sur les composés CeTIn<sub>5</sub> (T = Co, Rh, Ir). Dans [GHAEMI et SENTHIL 2007], les auteurs étudient une condensation non homogène du paramètre d'ordre de cohérence Kondo  $r_i = \langle f_i^\dagger c_i \rangle$  entre les électrons  $f$  et les électrons de conduction  $c$ . Cette condensation non homogène mène alors à une situation analogue à celle de la supraconductivité non conventionnelle, où le gap d'hybridation Kondo possède des nœuds. Les auteurs montrent que dans certains cas il est possible de déstabiliser l'état de liquide de Fermi cohérent à couplage Kondo  $J_K$  suffisamment faible, ce qui est impossible dans le cas normal. Dans [GHAEMI et al. 2008], les auteurs considèrent une dépendance en  $k$  de l'hybridation provenant de la symétrie de l'orbitale  $f$ , qui mène à une dépendance en  $k$  du singulet Kondo lorsque l'orbitale  $f$  est couplée à la mer de conduction décrite sur la base des ondes sphériques. Les auteurs étudient alors les nœuds d'hybridation Kondo en analogie avec les arcs de Fermi observés dans les cuprates. Dans [WEBER et VOJTA 2008] les auteurs considèrent des nœuds d'hybridation induits par un couplage Kondo non local, et montrent qu'ils peuvent mener à des nœuds supplémentaires du gap supraconducteur dans le régime de supraconductivité de fermions lourds. Dans [WU et TREMBLAY 2015], les auteurs considèrent la compétition entre un terme d'hybridation locale et un terme d'hybridation non locale du modèle d'Anderson périodique traité en Monté Carlo. Ils prouvent la possibilité d'induire de la supraconductivité non conventionnelle médiée par des fluctuations magnétiques à partir de cette compétition entre hybridation Kondo locale et non locale, sans avoir recours à l'introduction d'interactions RKKY *ad-hoc*. Dans [AHAMED et al. 2018] les auteurs considèrent une interaction Kondo non locale pour justifier la faible présence de composés à fermions lourds ferromagnétiques, à travers un

processus d'interférences destructives pour l'interaction RKKY dans le cas de singulets Kondo de symétrie  $p$ -wave. Nous pouvons aussi citer le cas des isolants Kondo CeRhSb et CeNiSn, où des nœuds du pseudogap Kondo ont été observés en conductivité thermique [SERA et al. 1997], et ont été étudiés théoriquement dans [IKEDA et MIYAKE 1996; MORENO et COLEMAN 2000]. Un gap Kondo nodal a aussi été utilisé pour modéliser le composé  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> [RAMIRES et al. 2012]. Dans le cas des isolants Kondo topologiques, les considérations de couplage Kondo non local peuvent s'avérer importantes pour déterminer les états de bord [ALEXANDROV et COLEMAN 2014]. Finalement, le couplage Kondo non local a aussi été étudié dans le contexte de l'effet Kondo multicanal [COLEMAN et al. 1999].

Le travail présenté ici est assez proche du modèle développé dans [WEBER et VOJTA 2008], à la différence que la structure électronique des électrons de conduction que nous étudions est multi-bande comme celle du composé LaFeSiH. Nous étudions cet effet d'anisotropie d'hybridation entre les électrons  $f$  du cérium et les électrons  $d$  du fer dans l'espace réciproque en relation avec l'anisotropie de l'orbitale du cérium.

### II.1.1 Modèle pour CeFeSiH

Le modèle que nous considérons pour CeFeSiH comporte un terme associé aux électrons  $d$  du fer  $\mathcal{H}_d$ , un terme associé aux électrons  $f$  du cérium  $\mathcal{H}_f$ , et un terme associé au couplage Kondo non local entre les électrons  $d$  du fer et les électrons  $f$  du cérium  $\mathcal{H}_{fd}$  :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_{fd}, \quad (\text{II.1})$$

où chaque terme sera présenté dans les sections suivantes.

#### II.1.1.1 Structure cristalline des composés LaFeSiH et CeFeSiH et hybridation $fd$ non locale

À partir de la structure cristalline de LaFeSiH et CeFeSiH représentée à la figure (II.1), et prenant en compte le fait que la structure électronique de LaFeSiH est très bidimensionnelle [BERNARDINI et al. 2018], nous allons nous restreindre à étudier un seul plan de fer et les cériums alentours. Cette simplification préserve la non localité de

l'hybridation  $fd$ , et nous négligeons les positions alternées des atomes de cérium par rapport au plan des fers, considérant ainsi les atomes de cérium au centre de chaque plaquette représentées à la figure (II.1).

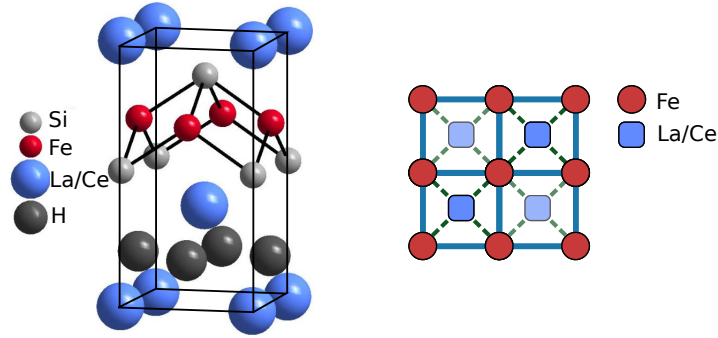


FIGURE II.1 – Structure cristalline de LaFeSiH et CeFeSiH, et modélisation simplifiée avec un réseau carré, où les atomes de La/Ce sont placés au centre des plaquettes de fer.

### II.1.1.2 Modèle à deux bandes pour les orbitales $d$ du fer

Pour reproduire la structure électronique de LaFeSiH, nous choisissons le modèle à deux bandes de [RAGHU et al. 2008]. Ce modèle consiste en deux orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , avec des intégrales de transfert premiers et seconds voisins représentées à la figure (II.2).

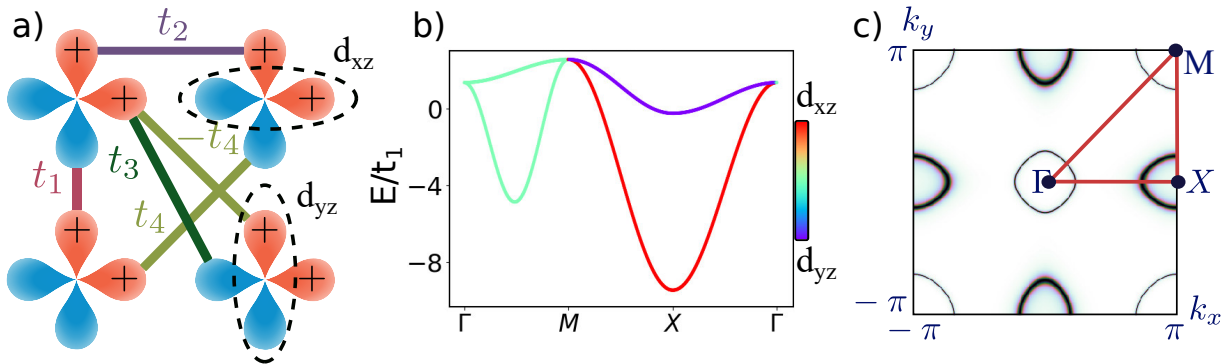


FIGURE II.2 – a) : Modèle de liaisons fortes de [RAGHU et al. 2008] avec deux orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Ces orbitales ne possèdent que deux lobes car il faut considérer l'hybridation avec les atomes de silicium hors du plan des fers. b) : Structure de bande sur le chemin de haute symétrie.  $E$  désigne l'énergie des deux bandes de conduction définies par  $2E_{\pm}(k) = \epsilon_k^{xx} + \epsilon_k^{yy} - 2\mu \pm \sqrt{(\epsilon_k^{xx} - \epsilon_k^{yy})^2 + 4(\epsilon_k^{xy})^2}$ . c) : Surfaces de Fermi associées.

En écrivant  $d_{k\sigma}^{\alpha}$  la destruction d'un électron  $d$  du fer d'indice orbitalaire  $\alpha = xz, yz$ , de spin  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  et de quasi-impulsion  $k$ , le hamiltonien pour les électrons  $d$  s'écrit comme :

$$\mathcal{H}_d = \sum_{k\sigma\alpha\alpha'} \left( \epsilon_k^{\alpha\alpha'} - \mu\delta^{\alpha\alpha'} \right) d_{k\sigma}^{\alpha\dagger} d_{k\sigma}^{\alpha'}. \quad (\text{II.2})$$

Où les énergies  $\epsilon_k^{\alpha\alpha'}$  correspondent aux transformées de Fourier des paramètres de saut  $t_{ij}^{\alpha\alpha'}$  définis à la figure (II.2),  $\epsilon_k^{\alpha\alpha'} = \sum_{ij} e^{ik(r_i-r_j)} t_{ij}^{\alpha\alpha'}$  :

$$\begin{aligned} \epsilon_k^{xx} &= -2t_1 \cos(k_x) - 2t_2 \cos(k_y) - 4t_3 \cos(k_x) \cos(k_y) \\ \epsilon_k^{yy} &= -2t_1 \cos(k_y) - 2t_2 \cos(k_x) - 4t_3 \cos(k_x) \cos(k_y) \\ \epsilon_k^{xy} &= 4t_4 \sin(k_x) \sin(k_y), \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

et le terme de potentiel chimique  $\mu$  nous permet de varier le nombre d'électrons de conduction par site de fer  $n_d$ .

### II.1.1.3 Modèle atomique pour l'orbitale $f$ du cérium

Nous ajoutons la contribution du cérium à partir d'un hamiltonien atomique, comportant un niveau d'énergie  $\epsilon_f$  et une répulsion de Hubbard  $U$ , en écrivant  $f_{\delta\sigma}$  la destruction d'un électron  $f$  du cérium, de pseudo-spin  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  au site  $\delta$  :

$$\mathcal{H}_f = \epsilon_f \sum_{\delta\sigma} f_{\delta\sigma}^{\dagger} f_{\delta\sigma} + U \sum_{\delta} f_{\delta\uparrow}^{\dagger} f_{\delta\uparrow} f_{\delta\downarrow}^{\dagger} f_{\delta\downarrow}. \quad (\text{II.4})$$

L'indice de pseudo-spin  $\sigma$  est introduit pour prendre en compte la dégénérescence du doublet de Kramers de plus basse énergie, qui est impliqué dans l'effet Kondo. Dans un cristal quadratique comme CeFeSiH, le doublet de basse énergie peut avoir l'une des trois symétries  $\Gamma^6$ ,  $\Gamma^{7+}$  et  $\Gamma^{7-}$  discutées dans l'introduction à la section (I.4.1). Les excitations dans les autres niveaux de champ cristallin sont négligées, car ces derniers sont généralement à haute énergie avec un  $\Delta_{CEF} \approx 100$  K comme discuté à la section (I.4.1). Par rapport aux opérations de symétrie du groupe du carré  $D^4$ , ces doublets peuvent être représentés comme à la figure (II.3).



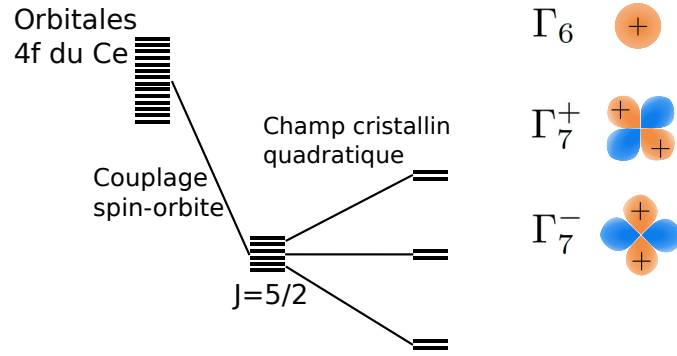


FIGURE II.3 – Levée de dégénérescence des orbitales  $f$  du cérium dans un cristal quadratique, et symétrie des doublets  $\Gamma^6$ ,  $\Gamma^{7+}$  et  $\Gamma^{7-}$  par rapport aux opérations du groupe du carré  $D^4$ .

#### II.1.1.4 Hybridation non locale entre cérium et fer

À partir d'une structure cristalline où les atomes de cérium sont au milieu des plaquettes de fer, représentée à la figure (II.1), nous pouvons écrire le terme d'hybridation entre l'orbitale  $f_{\delta\sigma}$  du cérium de pseudo-spin  $\sigma$  au site  $\delta$  et les orbitales  $d_{i\sigma}^\alpha$ ,  $\alpha = xz, yz$  du fer de spin  $\sigma$  au site  $i$  comme :

$$\mathcal{H}_{fd} = v \sum_{i\delta\alpha\sigma} (\gamma_{i\delta}^\alpha f_{\delta\sigma}^\dagger d_{i\sigma}^\alpha + h.c.). \quad (\text{II.5})$$

Le signe des facteurs de structure  $\gamma_{i\delta}^\alpha$  dépendent de la symétrie considérée pour le doublet du cérium à basse énergie, comme représenté à la figure (II.4). Après transformée de Fourier  $\gamma_k^\alpha = \sum_{i\delta} e^{ik(r_i - r_\delta)} \gamma_{i\delta}^\alpha$ , nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Gamma^6 : \gamma_k^x &= -4i \sin \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2}, \quad \gamma_k^y = -4i \sin \frac{k_y}{2} \cos \frac{k_x}{2} \\ \Gamma^{7+} : \gamma_k^x &= 4i \sin \frac{k_y}{2} \cos \frac{k_x}{2}, \quad \gamma_k^y = 4i \sin \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} \\ \Gamma^{7-} : \gamma_k^x &= -4i \sin \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2}, \quad \gamma_k^y = 4i \sin \frac{k_y}{2} \cos \frac{k_x}{2}. \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

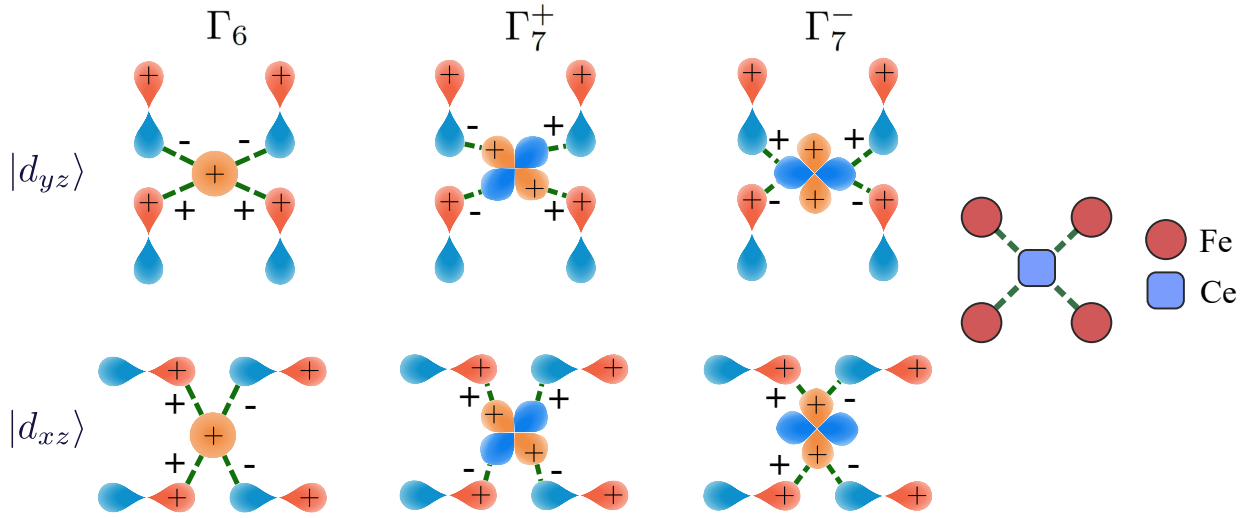


FIGURE II.4 – Hybridation non locale entre un atome de cérium et les atomes de fer proches voisins, dont le signe dépend de la symétrie considérée pour l'orbitale du cérium.

## II.1.2 Méthode et approximation

Nous voulons décrire le régime de liquide de Fermi cohérent, dans lequel les électrons  $f$  du cérium participent à la conduction électronique, apportant une très grande masse effective  $m^*$  pour les quasi-particules qui correspondent alors à des fermions lourds, associés à une très grande densité d'états au niveau de Fermi, comme discuté aux sections (I.1) et (I.2.2). Nous allons pour ce faire utiliser la méthode des bosons esclaves présentée à la section (I.2.2), qui reproduit des bandes de conduction à basse température, correspondant à des quasi-particules "habillées" par un champ effectif  $b$  issu des fortes corrélations au sein de l'orbitale  $f$  du cérium, donnant lieu à une forte masse effective  $m^*$ .

### II.1.2.1 Approximation et méthode des bosons esclaves

Nous considérons la limite où la répulsion coulombienne domine au sein de l'orbitale  $f$ , avec  $U \rightarrow \infty$ . Dans cette limite, la double occupation d'un site de cérium est interdite. Pour éliminer les régions de l'espace de Hilbert où des sites de cérium sont doublement occupés, nous pouvons alors utiliser la technique des bosons esclaves [BARNES 1976; COLEMAN 1984]. Elle consiste à substituer aux opérateurs fermioniques des opérateurs composites  $f_{\delta\sigma} \rightarrow b_{\delta}^{\dagger} \tilde{f}_{\delta\sigma}$  où  $b_{\delta}$  est un boson et  $\tilde{f}_{\delta\sigma}$  un fermion. Cette substitution vérifie l'identité locale  $f_{\delta\sigma}^{\dagger} f_{\delta\sigma} = \tilde{f}_{\delta\sigma}^{\dagger} \tilde{f}_{\delta\sigma}$ . Le remplacement est valide lorsque la contrainte suivante de fermeture de l'espace de Hilbert est vérifiée sur chaque site :  $\sum_{\sigma} \tilde{f}_{\delta\sigma}^{\dagger} \tilde{f}_{\delta\sigma} + b_{\delta}^{\dagger} b_{\delta} = 1$ .

Comme l'opérateur de nombre de bosons  $b_\delta^\dagger b_\delta$  est toujours positif, les états pour lesquels  $\sum_\sigma \tilde{f}_{\delta\sigma}^\dagger \tilde{f}_{\delta\sigma} > 1$  sont alors automatiquement interdits, et donc le terme en  $U$  dans l'équation (II.4) devient superflu. La contrainte de fermeture est implémentée à travers un multiplicateur de Lagrange local  $\lambda_\delta$ , qui demande à être fixé de manière auto-consistante. Le hamiltonien des électrons  $f$  se réécrit alors comme :

$$\mathcal{H}_f \rightarrow \epsilon_f \sum_{\delta\sigma} \tilde{f}_{\delta\sigma}^\dagger \tilde{f}_{\delta\sigma} + \sum_{\delta} \lambda_\delta \left( \sum_{\sigma} \tilde{f}_{\delta\sigma}^\dagger \tilde{f}_{\delta\sigma} + b_\delta^\dagger b_\delta - 1 \right), \quad (\text{II.7})$$

et le terme d'hybridation devient :

$$\mathcal{H}_{fd} \rightarrow v \sum_{i\delta\alpha\sigma} (\gamma_{i\delta}^\alpha b_\delta \tilde{f}_{\delta\sigma}^\dagger d_{i\sigma}^\alpha + h.c.). \quad (\text{II.8})$$

Nous appliquons ensuite une approximation de champ moyen statique et homogène sur le champ bosonique  $b$  et le multiplicateur de Lagrange  $\lambda$ . À partir des équations (II.2), (II.4) et (II.5), nous obtenons alors un modèle de liaisons fortes effectif qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_{fd} \\ &\approx \sum_{k\sigma\alpha\alpha'} \left( \epsilon_k^{\alpha\alpha'} - \mu \delta_{\alpha\alpha'} \right) d_{k\sigma}^{\alpha\dagger} d_{k\sigma}^{\alpha'} + (\lambda - \mu) \sum_{k\sigma} \tilde{f}_{k\sigma}^\dagger \tilde{f}_{k\sigma} + vb \sum_{k\sigma\alpha} \left( \gamma_k^\alpha \tilde{f}_{k\sigma}^\dagger d_{k\sigma}^\alpha + h.c. \right) + \epsilon_0 \\ \epsilon_0 &= N(\lambda - \epsilon_f) (b^2 - 1) - N\mu(1 - b^2 + n_d). \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

Où  $N$  désigne le nombre de sites de terre rare (La/Ce), égal au nombre de sites de fer. Nous avons absorbé le terme  $\epsilon_f$  dans le multiplicateur de Lagrange  $\lambda$ , et élargi le potentiel chimique  $\mu$  de manière à fixer le nombre d'électrons total  $n_d + n_f = 1 - b^2 + n_d$ . Selon la procédure habituelle, les paramètres de champ moyen sont fixés par les équations de point de selle pour l'énergie libre  $\mathcal{F}$  par rapport à  $b$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  :

$$\begin{aligned}
 \frac{v}{N} \sum_{k\sigma\alpha} \gamma_k^\alpha \langle \tilde{f}_{k\sigma}^\dagger d_{k\sigma}^\alpha + h.c. \rangle + 2b(\lambda - \mu - \epsilon_f) &= 0 \\
 \frac{1}{N} \sum_{k\sigma} \langle \tilde{f}_{k\sigma}^\dagger \tilde{f}_{k\sigma} \rangle + b^2 - 1 &= 0 \\
 \frac{1}{N} \sum_{k\sigma\alpha} \langle d_{k\sigma}^{\alpha\dagger} d_{k\sigma}^\alpha \rangle + \frac{1}{N} \sum_{k\sigma} \langle \tilde{f}_{k\sigma}^\dagger \tilde{f}_{k\sigma} \rangle + b^2 - 1 - n_d &= 0.
 \end{aligned} \tag{II.10}$$

Ce modèle de liaisons fortes effectif correspond physiquement à un gaz d'électrons sans interaction, c'est-à-dire à un liquide de Fermi. De plus, nous remarquons que l'hybridation entre les électrons  $f$  et les électrons  $d$  à été renormalisée par le champ moyen de bosons esclaves, et vaut  $vb$  dans l'équation (II.9). Cette hybridation effective  $vb$  correspond physiquement aux quasi-particules habillées par les fortes corrélations, et va être ajustée pour modéliser les composés réels. Pour la suite de ce travail, nous réécrivons la hamiltonien (II.9) à l'aide d'une matrice :

$$\mathcal{H} \approx \sum_{k\sigma} = \left( d_{k\sigma}^{x\dagger}, d_{k\sigma}^{y\dagger}, \tilde{f}_{k\sigma}^\dagger \right) M_k \begin{pmatrix} d_{k\sigma}^x \\ d_{k\sigma}^y \\ \tilde{f}_{k\sigma} \end{pmatrix} + \epsilon_0, \quad M_k = \begin{pmatrix} \epsilon_k^{xx} - \mu & \epsilon_k^{xy} & vb\gamma_k^x \\ \epsilon_k^{xy} - \mu & \epsilon_k^{yy} - \mu & vb\gamma_k^y \\ (vb\gamma_k^x)^* & (vb\gamma_k^y)^* & \lambda - \mu \end{pmatrix} \tag{II.11}$$

### II.1.2.2 Choix des paramètres du modèle

Pour une structure de bandes d'électrons  $d$  fixée, en nombre  $n_d$  par site de fer fixé, le modèle possède deux paramètres libres : le nombre d'électrons  $f$  par site de fer qui vont être ajoutés aux bandes de conduction  $n_f = n_{\tilde{f}} = \frac{2}{N} \sum_k \langle \tilde{f}_{k\sigma}^\dagger \tilde{f}_{k\sigma} \rangle$ , et l'intensité de l'hybridation effective  $vb$ .

Comme expliqué dans l'introduction à la section (I.2.2), les effets de cohérence Kondo sont censés survenir à basse température  $T < T^K$ . Dans le modèle présenté ici, la température Kondo  $T^K$  marque la température en dessous de laquelle la solution champ moyen  $b \neq 0$  commence à être réalisée. En dessous de  $T^K$ , l'apparition d'une hybridation effective entre des pseudo-fermions  $\tilde{f}$  et les électrons  $d$  est associée à la reconstruction des surfaces de Fermi et à l'effet dopant du cérium. Avec ce modèle nous allons nous

cantonner à la physique de l'état fondamental  $T = 0$ . Pour adapter notre discussion aux composés réels et en particulier au composé CeFeSiH, nous définissons une échelle d'énergie :

$$T^1 = 4(vb)^2/D, \quad (\text{II.12})$$

avec  $D \approx 12|t_1|$  la largeur de bande des électrons de conduction. Dans les traitements habituels en bosons esclaves du modèle d'Anderson périodique avec une hybridation Kondo locale, nous pouvons identifier  $T^1 \approx T^K$ , modulo les subtilités de l'épuisement et de la densité d'états que nous avons discuté dans l'introduction à la section (I.2.2). Nous allons supposer que cette relation est aussi valide dans le cadre du couplage Kondo non local.

Pour les calculs numériques, nous fixons l'échelle d'énergie du modèle  $|t_1|$  à partir des expériences d'ARPES sur les supraconducteurs à base de fer de [YE et al. 2014]. Pour la poche de trous centrée en  $\Gamma$ , qui est constituée majoritairement des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , une profondeur de 150 meV y est reporté en moyenne. Dans le modèle présenté ici, elle est d'environ  $2|t_1|$ , ce qui fixe  $|t_1| = 825\text{K}$  et  $D \approx 12|t_1| \approx 9900\text{K}$ . Nous prenons comme limite d'hybridation faible  $vb = 0,2|t_1|$ , qui correspond à  $T^1 \approx 4(vb)^2/D \approx 10\text{K}$ . Nous prenons comme limite d'hybridation forte  $vb = 0,6|t_1|$ , qui correspond à  $T^1 \approx 100\text{K}$ .

Finalement, pour une structure de bande donnée, un nombre d'électrons  $f$  à ajouter et une température Kondo  $T^1$ , le modèle est fixé. Le paramètre de contrôle peut aussi bien être le nombre d'électrons  $f$  par site de fer  $n_f$  à hybridation  $vb$  fixée, ou bien l'hybridation  $vb$  à  $n_f$  fixé.  $n_f$  peut être vu comme une modification la concentration en cérium  $x$  dans  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ . La validité du régime de cohérence Kondo avec la surface de Fermi élargie dans le cas d'une substitution lanthane-cérium avec prise en compte du désordre est étudiée théoriquement dans [POUDEL et al. 2021]. Nous supposons dans ce travail que le régime de cohérence Kondo est atteint même pour des valeurs de dopage assez faibles. Varier  $vb$  correspond à une augmentation de l'hybridation entre cérium et fer, ce qui peut correspondre à l'application de pression extérieure ou chimique.

### II.1.3 Structure électronique

Dans cette partie, nous analysons la structure de bandes, les reconstructions des surfaces de Fermi ainsi que la densité d'états au niveau de Fermi en comparant différents schémas de champ cristallin du cérium présenté à la figure (II.3).

#### II.1.3.1 Croisement des bandes

Le résultat principal induit par la présence d'un couplage non local entre l'atome de cérium et de fer est que l'hybridation entre le niveau  $f$  effectif et les bandes de conduction, que nous avons présenté à la figure (I.4) du chapitre d'introduction, est désormais variable dans la zone de Brillouin, et en particulier possède des nœuds. Pour représenter ce résultat, nous avons fixé de nombre d'électrons  $f$  dopant à  $n_f = 0,4$ , et une hybridation faible  $vb = 0,2|t_1|$ . Nous présentons la structure de bandes pour les différentes symétries de l'orbitale  $f$  du cérium considérées à la figure (II.5).

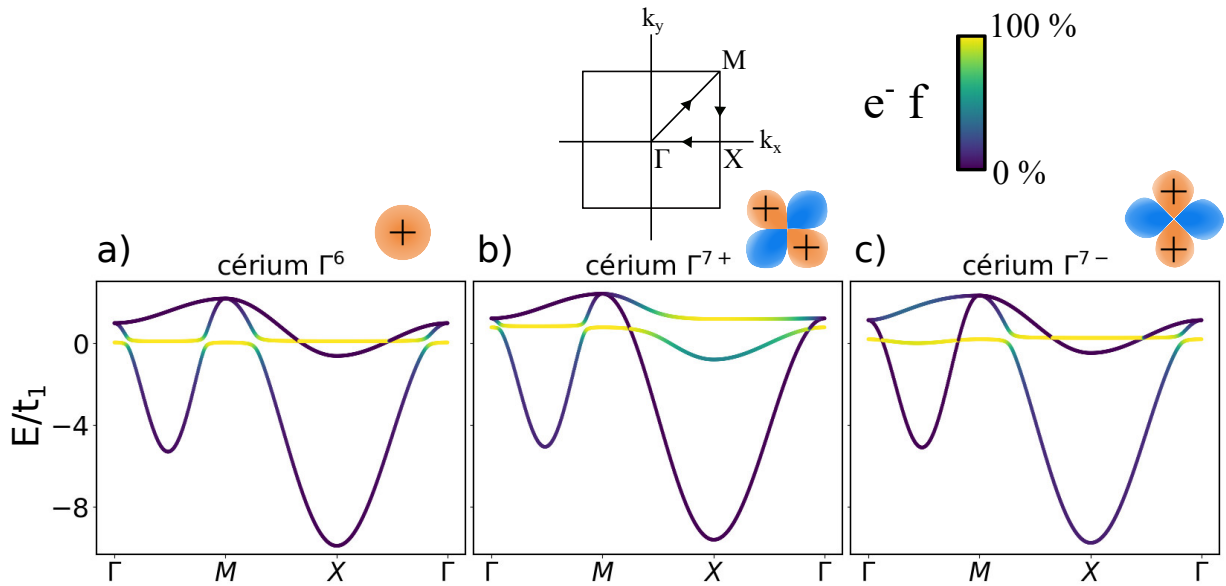


FIGURE II.5 – Croisement des bandes sur le chemin de haute symétrie de la première zone de Brillouin  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ , a) pour un cérium  $\Gamma^6$ , b) pour un cérium  $\Gamma^{7+}$ , et c) pour un cérium  $\Gamma^{7-}$ . Les bandes correspondent aux valeurs propres de la matrice  $M_k$  définie à l'équation (II.11). La répartition des électrons  $f$  du cérium entre les différentes bandes est représentée en jaune.

Nous obtenons un régime différent selon la symétrie de l'orbitale du cérium. Dans le cas d'un cérium  $\Gamma^6$  représenté à la figure (II.5) a), le niveau  $f$  effectif du cérium s'hybride avec la bande  $d$  inférieure en  $\Gamma \rightarrow M$ , ce qui correspond aux poches de trous, et ne

s'hybride pas avec la bande  $d$  supérieure en  $M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ , ce qui correspond aux poches d'électrons. Pour le cérium  $\Gamma^{7+}$  représenté à la figure (II.5) b), la situation est inversée : le niveau  $f$  ne s'hybride pas avec la bande  $d$  inférieure en  $M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$  mais s'hybride avec la bande  $d$  supérieure (il peut être montré pour ce cas que l'hybridation visible en  $\Gamma \rightarrow M$  est sans importance du point de vue des reconstructions des surfaces de Fermi). Enfin, dans le cas du cérium  $\Gamma^{7-}$  représenté à la figure (II.5) c), le niveau  $f$  ne s'hybride ni avec la bande  $d$  inférieure en  $\Gamma \rightarrow M$ , ni avec la bande  $d$  supérieure  $M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ . Ce dernier cas est très artificiel, car il est difficilement envisageable d'obtenir un état de cohérence Kondo à  $T = 0$  sans avoir d'hybridation entre les électrons  $d$  et les électrons  $f$ . L'ajout d'une bande  $d_{xy}$  ou d'une  $d_{z^2}$  pourrait changer ce résultat. Nous pouvons montrer que ces différents croisements autorisés ou interdits se déduisent automatiquement de considérations de symétrie sur la structure cristalline, la symétrie des orbitales du fer et celle de l'orbitale du cérium, disponibles dans l'appendice (A).

### II.1.3.2 Variation du nombre d'électrons $f$ et reconstruction des surfaces de Fermi

L'étude des croisements de bandes nous a montré qu'il n'était pas nécessaire de prolonger l'étude de la symétrie  $\Gamma^{7-}$  pour l'orbitale du cérium, avec notre choix des bandes de conduction. Nous montrons alors figure (II.6) les reconstructions des surfaces de Fermi en ajoutant progressivement des électrons  $f$  pour une hybridation faible  $vb/|t_1| = 0,2$ , dans les deux cas de champ cristallin pour l'atome de cérium :  $\Gamma^6$  et  $\Gamma^{7+}$ . Les surfaces de Fermi correspondent aux solutions  $E_k^\nu = 0$ ,  $\nu = 1,2,3$ , où  $E_k^\nu$  sont les valeurs propres de la matrice  $M_k$  définie à l'équation (II.11).

Dans le cas du cérium  $\Gamma^6$  représenté à la figure (II.6) a), les électrons ajoutés peuplent petit à petit les poches de trous jusqu'à leur remplissage complet à  $n_f = 0,3$ . Ce résultat concorde avec la section précédente, et correspond à une transition de Lifshitz. Après cette première transition, les électrons ajoutés commencent à peupler les poches d'électrons restantes, jusqu'à une seconde transition de Lifshitz à  $n_f = 0,5$ , où les deux poches d'électrons fusionnent pour former deux poches de trous centrées en  $\Gamma$  et en  $M$ .

Dans le cas du cérium  $\Gamma^{7+}$  représenté à la figure (II.6) b), les électrons ajoutés peuplent les poches d'électrons, et aucune transition de Lifshitz n'est observée jusqu'à  $n_f = 1$ .

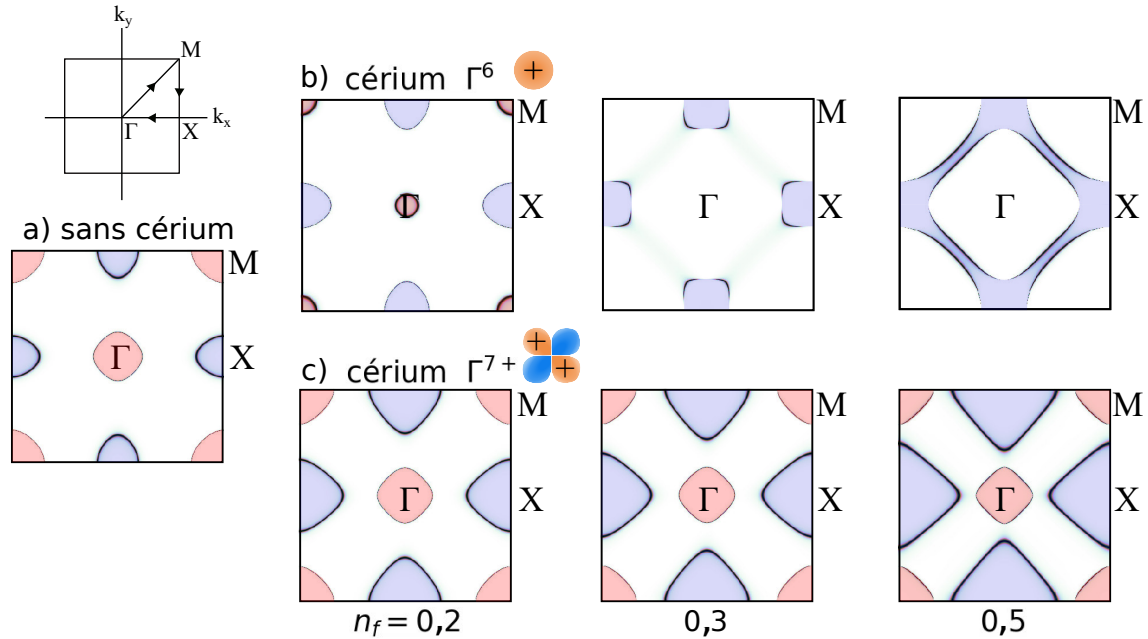


FIGURE II.6 – Replissage progressif des poches lorsque le nombre d'électrons  $f$   $n_f$  augmente, à  $vb/|t_1| = 0,2$  fixé. Les poches de trous sont représentées en rouge et les poches d'électrons sont représentées en bleues. a) Pour  $n_f = 0$ . b) Pour un cérium  $\Gamma^6$ , les poches de trous sont remplies en premières. c) Pour un cérium  $\Gamma^{7+}$ , les poches d'électrons sont remplies en premières.

Nous pouvons être tentés d'appliquer ce résultat à CeFePO et CeRuPO, qui ont été mesurés en ARPES dans [HOLDER et al. 2010] et [TAKAHASHI et al. 2018]. Pour CeFePO, les deux poches de trous autour de  $\Gamma$  sont observées comme étant partiellement remplies par les électrons  $f$ . En effet, les bandes qui croisent le niveau de Fermi à  $0,2 \vec{\Gamma X}$  et  $0,7 \vec{\Gamma X}$  dans LaFePO le font à  $0,1 \vec{\Gamma X}$  et  $0,4 \vec{\Gamma X}$  dans CeFePO [HOLDER et al. 2010]. Les poches de trous correspondantes sont donc plus petites. Le composé CeFePO correspond ainsi à un doublet  $\Gamma^6$  pour décrire le cérium dans le modèle présenté ici. Une hybridation avec la bande  $d_{z^2}$  est aussi observée, ce qui n'est pas étudié ici. CeRuPO est ferromagnétique à basse température, comparé à CeFePO qui est dans un état de liquide de Fermi cohérent. Néanmoins, la même tendance à l'hybridation entre l'orbitale  $f$  du cérium et les bandes  $d_{xz}, d_{yz}$  et  $d_{z^2}$  a été reportée dans CeRuPO [TAKAHASHI et al. 2018]. En ajoutant l'orbitale  $d_{z^2}$  à notre modèle, l'hybridation non locale avec un cérium  $\Gamma^6$  serait proportionnelle à  $4 \cos(k_x/2) \cos(k_y/2)$ , qui est aussi maximale autour du point  $\Gamma$ . De cette manière, le modèle proposé ici s'accorde avec l'état  $\Gamma^6$  du cérium observé sur monocristaux de CeRuPO [KRELLNER et GEIBEL 2008]. Nous proposons donc que l'état fondamental du



cérium dans CeFePO est de symétrie  $\Gamma^6$ , ce qui donne une explication à l'observation expérimentale que les poches d'électrons ne sont pas affectées par les électrons  $f$  dans [HOLDER et al. 2010]. Notons que la symétrie  $\Gamma^6$  a aussi été observée sur CeFeAsO [JESCHE et al. 2009], ce qui rend le scénario du remplissage sélectif des poches de trous possible aussi sur ce composé, où un état de liquide de Fermi cohérent est induit sous pression [MYDEEN et al. 2020].

### II.1.3.3 Transition de Lifshitz avec le cérium $\Gamma^6$

Parmi les deux transitions de Lifshitz que nous avons mises en évidence pour le cérium  $\Gamma^6$  à la figure (II.6), nous allons étudier la première, qui correspond au remplissage complet des poches de trous. Cette transition est associée au passage du niveau  $f$  effectif au travers de l'énergie de Fermi, ce qui s'exprime par la condition  $\lambda - \mu = 0$  du modèle défini par l'équation (II.9), et représenté à la figure (II.7) b). La quantité d'électrons  $f$  nécessaire pour atteindre la transition dépend de l'intensité d'hybridation  $vb$ , contrairement au cas du cérium  $\Gamma^{7+}$  où la reconstruction des surfaces de Fermi est indépendante de  $vb$ .

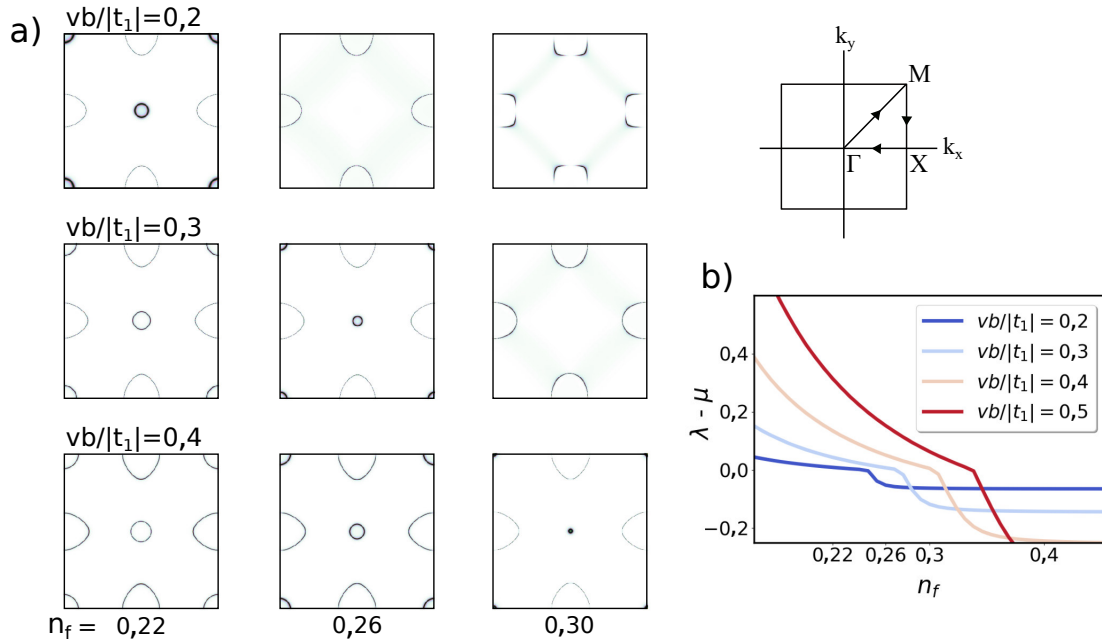


FIGURE II.7 – Transition de Lifshitz du cérium  $\Gamma^6$ , pour différentes valeurs d'hybridation  $vb/|t_1|$  et de nombre d'électrons  $f$   $n_f$ . a) Transition de Lifshitz à partir des surfaces de Fermi. b) Transition de Lifshitz à partir de la condition  $\lambda - \mu = 0$

Le décalage de cette transition vers des dopages plus forts lorsque l'hybridation

augmente s'explique de la manière suivante : les équations auto-consistantes (II.10) fixent  $\lambda$  et  $\mu$  aux contraintes physiques du nombre d'électrons  $d$  par site de fer  $n_d$  et du nombre d'électrons total par site de fer  $n_d + n_f$ . Lorsque  $\lambda - \mu > 0$ , pour augmenter  $vb$  à  $n_d + n_f$  fixé, nous devons nécessairement placer le niveau  $f$  effectif plus haut en énergie, et augmenter  $\lambda$ . Or, comme il y a hybridation entre le niveau  $f$  et les bandes  $d$ , un niveau  $f$  plus haut implique aussi moins d'électrons  $d$ . Il faut donc corriger cela aussi en augmentant  $\mu$ . Comme il n'y a pas d'hybridation entre le niveau plat et les poches d'électrons, ces deux effets combinés mènent à un transfert d'électrons  $d$  des poches de trous aux poches d'électrons. Finalement, comme il y a moins d'électrons occupant les poches de trous, il faut donc un nombre d'électrons  $f$  plus important pour atteindre la transition de Lifshitz.

Aussi, remarquons qu'au point précis de la transition, il n'y a plus de contribution des électrons  $f$  aux surfaces de Fermi, qui ne comportent alors que les électrons "légers".

### II.1.3.4 Densité d'états au niveau de Fermi

La densité d'état au niveau de Fermi est une observable centrale dans l'analyse de ce travail de thèse, que nous avons évalué expérimentalement sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  (voir section II.2.3). À partir du hamiltonien effectif défini à l'équation (II.1), et dans le cadre de l'approximation champ moyen de l'équation (II.9) nous avons évalué la densité d'état au niveau de Fermi comme :

$$n(\omega + \epsilon_F) = \sum_{k,v=1,2,3} \delta(\omega - E_k^v), \quad (\text{II.13})$$

où  $E_k^v$  sont les valeurs propres de la matrice  $M_k$  définie à l'équation (II.11). Nous notons  $n^0(\epsilon_F)$  la densité d'état au niveau de Fermi du modèle de [RAGHU et al. 2008], en l'absence d'électrons  $f$  du cérium. Nous avons représenté l'évolution de la densité d'états au niveau de Fermi pour le cérium  $\Gamma^{7+}$  et  $\Gamma^6$ , variant le nombre d'électrons  $f$  dopants, pour différentes hybridations  $vb$ , à la figure (II.8).

Pour le cérium  $\Gamma^{7+}$  représenté à la figure (II.8) a), la densité d'états au niveau de Fermi augmente de manière douce avec le nombre d'électrons  $n_f$ , et diminue de manière douce avec l'hybridation  $vb$ . Ce résultat est cohérent avec la reconstruction des surfaces

de Fermi qui est indépendante de l'hybridation  $vb$ . La valeur maximale obtenue reste tout de même faible, de l'ordre de sept fois celle du système non dopé  $n^0(\epsilon_F)|t_1| = 0,35$ .

Pour le cérium  $\Gamma^6$  représenté à la figure (II.8) b), nous observons une augmentation très forte de la densité d'états au niveau de Fermi, avec un maximum à  $n(\epsilon_F)|t_1| \approx 13 \approx 37n^0(\epsilon_F)|t_1|$ . De plus, l'évolution de cette densité d'états en fonction du nombre d'électrons  $f$  ou de l'hybridation n'est pas douce, et montre un comportement singulier à la transition de Lifshitz. Comme nous l'avions remarqué en étudiant la reconstruction des surfaces de Fermi, au point de transition les électrons  $f$  ne contribuent plus à la conduction, et donc la densité d'états au niveau de Fermi atteint un minimum local comme visible à la figure (II.8) c).

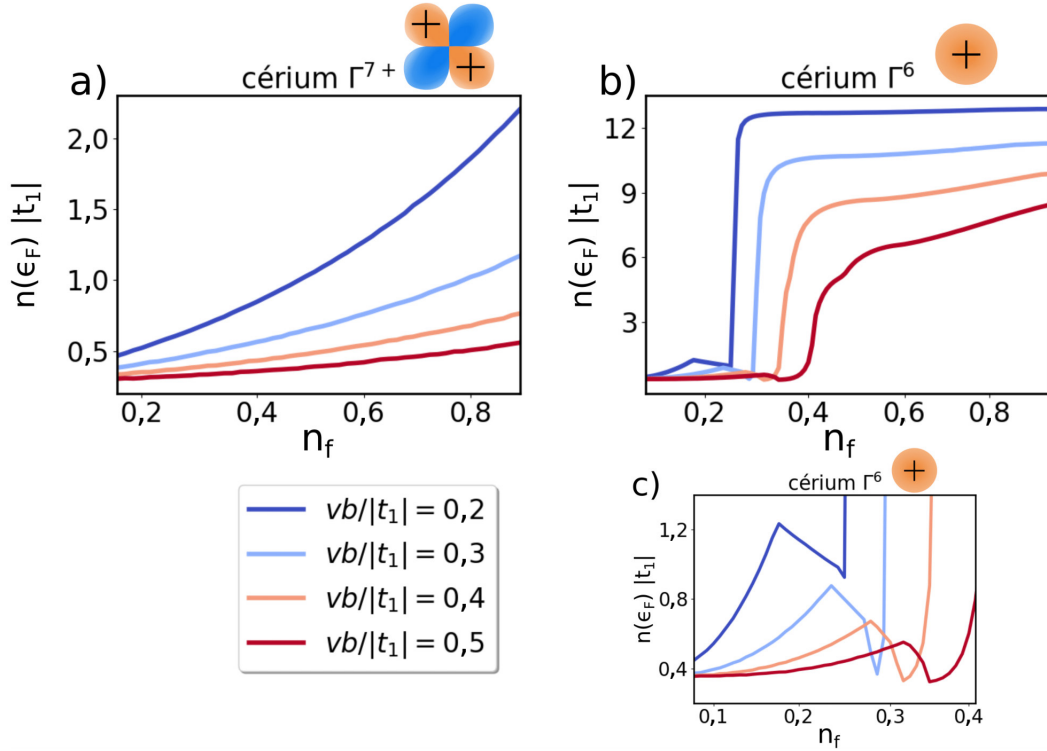


FIGURE II.8 – Variation de la densité d'états au niveau de Fermi en fonction du nombre d'électrons  $f$   $n_f$ , pour différentes hybridations  $vb$ . a) Pour un cérium  $\Gamma^{7+}$ . b) Pour un cérium  $\Gamma^6$ . c) Zoom autour de la transition de Lifshitz pour un cérium  $\Gamma^6$ , qui est caractérisée par un minimum local de la densité d'états au niveau de Fermi.

### II.1.3.5 Discussion

L'étude des structures électroniques nous a montré une distinction claire entre chaque symétrie pour le doublet de champ cristallin du cérium à basse énergie considérée, caractérisée par la présence de nœuds d'hybridation à des positions différentes dans le chemin de haute symétrie. Ces nœuds d'hybridation sont associés à un croisement entre la bande  $f$  effective et les bandes de conduction. L'étude des reconstructions des surfaces de Fermi nous a montré l'existence d'un effet de dopage sélectif en poche, où les électrons  $f$  du cérium iront préférentiellement peupler les poches de trous dans le cas du cérium  $\Gamma^6$ , contrairement au cas du cérium  $\Gamma^{7+}$  où les électrons  $f$  iront préférentiellement peupler les poches d'électrons. Nous avons montré que cet effet est directement associé aux nœuds du gap d'hybridation Kondo. Le dopage sélectif en poches est potentiellement observable avec des mesures sensibles aux surfaces de Fermi, tels que l'ARPES ou les oscillations quantiques par exemple. L'étude des spectres ARPES pour CeFePO nous a mené à proposer la symétrie  $\Gamma^6$  pour l'orbitale du cérium dans ce composé.

Nous avons montré la possibilité d'une transition de Lifshitz pour le cérium  $\Gamma^6$  pouvant être induite soit par dopage, soit par augmentation de l'hybridation  $vb$ . L'effet de dopage peut être vu comme la concentration en cérium dans  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  par exemple, où une très nette augmentation de la masse effective associée à la poche  $\delta$  est observée à  $x = 0,9$  [SHIMIZU et al. 2012]. La transition par augmentation de l'hybridation  $vb$  pourrait être induite par l'application de pression extérieure ou chimique. Nous nous attendons à ce que la transition de Lifshitz soit observable en magnéto-résistance [NAREN et al. 2013] ainsi qu'en pouvoir thermoélectrique [POURRET et al. 2019] à suffisamment basse température.

Enfin, nous avons étudié la densité d'états au niveau de Fermi en fonction du nombre d'électrons  $f$  et de l'hybridation  $vb$ . Nous avons mis en évidence une différence nette de densité d'état au niveau de Fermi entre le cas du cérium  $\Gamma^6$  et le cas du cérium  $\Gamma^{7+}$ . De plus, la transition de Lifshitz du cérium  $\Gamma^6$  montre une signature remarquable sur la densité d'états au niveau de Fermi, atteignant un minimum local.

## II.1.4 Observables physiques

Dans cette partie, nous proposons d'autres observables pour distinguer la physique associée à différentes symétries pour l'orbitale du cérium à basse énergie, dans le cadre d'une hybridation  $fd$  non locale. A la section (I.1), nous avons vu que la densité d'états au niveau de Fermi est l'échelle d'énergie caractéristique du régime de liquide de Fermi, et vérifie une universalité avec d'autres observables physiques comme la résistance électrique, susceptibilité magnétique et le pouvoir thermoélectrique. Nous allons donc dans un premier temps étudier la susceptibilité de spin statique, qui pourra être comparée avec la densité d'états au niveau de Fermi déterminée à la section précédente. Dans un second temps, nous allons étudier la conductivité optique et le spectre Raman, qui seront discutées à l'aide des résultats obtenus pour la structure électronique. Dans le cadre de la réponse linéaire ces observables sont calculées à partir des fonctions de corrélation correspondantes, avec la méthodologie des fonctions de Green. Des introductions à cette méthode sont disponibles dans [MAHAN 2000 ; BRUUS et FLENSBERG 2002].

### II.1.4.1 Susceptibilité de spin statique

Dans les supraconducteurs à base de fer, le vecteur de nesting entre la poche de trou au centre de la zone de Brillouin et les poches d'électrons sur les bords de la zone de Brillouin est associé aux fluctuations magnétiques et à la déstabilisation du régime de liquide de Fermi en faveur soit d'un ordre d'onde de densité de spin, soit de supraconductivité non conventionnelle  $s^\pm$  [MAZIN et al. 2008 ; CHUBUKOV et al. 2008]. Ces fluctuations apparaissent naturellement en étudiant la susceptibilité de spin statique. Nous pouvons nous attendre à ce que les reconstructions des surfaces de Fermi induites par le cérium impactent les conditions de nesting et donc la susceptibilité de spin statique.

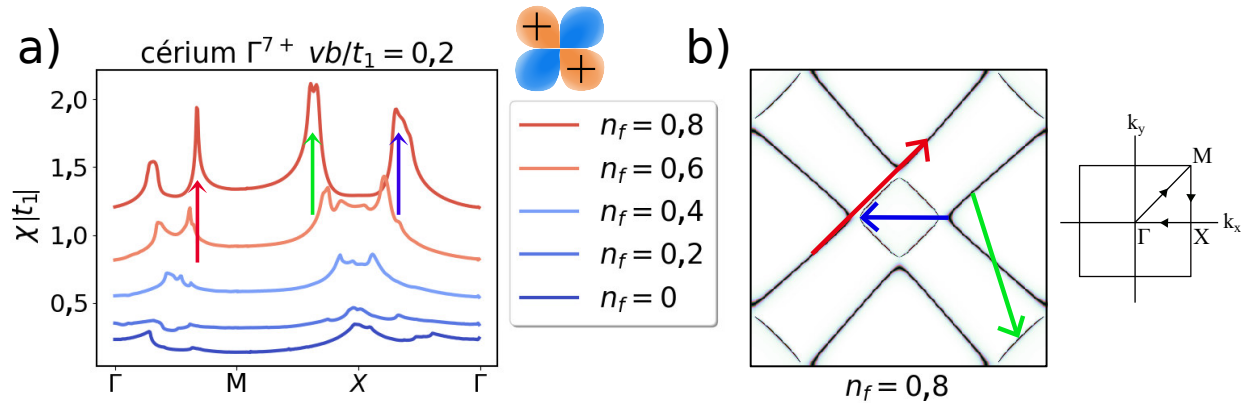
Nous utilisons la représentation fermionique d'Abrikosov pour les opérateurs de spin  $S_i^{a+} = c_{i\uparrow}^{a\dagger} c_{i\downarrow}^a$ ,  $S_i^{a-} = c_{i\downarrow}^{a\dagger} c_{i\uparrow}^a$ ,  $a = x, y, f$  avec  $c_{i\uparrow}^x = d_{i\uparrow}^{xz}$ ,  $c_{i\uparrow}^y = d_{i\uparrow}^{yz}$  et  $c_{\delta\uparrow}^f = f_{\delta\uparrow}$ . La susceptibilité magnétique en fonction du temps imaginaire  $\tau$  peut alors s'exprimer comme fonction de corrélation spin-spin :

$$\chi_{ij}(\tau) = \sum_{aa'} \langle S_j^{a+}(t) S_i^{a'-}(0) \rangle = - \sum_{aa'} G_{ij\uparrow\uparrow}^{a'a}(\tau) G_{ji\downarrow\downarrow}^{aa'}(-\tau), \quad (\text{II.14})$$

où  $\langle \rangle$  désigne la moyenne thermodynamique et  $G_{ij\uparrow\uparrow}^{a'a}(\tau) = \mathcal{T}_\tau \langle c_{j\uparrow}^a(\tau) c_{i\uparrow}^{a'\dagger}(0) \rangle = G_{ij\downarrow\downarrow}^{a'a}(\tau) = G_{ij}^{a'a}(\tau)$  désigne la fonction de Green, avec  $\mathcal{T}_\tau$  l'opérateur d'ordre chronologique. Après transformée de Fourier, la composante statique  $\chi(q) = \chi(q, \Omega = 0)$  s'obtient dans l'espace réciproque  $k, q$  et avec les fréquences de Matsubara  $i\omega_n$  :

$$\chi(q) = -\frac{1}{\beta N} \sum_{k, i\omega_n} G^{a'a}(k+q, i\omega_n) G^{aa'}(k, i\omega_n). \quad (\text{II.15})$$

Alors que dans [RAGHU et al. 2008] et [GRASER et al. 2009], la limite  $T \rightarrow 0$  est prise en calculant la somme sur les  $i\omega$  avec le théorème des résidus, nous avons dû adopter ici une stratégie différente. En effet, la description d'un niveau  $f$  effectif qui traverse le niveau de Fermi nous a demandé un échantillonnage très fin de la zone de Brillouin pour éviter le bruit numérique (au moins  $512 \times 512$  proche de la transition de Lifshitz à  $vb/|t_1| = 0,2$ ), ce qui rend impossible de réaliser une somme sur quatre boucles avec  $512^4$  points pour sonder  $k$  et  $k+q$ . À la place, nous avons utilisé les propriétés de convolution de  $\chi(q)$  pour utiliser la Fast Fourier Transform (FFT), et réaliser ensuite la somme sur les fréquences de Matsubara. Cette procédure permet d'éviter le bruit numérique de manière contrôlée, en augmentant progressivement le nombre de fréquences de Matsubara, ce qui revient à descendre progressivement la température. Nous sommes montés au maximum à 500 000 fréquences de Matsubara avec une coupure en énergie au double de la largeur de bande  $2D \approx 25|t_1|$ , ce qui nous donne des résultats à une température de  $T \approx 10^{-4}|t_1| \approx 10^{-3}vb$ , de l'ordre de 0,1 Kelvin.



Les résultats peuvent être analysés comme contenant deux contributions : une contribution constante qui provient de la densité d'états au niveau de Fermi  $n(\epsilon_F) \propto \chi(\Gamma)$ , ainsi qu'une modulation dépendante en  $k$  qui retrace les conditions de nesting entre les différentes poches. Pour le cérium  $\Gamma^{7+}$  représenté à la figure (II.9), nous observons une faible augmentation de la contribution constante, en accord avec l'augmentation de densité d'états au niveau de Fermi :  $\chi(\Gamma, n_f = 0,8)/\chi(\Gamma, n_f = 0) \approx n(\epsilon_F, n_f = 0,8)/n(\epsilon_F, n_f = 0) \approx 5,2$ . A  $n_f = 0$ , le pic au point  $X$  est associé aux fluctuations  $(0, \pi)$  des supraconducteurs à base de fer. Ce pic se sépare en deux contributions qui s'écartent, ce qui est associé à la différence de taille grandissante entre les poches d'électrons et de trous.

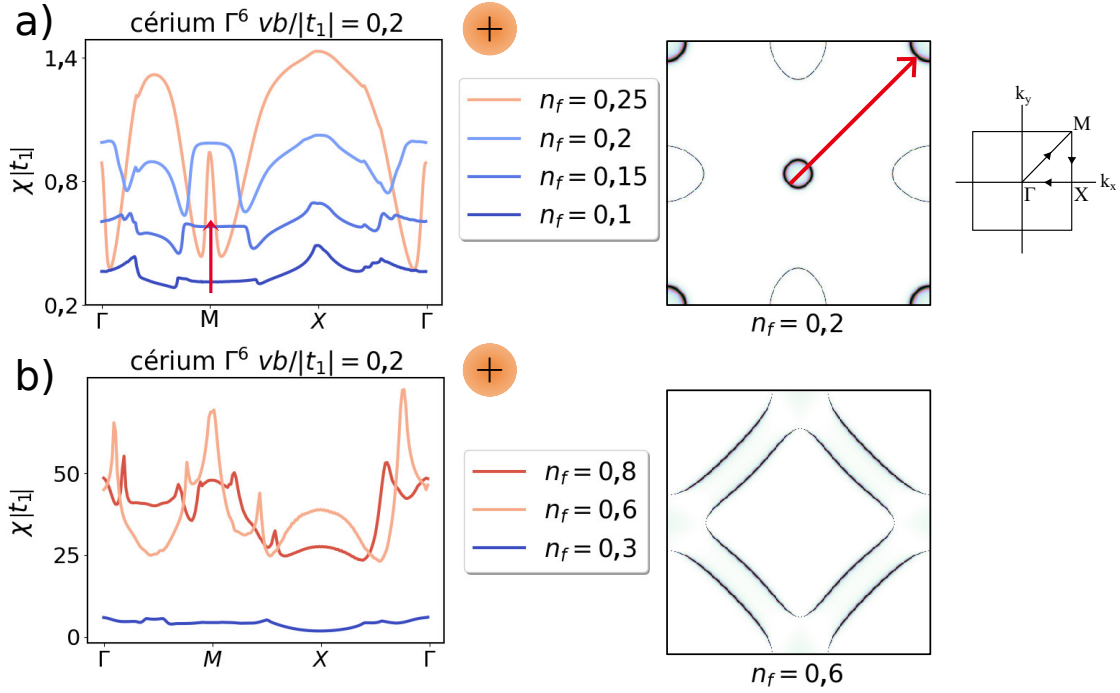


FIGURE II.10 – a) Susceptibilité de spin statique pour le cérium  $\Gamma^6$  avant la transition de Lifshitz, et surface de Fermi et vecteur de nesting associés. b) Susceptibilité de spin statique pour le cérium  $\Gamma^6$  après la transition de Lifshitz, et surface de Fermi associée.

Pour le cérium  $\Gamma^6$  nous avons deux régimes. Avant la transition de Lifshitz, la susceptibilité de spin statique représentée à la figure (II.10) a) montre une augmentation de la contribution constante et la formation d'un pic au point  $M$ , qui correspond au nesting entre les poches de trous. De plus, nous observons une diminution de  $\chi(\Gamma)$  entre  $n_f = 0,2$  et  $n_f = 0,25$ , en accord avec la diminution de densité d'états au niveau de Fermi cf figure (II.8) c). Après la transition de Lifshitz comme représenté à la figure (II.10) b), la contribution  $\chi(\Gamma)$  à la susceptibilité de spin sature et seule



la modulation dans la zone de Brillouin correspondant au nesting varie, en accord avec la densité d'états au niveau de Fermi qui est approximativement constante, cf figure (II.8) b). Néanmoins, l'augmentation de susceptibilité de spin statique est beaucoup plus prononcée que l'augmentation de densité d'états au niveau de Fermi, avec  $\chi(\Gamma, n_f = 0,8)/\chi(\Gamma, n_f = 0) \approx 5n(\epsilon_F, n_f = 0,8)/n(\epsilon_F, n_f = 0) \approx 182$ .

### II.1.4.2 Conductivité optique et spectres Raman

Comme dernières observables physiques, nous proposons une étude de la conductivité optique et des spectres Raman. Ces deux observables s'intéressent à la réponse du système en fonction de la fréquence de la perturbation, contrairement à la densité d'états au niveau de Fermi et la susceptibilité de spin statique.

#### Conductivité optique

Les mesures de conductivité optique ont été très largement utilisées pour caractériser les composés à fermions lourds. Elles permettent une identification directe du gap d'hybridation Kondo  $2vb$ , ainsi que de la densité d'états au niveau de Fermi [DEGIORGI 1999]. Pour modéliser l'interaction entre les quasi-particules du hamiltonien effectif défini à l'équation (II.9) et la lumière, nous prenons une notation plus compacte, avec  $c_{k\sigma}^x = d_{k\sigma'}^{xz}$ ,  $c_{k\sigma}^y = d_{k\sigma}^{yz}$  et  $c_{k\sigma}^f = \tilde{f}_{k\sigma}$ . Le hamiltonien défini à l'équation (II.9) se réécrit alors :

$$\mathcal{H}_{eff} = \sum_{kaa'\sigma} \epsilon_k^{aa'} c_{k\sigma}^{a\dagger} c_{k\sigma}^{a'} + \epsilon_0 = \sum_{k\mu\sigma} E_k^\mu c_{k\sigma}^{\mu\dagger} c_{k\sigma}^\mu + \epsilon_0. \quad (\text{II.16})$$

À partir du calcul disponible à l'annexe (B) la partie réelle de la conductivité optique  $\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$  à  $T = 0$  s'écrit comme :

$$\sigma'^{xx}(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{2i}{\omega + i\Gamma} \left[ \sum_{k\mu} (\partial^2 \epsilon)_k^{\mu\mu} \Theta(-E_k^\mu) + \sum_{k\mu' \neq \mu} |(\partial \epsilon)_k^{\mu\mu'}|^2 \frac{\Theta(E_k^{\mu'}) - \Theta(E_k^\mu)}{\omega + i\Gamma + E_k^\mu - E_k^{\mu'}} \right] \right\}. \quad (\text{II.17})$$

Avec  $\Theta(x)$  la fonction de Heaviside et



$$(\partial^2 \epsilon)_k^{\mu\mu'} = \sum_{aa'} \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x^2} a_k^{\mu a} (a_k^{a'\mu'})^*, \quad (\partial \epsilon)_k^{\mu\mu'} = \sum_{aa'} \frac{\partial \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x} a_k^{\mu a} (a_k^{a'\mu'})^*, \quad (\text{II.18})$$

où  $a_k^{a'\mu}$  désignent les coefficients entre la base des orbitales  $a' = x, y, f$  et la base des bandes  $\mu = 1, 2, 3$  qui diagonalise la matrice  $M_k$ . L'équation (B.7) est équivalente aux expressions de [DAGOTTO 1994; VALENZUELA et al. 2013] avec  $1/(\omega + i\Gamma) = P(1/\omega) + i\pi\delta(\omega)$  dans la limite  $\Gamma \ll 1$ .  $\Gamma$  est associé au temps de vol entre deux collisions dans la formulation de l'équation cinétique, et donc à la température. Dans [VALENZUELA et al. 2013], les auteurs fixent  $\Gamma = 20$  meV pour étudier la conductivité optique des supraconducteurs à base de fer. Comme la physique des fermions lourds est généralement de basse température, et comme la température Kondo théorique pour les paramètres du modèle effectif que nous étudions ici  $vb/|t_1| = 0,2$  est de  $T^1 = 4(vb)^2/D \approx 10$  K  $\approx 1$  meV, nous fixons  $\Gamma = 1$  meV.

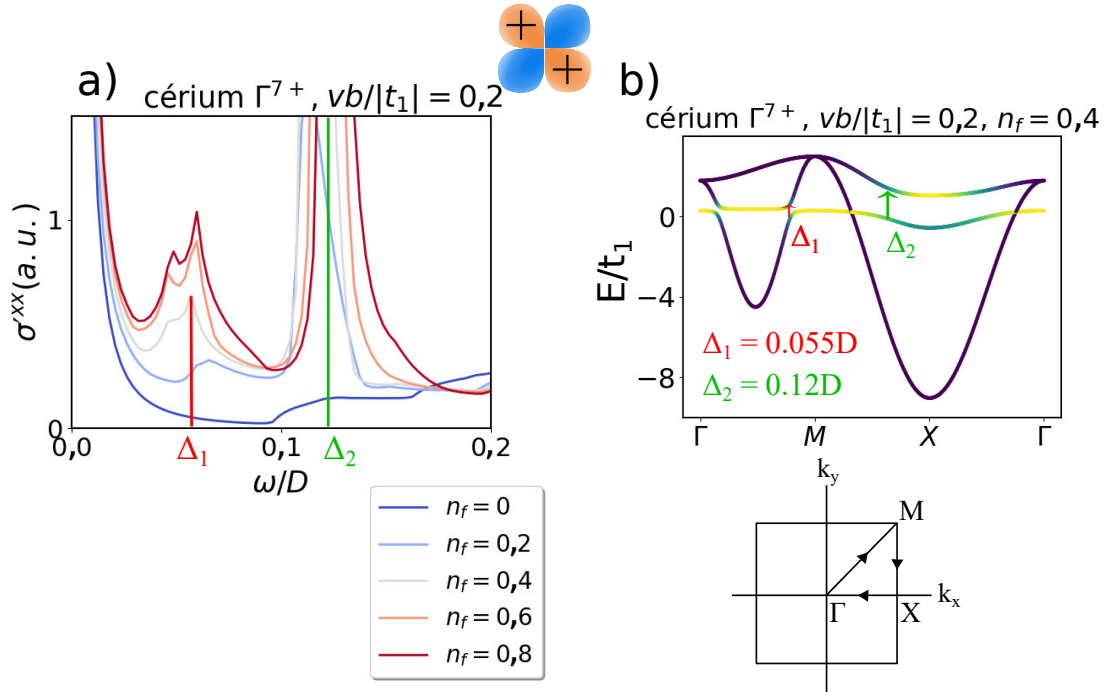


FIGURE II.11 – a) Conductivité optique pour le cérium  $\Gamma^{7+}$  à  $vb/|t_1| = 0,2$ . b) Structure de bandes pour le cérium  $\Gamma^{7+}$  à  $vb/|t_1| = 0,2$  et  $n_f = 0,4$ , qui montre les deux gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ . La largeur de bande est notée  $D = 12|t_1|$ .

Pour le cas du cérium  $\Gamma^{7+}$  représenté à la figure (II.11) a), nous remarquons l'apparition de plusieurs pics à basse fréquence. Ces pics sont caractéristiques des composés à

fermions lourds et sont qualifiés de "mid IR peaks" dans la littérature [Basov et al. 2011]. Nous pouvons remarquer que la position en fréquence de ces pics ne varie qu'assez peu de la concentration en cérium. Ces différents pics correspondent aux deux gaps directs : le premier entre le niveau  $f$  effectif et la bande inférieure  $\Delta_1$  (qui correspond aux poches de trous) ; le second entre le niveau  $f$  effectif et la bande supérieure qui correspond aux poches d'électrons  $\Delta_2$ , cf figure (II.11) b). Les considérations de couplage Kondo non local mènent donc naturellement à l'apparition de plusieurs gaps d'hybridation Kondo dans les systèmes multibandes, comme observé expérimentalement dans les composés  $\text{CeTIn}_5$  ( $T = \text{Co, Rh, Ir}$ ) [BURCH et al. 2007 ; SHIM et al. 2007].

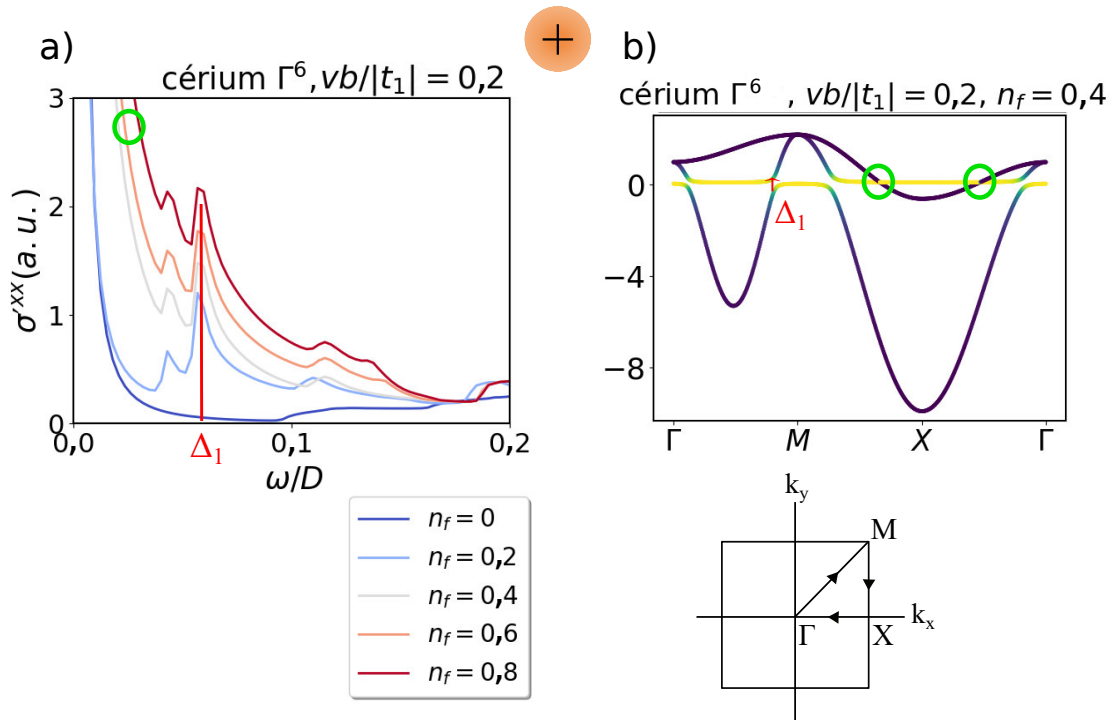


FIGURE II.12 – a) Conductivité optique pour le cérium  $\Gamma^6$  à  $vb/|t_1| = 0,2$ . b) Structure de bandes pour le cérium  $\Gamma^6$  à  $vb/|t_1| = 0,2$  et  $n_f = 0,4$ , qui montre le gap  $\Delta_1$  et les croisements de bandes entourés en vert.

Pour le cas du cérium  $\Gamma^6$  représenté à la figure (II.12) a), nous remarquons aussi l'apparition de plusieurs pics à basse fréquence. Nous pouvons identifier les pics au gap d'hybridation entre le niveau  $f$  et les poches de trou  $\Delta_1$ , représenté à la figure (II.12) b). De plus, nous observons une très forte variation à très basse fréquence à la transition de Lifshitz entre  $n_f = 0,2$  et  $n_f = 0,4$ , cf figure (II.12) a). Nous pouvons montrer que cette forte contribution à basse fréquence est différente duc pic de Drude car elle ne varie pas lorsque nous diminuons  $\Gamma$ . Une situation comparable est rapportée dans [WEBER et

[VOJTA 2008](#)], où le croisement entre le niveau  $f$  et la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi mène à un pic de conductivité optique. Pour le modèle présenté ici, le croisement a lieu entre le niveau plat et la bande de conduction supérieure, représenté à la figure (II.12) b). Ce croisement se rapproche du niveau de Fermi lorsque  $n_f$  augmente, et la transition de Lifshitz définie à  $\lambda - \mu = 0$  marque le début du comportement singulier observé à très basse fréquence représenté à la figure (II.12) a) pour  $n_f > 0,2$ .

### Spectres Raman

L'effet Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière, c'est à dire qu'en plus d'un photon absorbé pour induire un courant comme pour la conductivité optique, un autre photon est émis par le système. Le processus étant inélastique, les deux photons sont séparés d'une énergie  $\omega = \omega_i - \omega_f$  appelée décalage Raman.

La particularité d'avoir deux photons permet de mesurer la polarisation du rayonnement incident ainsi que la polarisation du rayonnement émis. L'éventuel changement de polarisation lors de la diffusion inélastique de la lumière dépend alors directement des symétries autorisées pour les excitations électroniques dans le composé. Le spectre Raman possède donc cette propriété d'être expérimentalement décomposable sur la base des représentations irréductibles du groupe de symétrie ponctuel du cristal. De plus, ces représentations irréductibles sont associées à des extinctions d'intensité dans l'espace réciproque, ce qui permet aux mesures Raman de sonder des parties spécifiques de la zone de Brillouin, contrairement à la conductivité optique. La spectroscopie Raman est très utilisée pour caractériser les composés supraconducteurs à base de fer [[VALENZUELA et al. 2013](#)], et permet de sonder directement les fluctuations électroniques de ces systèmes [[GALLAIS et PAUL 2016](#)].

Pour le groupe du carré que nous étudions ici, les trois représentations  $\{A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}\}$  sont importantes, et sont associées aux vertex Raman :

$$(\gamma^{A_{1g}})_k^{aa'} = \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_y^2}, \quad (\gamma^{B_{1g}})_k^{aa'} = \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x^2} - \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_y^2}, \quad (\gamma^{B_{2g}})_k^{aa'} = \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x \partial k_y} + \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_y \partial k_x}. \quad (\text{II.19})$$

Le spectre Raman  $\chi''_X(\omega)$  à  $T=0$  dans l'approximation de masse effective s'obtient comme partie imaginaire de la fonction de corrélation densité-densité [VALENZUELA et al. 2013] :

$$\begin{aligned} \chi''_X(\omega) &= \text{Im} [\chi_X(q=0, i\Omega)_{i\Omega \rightarrow \omega+i\Gamma}], \quad X = \{A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}\} \\ \chi_X(q=0, i\Omega) &= \int_0^\beta d\tau e^{-i\Omega\tau} \sum_{aa'bb'k} \langle (\gamma^X)_k^{aa'} (\gamma^X)_k^{bb'} c_k^{a\dagger}(\tau) c_k^a(\tau) c_k^{b\dagger}(0) c_k^b(0) \rangle \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_{aa'bb'ki\omega} (\gamma^X)_k^{aa'} (\gamma^X)_k^{bb'} G_k^{ab'}(k, i\omega) G_k^{ba'}(k, i\omega + i\Omega) \\ &= \sum_{k\mu' \neq \mu} |(\gamma^X)_k^{\mu\mu'}|^2 \frac{\Theta(E_k^{\mu'}) - \Theta(E_k^\mu)}{i\Omega + E_k^\mu - E_k^{\mu'}}. \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

Les facteurs de structure dans la base des bandes  $(\gamma^X)_k^{\mu\mu'}$  sont définis comme :

$$(\gamma^X)_k^{\mu\mu'} = \sum_{aa'} (\gamma^X)_{aa'}^{aa'} a_k^{\mu a} (a_k^{a' \mu'})^*, \quad (\text{II.21})$$

où  $a_k^{a'\mu}$  désignent les coefficients entre la base des orbitales  $a' = x, y, f$  et la base des  $\mu = 1, 2, 3$  qui diagonalise  $M_k$ . Nous remarquons une certaine similarité entre l'expression de  $\chi''_X(\omega)$  à l'équation (II.20) et le second terme de  $\sigma'(\omega)$  de l'équation (B.6). Cette correspondance entre spectre de conductivité optique et spectre Raman  $\omega\sigma'(\omega) \propto \chi''(\omega)$  est discutée dans [DEVEREAUX et HACKL 2007], et vaut pour les systèmes isotropes. Nous nous attendons donc à retrouver des caractéristiques similaires entre les deux mesures, en particulier les pics associés aux gaps d'hybridation Kondo. Néanmoins, l'étude des spectres de Raman nous apporte aussi une information différente de la conductivité optique, de par les vertex Raman qui rendent cette sonde sélective en symétrie et en région de la zone de Brillouin sondée.

Comme pour la conductivité optique, nous fixons  $\Gamma = 1$  meV. En plus des spectres Raman, nous allons analyser les vertex Raman interbande  $(\gamma^X)_k^{\mu\mu'}$ . En effet, à partir de considérations générales de symétrie disponible à l'annexe (A), nous pouvons déterminer la symétrie des bandes sur le chemin de haute symétrie  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ , et ainsi déterminer les règles de sélection des transitions interbande. Combinée à l'analyse des vertex Raman et de la connaissance des positions des surfaces de Fermi, cette étude nous permettra de discuter plus en détail les spectres Raman. Nous allons considérer des décalages Raman  $\omega \leq 2000 \text{ cm}^{-1} \approx 3|t_1|$ . Nous présentons en premier le cas du modèle sans cérium à la figure (II.13).

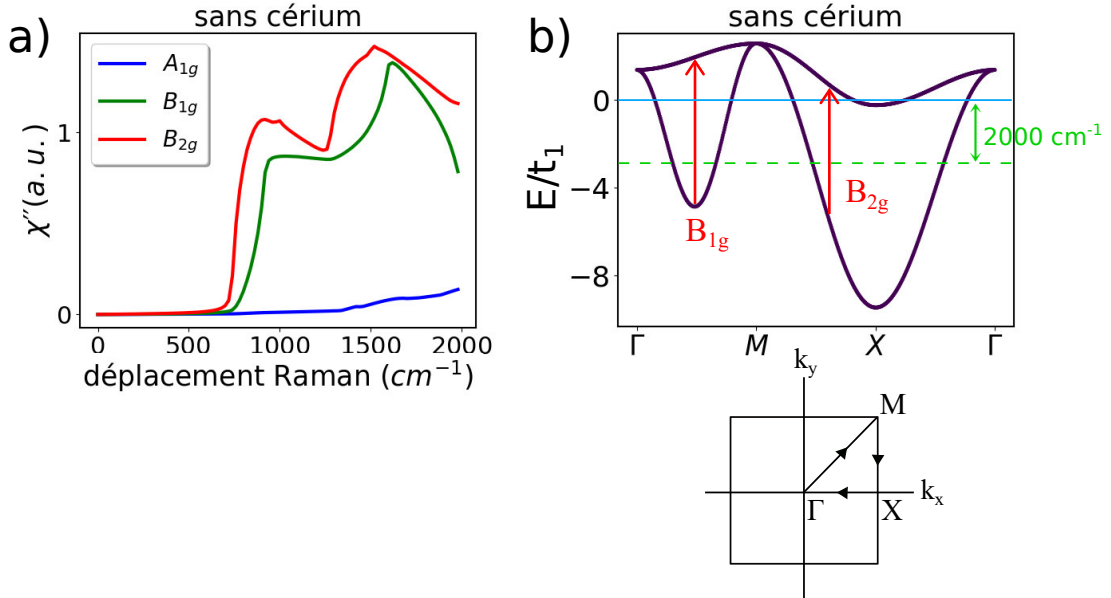


FIGURE II.13 – a) Spectres Raman  $\chi''$  du modèle sans cérium pour les trois symétries  $\{A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}\}$ . b) Structure de bande associée avec la symétrie des transitions interbande.

Comme discuté à l'annexe (A), les transitions interbande ont une symétrie  $B_{1g}$  en  $\Gamma \rightarrow M$  et  $B_{2g}$  en  $M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ . Nous nous attendons donc à un spectre Raman  $\chi''(A_{1g})$  faible. De plus, les portions de la zone de Brillouin sondées pour  $0 \leq \omega \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux zones entre les cercles pleins et en pointillés de la figure (II.14), et nous remarquons que l'intensité du vertex Raman  $B_{1g}$  diminue rapidement en dehors du cercle extérieur, ce qui explique la diminution de  $\chi''(B_{1g})$  aux grands déplacements Raman. La situation est similaire pour la symétrie  $B_{2g}$  autour des points  $\Gamma$  et  $M$ .

Pour le cérium  $\Gamma^{7+}$  présenté à la figure (II.15), nous retrouvons les deux pics attendus

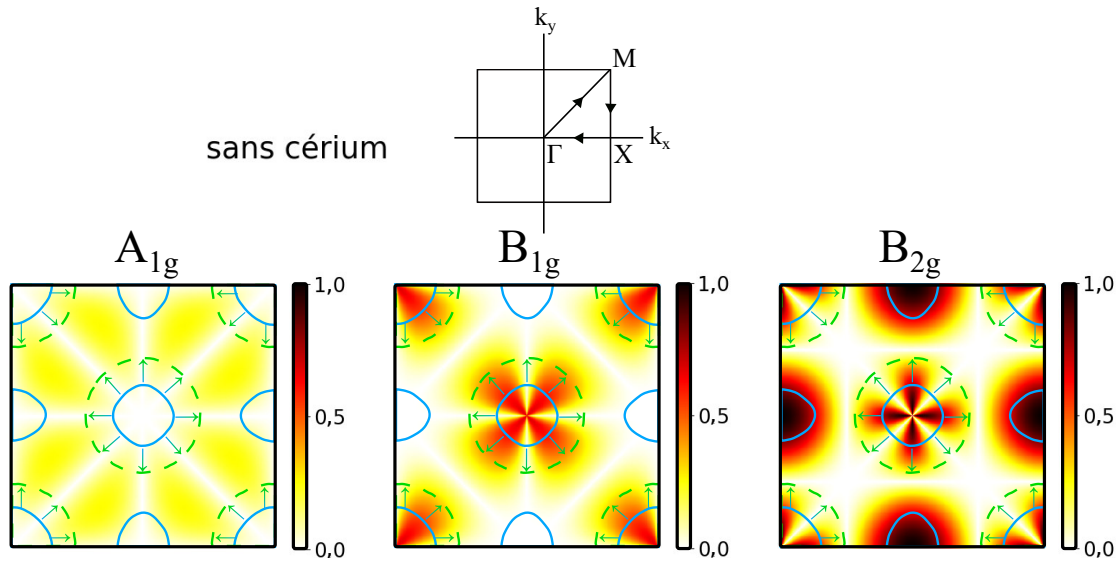


FIGURE II.14 – Vertex Raman dans la zone de Brillouin pour chaque symétrie, normalisés par le maximum des trois vertex, pour le modèle sans cérium. Les surfaces de Fermi en lignes bleues ont été ajoutées, ainsi que les surfaces de Fermi à une profondeur de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  en pointillés verts.

pour les deux gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ , comme obtenu en conductivité optique. Le premier pic correspond à la transition entre la bande  $f$  et la bande  $d$  inférieure en  $\Gamma \rightarrow M$ , de symétrie autorisée  $A_{1g} + B_{2g}$ . Le second pic correspond à la transition entre la bande  $f$  et la bande  $d$  supérieure en  $M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ , de symétrie autorisée  $A_{1g} + B_{1g}$ .

Nous remarquons que la contribution  $B_{2g}$  domine fortement. Cet effet est attribuable à la faible profondeur des poches d'électrons, ainsi qu'à l'intensité du vertex Raman  $B_{2g}$  à l'intérieur des poches d'électron, représenté à la figure (II.16). En effet, bien que la transition  $B_{2g}$  entre la poche d'électrons et le niveau  $f$  effectif soit interdite le long du chemin de haute symétrie  $M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ , elle est autorisée en dehors de ce chemin de haute symétrie, et la faible profondeur des poches d'électrons font qu'elles sont entièrement sondées pour des décalages Raman  $0 \leq \omega \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$ .

A l'inverse, la contribution  $B_{1g}$  n'est que très faiblement augmentée par les électrons  $f$  du cérium, avec seulement un double pic supplémentaire à  $\Delta_2 \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Nous attribuons ce effet au fait que la transition  $B_{1g}$  entre la bande inférieure et le niveau  $f$  effectif est interdite le long du chemin  $\Gamma \rightarrow M$ , et que le vertex  $B_{1g}$  est très faible là où se situent les poches d'électrons.

Pour le cérium  $\Gamma^6$  représenté à la figure (II.17), nous avons deux contributions. Premiè-

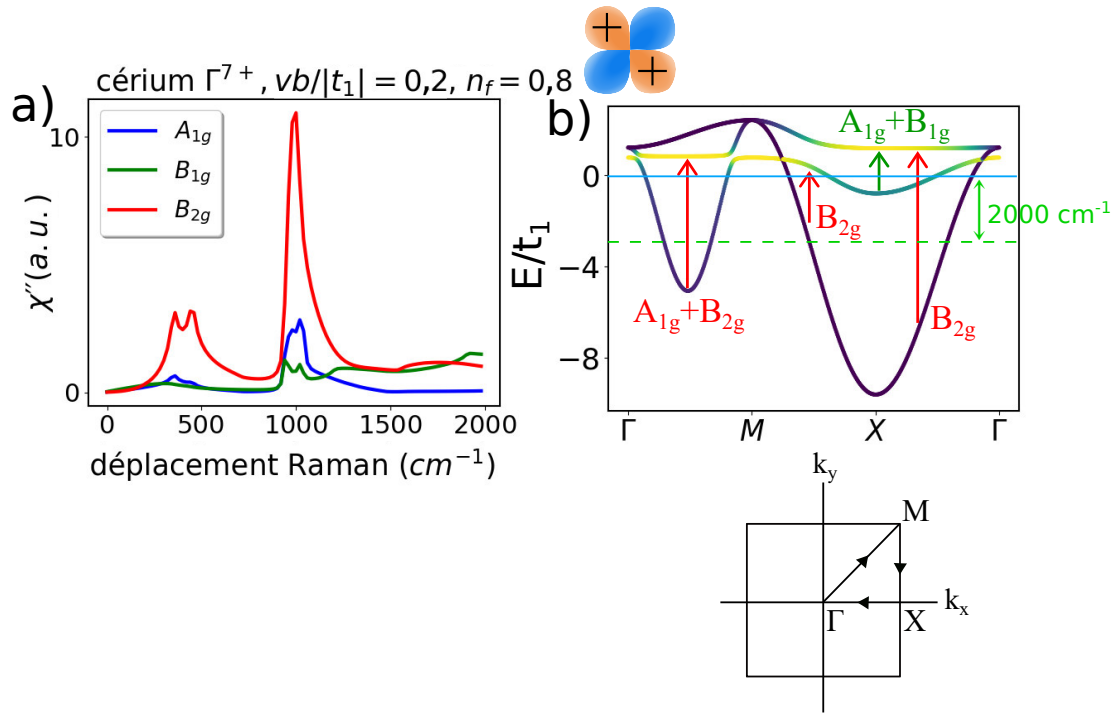


FIGURE II.15 – a) Spectres Raman  $\chi''$  pour les trois symétries  $\{A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}\}$ , avec un cérium  $\Gamma^{7+}$  à  $vb/|t_1| = 0,2$   $n_f = 0,8$ . b) Structure de bande associée avec la symétrie des transitions interbande.

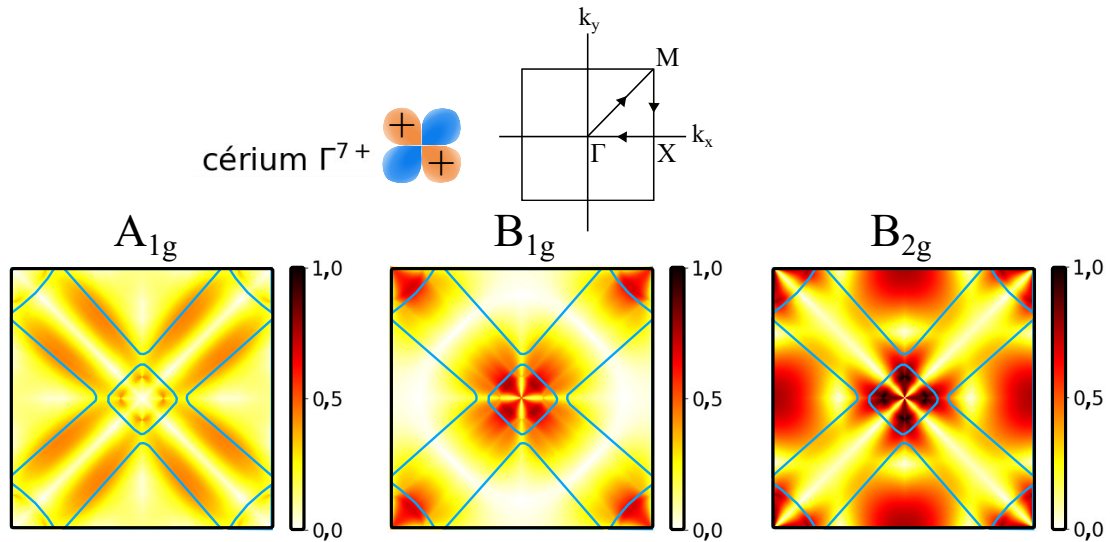


FIGURE II.16 – Vertex Raman dans la zone de Brillouin pour  $vb/|t_1| = 0,2$   $n_f = 0,8$  et pour chaque symétrie, normalisés par le maximum des trois vertex, pour un cérium  $\Gamma^{7+}$ . Les surfaces de Fermi associées ont été ajoutées en lignes bleues.

rement, le double pic autour de  $\Delta_1 \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ , qui vérifie la règle de sélection  $A_{1g} + B_{2g}$  pour la transition entre la bande  $f$  et la bande  $d$  inférieure en  $\Gamma \rightarrow M$ . Deuxièmement, nous observons un pic à très faible déplacement Raman  $\omega \approx 35 \text{ cm}^{-1}$ , majoritairement



$B_{2g}$ . Comme discuté pour la conductivité optique, ce pic correspond aux points de croisement entre le niveau  $f$  et la bande supérieure en  $M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ , et dont les règles de sélection imposent une symétrie  $B_{2g}$ , cf appendice (A).

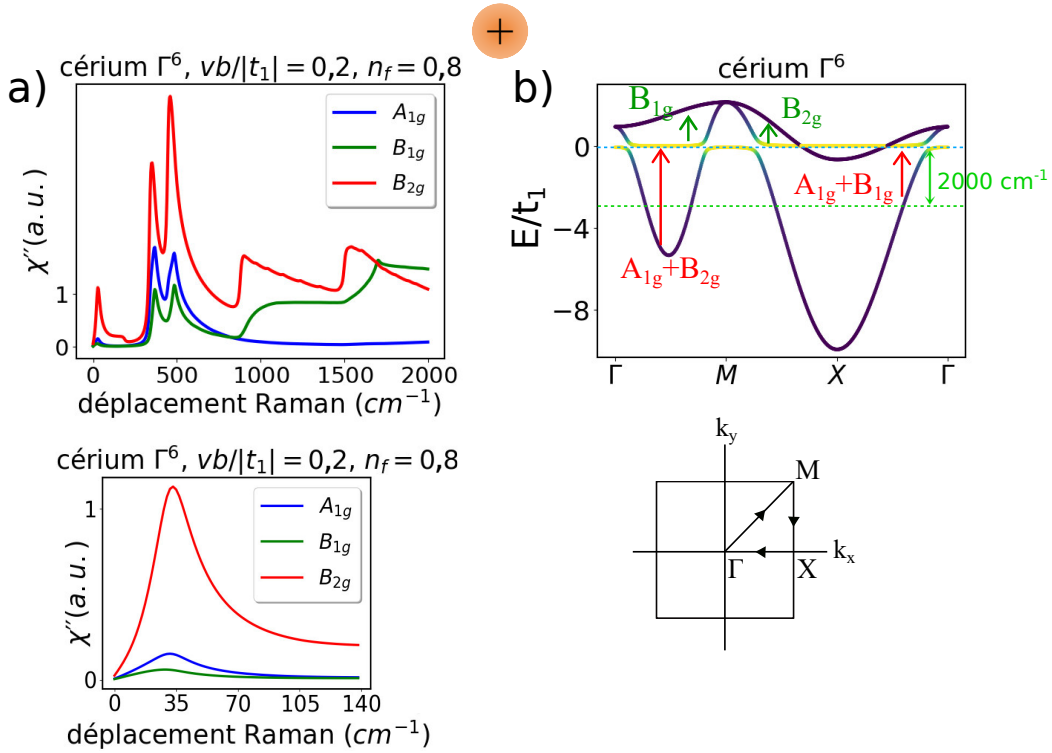


FIGURE II.17 – a) Structure de bande pour le cérium  $\Gamma^6$  avec la symétrie des transitions interbande. b) Spectre Raman  $\chi''$  pour les trois symétries  $\{A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}\}$ , à  $vb/|t_1| = 0,2$ ,  $n_f = 0,8$ .

De plus, cette contribution à basse fréquence n'apparaît que une fois la transition de Lifshitz dépassée à  $n_f = 0,4$  comme présenté à la figure (II.18), de manière similaire à la contribution basse fréquence observée en conductivité optique.

### II.1.4.3 Discussion

Dans cette partie centrée sur les observables physiques, nous avons confirmé la différence entre les propriétés du modèle pour un cérium  $\Gamma^6$  et  $\Gamma^{7+}$  étudiées dans les sections (II.1.3.1) et (II.1.3.2). Nous avons étudié la susceptibilité de spin statique à partir d'une contribution constante et une modulation dans la zone de Brillouin. La contribution constante vérifie la même variation que la densité d'états au niveau de Fermi avec le



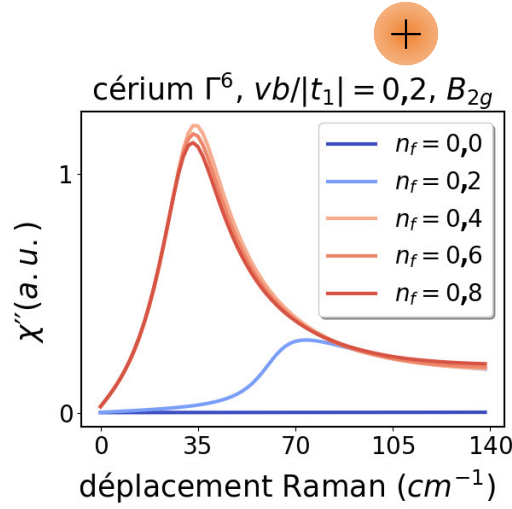


FIGURE II.18 – Spectres Raman  $\chi''$  pour la symétrie  $B_{2g}$ , à  $vb/|t_1| = 0,2$  et différentes valeurs de  $n_f$ .

nombre d'électrons  $f$ , ce qui est attendu pour un modèle effectif sans interaction. La modulation dans la zone de Brillouin pour le cas du cérium  $\Gamma^{7+}$  nous a montré la disparition de la condition de nesting entre la poche de trou centrée en  $\Gamma = (0,0)$  et  $X = (0,\pi)$ , ce que nous avons interprété comme étant associé à la différence de taille progressive entre les poches de trous et les poches d'électrons à mesure que le nombre d'électrons  $f$  dopants est augmenté.

Deuxièmement, en étudiant le spectre de conductivité optique et le spectre Raman, nous avons mis en évidence des pics associés aux gaps d'hybridation Kondo. Nous avons montré que ces pics permettent de différencier le cas du cérium  $\Gamma^6$  et du  $\Gamma^{7+}$ , et nous avons identifié une signature de la transition de Lifshitz du cérium  $\Gamma^6$  comme une très forte contribution à basse fréquence. De plus, l'étude des spectres Raman nous a permis d'associer avec précision les observations avec la symétrie des bandes déterminée à l'annexe (A).

Dans leur étude des spectres Raman observés sur  $URu_2Si_2$ , [BUHOT et al. 2020] ont associé les maxima du vertex Raman  $E_g$  interbande à la symétrie  $d$ -wave du pseudo gap Kondo. L'étude présentée ici montre que l'association entre la symétrie du vertex et la symétrie du pseudo gap Kondo peut se complexifier pour des systèmes comportant plusieurs bandes de conduction avec des symétries particulières. Néanmoins, nous avons

montré que les spectres Raman diffèrent fortement selon la symétrie de l'orbitale de cérium considérée. Bien que la contribution du gap  $\Delta_1$  soit assez similaire pour le cas du cérium  $\Gamma^{7+}$  et  $\Gamma^6$ , la présence d'un second pic à  $\Delta_2 \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$  pour le cérium  $\Gamma^{7+}$  et d'un pic à  $35 \text{ cm}^{-1}$  pour le cérium  $\Gamma^6$  permet clairement de différencier les deux cas.

Enfin, le pic à basse fréquence pour le cas du cérium  $\Gamma^6$  donne une indication supplémentaire de la transition de Lifshitz. L'étude du spectre Raman est déjà connue comme pouvant signaler la présence d'une transition de Lifshitz, par exemple sur  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  [MARSIK et al. 2013].

### II.1.5 Discussion de la modélisation théorique et perspectives

Notre résultat principal peut se résumer en l'effet de dopage sélectif en poches du cérium. Sa relation avec la symétrie des orbitales et du cristal modélisés a été clarifiée, cf appendice (A). Notre analyse des reconstructions des surfaces de Fermi nous a mené à proposer la symétrie  $\Gamma^6$  pour l'orbitale  $4f$  de l'atome de cérium dans  $\text{CeFePO}$ .

Nous avons étudié quatre observables physiques pour les symétries de cérium  $\Gamma^{7+}$  et  $\Gamma^6$  : la densité d'états au niveau de Fermi, la susceptibilité de spin statique, la conductivité optique et le spectre Raman. Toutes ont montré des comportements spécifiques à l'orbitale de cérium considérée, et ont été associées à la structure électronique du modèle.

Les résultats peuvent s'étendre à d'autres familles de composés ayant des structures analogues, avec l'ajout d'effets tridimensionnels pour les composés de structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , comme étudié dans [GRASER et al. 2010] pour le supraconducteur à base de fer  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . Pour les composés de structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  en phase collapsée comme  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [ZWICKNAGL et PULST 1993] ou  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  [RUNGE et al. 1995], il faut considérer des surfaces de Fermi en l'absence d'électrons  $f$  complètement différentes à cause de la liaison silicium-silicium selon l'axe  $c$ , comme nous l'avons discuté dans l'introduction à la section (I.4.3). Le même couplage Kondo non local à partir d'un cérium au centre des plaquettes d'indium est adapté pour discuter des composés  $\text{CeTIn}_5$  ( $T = \text{Co, Rh, Ir}$ ) [MAEHIRA et al. 2003], où la symétrie de l'orbitale du cérium s'avère associée à l'apparition du régime supraconducteur [WILLERS et al. 2015]. Le cérium comme terre rare est facilement généralisable. Le groupe

du carré possède quatre représentations de dimension 1 :  $\{A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}\}$ . Seule la représentation  $A_{2g}$  n'a pas été étudiée ici, et pourrait être utile pour discuter de composés contenant des atomes d'ytterbium, où le multiplet  $J = 7/2$  se sépare en quatre doublets de Kramers sous un champ cristallin quadratique. Avec ce dernier cas, le modèle s'appliquerait aussi bien pour des atomes de cérium, d'ytterbium, d'uranium ou de neptunium tant que la physique est dominée par un doublet de Kramers bien séparé des autres en énergie. Dans un contexte un peu plus large, des considérations de couplage Kondo non local méritent aussi d'être appliquées aux composés de structure skutterudite, comme  $CeOs_4Sb_{12}$  [BAUER et al. 2001] ou  $PrOs_4Sb_{12}$  [MAPLE et al. 2002], où l'atome de terre rare est situé au centre d'une cage d'antimoine. Dans  $CeOs_4Sb_{12}$ , le gap d'hybridation entre le niveau  $f$  du cérium et les bandes de conduction est observé varier dans la zone de Brillouin, passant de 24 meV avec la poche  $\alpha$  à 56 meV avec la poche  $\beta$  [LOU et al. 2021], en accord avec le scénario de couplage Kondo non local. Nous nous attendons donc à ce que la différence de symétrie entre les niveaux  $f$  du praséodyme et celui du cérium pourrait être prise en compte pour expliquer la différence de comportement entre l'isolant Kondo  $CeOs_4Sb_{12}$  et le supraconducteur à fermions lourds  $PrOs_4Sb_{12}$ , en plus des différences entre la configuration  $4f^1$  et  $4f^2$  déjà discutées dans [LOU et al. 2021] par exemple.

Enfin, un changement de symétrie pour le doublet de basse énergie du cérium a été évoqué pour expliquer la transition de ferromagnétique à antiferromagnétique observée dans le composé  $CeRuPO$  sous pression [LENGYEL et al. 2015]. Notre approche propose un mécanisme clair pour comprendre en quoi un changement de symétrie de l'orbitale du cérium peut mener à des effets importants sur l'hybridation entre le cérium et les électrons de conduction.

## II.2 Synthèse et propriétés physiques des solutions solides

### $La_{1-x}Ce_xFeSi$ et $La_{1-x}Ce_xFeSiH$

Les résultats théoriques obtenus tendent à montrer qu'une physique très riche pourrait potentiellement être induite par la substitution de l'atome de lanthane par l'atome de cérium dans la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ . Comme expliqué dans l'introduction à la section (I.5) pour le composé  $LaFeSiH$ , la synthèse de cette solution solide est réalisée

en deux étapes : tout d'abord la synthèse de la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), puis l'insertion d'hydrogène.

Une particularité de ces systèmes est que les composés avec et sans hydrogène sont stables. Nous pouvons alors mesurer et comparer les propriétés physiques des solutions solides avec et sans hydrogène, et ainsi étudier l'impact de l'insertion d'hydrogène dans ces composés. Dans les composés de structure type  $CeFeSi$ , l'insertion d'hydrogène est accompagnée d'une expansion anisotrope de la maille cristalline, pouvant être interprétée comme un effet de pression négative, modulo des effets de liaison chimique [AL ALAM et al. 2008]. Pour les composés contenant du cérium, l'effet de pression négative induit par l'insertion d'hydrogène nous permet d'invoquer l'argument de Doniach [DONIACH 1977], réduisant l'hybridation entre l'orbitale de l'atome de cérium et les électrons de conduction, et donc réduisant le couplage Kondo  $J_K$ . Cet effet est avéré pour de nombreux composés : par exemple les composés paramagnétiques de cohérence Kondo  $CeRuSi$  et  $CeRuGe$  deviennent antiferromagnétiques après hydruration [TENCÉ et al. 2008, CHEVALIER et al. 2010].

Dans une première partie, nous présentons notre protocole de synthèse, ainsi que les propriétés cristallographiques des solutions solides  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  et  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ . Dans une seconde partie, nous présentons les mesures physiques réalisées sur les solutions solides  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  et  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  et nous analysons les résultats obtenus.

### II.2.1 Synthèse et hydruration des composés $La_{1-x}Ce_xFeSi$

La chimie des intermétalliques nécessite d'éviter au maximum les réactions avec l'oxygène. C'est pourquoi nous avons utilisé des blocs d'éléments purs plutôt que des poudres pour synthétiser la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$ . Les blocs proviennent de la société Sigma Aldrich et sont d'une pureté  $> 99,8\%$  pour le cérium et  $> 99,9\%$  pour les autres éléments. Pour un métal, la pureté désigne la concentration en atomes métalliques, et ne prend pas en compte la présence d'éléments non métalliques.

La préparation des blocs métalliques pour réaliser une synthèse comporte quelques aspects techniques. Le fer est trop dur pour être coupé à la scie à métaux. Il faut donc

sélectionner un morceau de fer, et calculer les proportions adéquates pour les autres éléments. Le silicium se brise facilement à l'aide d'un marteau, ce qui permet d'ajuster la masse avec des petits éclats. Le cérium et le lanthane réagissent très vite avec l'oxygène. Ils sont conservés dans un bain d'huile minérale pour éviter l'oxydation, et il faut tout d'abord sortir les blocs et les nettoyer. La couche d'oxyde qui les recouvre est ensuite limée, puis ils sont fondus au four à induction, avant d'être limés une seconde fois. Le lanthane est découpé en proportions désirées à l'aide d'une scie à métaux, qu'il faut manier avec précaution pour ne pas trop chauffer localement le bloc et former de l'oxyde en surface. Le cérium est découpé à l'aide d'une pince, ce qui permet d'économiser de la matière, de faire une découpe plus propre et d'éviter de générer des étincelles, car il est pyrophorique.

Pour éviter les réactions avec l'oxygène, il faut fondre les éléments sous atmosphère neutre, d'argon dans notre cas. Les différents morceaux sont rassemblés dans un creuset du four à arc et nous plaçons une bille de titane dans un autre creuset, avant de fermer le four de manière étanche. Nous exécutons ensuite trois rinçages à l'argon, avant d'atteindre un vide secondaire ( $< 5 \times 10^{-4}$  mbar). Puis, nous introduisons 800 mbar d'argon et nous déclenchons l'arc électrique sur la bille de titane, ce qui permet d'absorber les dernières traces d'oxygène présentes.

Finalement, nous pouvons faire fondre notre mélange de La-Ce-Fe-Si. Pour fondre des éléments avec un arc électrique, il faut que le courant passe à travers afin de chauffer par effet Joule. Le silicium, qui est un mauvais conducteur, ne fond pas très bien sous l'arc et a tendance à exploser. Il faut donc recouvrir les morceaux de silicium par les éléments métalliques, en particulier les terres rares qui ont une température de fusion basse et qui, en fondant les premières, agglomèrent le tout. Nous obtenons finalement un bouton d'intermétallique qui refroidit très vite lorsqu'il est séparé de l'arc électrique. Nous retournons le bouton plusieurs fois pour le refondre, afin d'obtenir un mélange homogène.

### II.2.1.1 Diagrammes de phases binaires et recuits

La fusion est dite congruente lorsqu'au point de fusion la phase liquide et la phase solide qui coexistent ont la même composition chimique. Inversement, la fusion est dite non congruente lorsqu'elle mène à une démixtion, entre une phase solide et une phase liquide de compositions chimiques différentes. Cette décomposition a lieu au niveau d'un palier péritectique. Par exemple, sur la figure (II.19) qui reproduit le diagramme de phase binaire Ce-Si issu de [GSCHNEIDNER JR et VERKADE 1974], nous pouvons lire que les phases CeSi et  $Ce_3Si_5$  ont une fusion congruente : elles peuvent donc être obtenues directement à partir d'un liquide de même composition.

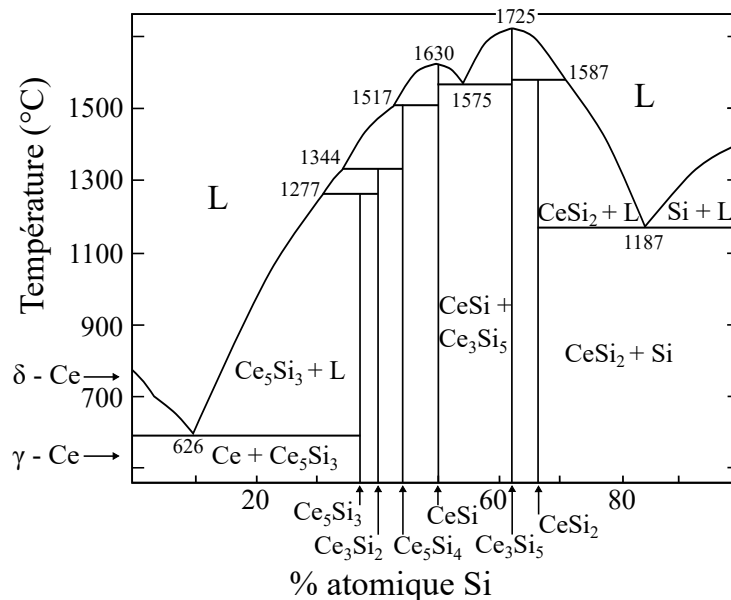


FIGURE II.19 – Diagramme de phases binaire Ce-Si, repris de [GSCHNEIDNER JR et VERKADE 1974] où un grand nombre de diagrammes binaires au cérium sont rassemblés.

A contrario, toujours sur la figure (II.19), partant d'un liquide de composition chimique  $CeSi_2$  nous formerons en premier lors du refroidissement une phase  $Ce_3Si_5$  et un liquide plus riche en silicium, au-dessus du palier péritectique à 1587°C. Pour minimiser la formation de  $Ce_3Si_5$  et de silicium pur, il faut donc jouer avec la cinétique et réaliser une trempe : plus nous refroidissons vite entre le liquide et 1587°C, moins il se sera formé de phases secondaires et plus nous aurons la phase  $CeSi_2$ . Cet exemple illustre donc qu'il est plus difficile d'obtenir des échantillons de très grande pureté dans le cas de fusion non congruente. Dans les intermétalliques de terres rares, les composés de structure type  $CeFeSi$  ont des fusions non congruentes pour la plupart, comme  $CeRuSi$

qui se décompose en  $CeRu_2Si_2$  + liquide (Ce) [SERENI et al. 2010a]. Il est donc assez rare de trouver des synthèses de monocristaux dans cette famille, bien que récemment une synthèse par flux eutectique pour  $CeCoSi$  ait été rapportée [TANIDA et al. 2019], ainsi que pour  $LaMnSi$  [TANIDA et al. 2022].

La figure (II.20) présente une mesure par microsonde de Castaing en électrons rétro-diffusés, qui donne une image en nuances de gris d'un échantillon "CeFeSi" brut de fusion. L'intensité du signal qui donne la teinte de gris dépend de la densité électronique du composé, c'est-à-dire du numéro atomique des différents éléments qui le composent ( $Z_{Ce} = 58$ ,  $Z_{Fe} = 26$ ,  $Z_{Si} = 14$ ) ainsi que de la densité de la phase. Pour cet échantillon, nous observons la phase principale CeFeSi en gris, une phase légèrement plus pauvre en cérium  $CeFe_2Si_2$  en gris foncé, une phase beaucoup plus riche en cérium  $Ce_5Si_3$  en gris clair, ainsi que de minuscules inclusions de fer pur en noir. Dans les échantillons de "LaFeSi", les inclusions de fer sont généralement entourées de phase magnéto-calorique  $La_{1-y}Ce_y(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$  [NIITSU et KAINUMA 2012].

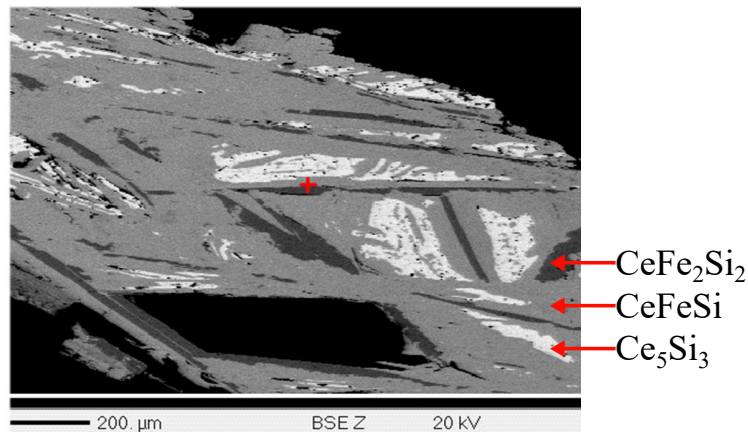


FIGURE II.20 – Image microsonde en électrons rétro-diffusés d'un échantillon "CeFeSi" brut de fusion, où différentes phases cristallisées CeFeSi,  $CeFe_2Si_2$  et  $Ce_5Si_3$  sont visibles.

Pour obtenir la phase CeFeSi pure, il faut faire réagir les phases secondaires ensemble lors d'un recuit. Pour ne pas décomposer la phase CeFeSi ou LaFeSi lors du recuit, il faut rester en dessous du palier péritectique, tout en maintenant une température suffisamment élevée pour favoriser la diffusion à l'état solide. Le palier péritectique de CeFeSi est supérieur à  $900^\circ C$  [BERTHEBAUD et al. 2007] et le palier péritectique de LaFeSi est supérieur à  $1000^\circ C$  [NIITSU et KAINUMA 2012]. Nous avons donc choisi une température de recuit à  $950^\circ C$  pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$ . Nous avons de plus observé que

les inclusions de fer pur ont du mal à réagir au recuit, ce qui est probablement attribuable à la phase  $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$  englobant les inclusions de fer [NIITSU et KAINUMA 2012] qui agirait comme une couche de passivation. Nous avons donc broyé les boutons métalliques pour recuire des pastilles de poudre compactée à 950 °C pendant une semaine, ce qui permet de mettre en contact direct les différentes phases secondaires entre les différents grains. Les recuits sont réalisés dans des tubes de quartz scellés sous vide pour éviter les réactions avec l'oxygène de l'air, et les pastilles ont été préalablement emballées dans une feuille de tantale pour éviter les réactions avec l'oxygène du quartz. Pour le composé  $CeFeSi$ , un recuit plus doux en bloc pendant un mois à 900°C permet aussi de stabiliser la phase.

### II.2.1.2 Hydruration

Nous avons réalisé l'insertion d'hydrogène dans une enceinte fermée. L'échantillon est préalablement réduit en poudre puis placé dans l'enceinte, et cette dernière est fermée avec un joint en graphite, qui assure l'étanchéité du dispositif en se déformant. Il faut ensuite effectuer des rinçages à l'argon avant de chauffer l'enceinte à 250 °C sous vide dynamique, pendant deux heures. Cette étape permet d'augmenter la réactivité du composé avec l'hydrogène. L'hydrogène gazeux est ensuite introduit sous une pression de 10 bars, 250°C pendant 4h, avant de couper le chauffage et de laisser refroidir l'enceinte. Nous récupérons ensuite l'hydrure, où l'incorporation d'hydrogène est vérifiable directement à l'œil par la décrépitation des grains, puis par l'observation d'une augmentation légère de la masse de l'échantillon (de l'ordre de 1 mg par gramme de  $CeFeSi$ ). Nous avons observé qu'il est optimal de laisser la poudre avec l'hydrogène à 250°C pendant 4h. Au-delà, nous observons un élargissement du pic (003) selon l'axe  $c$ , ce qui indique de plus grandes contraintes au cœur des cristallites.

### II.2.1.3 Propriétés cristallographiques

Les structures cristallographiques à température et pression ambiante des composés appartenant aux solutions solides  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  et  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  ont été déterminées par diffraction des rayons X sur poudres. Les mesures ont été réalisées par les services collectifs de l'ICMCB, avec un diffractomètre PANalytical X'pert Pro (radiation  $Cu K\alpha$ ) dans le domaine  $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ . Les données ont été affinées par la méthode Rietveld



à l'aide du logiciel Fullprof. Tous les composés cristallisent dans le groupe d'espace  $P4/nmm$ , dans la structure type CeFeSi pour la solution solide sans hydrogène et ZrCuSiAs pour les hydrures, (voir figure (II.21) b). L'étude des diffractogrammes RX ne permettant pas de localiser les atomes d'hydrogène, nous avons supposé que les atomes d'hydrogène occupaient la position de Wyckoff  $2b$  cf table (II.1), avec une occupation totale. C'est ce qui est généralement observé lors de l'hydruration des composés de structure type CeFeSi, comme par exemple pour CeRuSiH où la localisation des atomes d'hydrogène a été déterminée avec la diffraction des neutrons [TENCÉ et al. 2008]. La figure (II.21) a) montre l'affinement du diffractogramme rayons X d'un échantillon de CeFeSiH, pour lequel nous avons ajusté 1,7% massique de phase minoritaire CeFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

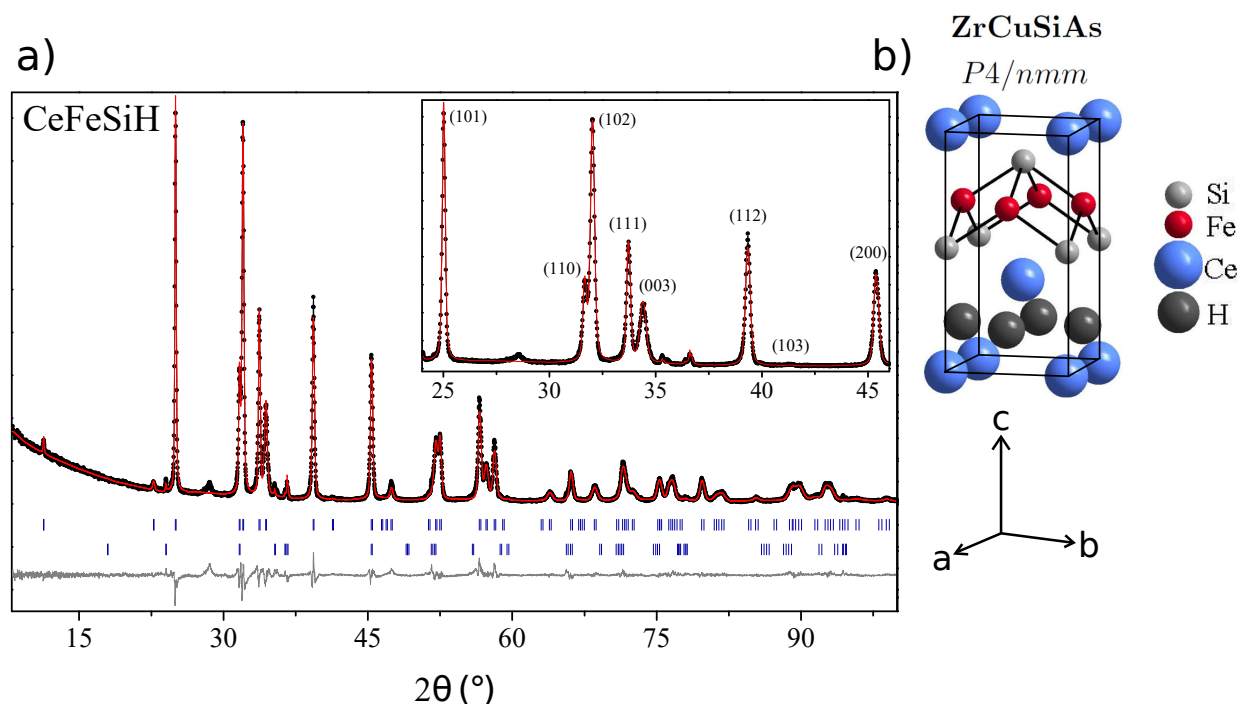


FIGURE II.21 – a) Diffractogramme de rayons X d'un composé CeFeSiH, avec un affinement par la méthode Rietveld tenant compte d'une phase secondaire CeFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> estimée à 1,7% massique. La contribution supplémentaire à  $2\theta = 28^\circ$  correspond très probablement soit à de l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub>, soit à de l'hydroxyde Ce(OH)<sub>3</sub>. b) Structure type ZrCuSiAs pour le composé CeFeSiH, avec la maille élémentaire quadratique associée.

Bien que nous obtenions un facteur d'accord correct  $R_{Bragg} = 3,4 \%$ , nous avons été obligés de fixer le paramètre de déplacement atomique  $B_{iso}$  du silicium, et celui du fer pour CeFeSiH. Nous avons pris la valeur de  $0,5 \text{ \AA}^2$ , qui correspond à l'ordre de grandeur obtenu pour le paramètre de déplacement atomique de la terre rare. De plus, pour CeFeSiH l'insertion d'hydrogène mène à un élargissement de la raie (003), ce qui a

été pris en compte dans l'affinement en ajoutant un terme de contrainte selon l'axe  $c$ , à l'aide du modèle de microcontrainte axial (strain model 7 dans Fullprof). Le paramètre de microcontrainte a été affiné à  $Str1 = 64,1(8)$  pour le diffractogramme présenté figure (II.21) a). La table II.1 récapitule les positions atomiques pour CeFeSi et CeFeSiH, avec les positions de Wyckoff associées au groupe  $P4/nmm$ .

TABLE II.1 – Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique à température ambiante pour CeFeSi et CeFeSiH. Les données sont issues de diffraction X sur poudres.

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
CeFeSi $R_{Bragg} = 3,6\%$					
Ce	2c	1/4	1/4	0,6804 (1)	0,56 (9)
Fe	2a	1/4	3/4	0	0,83 (9)
Si	2c	1/4	1/4	0,1829 (6)	0,5
CeFeSiH $R_{Bragg} = 3,4\%$					
Ce	2c	1/4	1/4	0,6699 (1)	0,25 (4)
Fe	2a	1/4	3/4	0	0,5
Si	2c	1/4	1/4	0,1585 (5)	0,5
H	2b	1/4	3/4	1/2	0,5

À partir des positions atomiques, nous pouvons tracer un schéma qui montre les différentes distances interatomiques dans CeFeSi et CeFeSiH, présenté à la figure (II.22).

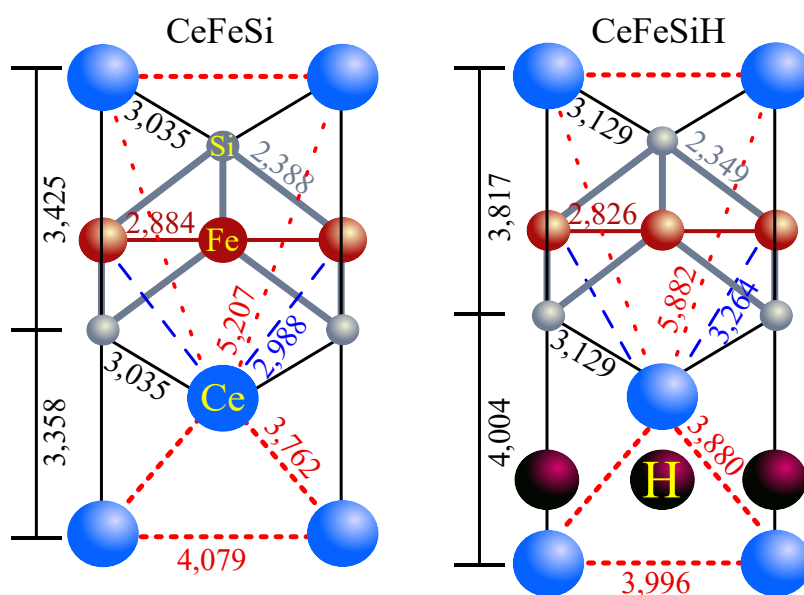


FIGURE II.22 – Schéma représentant les diverses distances interatomiques dans a) CeFeSi, et b) CeFeSiH.

## II.2. Synthèse et propriétés physiques des solutions solides $La_{1-x}Ce_xFeSi$ et $La_{1-x}Ce_xFeSiH$

Comme pour l'hydruration de LaFeSi étudiée dans l'introduction à la figure (I.31), nous remarquons que l'insertion d'hydrogène rend les tétraèdres de cérium plus réguliers. Les distances cérium-cérium plus proches voisins passent de  $d_{Ce-Ce}^1 = 3,762\text{Å}$  et  $d_{Ce-Ce}^2 = 4,079\text{Å}$  dans CeFeSi à  $d_{Ce-Ce}^1 = 3,880\text{Å}$  et  $d_{Ce-Ce}^2 = 3,996\text{Å}$  dans CeFeSiH. Comme pour LaFeSiH, une interprétation possible serait que l'insertion d'hydrogène dans CeFeSi mène à dissocier le feuillet contenant les atomes de cérium du feuillet fer-silicium, formant un feuillet  $[CeH]^{x+}$  plus autonome. Cette hypothèse est aussi en accord avec l'augmentation de la distance cérium-fer premiers voisins, qui passe de  $d_{Ce-Fe} = 2,988\text{Å}$  dans CeFeSi à  $d_{Ce-Fe} = 3,264\text{Å}$  dans CeFeSiH, soit une augmentation de 8,5 %. Nous pourrions évoquer un degré d'oxydation plus faible du feuillet  $[CeH]^{x+}$  de CeFeSiH comparé au feuillet  $[Ce]^{y+}$  de CeFeSi, qui impliquerait un transfert de charges entre le feuillet contenant les atomes de cérium et le feuillet contenant les atomes de fer, résultant en un éloignement de ces feuilletts.

TABLE II.2 – Paramètres de maille, positions à l'intérieur de la maille et facteurs déplacement atomique à température ambiante pour les synthèses principales des solutions solides  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  et  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ . Les données sont issues de diffraction X sur poudres.

Composé	a (Å)	c (Å)	$z_R$	$z_{Si}$	$B_{iso}(R)$ (Å <sup>2</sup> )	$B_{iso}(Fe)$	$R_{Bragg}$
LaFeSi	4,1111 (1)	7,1613 (3)	0,6788 (2)	0,1710 (9)	0,62 (11)	0,90 (1)	5,4 %
$La_{0,5}Ce_{0,5}FeSi$	4,0972 (1)	6,9851 (1)	0,6810 (1)	0,1691 (6)	0,56 (9)	0,83 (9)	4,2%
CeFeSi	4,0785 (1)	6,7825 (2)	0,6804 (1)	0,1829 (6)	0,38 (9)	0,60 (1)	3,6%
LaFeSiH	4,0270 (1)	8,0390 (5)	0,6710 (2)	0,1524 (7)	0,86 (6)	0,50 (4)	3,2%
$La_{0,5}Ce_{0,5}FeSiH$	4,0130 (1)	7,9362 (3)	0,6706 (2)	0,1609 (8)	0,32 (7)	0,5	4,0%
CeFeSiH	3,9964 (1)	7,8195 (2)	0,6699 (1)	0,1585 (5)	0,25 (4)	0,5	3,4%

La table II.2 récapitule les résultats des affinements pour les principaux composés des deux solutions solides. Comme pour CeFeSi et CeFeSiH, nous avons dû fixer le paramètre de déplacement atomique du silicium pour tous les composés, et celui du fer pour  $La_{0,5}Ce_{0,5}FeSiH$  et CeFeSiH, tous à 0,5 Å<sup>2</sup>. Tous les composés cristallisent dans le groupe d'espace  $P4/nmm$ , avec les paramètres de maille  $a$  et  $c$  qui diminuent lorsque la concentration en cérium augmente. En comparant le rayon métallique du cérium  $r_{Ce} = 183\text{pm}$  et du lanthane  $r_{La} = 188\text{pm}$  issus de [TEATUM et al. 1968], nous nous attendons à une contraction de 2,7 %. La contraction du paramètre  $a$  est beaucoup plus faible, de l'ordre de 0,8% entre LaFeSi et CeFeSi, de même qu'entre LaFeSiH et CeFeSiH. Cela nous

indique que le paramètre  $a$  est vraisemblablement imposé par le feuillet  $[FeSi]^{x-}$ , et que la terre rare  $y$  joue un rôle mineur. Par contre, nous retrouvons la contraction de 2,7% en comparant le paramètre  $c$  de  $LaFeSiH$  et de  $CeFeSiH$ . Cette contraction du paramètre  $c$  est encore plus forte entre  $LaFeSi$  et  $CeFeSi$ , de l'ordre de 5,3%. Le composé  $CeFeSi$  est reconnu comme comportant un cérium de valence intermédiaire  $Ce^{y+}$ ,  $3 < y < 4$  par mesure de susceptibilité magnétique [WELTER et al. 1992]. L'analyse des paramètres de maille et l'observation d'une anomalie dans la contraction lanthanidique dans la série des composés  $REFeSi$  ( $RE =$  lanthanide) permet aussi aux auteurs d'identifier cette valence intermédiaire [WELTER et al. 1992]. Ces résultats justifient la contraction de 5,3% que nous avons mesuré. La contraction de 2,7% relevée entre  $LaFeSiH$  et  $CeFeSiH$  pourrait alors indiquer une contradiction lanthanidique "normale", et donc suggérer un changement de valence du cérium entre  $CeFeSi$  et  $CeFeSiH$ .

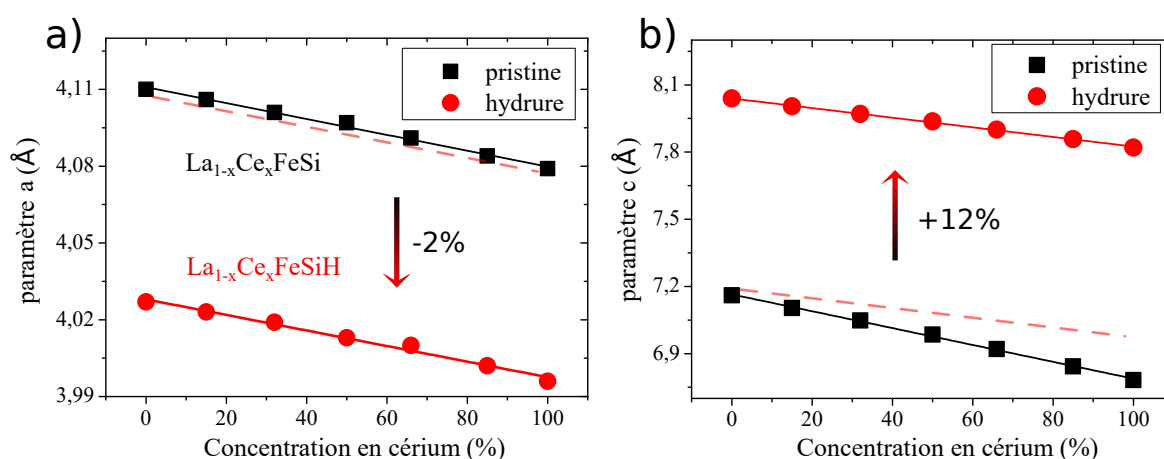


FIGURE II.23 – a) Evolution du paramètre de maille  $a$  et b) évolution du paramètre de maille  $c$ , pour les solutions solides  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  (pristines) et  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  (hydrures). La parallèle à la droite représentant l'évolution des paramètres de maille pour les hydrures est représentée en pointillés rouges.

La figure (II.23) présente l'évolution des paramètres de maille pour les solutions solides sans hydrogène (dénommées "pristines") et avec hydrogène. La variabilité des mesures est estimée par rapport aux résultats obtenus sur cinq synthèses différentes de  $CeFeSi$  autour de 0,15% pour chaque paramètre de maille, ce qui donne des barres d'incertitude contenues dans la taille des points. Nous observons une variation linéaire du paramètre  $a$  ainsi que du paramètre  $c$ , ce qui indique qu'aucune transition structurale n'a lieu. La droite en pointillés rouges nous permet de comparer l'évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en cérium  $x$  entre les phases pristines et

hydrures. Pour le paramètre  $a$ , cette évolution est similaire, alors que la variation du paramètre  $c$  est plus grande dans le cas des pristines que des hydrures. Nous attribuons cet effet au potentiel changement de valence du cérium, qui passe de valence intermédiaire dans  $CeFeSi$  à proche de  $Ce^{3+}$  dans  $CeFeSiH$ , comme nous le confirmerons par la suite avec les mesures d'aimantation.

## II.2.2 Propriétés métalliques de $La_{1-x}Ce_xFeSi$

Dans cette partie, nous présentons les propriétés physiques mesurées sur la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$ , qui montre un comportement métallique "classique", sans fortes corrélations. Pour accéder aux propriétés physiques des composés à électrons fortement corrélés, il est important de recouper les résultats issus de plusieurs mesures physiques différentes, car une mesure isolée ne permet pas souvent de conclure. Nous allons donc aussi présenter dans cette partie les différentes mesures physiques que nous avons utilisé, et qui nous ont permis de caractériser le régime métallique de la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$ .

### Résistance électrique

Microscopiquement, il existe plusieurs phénomènes distincts qui donnent lieu à de la résistance électrique : les interactions entre les électrons de conduction, les interactions entre les électrons de conduction et des impuretés ponctuelles (défaut microscopique, dislocation, manquement à la périodicité), et enfin les interactions avec les phonons [ABRIKOSOV 1988]. Ces différents mécanismes de dissipation possèdent des fréquences d'apparition spécifiques, qui sont associées à différents temps de vols  $\tau$  entre deux collisions dans la formulation de l'équation cinétique :

- $e^-$  - phonon :  $1/\tau_{e-ph} \propto T^5$
- $e^-$  - impureté :  $1/\tau_{e-imp} \propto N_{imp}$
- $e^-$  -  $e^-$  :  $1/\tau_{e-e} \propto (k_B T/\epsilon_F)^2 \propto (n(\epsilon_F)T)^2$  (liquide de Fermi) ,

où  $N_{imp}$  est le nombre d'impuretés,  $\epsilon_F$  l'énergie de Fermi et  $n(\epsilon_F)$  la densité d'états au niveau de Fermi [ABRIKOSOV 1988]. Comme les impuretés ont une masse très grande de-

vant celle des électrons de conduction, alors les collisions électron - impureté peuvent être considérées comme élastiques, ce qui donne une contribution à la résistance électrique indépendante de la température [PITAEVSKII et LIFSHITZ 1981]. Dans la limite  $T \rightarrow 0$ , cette contribution des impuretés domine largement, et on appelle la résistance associée résistance résiduelle  $\rho_0$ . Elle est proportionnelle à la quantité d'imperfections  $\rho_0 \propto N_{imp}$ , et fait souvent office de critère d'évaluation de la qualité d'une poudre ou d'un monocristal.

Généralement, nous pouvons considérer que les différents événements de collision sont indépendants les uns des autres, donc que leur probabilité d'occurrence sont additives, donc que les inverses des temps de vols entre deux collisions sont additifs :

$$\rho(T) = \rho_0(1 + AT^2 + BT^5 + \dots) \quad (\text{II.22})$$

Il s'agit de la règle de Matthiessen. Elle est vérifiée pour beaucoup de composés et nous servira de base pour interpréter nos résultats.

Nous avons réalisé les mesures de résistance électrique en courant continu avec un PPMS, avec une configuration quatre pointes qui permet de s'affranchir de la contribution des fils. Les échantillons ont été mis en forme de pastilles minces de poudre compactée, diamètre 3 mm pour une masse  $\sim 20$  mg. Nous avons évalué une compacité supérieure à 80 % à l'aide d'une balance hydrostatique. Les mesures de résistance électrique pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  sont présentées à la figure (II.24).

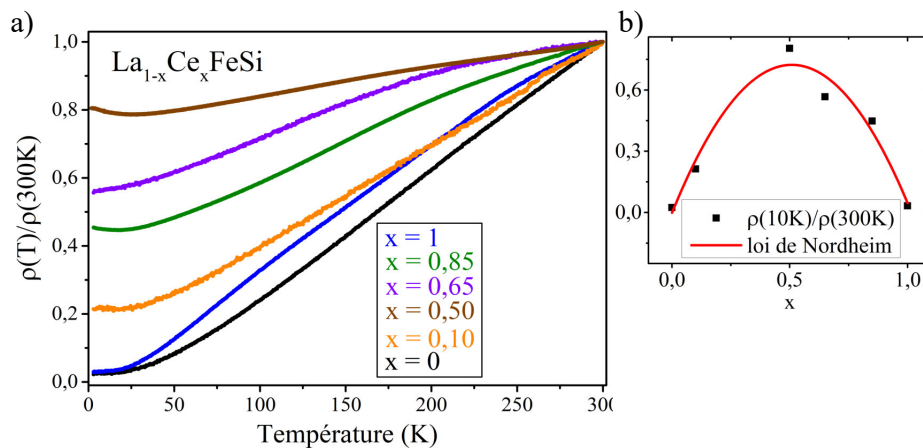


FIGURE II.24 – a) Résistance électrique normalisée à 300 Kelvin pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  en fonction de la température. b) Contribution en loi de Nordheim de la résistance résiduelle  $\rho_0$  prise comme résistance électrique à 10 Kelvin  $\rho_0 = \rho(10K)$ .

Comme nous avons réalisé les mesures sur des pastilles de poudre compactée, nous n'avons pas pu estimer un facteur de forme pour prendre en compte les effets de joints de grains et de compacité, et nous discutons les résistances électriques normalisées plutôt que les résistivités. Nous remarquons une décroissance monotone de la résistance électrique avec la température pour tous les composés. Certains montrent une légère remontée à très basse température qui s'avère dépendre du vieillissement de la poudre et que nous n'allons pas interpréter. La résistance électrique atteint à basse température une valeur de résistance résiduelle  $\rho_0$  qui dépend de la concentration en cérium  $x$ . Cette contribution résiduelle est bien reproduite par une loi de Nordheim, maximale pour  $La_{0,5}Ce_{0,5}FeSi$  et typique d'un alliage. La loi de Nordheim propose que la dépendance de la résistance résiduelle d'un alliage  $A_{1-x}B_x$  est proportionnelle à la quantité de désordre, qui vaut ici  $x(1-x)$  [KITTEL 1976]. Pour les composés stœchiométriques, nous relevons le Rapport de Résistance Résiduelle  $RRR = \rho(300K)/\rho(1.8K) = 45$  pour  $LaFeSi$  et  $RRR = 35$  pour  $CeFeSi$ .

### Aimantation

Nous avons réalisé les mesures d'aimantation avec un SQUID, en variant la température à champ magnétique fixé, et en variant le champ à température fixée. Comme le cérium possède un moment magnétique effectif élevé de  $\mu_{eff} = g_J\sqrt{J(J+1)} \approx 2,64\mu_B$ , nous avons privilégié des masses  $< 10$  mg, dans le but d'avoir un échantillon le plus ponctuel possible à l'intérieur de l'appareil. La précision que nous perdons sur l'estimation de la masse, de l'ordre de quelques dixièmes de mg c'est-à-dire  $< 5\%$  sur la valeur de l'aimantation, est compensée par le gain sur la variabilité des mesures lorsque la température ou le champ magnétique varie, en réduisant l'asymétrie du signal SQUID associé à la taille de l'échantillon.

Dû à la présence de fer- $\alpha$  en phase secondaire (estimée à  $< 0,5\%$  molaires), certains échantillons ont été préalablement triés magnétiquement à température ambiante à l'aide d'un aimant. En effet, les phases secondaires non désirables peuvent parfois avoir une contribution très importante, notamment lorsqu'elles sont ferromagnétiques et dotées d'un moment magnétique élevé. Cet effet est beaucoup moins important en résistance électrique par exemple, où la contribution des phonons est du même ordre de grandeur



pour chacune des phases, ce qui rend indiscernable des phases secondaires en faible concentration ( $< 5\%$  molaires).

Les mesures d'aimantation sont présentées à la figure (II.25). La mesure d'aimantation en fonction de la température à 2 Tesla sur  $LaFeSi$  montre un magnétisme fort comparé aux autres, avec une transition ferromagnétique autour de 230K. Il s'agit de la phase magnéto-calorique  $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ , dont nous pouvons en évaluer la proportion. En prenant comme référence une aimantation de 35 emu/g pour  $LaFe_9Si_4$  [HAI 2016], le composé présenté ici en contiendrait au maximum 2,8% molaires. Cette phase magnéto-calorique disparaît assez vite dans les composés contenant du cérium, et n'est plus observée pour des concentrations en cérium  $x > 0,1$ . Nous pouvons procéder de la même manière pour estimer la quantité de fer  $\alpha$  en prenant la valeur de l'aimantation à 300K, ce qui donne une borne supérieure à 0,5% molaire pour un moment magnétique de 218 emu/g [CRANGLE et GOODMAN 1971].

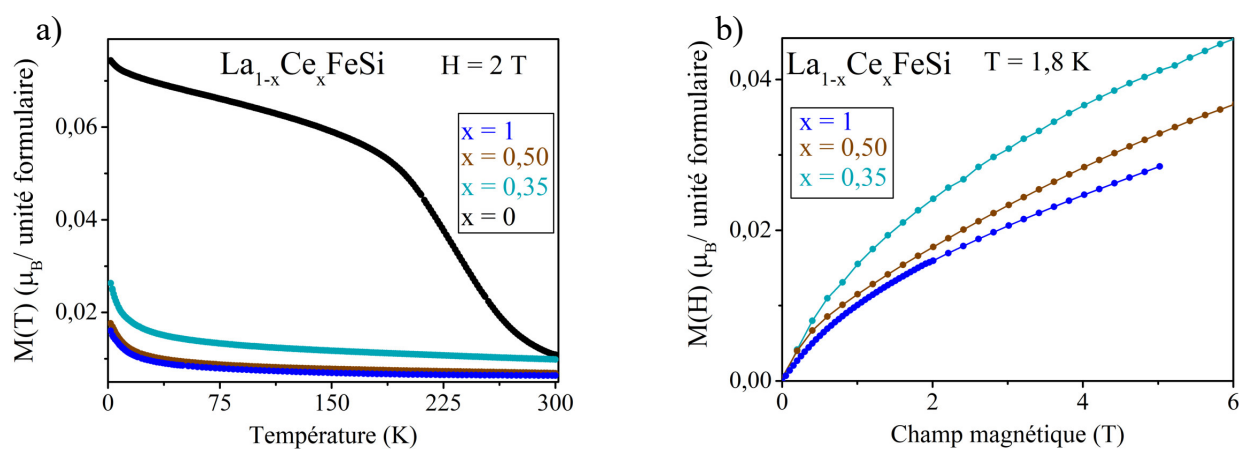


FIGURE II.25 – a) Aimantation de la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  en fonction de la température pour un champ magnétique de 2 Tesla. b) Aimantation en fonction du champ magnétique pour une température de 1,8 Kelvin.

En dehors de ces deux phases secondaires ferromagnétiques et de la faible remontée à basse température, les valeurs d'aimantation montrent un magnétisme très faible, de l'ordre du centième de  $\mu_B$  par unité formulaire, indépendant de la température et de la concentration de cérium cf figure (II.25) a), et raisonnablement linéaire en fonction du champ magnétique cf figure (II.25) b). Ces observations concordent avec du paramagnétisme de Pauli pour des électrons de conduction. Il n'y a donc pas de signature d'un moment magnétique localisé sur l'atome de cérium dans la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$ ,



en accord avec les mesures d'aimantation réalisées par [WELTER et al. 1992] sur CeFeSi.

### Pouvoir thermoélectrique

Dans un métal, la présence d'un gradient de température mène à une différence d'énergie cinétique pour les électrons de conduction. Le système se met à l'équilibre en accumulant des électrons du côté froid : c'est l'effet Seebeck [ABRIKOSOV 1988]. Pour étudier ce lien entre conduction thermique et électrique, les relations qui lient les flux de charges  $\vec{j}$  et d'énergie  $\vec{q}$  en présence d'un champ électrique extérieur  $\vec{E}$  et d'un gradient de température  $\vec{\nabla}T$  s'écrivent comme :

$$\begin{aligned}\vec{j} &= \sigma\vec{E} + \beta\vec{\nabla}T \\ \vec{q} &= \gamma\vec{E} + \zeta\vec{\nabla}T.\end{aligned}\tag{II.23}$$

Où  $\gamma = -\beta T$  est fixé par la relation de réciprocity de Onsager. Comme nous mesurons des courants électriques plutôt que des champs, il est plus commode d'inverser la relation ci-dessus, et d'exprimer :

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \rho\vec{j} + S\vec{\nabla}T \\ \vec{q} &= \Pi\vec{j} - \kappa\vec{\nabla}T\end{aligned}\tag{II.24}$$

$$\rho = \sigma^{-1}, S = -\beta/\sigma, \Pi = \gamma/\sigma, \kappa = \gamma\beta/\sigma - \zeta$$

$$\Pi = ST, \kappa = -(T\beta^2/\sigma + \zeta) \approx -\zeta.$$

Où  $\rho$  désigne la résistivité,  $S$  est le pouvoir thermoélectrique, et  $\kappa$  la conductivité thermique [ABRIKOSOV 1988]. Le pouvoir thermoélectrique mesure donc en partie la diffusion de charge et d'énergie dans un système où des gradients thermiques et électriques sont présents. Il détermine l'effet de thermocouple, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Dans un métal de densité d'états au niveau de Fermi  $n(\epsilon_F)$ , le pouvoir thermoélectrique est généralement négatif, de faible intensité et linéaire en température, avec  $S \approx -\pi^2 k_B^2 n(\epsilon_F) T / (3e N_{av}) \approx -10^{-8} T$  (en V/K) [ABRIKOSOV 1988], avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $e$  la charge de l'électron et  $N_{av}$  le nombre d'Avogadro. Néanmoins, dans les systèmes comportant des ions Kondo comme le cérium, le pouvoir thermoélectrique

s'avère être très différent, pouvant atteindre des valeurs cent fois supérieures à celle d'un métal normal, comme discuté dans la revue [COQBLIN et al. 2009] pour de nombreux composés. Les premières théories à rendre compte de cet effet prédisent les maxima associés à la température Kondo et aux niveaux de champ cristallin du cérium [BHATTACHARJEE et COQBLIN 1976], confirmés depuis [ZLATIĆ et MONNIER 2005]. A basse température, une interprétation du coefficient Seebeck dans les composés à électron fortement corrélés peut s'articuler sur la notion d'entropie par porteur de charge [JAOUI 2019], qui est de l'ordre de  $k_B$  par électron. Dans une représentation en liquide de Fermi, les valeurs très élevées de coefficient Seebeck peuvent être associées à une densité d'état au niveau de Fermi  $n(\epsilon_F)$  très grande. Afin de mener à une très grande entropie par porteur de charge, il faut alors éviter la situation du métal compensé, et avoir un type de porteur de charge (électron ou trou) qui domine largement. C'est ce qui est généralement observé dans les composés à fermions lourds, où les électrons  $f$  ne contribuent qu'à une type bande qui va dominer largement la contribution à la densité d'états totale [MIYAKE et KOHNO 2005].

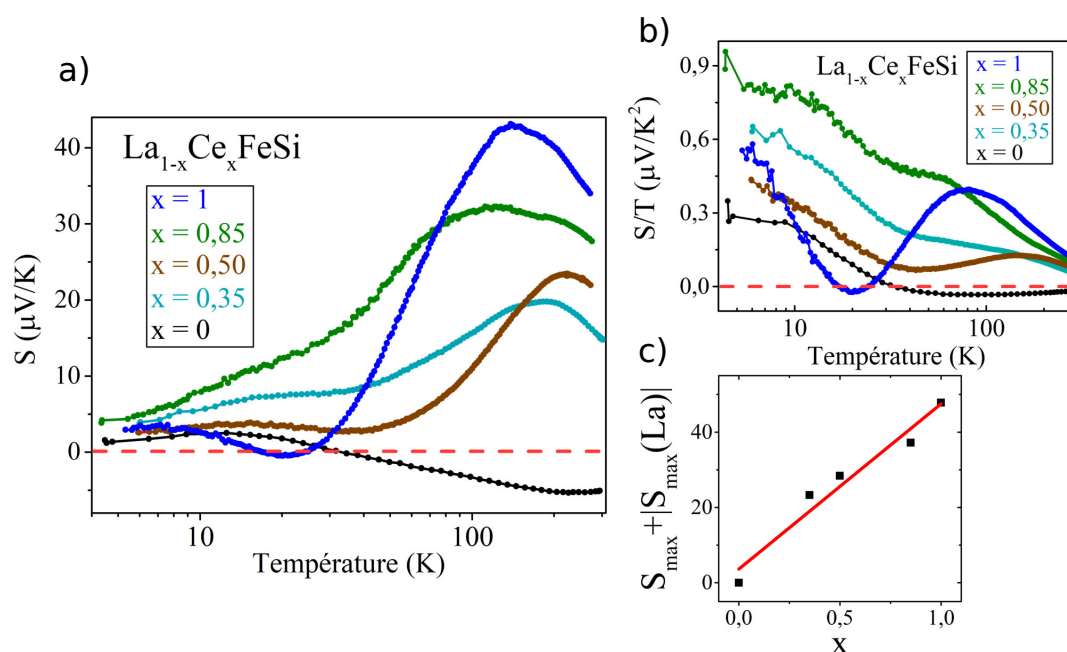


FIGURE II.26 – a) Pouvoir thermoélectrique  $S$  en fonction de la température pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSi}$ . b) Pouvoir thermoélectrique divisé par la température  $S/T$  en fonction de la température. Les lignes en pointillés rouges correspondent à  $S = 0$ . c) Maximum de pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration en cérium  $x$ .

Nous avons réalisé les mesures de pouvoir thermoélectrique sur un dispositif maison. Comme la mesure se base sur un gradient de température au sein de l'échantillon, nous

avons privilégié la géométrie du barreau pour nos poudres compactées, en réalisant des pastilles les plus épaisses possibles, diamètre 3 mm pour une masse  $\sim 60/80$  mg. Les résultats sont présentés à la figure (II.26).

La mesure effectuée sur LaFeSi correspond au pouvoir thermoélectrique attendu pour un métal, avec une contribution négative très faible et proportionnelle à la température entre 15K et 200K, représenté à la figure (II.26) a). Pour les composés contenant du cérium, à basse température nous observons une tendance similaire pour toutes les courbes, avec un pouvoir thermoélectrique qui tend vers zéro quasi linéairement et donc un  $S/T$  qui tend vers une constante comme représenté à la figure (II.26) b), comme attendu pour des liquides de Fermi. A haute température, nous observons une réponse très marquée de  $S(T)$  qui atteint une fraction de  $k_B/e = 86\mu V/K$ , avec un maximum proportionnel à la concentration en cérium représenté à la figure (II.26) c). De plus, l'allure générale de la courbe de CeFeSi, avec un minimum proche de zéro à basse température et un maximum de plusieurs dizaines de  $\mu V/K$  rappelle fortement la courbe universelle de pouvoir thermoélectrique pour des cériums proches de la valence intermédiaire discutée dans [REN et al. 2016].

### Chaleur spécifique

Finalement, nous avons réalisé des mesures de chaleur spécifique sur un PPMS, avec des pastilles de poudre compactée, diamètre 3 mm pour une masse  $\sim 40$  mg. Comme pour la résistance électrique, le coefficient de chaleur spécifique peut aussi s'exprimer comme une somme mettant en jeu les différents mécanismes de collision :

$$Cp(T) = Cp_{e-e}(T) + Cp_{e-ph}(T) + \dots = \gamma T + \beta T^3 + \dots \quad (\text{II.25})$$

La mesure de chaleur spécifique réalisée sur CeFeSi est présentée à la figure (II.27). Nous prenons comme coefficient de Sommerfeld la valeur de  $Cp/T$  à la plus basse température mesurée, ce qui donne  $\gamma \approx 60 mJ$  assez faible, en accord avec une valence intermédiaire pour le cérium.

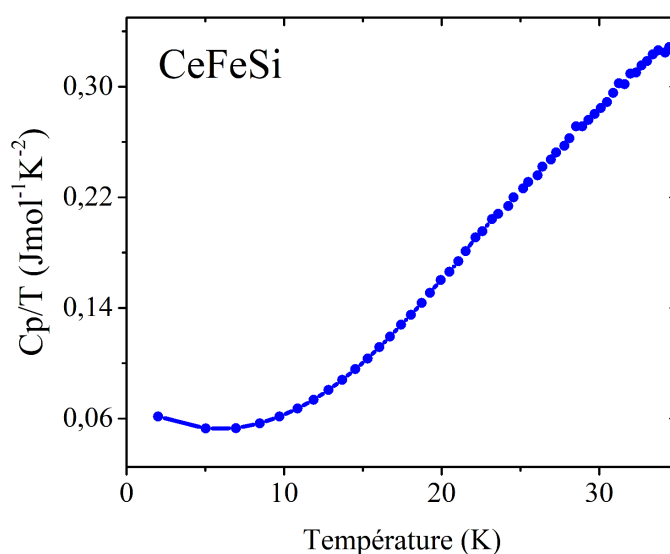


FIGURE II.27 – Chaleur spécifique de CeFeSi divisée par la température en fonction de la température

Pour conclure, la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSi}$  montre un comportement métallique en résistance électrique et un paramagnétisme de Pauli en aimantation, avec aucune signature détectable d'électron  $4f$  localisé sur le cérium. Néanmoins, nous avons observé une contribution du cérium en pouvoir thermoélectrique, où le maximum de plusieurs dizaines de  $\mu\text{V}/\text{K}$  dépend linéairement du taux de substitution  $x$ . Cette signature est interprétée comme un effet de diffusion inélastique entre les électrons  $d$  du fer et l'électron  $4f$  du cérium peuplé thermiquement, qui jouerait un rôle dans les propriétés de transport à haute température  $T > 100\text{K}$  mais pas ou peu à basse température. Les résultats montrent donc une valence  $\text{Ce}^{y+}$ ,  $y > 3$  pour  $T < 100\text{K}$ , comme l'atteste la faible valeur du coefficient de Sommerfeld pour CeFeSi en chaleur spécifique.

### II.2.3 Supraconductivité et cohérence Kondo dans $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$

La solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  présente des propriétés plus complexes que la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSi}$ , telles que la supraconductivité et l'effet Kondo. Notre interprétation s'appuie donc sur une analyse plus détaillée des différentes mesures physiques, qui est présentée ci-dessous.

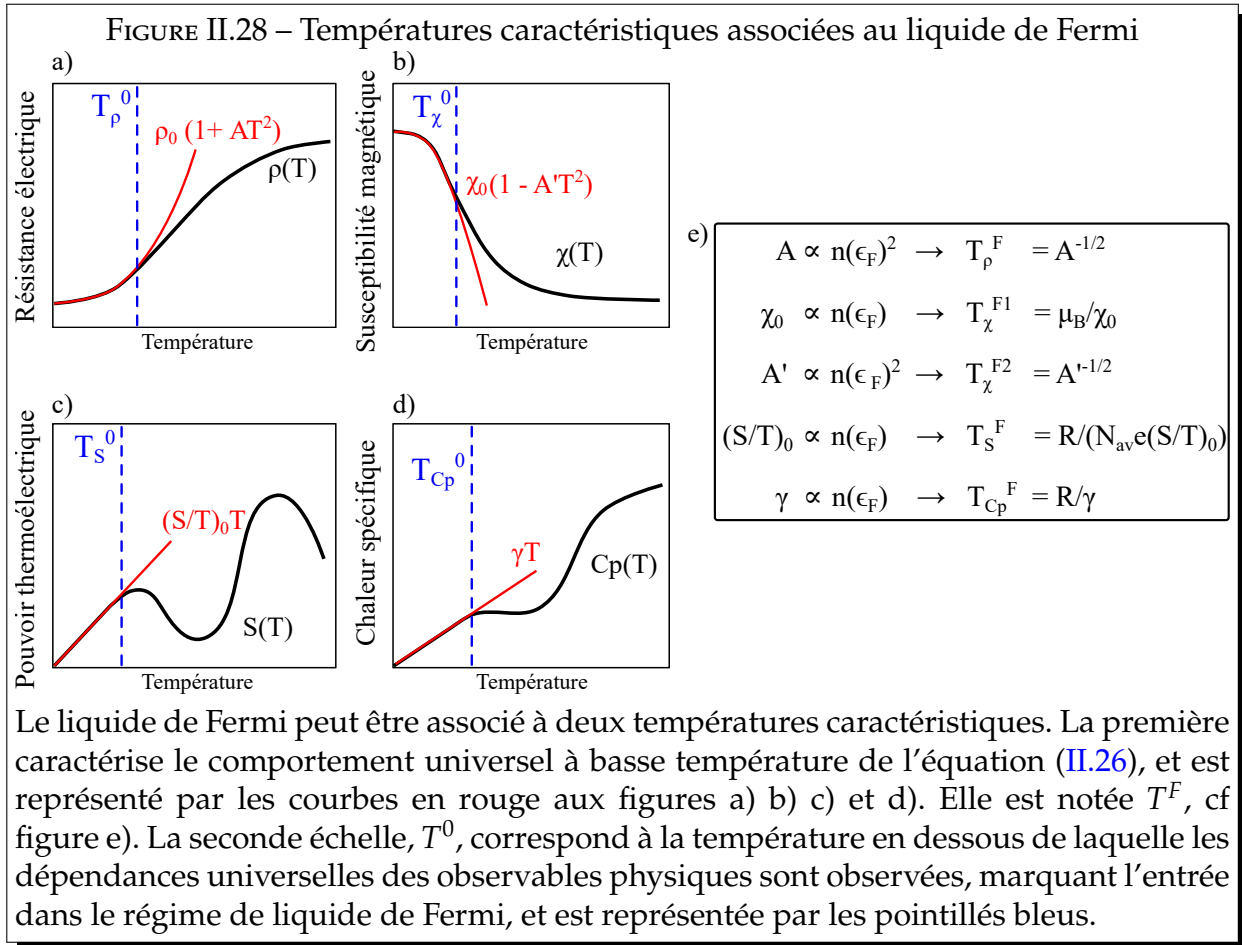
### II.2.3.1 Méthodologie d'extraction des échelles d'énergie et températures caractéristiques

Pour comparer des observables physiques différentes, nous convertissons les résultats en une unité unique de température ou d'énergie. Nous utilisons de manière équivalente la terminologie d'échelle d'énergie et la terminologie de température caractéristique ( $E = k_B T$ ). La méthode consiste à définir des températures caractéristiques  $T_i^\alpha$ , où  $i$  fait référence à un type de mesure, et  $\alpha$  à un type de propriété physique.

En premier exemple, comme expliqué dans l'introduction à la section (I.1), pour un liquide de Fermi la dépendance en température de chaque observable physique (chaleur spécifique  $Cp(T)$ , susceptibilité magnétique  $\chi(T)$ , résistivité  $\rho(T)$  et pouvoir thermoélectrique  $S(T)$ ) est fixée par la densité d'états au niveau de Fermi  $n(\epsilon_F)$  :

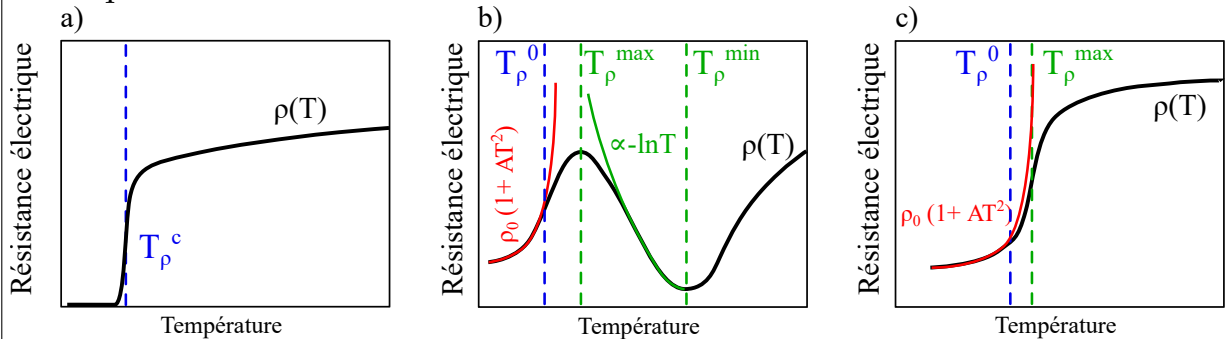
$$\begin{aligned} Cp(T) = \gamma T, \quad \gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} n(\epsilon_F) \quad , \quad \chi(T) = \chi_0(1 - A'T^2), \quad \chi_0 = \frac{2\mu_B^2}{3(1 + G)} n(\epsilon_F) \\ \rho(T) = AT^2, \quad A \propto \frac{1}{\tau} \propto n(\epsilon_F)^2 \quad , \quad S(T) = (S/T)_0 T, \quad (S/T)_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3eN_{Av}} n(\epsilon_F). \end{aligned} \quad (II.26)$$

Nous pouvons donc obtenir des températures caractéristiques de liquide de Fermi à partir des différentes mesures physiques comme représenté dans l'encart suivant. Pour les conversions, nous avons utilisé la constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  et le nombre de Faraday  $eN_{av} = 9,6 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$ . Pour l'aimantation, nous avons utilisé la convention de 1 Kelvin pour 1 Tesla ( $E = k_B T = \mu_B H$ ), en convertissant l'aimantation en magnétons de Bohr avec  $1\mu_B/(\text{unité formulaire}) = 5585 \text{ emu/mol}$ . Nous rappelons que  $1\mu_B = 5,788 \times 10^{-5} \text{ eVT}^{-1}$  et  $1k_B = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ .



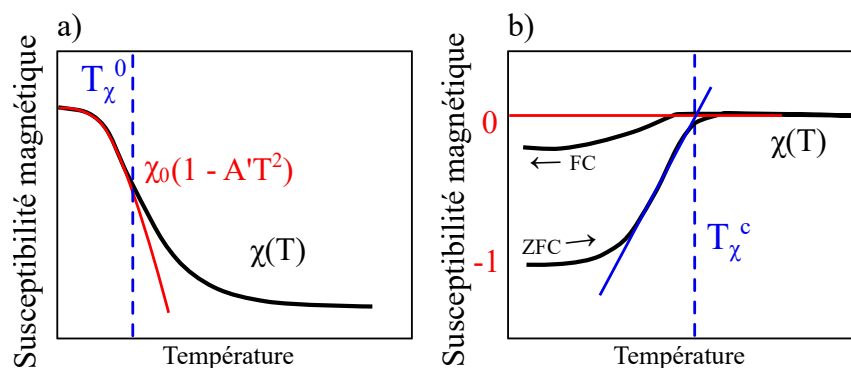
Nous pouvons aussi relever des températures caractéristiques pour d'autres régimes que le liquide de Fermi, tels que la supraconductivité et l'effet Kondo. Dans les encarts suivants, on présente les autres températures caractéristiques utilisées au cours de ce chapitre, et obtenues à partir des mesures de résistance électrique, d'aimantation, et de chaleur spécifique.

FIGURE II.29 – Températures caractéristiques obtenues à partir des mesures de résistance électrique



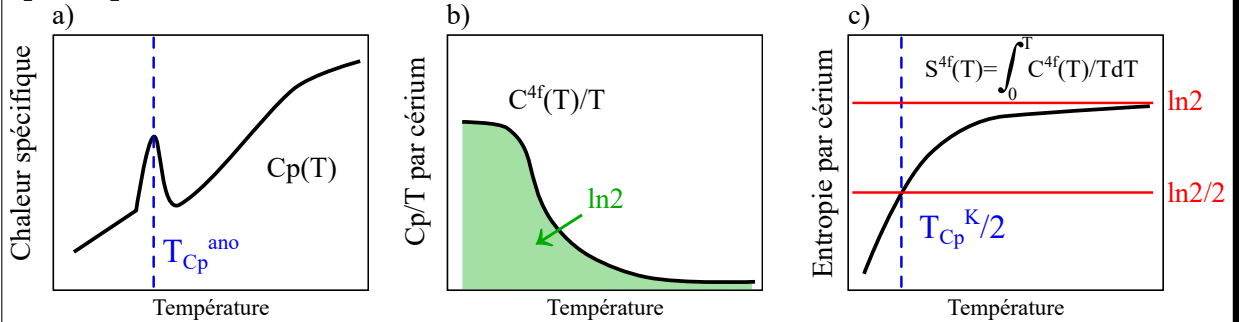
- a) : Pour la supraconductivité nous définissons la température de transition supraconductrice  $T_{\rho}^c$  comme point d'inflexion.
- b) : Pour l'effet Kondo nous définissons la température du minimum de résistance électrique  $T_{\rho}^{min}$ , en dessous de laquelle la remontée logarithmique de la résistance électrique apparaît. De plus, à basse température il est aussi possible d'observer des signes de cohérence Kondo en dessous d'une température  $T_{\rho}^{max}$  définie comme maximum local, pour finalement atteindre un régime de liquide de Fermi à très basse température.
- c) : Pour l'effet Kondo dense, dans certains composés à fermions lourds il n'y pas de trace visible de la remontée logarithmique. Nous pouvons néanmoins élargir la définition de  $T_{\rho}^{max}$  qui marque l'apparition de cohérence Kondo, définie alors comme point d'inflexion qui précède l'entrée dans le régime de liquide de Fermi.

FIGURE II.30 – Températures caractéristiques obtenues à partir des mesures d'aimantation



- a) : Pour le régime de liquide de Fermi, nous pouvons extraire les trois températures caractéristiques  $T_{\chi}^{F1}$ ,  $T_{\chi}^{F2}$  et  $T_{\chi}^0$  décrites précédemment.
- b) : Pour la supraconductivité, nous pouvons obtenir la température de transition supraconductrice  $T_{\chi}^c$  en dessous de laquelle l'effet Meissner (diamagnétisme parfait) apparaît, à partir de la construction ci-dessus sur une mesure en Zéro Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC).

FIGURE II.31 – Températures caractéristiques obtenues à partir des mesures de chaleur spécifique



- a) : Nous pouvons par exemple déterminer la température d'une anomalie  $T_{Cp}^{ano}$ .
- b) et c) : Pour l'effet Kondo, nous pouvons rappeler qu'il s'accompagne du relâchement d'une grande quantité d'entropie à basse température. Cette entropie vaut  $\ln 2$  dans le cas d'un doublet de Kramers comme pour le cérium, et elle est mesurable comme l'aire sous la courbe représentant la chaleur spécifique des électrons  $f$  divisée par la température  $C^{4f}(T)/T$  en fonction de la température. Ainsi, en intégrant cette contribution à la chaleur spécifique, nous obtenons l'entropie  $S^{4f} = \int_0^T C^{4f}(T)/TdT$ , ce qui permet d'extraire une estimation de la température Kondo  $T_{Cp}^K$  comme deux fois la température à laquelle l'entropie de  $\ln 2/2$  par cérium est atteinte.

Il est ensuite intéressant de comparer les différentes températures caractéristiques entre elles. Par exemple, dans la solution solide  $CeCu_{6-x}Au_x$ , l'analyse de l'évolution de la température de Néel en fonction de la concentration en or pour  $x > 0,1$  permet de mettre en évidence un point critique quantique, ce qui se reflète aussi dans l'analyse de l'échelle d'énergie extraite de l'entropie  $T_{Cp}^K$  [LÖHNEYSSEN et al. 2007]. Ces considérations sont très générales et peuvent s'étendre à d'autres familles de composés sans électrons  $f$ , comme pour le point critique quantique de  $Mn_{1-x}Cr_xSi$  [MISHRA et al. 2020].

Nous venons de décrire une méthodologie générale qui va nous servir à interpréter les résultats des mesures physiques réalisées sur la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ . Dans un premier temps, nous présentons les différentes mesures physiques de cette solution solide, en précisant les températures caractéristiques obtenues pour chaque mesure. Dans un second temps, nous rassemblons les diverses températures caractéristiques obtenues, afin de les comparer entre elles et de tracer un diagramme "Température vs concentration en cérium  $x$ ", qui récapitule les différents régimes associés à cette solution solide.



### II.2.3.2 Mesures physiques

Dans cette partie nous présentons les différentes mesures physiques réalisées sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ . Pour chaque mesure, nous appliquons la méthodologie décrite précédemment pour relever des températures caractéristiques  $T_i^\alpha$ .

#### Résistance électrique et magnétorésistance

Les mesures de résistance électrique sont présentées à la figure (II.32).

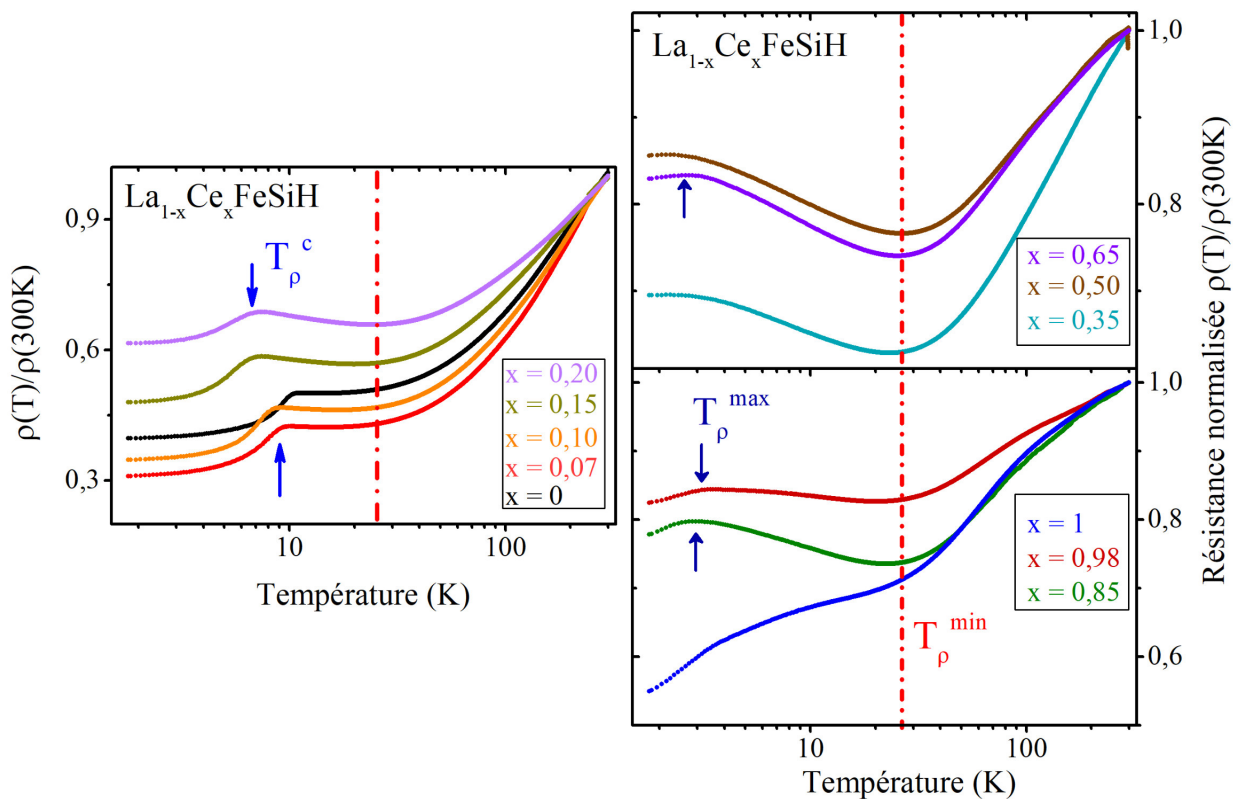


FIGURE II.32 – Résistance électrique normalisée à 300 Kelvin de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  en fonction de la température.

Nous remarquons tout d'abord une très grande résistance résiduelle pour  $\text{LaFeSiH}$  et  $\text{CeFeSiH}$ , qui est au moins un ordre de grandeur supérieure à celle des mêmes composés sans hydrogène. Cet effet est attribuable d'une part à la décrépitation des grains lors de l'incorporation d'hydrogène, qui mène à une moins bonne tenue mécanique des pastilles et à une compacité plus faible. D'autre part, l'insertion d'hydrogène peut aussi mener à un changement du nombre de porteurs de charges comme étudié dans  $\text{CaRuSi}$  et  $\text{CaCoSi}$

[WU et al. 2019a]. Il est aussi possible d'observer un changement de dimensionnalité dans la conduction électronique, passant par exemple d'un GdScGe métallique avec une conduction dans les trois directions de l'espace à un hydrure GdScGeH "mauvais métal" avec une conduction restreinte aux plans contenant les atomes de scandium [MAHON et al. 2018]. Ces trois effets peuvent potentiellement se superposer dans les composés présentés ici.

Nous observons trois régimes différents à basse température. Premièrement, un régime supraconducteur à  $x \leq 0,2$  identifié par une brisure de la courbe de résistance électrique en dessous de  $T_\rho^c$ . La résistance électrique n'atteint pas zéro, ce qui est un artéfact imputable aux joints de grains et à la mauvaise compacité de la pastille. Sur monocristal la résistance électrique de LaFeSiH atteint bien zéro [BERNARDINI et al. 2018]. Pour ce travail, nous argumenterons la présence de supraconductivité plutôt par l'effet Meissner dans une section à venir. Deuxièmement, pour  $0,07 \leq x \leq 0,98$ , nous observons une remontée logarithmique de la résistance électrique en dessous de  $T_\rho^{min}$ , caractéristique de l'effet Kondo. Troisièmement, pour  $x \geq 0,35$ , nous observons un maximum à très basse température, ce qui est une indication du régime de cohérence Kondo, en dessous d'une température caractéristique  $T_\rho^{max}$ . L'interprétation de ce maximum basse température en terme de cohérence Kondo est utilisée par exemple pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xCu_2Ge_2$  [HODOVANETS et al. 2015].

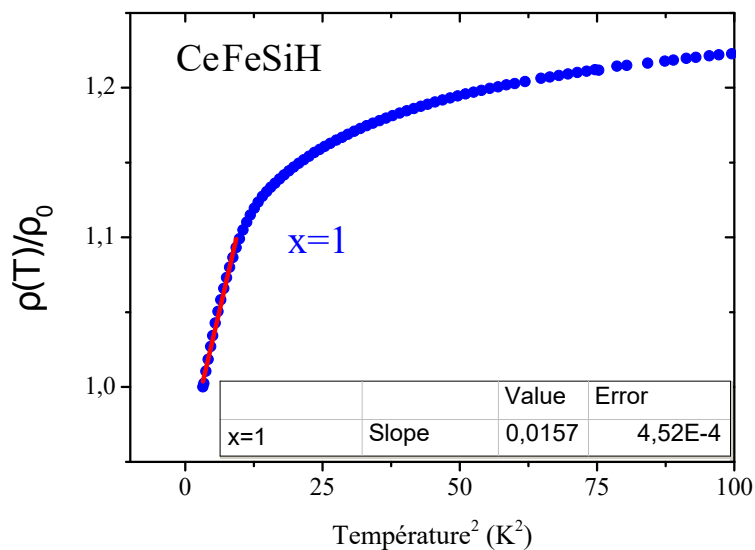


FIGURE II.33 – Résistance électrique normalisée à 1,8 Kelvin pour CeFeSiH en fonction du carré de la température, qui vérifie le régime de liquide de Fermi.

Enfin, pour les composés à très forte concentration en cérium, nous observons une diminution en  $T^2$  de la résistance électrique à basse température comme représenté à la figure II.33, ce qui indique un régime de liquide de Fermi. Nous relevons donc les deux températures de liquide de Fermi  $T_\rho^F$  et  $T_\rho^0$  obtenues avec un ajustement de  $\rho(T) = \rho_0(1 + AT^2)$  pour les fortes concentrations en cérium  $x = 0,85$  et  $x = 1$ . Pour le composé  $La_{0,02}Ce_{0,98}FeSiH$ , la présence d'une trop forte résistance résiduelle  $\rho(1.8K)$  ne nous permet pas de réaliser un bon ajustement à basse température. L'ensemble des températures caractéristiques relevé est présenté à la table II.3.

TABLE II.3 – Températures caractéristiques identifiées sur la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  en mesures de résistance électrique, obtenues avec la méthodologie expliquée à la section II.2.3.1

x=	0	0,07	0,10	0,15	0,20	0,35	0,50	0,65	0,85	0,98	1
$T_\rho^c$ (K)	9,3	8,1	7,4	5,4	5,1	-	-	-	-	-	-
$T_\rho^{min}$ (K)	-	15,3	17,1	20,1	24,3	23,5	26,5	25,5	22,5	20,1	-
$T_\rho^{max}$ (K)	-	-	-	-	-	2,25	2,25	2,7	2,85	3,6	-
$T_\rho^F$ (K)	-	-	-	-	-	-	-	-	9,9	-	7,3
$T_\rho^0$ (K)	-	-	-	-	-	-	-	-	2,04	-	2,45

Comme l'effet Kondo s'articule sur une résonance entre le moment magnétique du cérium et la mer de Fermi à travers des processus de spin-flip, alors l'ajout de champ magnétique extérieur  $H$  sera nécessairement antagoniste à ce phénomène, par effet Zeeman qui lève la dégénérescence entre les électrons de conduction de spin up et down  $\epsilon_F(\uparrow) - \epsilon_F(\downarrow) \propto H$ , où  $\epsilon_F(\uparrow)$  désigne l'énergie de Fermi pour la population de spin  $\uparrow$ . Nous nous attendons donc naturellement à une diminution de la contribution magnétique à la résistance électrique pour des champs de plus en plus grands, marquant la suppression progressive de la résonance Kondo. Pour ce faire nous avons réalisé des mesures de magnétorésistance, tout en prenant garde à une éventuelle détérioration de l'échantillon due à la présence des phases secondaires ferromagnétiques, qui pourraient potentiellement mener à une brisure de la pastille en présence d'un champ magnétique trop intense. Nous avons alors développé le dispositif de mesures de pastilles de poudre compactée encapsulées à l'époxy, représenté à la figure (II.34).

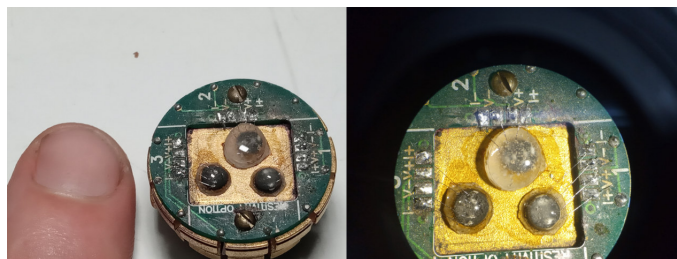


FIGURE II.34 – Dispositif de magnétorésistance sur pastilles carapacées à l'époxy.

Nous avons réalisé des mesures de magnétorésistance sur les composés à haute concentration en cérium,  $x = 0,85$ ,  $x = 0,98$  et  $x = 1$ , présentés à la figure (II.35). Nous n'avons montré les courbes de magnétorésistance que pour  $CeFeSiH$  à la figure (II.35) c), car elles sont similaires pour les autres composés : diminution en  $H^2$  à champ faible en accord avec les prédictions théoriques pour l'effet Kondo à une impureté [HEWSON 1997], ou encore avec les mesures de magnétorésistance sur  $CeCu_6$  [ÖNÜKI et al. 1984] et  $La_{1-x}Ce_xPtIn$  [RAGEL et al. 2009].

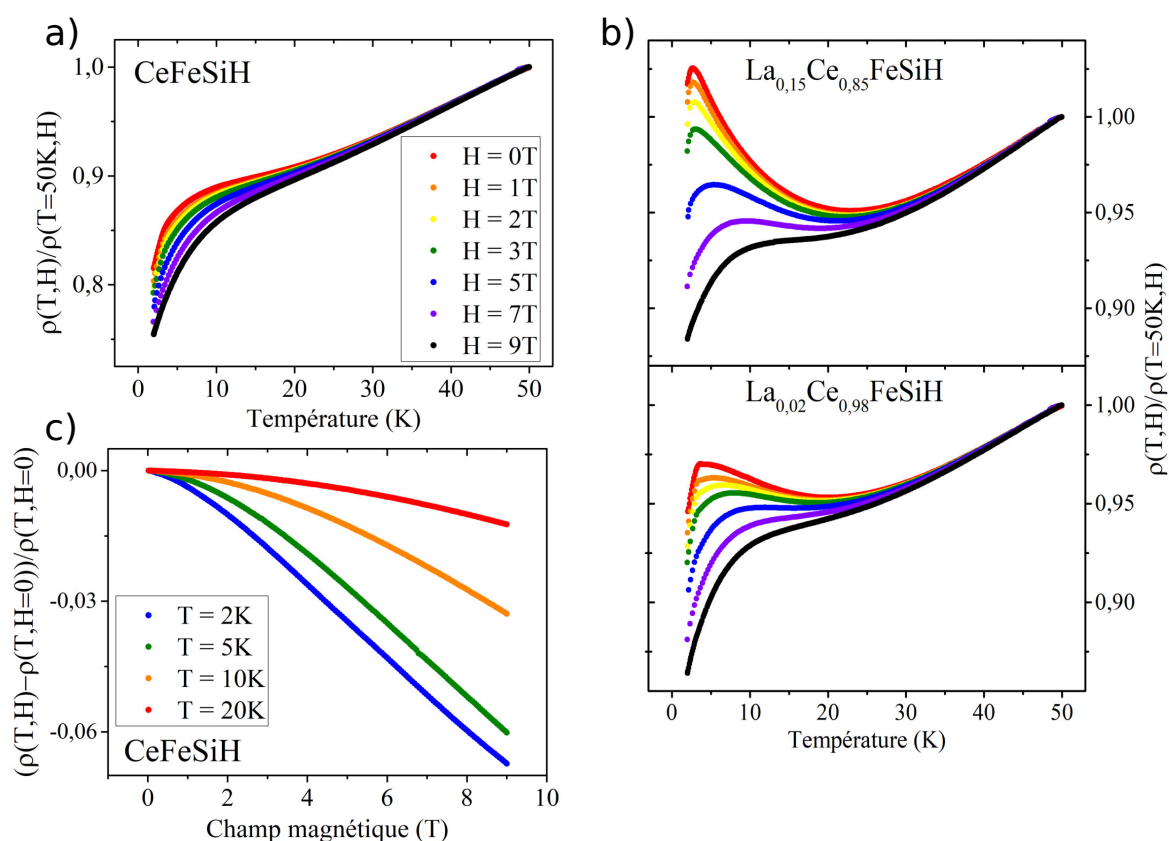


FIGURE II.35 – a), b) Résistance électrique normalisée à 50 Kelvin des composés  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  pour différents champs magnétiques appliqués. c) Magnétorésistance de  $CeFeSiH$  normalisée à champ nul pour différentes températures.

Nous observons une magnétorésistance négative, ce qui montre bien l'effet des électrons  $f$ , car pour des électrons de conduction seuls on s'attendrait à une magnétorésistance positive, comme discuté par exemple dans le travail de thèse de [LEVALLOIS 2008]. De plus, l'effet de magnétorésistance négative est beaucoup plus fort dans le régime Kondo dilué de  $La_{0,15}Ce_{0,85}FeSiH$  représenté à la figure (II.35) b), menant presque à la suppression totale de la remontée logarithmique, comparé au régime de cohérence Kondo de  $CeFeSiH$  représenté à la figure (II.35) a). Il semble donc possible d'identifier le passage du régime Kondo dilué au régime Kondo cohérent en regardant la sensibilité de la résistance électrique à un champ magnétique extérieur. C'est l'objectif de la figure (II.36), où nous étudions la dérivée de la résistance électrique en fonction de la température, pour différents champs magnétiques extérieurs. Nous relevons une température caractéristique  $T_\rho^{magn}$  où toutes les courbes se rejoignent, ce qui correspond à une condition  $\partial^2\rho/(\partial T\partial H) = 0$ , reportée à la table II.4.

TABLE II.4 – Température caractéristique  $T_\rho^{magn}$  relevée sur la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  en mesures de résistance électrique sous champ magnétique.

$x=$	0,85	0,98	1
$T_\rho^{magn}$ (K)	2,4	3,1	3,35

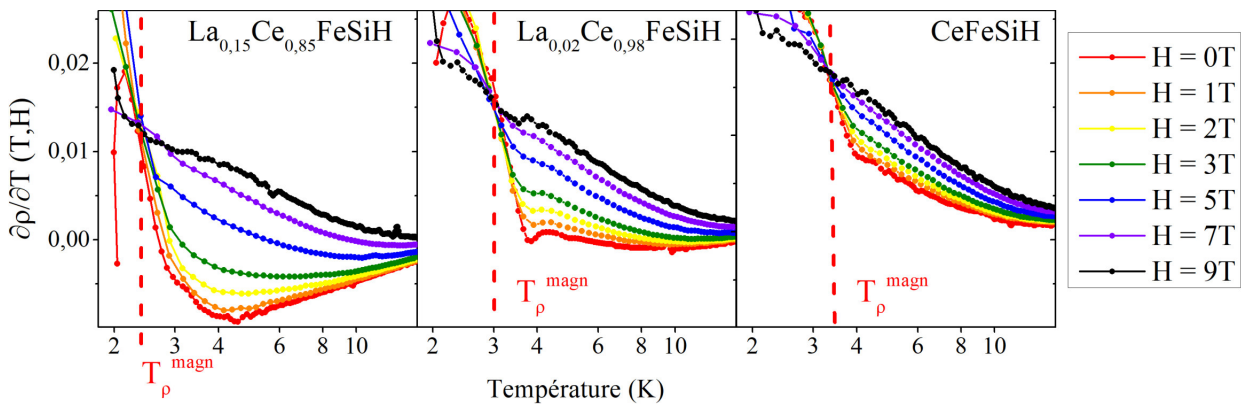


FIGURE II.36 – Dérivée de la résistance électrique en fonction de la température  $\partial\rho/\partial T$  des composés  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  pour différents champs magnétiques. Identification de la température  $T_\rho^{magn}$ , comme la température à laquelle les différentes courbes de  $\partial\rho/\partial T$  se rejoignent.

### Aimantation

Avec les mesures d'aimantation, nous nous intéressons tout d'abord aux faibles concentrations en cérium  $x < 0,2$ . A la figure (II.37), nous vérifions le régime supraconducteur par observation de l'effet Meissner. Nous pouvons relever la température caractéristique en dessus de laquelle l'effet Meissner disparaît  $T_c^c$ , qui diminue avec l'ajout de cérium.

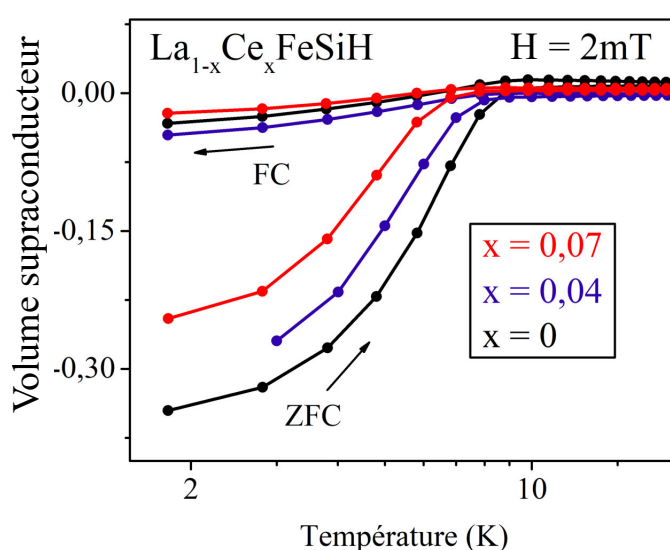


FIGURE II.37 – Volume supraconducteur des composés  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué de  $2mT$ .

A plus haute concentration en cérium, le magnétisme est dominé par la contribution du cérium, cf. figure (II.38) a). En normalisant par la quantité de cérium comme présenté à la figure (II.38) b), nous remarquons que les courbes de  $La_{0,93}Ce_{0,07}FeSiH$  et  $La_{0,85}Ce_{0,15}FeSiH$  ont des évolutions très comparables en température. Lorsque la concentration de cérium augmente  $x > 0,15$ , nous observons une diminution de l'aimantation par cérium. Une variation similaire est reportée en aimantation sur  $La_{1-x}Ce_xNi_2Ge_2$  [PIKUL et al. 2010], où l'aimantation par cérium de  $La_{0,9}Ce_{0,1}Ni_2Ge_2$  vaut 7 fois celle de  $CeNi_2Ge_2$ , ou encore dans  $La_{1-x}Ce_xFe_2Ge_2$  [SUGAWARA et al. 2000]. Dans [PIKUL et al. 2010], la présence d'une plus grande aimantation par cérium pour  $La_{0,9}Ce_{0,1}Ni_2Ge_2$  est attribuée à la présence de moments magnétiques non écrantés. Néanmoins, elle pourrait potentiellement être associée au fait que l'atome de lanthane est plus gros que l'atome de cérium. En effet, dans la solution solide  $Y_{1-x}Ce_xRu_2Si_2$  où l'atome d'yttrium est plus

petit que l'atome de cérium, l'aimantation par cérium diminue lorsque la concentration en cérium diminue [HAEN et al. 1988]. En ajustant les courbes à basse température avec une loi en  $\chi(T) = \chi_0(1 - A'T^2)$ , nous pouvons extraire les trois températures de liquide de Fermi  $T_\chi^{F1}$ ,  $T_\chi^{F2}$  et  $T_\chi^0$ , reportées à la table II.5. Pour  $x < 0,5$ , comme aucun signe de saturation n'est observé, l'ajustement nous permet seulement d'avoir une estimation de la valeur  $\chi_0$  associée à  $T_\chi^{F1}$ .

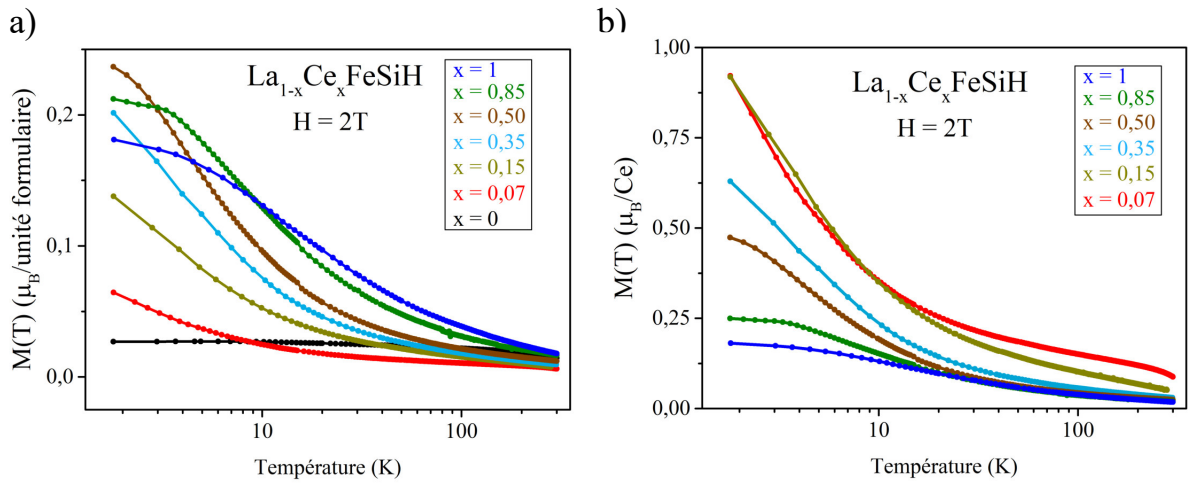


FIGURE II.38 – a) Aimantation de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué de 2 Tesla. b) Aimantation par cérium de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué de 2 Tesla.

TABLE II.5 – Températures caractéristiques identifiées sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  en mesures d'aimantation, obtenues avec la méthodologie expliquée à la section II.2.3.1

$x =$	0	0,04	0,07	0,15	0,35	0,50	0,85	1
$T_\chi^c$ (K)	8	7	6	-	-	-	-	-
$T_\chi^{F1}$ (K)	-	-	28	13	8,2	8	9,3	11
$T_\chi^{F2}$ (K)	-	-	-	-	-	7,1	12,9	13,7
$T_\chi^0$ (K)	-	-	-	-	-	3,6	2,7	4,5

Nous observons aussi le passage progressif d'un régime d'atomes de cérium isolés à un régime de cohérence Kondo en étudiant l'aimantation en fonction du champ à très basse température, présenté à la figure (II.39). En effet, les courbes d'aimantation en fonction du champ à 1,8 Kelvin pour les composés à faible concentration en cérium montrent une saturation douce de l'aimantation avec le champ, ce qui rappelle la fonction



de Brillouin pour des moments magnétiques localisés. A mesure que la concentration en cérium augmente, la courbe d'aimantation en fonction du champ à 1,8 Kelvin s'aplanit progressivement, pour être entièrement linéaire à  $x \geq 0,85$ .

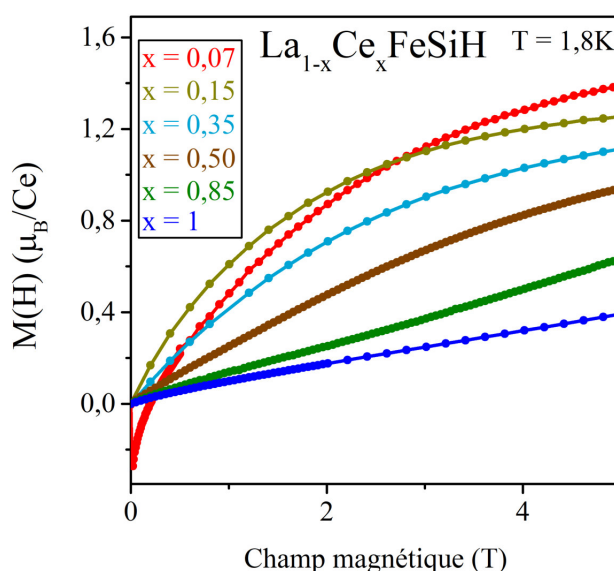


FIGURE II.39 – Aimantation de la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  en fonction du champ magnétique pour une température de 1,8 Kelvin.

Le composé  $La_{0,15}Ce_{0,85}FeSiH$  montre tout de même un comportement particulier. En effet, sur la courbe d'aimantation en fonction de la température à 2 Tesla représentée à la figure (II.38) a), nous remarquons une anomalie autour de 4 Kelvin. De plus, l'aimantation en fonction du champ à 1.8K représentée à la figure (II.39) a) décroche légèrement vers le haut. Il pourrait s'agir d'une transition magnétique comme observé dans la solution solide  $La_{1-x}Ce_xRu_2Si_2$  [HAEN et al. 1988].

### Pouvoir thermoélectrique

Les mesures de pouvoir thermoélectrique sont présentées à la figure (II.40). Nous remarquons un cas de figure inverse à celui de la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  présenté à la figure (II.26) : à haute température toutes les courbes se rejoignent tandis qu'elles se différencient à basse température. Il semble donc que les atomes cérium ne contribuent pas ou peu aux propriétés de transport à haute température. A très basse température nous observons un maximum de pouvoir thermoélectrique pour  $CeFeSiH$ , ce qui pourrait être associé à la température Kondo  $T^K$ , comme observé dans de régime paramagnétique de



$CeRu_2Ge_2$  sous pression [WILHELM et JACCARD 2004]. De plus, contrairement à la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$ , dans  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  la valeur du maximum à haute température n'est plus proportionnelle à la quantité de cérium, mais montre une dépendance exponentielle représentée à la figure (II.40) c). Nous pouvons extraire une température de liquide de Fermi en supposant la saturation de  $S/T$  en dessous de la dernière température mesurée  $S/T = (S/T)_0$ , comme  $T_S^F = R/N_{av}e(S/T)_0$ , reportée à la table II.6.

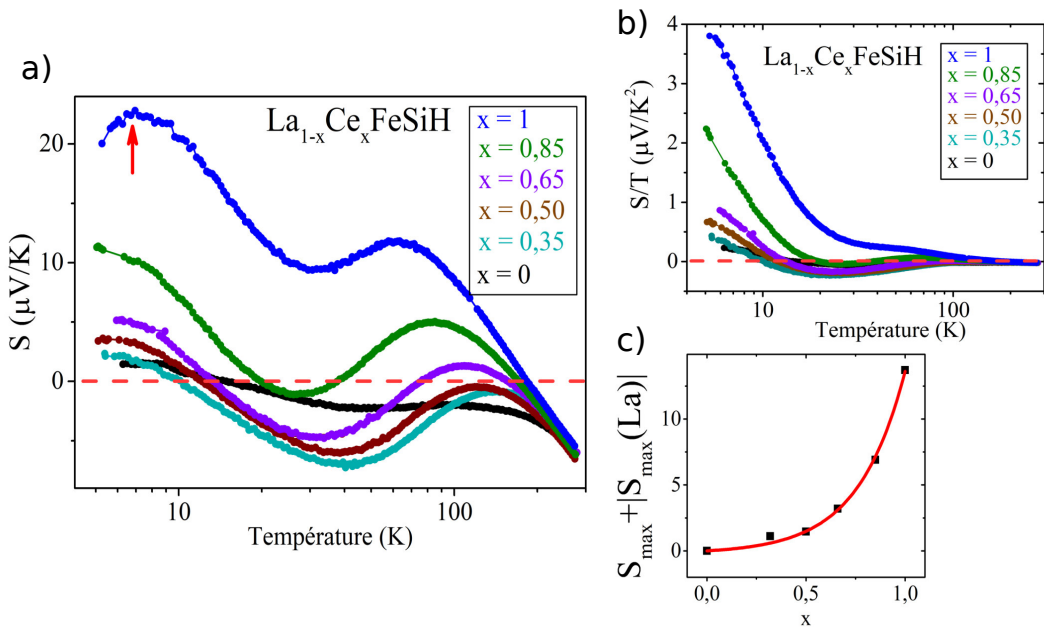


FIGURE II.40 – a) Pouvoir thermoélectrique  $S$  en fonction de la température, pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ . b) Pouvoir thermoélectrique divisé par la température  $S/T$  en fonction de la température. c) Maximum haute température du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration en cérium.

TABLE II.6 – Température de liquide de Fermi estimée pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  en mesure de pouvoir thermoélectrique, obtenue avec la méthodologie expliquée à la section II.2.3.1

$x =$	0	0,35	0,50	0,65	0,85	1
$T_S^F$ (K)	376	201	131	100	38.6	22.7

### Chaleur spécifique

Nous présentons les mesures de chaleur spécifique à la figure (II.41). La mesure sur  $LaFeSiH$  montre une contribution très faible, qui ne permet pas de discerner la

transition supraconductrice, en accord avec les expérimentations des autres groupes sur ce composé. Pour  $CeFeSiH$ , la courbe  $Cp/T = f(T)$  sature à  $517 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ . À partir du coefficient de Sommerfel  $\gamma$  défini comme la valeur de  $Cp/T$  à la plus basse température mesurée, nous pouvons obtenir une échelle d'énergie  $T_{Cp}^F = R/\gamma$  pour l'ensemble de la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ .

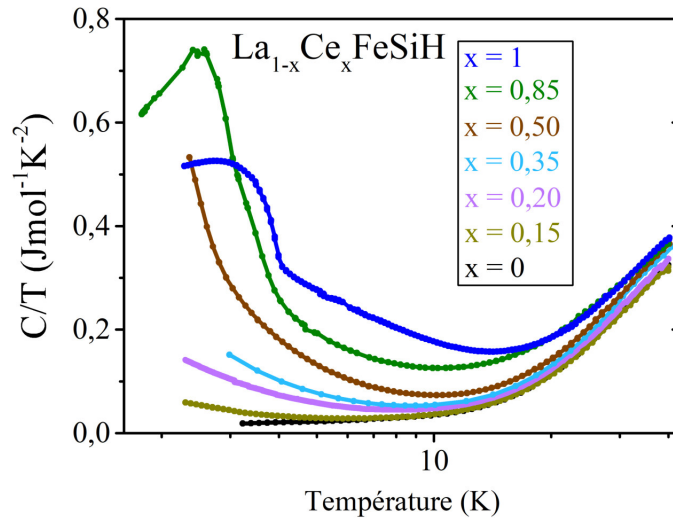


FIGURE II.41 – Chaleur spécifique divisée par la température, pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ .

En soustrayant la contribution de  $LaFeSiH$  et en normalisant par la quantité de cérium, nous obtenons la contribution des électrons  $f$  à la chaleur spécifique  $C^{4f}(T)/T = (Cp_{La_{1-x}Ce_xFeSiH}(T)/T - Cp_{LaFeSiH}(T)/T)/x$  présentée à la figure (II.42) a). La contribution  $C^{4f}(T)/T$  par cérium est similaire pour  $La_{0,80}Ce_{0,20}FeSiH$  et  $La_{0,65}Ce_{0,35}FeSiH$ , ce qui suggère un régime d'impuretés Kondo isolées. En intégrant cette contribution en fonction de la température, nous obtenons l'entropie par cérium  $S^{4f}(T) = \int_0^T C^{4f}(T)/T dT$  présentée à la figure (II.42) b).

Pour  $CeFeSiH$ , l'entropie atteint  $R \ln 2$  par mole de cérium aux alentours de 40K, indiquant la présence d'un doublet de Kramers à basse énergie. À partir de l'entropie par cérium, nous pouvons aussi obtenir une estimation de la température Kondo  $T_{Cp}^K$  comme deux fois la température à laquelle l'entropie par mole de cérium atteint de  $0,5R \ln 2$  comme utilisé pour  $CeFePO$  [BRÜNING et al. 2008]. Précisons que pour extraire l'entropie, nous avons supposé que la valeur de  $Cp/T$  était constante en dessous de la dernière température mesurée, ce qui est très plausible pour  $CeFeSiH$  mais ne nous

donne accès qu'à une estimation de la borne supérieure de  $T_{Cp}^K$  pour  $La_{0,50}Ce_{0,50}FeSiH$ , où la courbe  $C^{4f}/T$  ne donne pas de signe de saturation jusqu'aux plus basses températures mesurées cf figure (II.42) a).

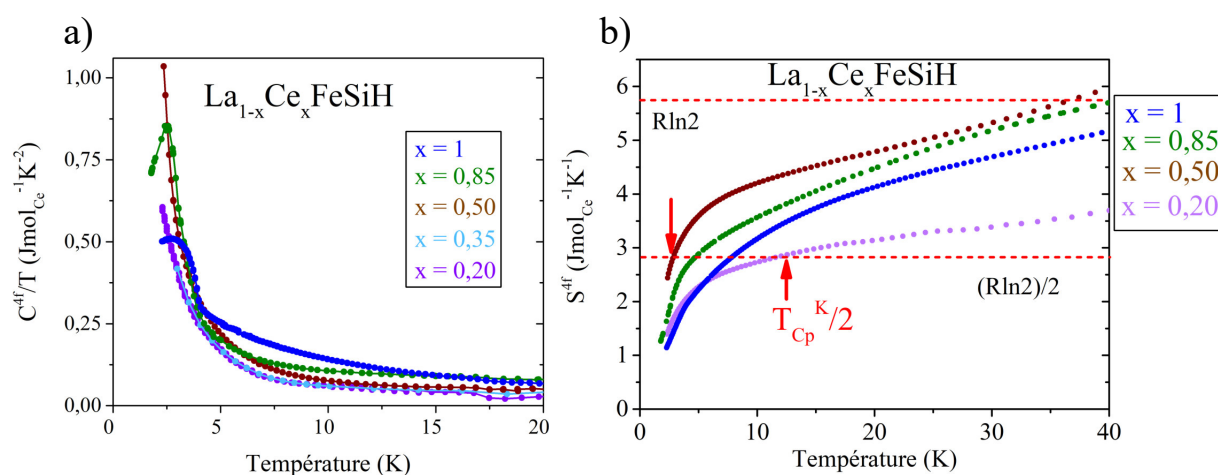


FIGURE II.42 – a) Contribution des électrons  $f$  à la chaleur spécifique divisée par la température  $C^{4f}/T$ , pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ . b) Entropie par cérium  $S^{4f}(T)$  pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ , et définition de la température  $T_{Cp}^K$  comme deux fois la température à laquelle l'entropie atteint  $0,5R \ln 2$ .

De plus, la courbe de chaleur spécifique en fonction de la température pour  $CeFeSiH$  montre un pic à  $T = 3,5K$ , comme tracé à la figure (II.43).

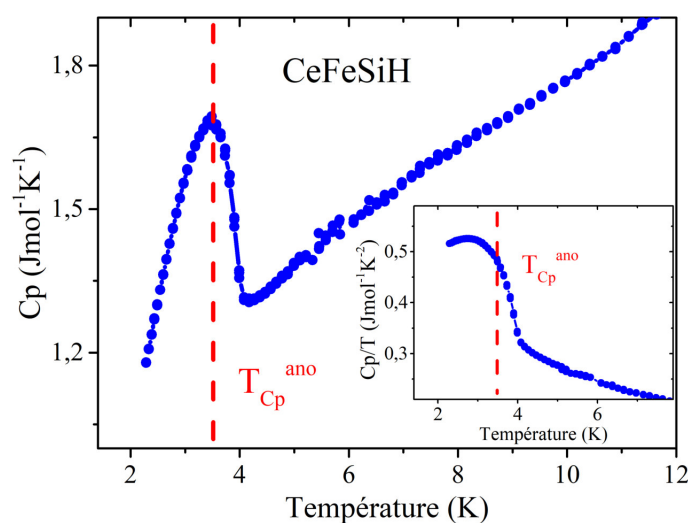


FIGURE II.43 – Chaleur spécifique de  $CeFeSiH$  en fonction de la température, où la température de l'anomalie  $T_{Cp}^{ano}$  est relevée. Dans l'insert : chaleur spécifique de  $CeFeSiH$  divisée par la température en fonction de la température, qui sature à une valeur du coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 517 mJmol^{-1}K^{-2}$ .

Ce pic suggère donc une transition à cette température, mais comme aucune signature de transition n'a été observée ni en résistance électrique, ni en aimantation à cette température, nous pensons qu'il s'agit ici d'une anomalie. Nous pourrions évoquer la transition magnétique d'une phase secondaire d'oxyde de cérium  $Ce_2O_3$ , qui viendrait se superposer à la contribution de  $CeFeSiH$ . Néanmoins, ce pic n'est pas observé sur l'échantillon du précurseur  $CeFeSi$  (voir figure II.27), ce qui indique que l'oxydation proviendrait de notre procédure d'hydruration. Une anomalie similaire est observée dans la solution solide  $CeRu_2(Si_{1-x}Ce_x)_2$  pour  $x = 0,2,0,4$  et  $0,6$ . Dans cette solution solide les atomes de cérium sont ordonnés magnétiquement à basse température, et l'anomalie est interprétée comme provenant probablement du passage d'un ordre magnétique incommensurable à un ordre magnétique colinéaire [BESNUS et al. 1996]. Enfin, pour  $La_{0,15}Ce_{0,85}FeSiH$ , l'anomalie de chaleur spécifique est encore plus marquée, montrant même un pic en  $Cp/T$  comme visible à la figure (II.41). Elle pourrait correspondre à l'apparition d'un ordre magnétique comme nous l'avions évoqué pour les mesures d'aimantation. Nous pouvons relever la température de cette anomalie en chaleur spécifique  $T_{Cp}^{ano}$ , reportée à la table II.7.

TABLE II.7 – Températures caractéristiques identifiées sur la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  en mesures de chaleur spécifique, obtenues avec la méthodologie expliquée à la section II.2.3.1

x=	0	0,15	0,20	0,35	0,50	0,85	1
$T_{Cp}^F$ (K)	444	141	59	55	15,6	13,5	16
$T_{Cp}^K$ (K)	-	-	24,4	-	<5,8	9,6	15,8
$T_{Cp}^{ano}$ (K)	-	-	-	-	-	2,5	3,5

La solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  montre donc plusieurs régimes intéressants, entre le régime supraconducteur de  $LaFeSiH$  et le régime de cohérence Kondo de  $CeFeSiH$ . Entre ces deux extrêmes les composés  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  révèlent des signatures physiques particulières, comme la remontée logarithmique de la résistance électrique en dessous de  $T_{\rho}^{min}$  et le passage à basse température d'une aimantation en fonction du champ vérifiant le paramagnétisme de Brillouin à une aimantation linéaire en fonction du champ. Pour aller plus loin dans l'analyse, nous allons désormais étudier les différentes températures caractéristiques identifiées au cours de cette partie.

### II.2.3.3 Analyse des températures caractéristiques

Nous allons désormais comparer les différentes températures caractéristiques identifiées à la section II.2.3.2, dans le but de tracer un diagramme de phase. Une première étape est de regrouper les différentes températures caractéristiques  $T_i^\alpha$  entre elles, en proposant qu'elles mesurent le même phénomène physique à la température  $T^\alpha$  sous des angles  $i$  différents.

#### Supraconductivité

Nous commençons par les températures associées à l'entrée dans le régime supraconducteur obtenues par des mesures de résistance électrique  $T_\rho^c$  et d'aimantation  $T_\chi^c$ . Les deux concordent avec une disparition progressive de la supraconductivité, représentée par la courbe  $T^c$  à la figure (II.44).

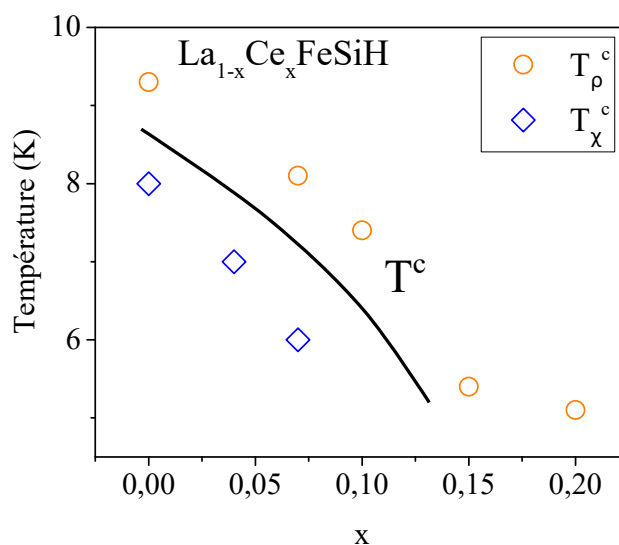


FIGURE II.44 – Températures caractéristique  $T_\rho^c$  et  $T_\chi^c$  obtenues expérimentalement pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ . Les données sont prises des tables II.3 et II.5.

#### Effet Kondo

Nous regroupons ensuite les températures associées à l'effet Kondo obtenues par des mesures de résistance électrique  $T_\rho^{min}$  et de chaleur spécifique  $T_{Cp}^K$ , à la figure (II.45). Nous remarquons un grand désaccord entre  $T_\rho^{min}$  et  $T_{Cp}^K$ , sauf pour  $CeFeSiH$  et à faible concentration en cérium avec  $La_{0,80}Ce_{0,20}FeSiH$ .  $T_\rho^{min}$  est maximale pour  $La_{0,50}Ce_{0,50}FeSiH$ ,

contrairement aux solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ag}_2\text{Si}_2$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Au}_2\text{Si}_2$  où  $T_\rho^{\min}$  augmente avec  $x$  de manière monotone [GARDE et RAY 1994].

A l'inverse,  $T_{Cp}^K$  est minimale pour  $\text{La}_{0,50}\text{Ce}_{0,50}\text{FeSiH}$ . Comparé à  $\text{CeFeSiH}$ , la diminution de  $T_{Cp}^K$  lorsque la concentration en cérium diminue pourrait être associée à un effet de pression négative, l'atome de lanthane étant plus gros que celui de cérium. En effet, une situation similaire observée dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  avant l'apparition de l'ordre magnétique, contrairement à la solution solide  $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  avec un atome d'ytterbium plus petit que l'atome de cérium, où  $T_{Cp}^K$  augmente lorsque la concentration en cérium diminue [BESNUS et al. 1987]. L'étude de la solution solide  $(\text{La}_{0,63}\text{Y}_{0,37})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  [SAKAKIBARA et al. 1993] dont la maille cristalline est de même volume que celle de  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  montre que  $C^{4f}/T$  et donc  $T_{Cp}^K$  est indépendante de la concentration en cérium. Une très forte diminution de  $T_{Cp}^K$  lorsque la concentration en cérium diminue est aussi observée dans  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_2\text{Ge}_2$  [PIKUL et al. 2010], ou encore  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiGe}$  [SERENI et al. 2010b]. Comme nous l'avons discuté au moment d'étudier les mesures d'aimantation à la figure (II.38), il pourrait être intéressant de savoir si cette diminution de  $T_{Cp}^K$  peut être associée à l'augmentation de l'aimantation par cérium. Dans la solution solide  $(\text{La}_{0,63}\text{Y}_{0,37})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  [SAKAKIBARA et al. 1993], l'aimantation par cérium à basse température augmente avec lorsque la concentration en cérium diminue.

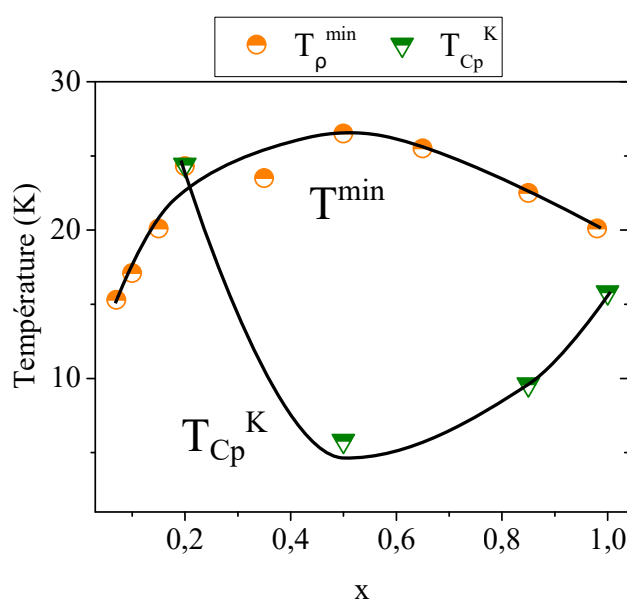


FIGURE II.45 – Températures caractéristiques  $T_\rho^{\min}$  et  $T_{Cp}^K$  obtenues expérimentalement pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ . Les données sont prises des tables II.3 et II.7.

### Liquide de Fermi

Puis, nous regroupons les températures caractéristiques associées au régime de liquide de Fermi  $T^F$  et  $T^0$ . La température caractéristique issue du pouvoir thermoélectrique  $T_S^F$  montre un comportement particulier. En effet, tandis qu'un accord assez bon avec les autres  $T_i^F$  est observé pour les composés stœchiométriques, avec  $T_S^F/T_{Cp}^F = 0,85$  pour  $LaFeSiH$  et  $T_S^F/T_{Cp}^F = 1,4$  pour  $CeFeSiH$ , nous relevons de très grandes différences pour les autres composés, avec  $T_S^F/T_{\chi}^{F1} = 24,5$  pour  $La_{0,65}Ce_{0,35}FeSiH$  et  $T_S^F/T_{\chi}^{F1} = 16,4$  pour  $La_{0,50}Ce_{0,50}FeSiH$ . Ce désaccord est probablement imputable à la limitation en température  $T > 5,5K$  du dispositif maison de mesure de pouvoir thermoélectrique, alors que les mesures de résistance électrique et d'aimantation ont pu descendre à  $T = 1,8K$  et les mesures de chaleur spécifique à  $T = 2,2K$ .

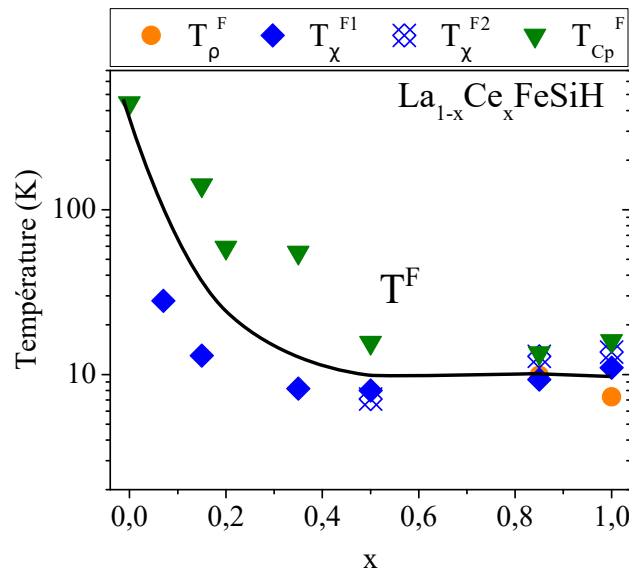


FIGURE II.46 – Températures caractéristiques  $T_i^F$  obtenues expérimentalement pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ . Les données sont prises des tables II.3, II.4, II.5 et II.7.

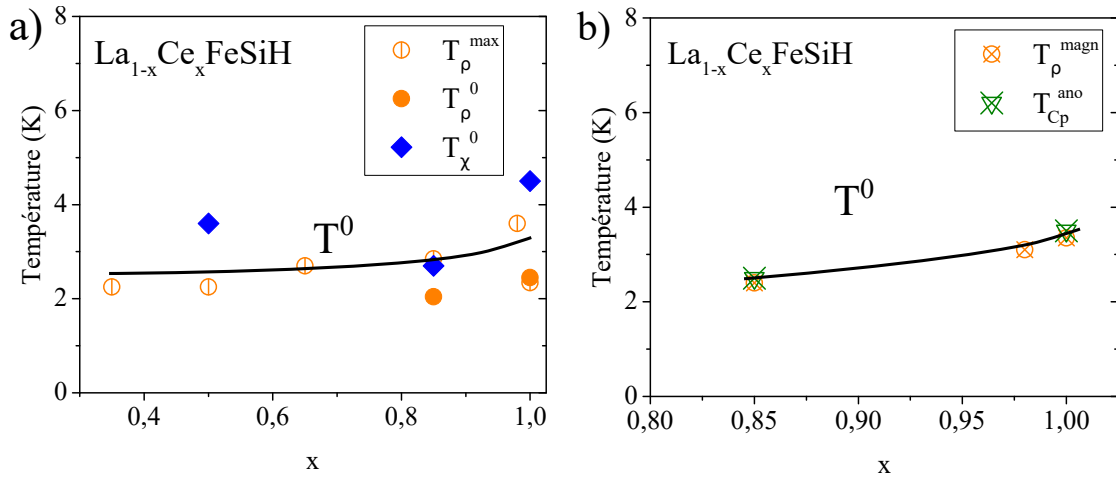
La figure (II.46) montre un bon accord entre  $T_{\rho}^F$ ,  $T_{\chi}^{F1}$ ,  $T_{\chi}^{F2}$  et  $T_{Cp}^F$  pour  $x > 0,5$ . Pour  $CeFeSiH$  nous avons un bon accord entre tous les  $T_i^F$  (voir table III.7), et nous pouvons donc interpréter  $T^F$  comme la densité d'états au niveau de Fermi, qui est relativement indépendante de la concentration en cérium pour  $x > 0,5$ . Cette densité d'états au niveau de Fermi est environ 29 fois supérieure à celle de  $LaFeSiH$ , ce qui confirme la dénomination de composé à fermions lourds pour  $CeFeSiH$ .

TABLE II.8 – Température de liquide de Fermi  $T^F$  estimée à partir des différentes mesures physiques. Les données sont prises des tables II.3, II.4, II.5, II.6 et II.7.

Compound	$T_\rho^F$ (K)	$T_\chi^{F1}$ (K)	$T_\chi^{F2}$ (K)	$T_S^F$ (K)	$T_{Cp}^F$ (K)	$\bar{T}^F$ (K)
CeFeSiH	7,3	11	13,7	22,7	16	14,1
LaFeSiH	-	-	-	376	444	410

Pour  $x \leq 0,50$ , nous observons une séparation entre  $T_\chi^{F1}$  et  $T_{Cp}^F$ , avec  $T_{Cp}^F/T_\chi^{F1} = 8,9$  pour  $\text{La}_{0,65}\text{Ce}_{0,35}\text{FeSiH}$ . Ce régime correspond au paramagnétisme de Brillouin observé en aimantation, que nous avons interprété en termes d'écrantage Kondo incomplet à la figure (II.39). De plus, pour  $\text{La}_{0,50}\text{Ce}_{0,50}\text{FeSiH}$  nous avons observé une divergence de chaleur spécifique à basse température à la figure (II.41), avec une borne supérieure pour la température Kondo extraite de l'entropie à  $T_{Cp}^K < 5,8\text{K}$ .

Les différents  $T_i^0$  et  $T_\rho^{max}$  sont regroupés à la figure (II.47) a), assez indépendantes de la concentration en cérium autour de  $T^0 = 3\text{K}$ .


 FIGURE II.47 – a) Températures caractéristiques  $T_i^0$  et  $T_\rho^{max}$  obtenues expérimentalement pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ . b) Températures  $T_\rho^{magn}$  et  $T_{Cp}^{ano}$  obtenues expérimentalement pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ , qui montrent un bon accord avec  $T^0$ . Les données sont prises des tables II.3, II.4, II.5 et II.7.

De plus, l'échelle  $T^0$  est en bon accord avec deux autres échelles que nous avons identifiées au cours de ce chapitre :  $T_\rho^{magn}$  issue des mesures de magnétorésistance cf figure (II.36) et  $T_{Cp}^{ano}$  pour l'anomalie de chaleur spécifique cf figure (II.43), ce qui semble indiquer un changement de régime à cette température. Ayant identifié CeFeSiH comme



un liquide de Fermi à basse température, et  $T_\rho^{max}$  comme correspondant à un effet de cohérence Kondo, nous interprétons  $T^0$  comme la température d'entrée dans le régime de liquide de Fermi cohérent. Cette échelle d'énergie est en dessous de la température la plus basse que nous avons mesurée en pouvoir thermoélectrique, ce qui justifie que nous ne tenions pas compte du pouvoir thermoélectrique pour déterminer  $T^F$ . Il est assez étonnant que l'entrée dans le régime Kondo cohérent soit associée à une anomalie de chaleur spécifique, puisque nous nous attendons à un crossover de manière générale.

### Diagramme de phase

Finalement, nous pouvons regrouper les différentes analyses réalisées aux figures (II.44), (II.45) et (II.46) dans le diagramme de phase présenté à la figure (II.48).

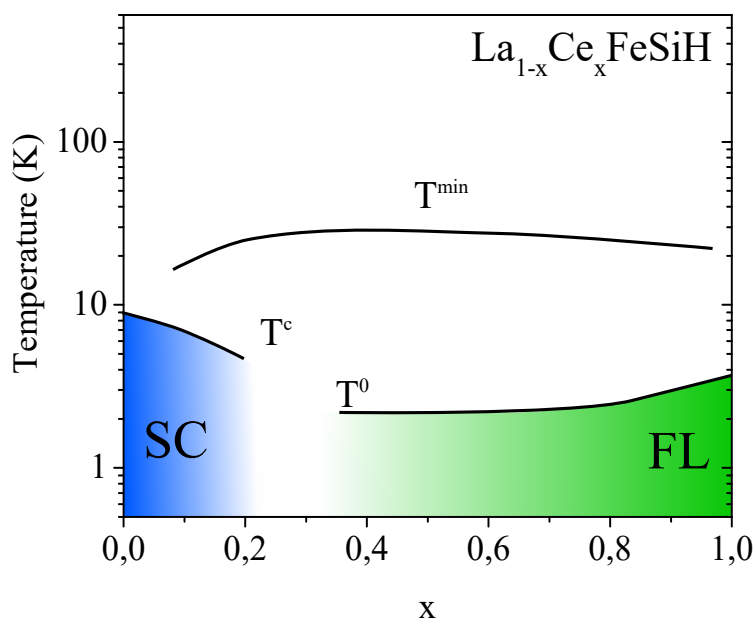


FIGURE II.48 – Diagramme de phase représentant les différents régimes observés dans la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ .

Ce diagramme montre la disparition progressive de la supraconductivité avec  $T^c$  et la température d'apparition d'interactions incohérentes entre les électrons  $d$  du fer et les électrons  $f$  du cérium  $T^{min}$ . Pour les faibles concentrations en cérium  $0,07 \leq x \leq 0,25$ , nous avons donc coexistence d'effet Kondo en dessous de  $T^{min}$  et de supraconductivité en dessous de  $T^c$ . Il est remarquable que la supraconductivité ne soit pas détruite jusqu'à des concentrations  $x \leq 0,25$ . Ce n'est qu'après  $x \geq 0,35$  que le régime de liquide de Fermi apparaît à la place de la supraconductivité. Cela suggère une interconnexion ambiguë

entre supraconductivité et effet Kondo. Notre interprétation ici est liée aux effets de cohérence Kondo entre les atomes de cérium, qui ne peuvent pas s'établir en dessous d'une certaine concentration  $x^*$  (voir à ce sujet la section (I.2.3) de l'introduction). A faible concentration  $x < x^*$ , les électrons  $f$  s'hybrident avec les électrons  $d$ , mais ne peuvent pas participer au dopage. Il faut atteindre un seuil de  $x > x^*$  suffisant pour que l'état de cohérence Kondo dense se forme et permette la reconstruction des surfaces de Fermi, telle que décrite théoriquement à la section (II.1) de ce chapitre. Aux fortes concentrations en cérium, nous avons un régime de liquide de Fermi en dessous de  $T^0$ .

## II.2.4 Rapport de Wilson de CeFeSiH et comparaison avec CeFePO

Afin d'approfondir l'analyse du régime de liquide de Fermi cohérent proposé pour CeFeSiH, nous pouvons calculer le rapport de Wilson  $R_W = \pi^2 k_B^2 \chi_0 / (\mu_0 \mu_{eff}^2 \gamma)$ . Nous avons :

$$\begin{aligned}
 \chi_0(CeFeSiH) &\approx 418 \times 10^{-4} \text{emu} \times \text{mol}^{-1} \\
 &\approx 418 \times 10^{-7} \text{Am}^2 \text{mol}^{-1} \\
 &\approx 4\pi \times 418 \times 10^{-10} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} = 525 \times 10^{-9} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \\
 \rightarrow R_W(CeFeSiH) &\approx \frac{\pi^2 k_B^2 \chi_0}{\mu_0 \mu_{eff}^2 \gamma} = \frac{\pi^2}{1,256} \times (1.5)^2 \times 10^6 \times \frac{525 \times 10^{-9}}{517 \times 10^{-3}} \times \frac{1}{\mu_{eff}^2} \\
 &\approx \frac{17,9}{(\mu_{eff}/\mu_B)^2}
 \end{aligned} \tag{II.27}$$

Si nous fixons  $\mu_{eff}/\mu_B = 2,56$  attendu pour un ion  $Ce^{3+}$  libre comme dans l'étude de CeRuSi par [SERENI et al. 2010a], nous obtenons  $R_W(CeFeSiH) = 2,7$ , ce qui est un peu élevé mais reste quand même dans l'ordre de grandeur habituel pour les composés à fermions lourds. En revanche si nous utilisons à la place du moment effectif  $\mu_{eff}$  le moment magnétique à basse température  $\mu/\mu_B = 1,73$  attendu pour un cérium en champ cristallin quadratique dans un matériau polycristallin [FISCHER et HERR 1990], comme utilisé pour CeFePO [BRÜNING et al. 2008], nous obtenons alors  $R_W(CeFeSiH) = 6$ , ce qui indique la présence de fluctuations ferromagnétiques. Comme nous avons montré que LaFeSiH et LaFePO étaient très proches, autant du point de vue structural que des propriétés physiques, étant par exemple tous deux des supraconducteurs nodaux avec

une orbitale  $d_{z^2}$  contribuant au niveau de Fermi ; nous aimerions pousser un peu plus loin la comparaison entre CeFeSiH et CeFePO. CeFePO possède un coefficient de Sommerfeld à  $700 mJ mol^{-1} K^{-2}$ , tandis que celui de CeFeSiH est à  $517 mJ mol^{-1} K^{-2}$ . La susceptibilité à 2 Kelvin de CeFePO est reportée à  $660 \times 10^{-9} m^3 mol^{-1}$ , alors que nous avons mesuré celle de CeFeSiH à  $525 \times 10^{-9} m^3 mol^{-1}$ . Ces composés sont donc très proches. Le régime de liquide de Fermi de CeFePO comme dépendance quadratique de la résistance électrique par rapport à la température n'est observé qu'en dessous de  $T_\rho^0 = 1K$  dans [BRÜNING et al. 2008], alors que pour CeFeSiH nous avons relevé  $T_\rho^0 = 2,45K$ . Enfin, aucune anomalie de chaleur spécifique n'est observée sur CeFePO.

CeFePO et CeFeSiH montrent donc tous deux de fortes corrélations magnétiques. CeRuPO étant ferromagnétique [KRELLNER et al. 2007], il semble naturel de considérer des fluctuations ferromagnétiques pour CeFePO [BRÜNING et al. 2008]. CeRuSiH montre quant à lui un ordre antiferromagnétique avec une structure magnétique en créneau carré  $\uparrow\downarrow$  [TENCÉ et al. 2008], ce qui indique la présence d'interactions magnétiques en compétition. Nous proposons donc que l'anomalie de chaleur spécifique observée sur CeFeSiH pourrait potentiellement être la manifestation de la frustration magnétique. Notons que la frustration magnétique est aussi évoquée pour CeFePO [GEGENWART et al. 2015], en particulier pour la phase de verre de spin observée à basse température [LAUSBERG et al. 2012], étonnante pour des mesures réalisées sur un monocristal de composé stœchiométrique, et qui pourrait correspondre à une phase verre de spin hélicoïdale [THOMSON et al. 2013].

## II.2.5 Discussion des données expérimentales et perspectives

Nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation des solutions solides  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  et  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ , reliées entre elles par la procédure d'insertion d'hydrogène. Tous les composés cristallisent dans le même groupe d'espace  $P4/nmm$ . Les mesures physiques réalisées sur la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSi$  à la section( II.2.2) nous indiquent un comportement métallique, en accord avec un cérium de valence intermédiaire pour CeFeSi comme déterminé par [WELTER et al. 1992]. Les mesures physiques réalisées sur la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  à la section (II.2.3) montrent un comportement plus riche, avec la présence de supraconductivité et d'effet Kondo.

Pour caractériser les propriétés physiques de la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ , nous avons appliqué une méthodologie d'étude systématique présentée à la section (II.2.3.1), qui nous a permis d'extraire des températures caractéristiques dans le régime supraconducteur, pour l'effet Kondo et dans le régime de liquide de Fermi. En particulier, le composé  $CeFeSiH$  montre des températures caractéristiques de liquide de Fermi comparables sur l'ensemble des sondes expérimentales utilisées, avec une température de liquide de Fermi moyenne  $\bar{T}^F = 14,1$  K (voir table III.7). Nous pouvons donc interpréter  $\bar{T}^F$  comme une estimation de la densité d'états au niveau de Fermi pour  $CeFeSiH$ , et qui est 29 fois supérieure à celle de  $LaFeSiH$ , ce qui correspond à une masse effective 29 fois supérieure pour les quasi-particules.

L'analyse des températures caractéristiques nous a montré que la température d'entrée dans le régime de liquide de Fermi  $T^0$  est comparable à la température de maximum de résistance électrique  $T_\rho^{max}$ , qui marque l'entrée dans le régime de cohérence Kondo. A la figure (II.32), nous observons des traces de cohérence Kondo en résistance électrique qui s'étendent jusqu'aux faibles concentrations en cérium  $x = 0,35$  avec un maximum  $T_\rho^{max}$  à très basse température, plus précisément jusqu'au régime supraconducteur. La solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  est donc comparable sur ce point aux solutions solides  $La_{1-x}Ce_xCu_2Ge_2$  [HODOVANETS et al. 2015], ou encore  $La_{1-x}Ce_xPd_2Si_2$  [BESNUS et al. 1991] qui montrent des effet de réseau Kondo dense jusqu'à  $x = 0,2$ . Nous observons le passage progressif d'un écrantage Kondo incomplet avec un paramagnétisme de Brillouin à  $T = 1,8$  K pour  $x = 0,15$ , à un régime d'écrantage Kondo complet avec un paramagnétisme de Pauli à  $T = 1,8$  K pour  $x \geq 0,85$  (voir figure II.39).

A la suite de ce travail, plusieurs perspectives s'offrent à nous. Premièrement, ayant montré la coexistence d'effet Kondo et de supraconductivité pour  $0,07 \leq x \leq 0,25$ , il serait intéressant de comprendre plus en détail la disparition de la supraconductivité en présence d'effet Kondo qu'offre ce système. Il nous faudrait réaliser des synthèses de monocristaux de composition  $0,20 < x < 0,35$ , et probablement descendre plus bas en température pour mieux caractériser ce changement de régime. Par exemple, dans la solution solide  $La_{1-x}Ce_xAl_2$  où le régime supraconducteur de  $LaAl_2$  est aussi détruit par la substitution du lanthane par le cérium, un régime intermédiaire très intéressant est

observé, avec l'apparition de supraconductivité à basse température puis une transition à un régime non supraconducteur à encore plus basse température [MAPLE et al. 1972].

Nous avons mené un travail préliminaire sur la question de la disparition de la supraconductivité en présence de cérium, qui a été d'essayer de discriminer l'éventuelle compétition entre effet Kondo et supraconductivité. Pour ce faire nous avons étudié les solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeSiH}$ , avec des terres rares sans effet Kondo comme le praséodyme et le néodyme, ou encore l'yttrium qui ne possède pas d'électron  $f$ . L'analyse des composés  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeSiH}$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y}$ ) montre une disparition comparable de la supraconductivité pour chaque solution solide, par exemple à  $x = 0,25$  pour le praséodyme. Il semble donc que la disparition de la supraconductivité soit plus conséquence de la déviation au composé  $\text{LaFeSiH}$ , indépendamment de la terre rare avec laquelle le lanthane est substitué. Néanmoins, un travail plus fin reste à être mené sur ces composés, en particulier pour expliquer la diminution du volume supraconducteur qui est très forte pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ .

Une seconde perspective concerne le composé  $\text{CeFeSiH}$ , et les composés à forte concentration en cérium  $x \geq 0,5$ . En effet, il nous reste à expliquer l'anomalie de chaleur spécifique observée à l'entrée du régime de cohérence Kondo  $T^0 \approx T_{Cp}^{ano} = 3,5$  K (voir figure II.43). L'analyse du ratio de Wilson réalisée à la section (II.2.4) nous a montré la présence de fortes fluctuations magnétiques, et une certaine analogie avec le composé  $\text{CeFePO}$ . Nous étudierons plus en détail les fluctuations magnétiques dans le chapitre III. De plus, nous avons évoqué la possibilité d'un ordre magnétique pour le composé  $\text{La}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{FeSiH}$  avec les figures (II.38) et (II.41), et la nécessité d'aller à plus basse température pour caractériser le composé  $\text{La}_{0,50}\text{Ce}_{0,50}\text{FeSiH}$ , où la chaleur spécifique ne sature pas jusqu'à 2,2 K (voir figure II.41). Pour étudier ces composés à un niveau de détail plus fin, la synthèse de monocristaux serait aussi très utile.

## II.3 Discussion générale et perspectives

Lors de notre étude théorique de l'effet du dopage sélectif en poche du cérium dans les supraconducteurs à base de fer de structure 1111, et lors de notre étude expérimentale de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ , nous avons mis en évidence des observables typiques

du régime paramagnétique de cohérence Kondo dans ces systèmes. Plus particulièrement, nous avons proposé la symétrie  $\Gamma^6$  pour l'orbitale  $4f$  du cérium dans le composé CeFePO à la section (II.1.3.2). De part la similarité entre LaFePO et LaFeSiH décrite à la section (I.5) du chapitre d'introduction, ainsi que de part la similarité entre CeFePO et CeFeSiH décrite à la section (II.2.4) de ce chapitre, nous proposons aussi la symétrie  $\Gamma^6$  pour l'orbitale  $4f$  du cérium dans le composé CeFeSiH. Dans cette partie, nous mettons à l'épreuve cette hypothèse, et présentons quelques perspectives à ce travail.

### II.3.1 Comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation théorique : densité d'états au niveau de Fermi et température Kondo

Comme nous avons pu évaluer théoriquement et expérimentalement la densité d'états au niveau de Fermi et la température Kondo, notre comparaison va se baser sur ces deux observables physiques. Nous commençons dans un premier temps par les composés stoechiométriques LaFeSiH et CeFeSiH, ainsi que les composés LaFePO et CeFePO. Nous prenons la valeur du coefficient de Sommerfeld de LaFePO à  $\gamma(La) = 12,5 mJmol^{-1}K^{-2}$  [MCQUEEN et al. 2008], et celle de CeFePO à  $\gamma(Ce) = 700 mJmol^{-1}K^{-2}$  [BRÜNING et al. 2008]. De plus, nous prenons la valeur de la température Kondo  $T_{Cp}^K$  définie par [BRÜNING et al. 2008] comme deux fois la température à laquelle l'entropie de  $0,5 \ln 2$  par cérium est atteinte, qui vaut  $T_{Cp}^K = 10K$  pour CeFePO [BRÜNING et al. 2008] et  $T_{Cp}^K = 15,8K$  pour CeFeSiH, cf figure (II.41). La comparaison de ces deux systèmes aux résultats théoriques avec un cérium  $\Gamma^6$  pour la variation de densité d'états au niveau de Fermi  $n(\epsilon_F, n_f = 1)/n(\epsilon_F, n_f = 0)$ , et la température  $T^1 = 4(vb)^2/D$  est présentée à la table (II.9).

TABLE II.9 – Comparaison de la variation de densité d'états au niveau de Fermi induite par le cérium et de la température Kondo entre les données expérimentales et le modèle pour un cérium  $\Gamma^6$ .

Observable	CeFeSiH	CeFePO	$vb/ t_1  = 0,2$	$vb/ t_1  = 0,3$	$vb/ t_1  = 0,4$
$T_{Cp}^K$ ou $T^1$ (K)	15,8	10	10	22,5	40
$\frac{\gamma(Ce)}{\gamma(La)}$ ou $\frac{n(\epsilon_F, n_f=1)}{n(\epsilon_F, n_f=0)}$	29	56	37	31,4	27

Le modèle propose donc d'associer la valeur  $vb/|t_1| = 0,2$  pour CeFePO, et  $0,2 <$

$vb/|t_1| < 0,3$  pour CeFeSiH. Le modèle prévoit une légère sous évaluation de l'augmentation de densité d'états au niveau de Fermi par rapport aux données expérimentales pour CeFePO, mais reste tout de même en bon accord.

De plus, nous discutons les propriétés physiques de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  à partir du modèle de liaisons fortes avec un cérium  $\Gamma^6$ , en supposant que nous puissions modéliser le taux de substitution  $x$  par le nombre d'électrons  $f$  du cérium  $n_f$  ajoutés à la structure électronique de LaFeSiH. En effet, comme présenté dans la section (I.2.3) du chapitre d'introduction, nous nous attendons par continuité à ce que le modèle de liaisons fortes reste en accord qualitatif avec les propriétés physiques de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  pour  $x > x^* = n_c$ , avec  $n_c$  le nombre d'électrons de conduction par site de fer dans un modèle à une bande. Autour de  $x = n_c$ , les approches théoriques prédisent la fin de l'état de liquide de Fermi cohérent [KAUL et VOJTA 2007; BURDIN et FULDE 2007; BURDIN et LACROIX 2013]. Dans le cas multibande,  $n_c$  pourrait correspondre au nombre d'électrons par site de fer dans la bande avec laquelle le cérium s'hybride majoritairement. Pour le modèle considéré ici avec un cérium  $\Gamma^6$ ,  $n_c$  correspondrait au nombre de trous et nous aurions  $n_c = 0,2$ .

Lors des mesures de résistance électrique réalisées sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  à la section (II.2.3.2), nous avons observé un signe de cohérence Kondo jusqu'à  $x = 0,35$ , avec un maximum de résistance électrique à très basse température  $T_\rho^{max}$ . Il semble donc possible de modéliser le comportement de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  pour  $x \geq 0,35$  à partir du modèle de liaisons fortes développé à la section (II.1).

Notre modélisation théorique de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  va donc consister comparer la variation de densité d'états au niveau de Fermi, ou de manière équivalente la température de liquide de Fermi  $T^F$  estimée expérimentalement à la section (II.2.3.2), avec sa prédiction théorique calculée à la section (II.1.3.4) à partir du modèle de liaisons fortes. Pour ce faire, nous imposons la valeur de densité d'état pour CeFeSiH à  $T^F = 1/n(\epsilon_F, n_f = 1) = 14$  K pour différentes valeurs de l'hybridation  $vb$ , et nous traçons l'évolution de  $T^F(x) = n(\epsilon_F, n_f = 1)/n(\epsilon_F, n_f = x) \times 14$  K avec  $x$  à la figure (II.49).

Le modèle prédit une variation quasi nulle de  $T^F$  entre  $x = 0,50$  et  $x = 1$ , ce qui

correspond aux données expérimentales. De plus, le modèle prédit un comportement singulier autour de  $0,25 < x < 0,4$ , ce qui correspond à la région où est observé la disparition de la supraconductivité en présence d'effet Kondo, comme discuté à la section (II.2.5). La fiabilité de la modélisation en dessous de  $x = 0,50$  est fixée en partie par la condition  $n_c = x^* < x < 0,50$ , ce qui est assez difficile à affirmer pour un système multibande.

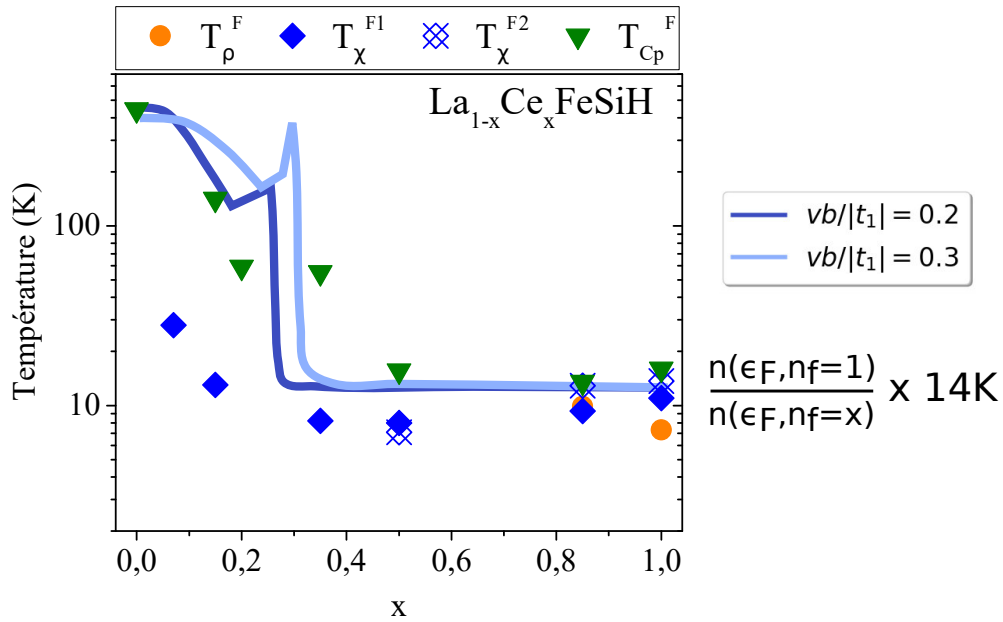


FIGURE II.49 – Comparaison entre la température de liquide de Fermi  $T^F$  mesurée expérimentalement pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  et la variation de température de liquide de Fermi prédite théoriquement à partir de  $T^F(\text{CeFeSiH}) = 14 \text{ K}$ , et qui vaut  $T^F(x) = n(\epsilon_F, n_f = 1) / n(\epsilon_F, n_f = x) \times 14 \text{ K}$ .

### II.3.2 Perspectives

Le modèle présenté dans la première partie de ce chapitre montre donc un bon accord avec les données expérimentales mesurées sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  et analysées dans la seconde partie de ce chapitre. En particulier, la proposition d'une symétrie  $\Gamma^6$  pour l'orbitale  $4f$  du cérium pourrait être l'objet d'une étude expérimentale, ce qui requiert la synthèse de monocristaux. Néanmoins, il est toujours possible de modéliser avec plus de justesse les propriétés physiques de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ , et nous proposons trois pistes pour compléter ce travail.



Premièrement, le modèle que nous avons étudié propose que la transition de Lifshitz soit dépassée et les poches de trous complètement remplies, autant pour CeFeSiH que pour CeFePO. Or dans les mesures ARPES sur CeFePO [HOLDER et al. 2010], les poches de trous sont encore présentes, bien que de taille réduite. Cette différence qualitative pourrait résulter du nombre limité de bandes que nous avons considéré pour les électrons  $d$ , et il serait intéressant de rajouter une poche de trous de symétrie  $d_{z^2}$  pour obtenir un meilleur accord qualitatif avec les données expérimentales. Il serait aussi intéressant de prendre en compte la symétrie de miroir avec glissement, qui peut potentiellement changer la discussion sur la symétrie des bandes au voisinage du bord de la zone de Brillouin [CVETKOVIC et VAFEK 2013], en particulier en présence de couplage spin-orbite pour les électrons  $d$ .

Deuxièmement, il serait intéressant d'incorporer des éléments de désordre dans le modèle pour mieux modéliser les effets d'une substitution chimique, par exemple avec la méthode DMFT utilisée par [BURDIN et FULDE 2007; POUDEL et al. 2021] pour les alliages Kondo.

Enfin, nous avons complètement négligé l'impact des fluctuations magnétiques dans le modèle de liaisons fortes, alors que le rapport de Wilson de CeFeSiH a été estimé très fort à  $R_W = 6$ . Nous étudions cet aspect lors du chapitre suivant.

Du point de vue expérimental, la perspective principale de ce travail consiste en la synthèse de monocristaux, ce qui permettrait d'atteindre deux objectifs : premièrement de mieux quantifier les propriétés d'anisotropie du système, par exemple de distinguer la susceptibilité magnétique ou la résistance électrique selon l'axe  $c$  ou le plan  $(a,b)$ , ce qui permettrait aussi de déterminer la symétrie de l'orbitale  $4f$  du cérium ; et deuxièmement de considérer des mesures plus sophistiquées comme l'APRES, la conductivité optique ou le spectre Raman, dont des prédictions théoriques ont été proposées.



## Chapitre III

# Solution solide $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$ : magnétisme quantique

Dans ce chapitre, nous présentons une étude expérimentale et théorique des effets induits par les interactions magnétiques entre atomes de cérium dans des composés de structure type  $\text{ZrCuSiAs}$ . Ce travail s'appuie d'une part sur les mesures réalisées sur la solution solide  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$ , et d'autre part sur la modélisation d'ordres magnétiques classiques obtenus par une approche champ moyen, ainsi que l'étude des fluctuations quantiques d'ondes de spin. Il est motivé par la mise en évidence de fortes fluctuations magnétiques pour le composé  $\text{CeFeSiH}$ , avec un rapport de Wilson  $R_W = 6$  estimé à la section (II.2.4) du chapitre II.

Dans les composés 1111, les interactions magnétiques entre les atomes de cérium prennent généralement la forme d'interaction RKKY médiées par les électrons de conduction, comme discuté dans l'introduction à la section (I.2.4). L'argument de Doniach [DONIACH 1977] discuté à la section (I.2.4) met en évidence une transition de phase quantique entre une phase magnétique RKKY et une phase paramagnétique de cohérence Kondo en fonction du couplage Kondo  $J_K$ , qui peut être contrôlée expérimentalement par l'application de pression extérieure ou chimique. Du point de vue théorique, une manière de modéliser cette compétition est d'utiliser un modèle Kondo-Heisenberg qui incorpore, en plus de l'interaction Kondo entre atomes de cérium et électrons de conduction  $J_K$ , des interactions magnétiques entre les atomes de cérium  $J_{RKKY}$ . Ce modèle a beaucoup été utilisé pour modéliser la destruction du régime de liquide de Fermi à l'ap-

---

proche du point critique quantique [BURDIN et al. 2002; SENTHIL et al. 2004; RECH et al. 2006; LÖHNEYSEN et al. 2007; PAUL et al. 2008; WANG et al. 2020], et il permet aussi d'étudier la coexistence de cohérence Kondo et de magnétisme [BERNHARD et LACROIX 2015]. Du point de vue expérimental, la caractérisation des propriétés physiques des composés autour de points critiques quantiques représente un grand enjeu [SHEN et al. 2020]. Nous avons vu que la substitution du métal de transition est une manière avérée de franchir le point critique quantique de Doniach, en particulier pour les composés 122 de structure type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  décrits dans l'introduction à la section (I.4.3.1). Pour les composés 1111, nous pouvons citer l'exemple de la solution solide  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$  qui montre un changement de nature des fluctuations magnétiques, qui deviennent antiferromagnétiques à l'approche du point critique quantique [JESCHE et al. 2017], alors que le composé  $\text{CeRuPO}$  est ferromagnétique [KRELLNER et al. 2007].

Dans une première partie, nous présentons une étude expérimentale basée sur les mesures physiques réalisées sur la solution solide  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$ , où la présence d'un point critique quantique est attendue entre le composé  $\text{CeFeSiH}$  paramagnétique de cohérence Kondo et le composé  $\text{CeRuSiH}$  antiferromagnétique. Nous employons la méthodologie d'extraction de températures caractéristiques développée lors du chapitre II à la section (II.2.3) pour tracer un diagramme de phase température versus concentration en ruthénium  $x$ .

Dans une seconde partie, nous présentons une modélisation théorique des effets des interactions magnétiques entre atomes de cérium pour les composés 1111. Nous étendons les considérations de couplage Kondo non local, qui nous mènent à considérer deux sites magnétiques différents associés à deux espèces chimiques différentes et des interactions magnétiques différentes. D'une part les sites de métal de transition porteurs d'électrons  $d$  couplés aux sites de cérium par l'interaction Kondo  $J_K$ ; et d'autre part les sites de cérium porteurs d'électrons  $f$  et couplés aux sites de métal de transition par l'interaction Kondo  $J_K$ , ainsi qu'à d'autres sites de cérium par les interactions RKKY  $J_1$  et  $J_2$ . Finalement, nous nous concentrons sur l'ordre magnétique réalisé par les atomes de cérium dans le cadre d'interactions magnétiques anisotropes de type Ising pour reproduire l'ordre magnétique observé expérimentalement sur  $\text{CeRuSiH}$ .

## III.1 Magnétisme induit par substitution du métal de transition dans la solution solide $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$

Dans cette partie, nous présentons notre étude de la substitution isoélectronique du fer par le ruthénium à partir du composé à fermions lourds  $CeFeSiH$ . Nous avons justifié dans le chapitre II que le composé  $CeFeSiH$  montre un régime paramagnétique de cohérence Kondo à basse température, avec un coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 517 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ . Le composé  $CeRuSiH$  [CHEVALIER et al. 2008] montre quant-à lui un ordre magnétique incommensurable en dessous de  $T^{N1} = 7,5\text{K}$  avec un blocage de phase en dessous de  $T^{N2} = 3,1\text{K}$ , où la structure magnétique correspond à un motif colinéaire de période 3 :  $\uparrow\uparrow\downarrow$  [TENCÉ et al. 2008].

Dans l'introduction à la section (I.5) pour les composés au lanthane, et au cours du chapitre II à la section (II.2.4) pour les composés au cérium, nous avons discuté de la grande similarité entre les composés  $RFeSiH$  et  $RFePO$  ( $R = La, Ce$ ), autant du point de vue de la structure électronique que du point de vue des propriétés physiques. Comme  $CeRuPO$  montre lui aussi un ordre magnétique, nous pouvons raisonnablement supposer une certaine similarité entre la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  et la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xPO$ , qui montre un point critique quantique antiferromagnétique [JESCHE et al. 2017].

### III.1.1 Synthèse et propriétés cristallographiques

La synthèse des composés appartenant à la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  est réalisée en deux étapes, de manière similaire à celle des composés de la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  décrite à la section (II.2.1) du chapitre II. Pour stabiliser les précurseurs  $CeFe_{1-x}Ru_xSi$ , un recuit en bloc pendant un mois à  $900^\circ\text{C}$  est utilisé. L'insertion d'hydrogène est réalisée dans les mêmes conditions que décrites à la section (II.2.1).

Tous les composés cristallisent dans la structure type  $ZrCuSiAs$ , de groupe d'espace  $P4/nmm$ . Nous avons supposé que les atomes d'hydrogène occupent totalement la position de Wyckoff  $2b$ , comme observé sur  $CeRuSiH$  par la diffraction des neutrons [TENCÉ et al. 2008]. Nous montrons à la figure (III.1) l'affinement par la méthode Rietveld des

diffractogrammes de rayons X pour les quatre échantillons étudiés :  $CeFe_{0,95}Ru_{0,05}SiH$ ,  $CeFe_{0,90}Ru_{0,10}SiH$ ,  $CeFe_{0,85}Ru_{0,15}SiH$  et  $CeFe_{0,80}Ru_{0,20}SiH$ . Aucune trace de phase secondaire n'a été relevée. Bien que nous obtenions des facteurs d'accord corrects  $R_{Bragg} \approx 3\%$ , nous avons été obligés de fixer le paramètre de déplacement atomique  $B_{iso}$  du silicium. Nous avons pris la valeur de  $0,5 \text{ \AA}^2$ , l'ordre de grandeur obtenu pour le paramètre de déplacement atomique de la terre rare. De plus, l'insertion d'hydrogène mène à un élargissement de la raie (003), ce qui a été pris en compte dans l'affinement en ajoutant un terme de contrainte Str1 selon l'axe  $c$ , à l'aide du modèle de microcontrainte axial (strain model 7 dans Fullprof). La table (III.1) récapitule les résultats pour les affinements des diffractogrammes présentés à la figure (III.1).

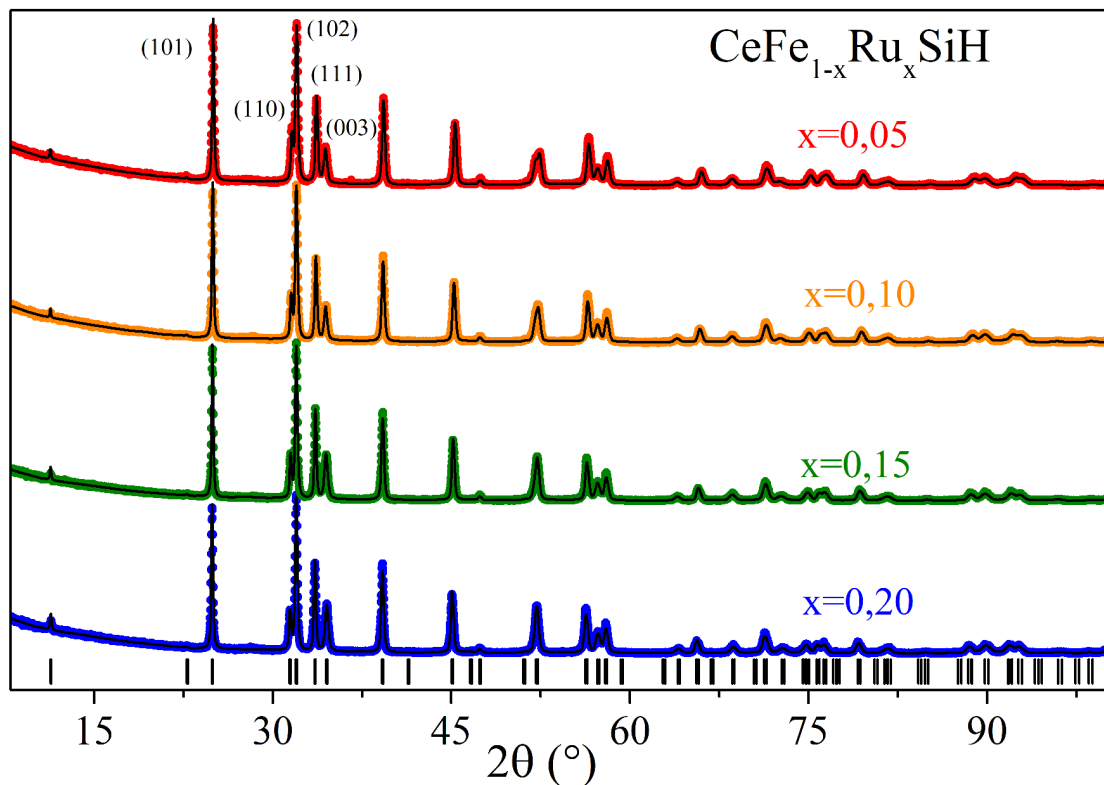


FIGURE III.1 – Diffractogrammes de rayons X des composés appartenant à la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ , avec affinement par la méthode Rietveld.

TABLE III.1 – Paramètres de maille, valeurs de  $z_{Ce}$  et  $z_{Si}$  pour les positions atomiques de Ce et Si et facteurs déplacement atomique à température ambiante pour les diffractogrammes présentés à la figure (III.1). Les données sont issues de diffraction X sur poudres.

Composé	a (Å)	c (Å)	$z_{Ce}$	$z_{Si}$	$B_{iso}(Ce)$ (Å <sup>2</sup> )	$B_{iso}(T)$ (Å <sup>2</sup> )	Str1	$R_{Bragg}$
CeFe <sub>0,95</sub> Ru <sub>0,05</sub> SiH	4,0022 (1)	7,8144 (3)	0,6697 (1)	0,1581 (5)	0,33 (7)	1,20 (8)	53,1 (9)	2,9%
CeFe <sub>0,90</sub> Ru <sub>0,10</sub> SiH	4,0090 (1)	7,8096 (3)	0,6689 (1)	0,1572 (6)	0,42 (8)	0,82 (9)	46,5 (9)	3,1%
CeFe <sub>0,85</sub> Ru <sub>0,15</sub> SiH	4,0156 (1)	7,8035 (2)	0,6683 (1)	0,1617 (6)	0,31 (9)	0,47 (9)	56,3 (8)	2,8%
CeFe <sub>0,80</sub> Ru <sub>0,20</sub> SiH	4,0225 (1)	7,7922 (2)	0,6678 (1)	0,1595 (6)	0,24 (9)	0,53 (9)	55,4 (9)	3,1%

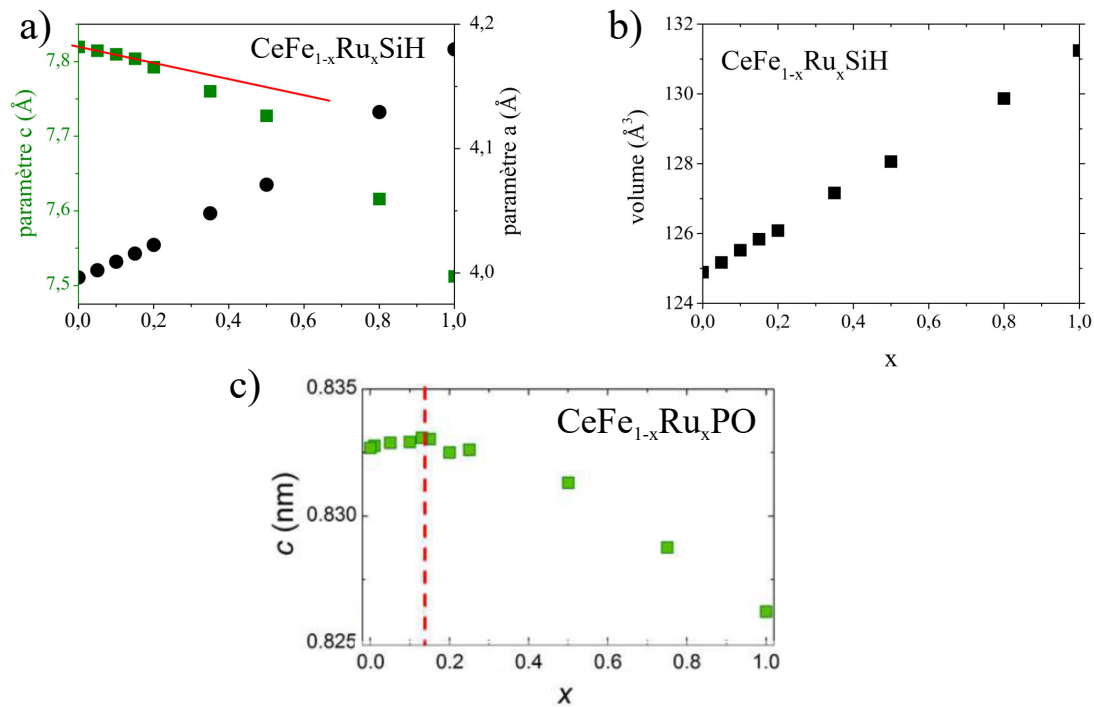


FIGURE III.2 – a) Variation des paramètres  $a$  et  $c$  en fonction de la concentration en ruthénium  $x$  dans la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ . b) Variation du paramètre  $c$  en fonction de la concentration en ruthénium  $x$  dans la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xPO$ , reprise de [KITAGAWA et al. 2013].

L'étude des paramètres de maille pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  montre une diminution de l'anisotropie entre  $CeFeSiH$  et  $CeRuSiH$  définie comme rapport  $c/a$ . En effet comme représenté à la figure (III.2) a), alors que le paramètre  $a$  augmente entre  $CeFeSiH$  et  $CeRuSiH$ , le paramètre  $c$  quant-à lui diminue. Néanmoins, comme représenté à la figure (III.2) b), le volume de la maille cristalline augmente avec le taux de ruthénium, ce qui est attendu pour un atome de ruthénium plus gros que l'atome de fer. Une situation similaire est observée dans la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xPO$  [KITAGAWA et al. 2013], avec

le paramètre  $c$  qui diminue entre  $CeFePO$  et  $CeRuPO$ , représenté à la figure (III.2) c). Dans la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xPO$ , cette diminution de l'anisotropie du système est associée à un changement de dimensionnalité des corrélations magnétiques, qui sont essentiellement bidimensionnelles dans  $CeFePO$  et deviennent tridimensionnelles dans  $CeRuPO$  [KITAGAWA et al. 2013].

De plus, dans la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xPO$ , le point critique quantique mis en évidence par les mesures physique à  $x = 0,13$  correspond aussi à un point identifiable de l'évolution du paramètre  $c$ , représenté en pointillés rouges à la figure (III.2) c). Dans la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ , un changement de régime est aussi identifiable entre les très faibles concentrations en ruthénium  $x \leq 0,2$  et les concentrations en ruthénium plus importantes, représenté à la figure (III.2) a), bien que moins prononcé que celui observé pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xPO$ .

### III.1.2 Propriétés physiques

Dans cette partie, nous présentons les mesures physiques réalisées sur la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ . Pour chaque mesure, nous appliquons la méthodologie décrite lors du chapitre 2 à la section (II.2.3.1), qui nous permet de relever les températures caractéristiques  $T_i^\alpha$ . Nous rassemblons ensuite les différentes températures caractéristiques obtenues pour tracer un diagramme de phase "température vs concentration en ruthénium  $x$ ", qui récapitule les différents régimes associés à cette solution solide.

#### Résistance électrique et magnéto-résistance

Les mesures de résistance électrique en fonction de la température pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  sont présentées à la figure (III.3). Nous observons un changement de régime entre  $CeFeSiH$  dont la résistance électrique est monotone décroissante et  $CeRuSiH$  qui montre un maximum local, associé à la transition de Néel à  $T^{N1} = 7,5K$  [CHEVALIER et al. 2008]. La mesure sur le composé  $CeFe_{0,85}Ru_{0,15}SiH$  montre deux maxima locaux désignés par les flèches oranges et bleues à la figure (III.3) a). Nous relevons les températures caractéristiques  $T_\rho^{max1}$  et  $T_\rho^{max2}$  associées. Les composés à  $x \geq 0,1$  montrent une remontée logarithmique de la résistance électrique en dessous de  $T_\rho^{min}$ , de manière



très comparable à d'autres solutions solides de substitution isoélectronique du métal de transition entre un régime paramagnétique de cohérence Kondo et un régime magnétique, comme  $CeFe_{2-x}Ru_xGe_2$  [FONTES et al. 1996] et  $CeNi_{2-x}Pd_xGe_2$  [FUKUHARA et al. 1998]. Pour  $CeFeSiH$  et  $CeFe_{0,95}Ru_{0,05}SiH$  nous pouvons relever les températures caractéristiques  $T_\rho^0$  et  $T_\rho^F$  associés à la loi  $\rho(T) = \rho_0(1 + AT^2)$  observée à basse température, et typique du régime de liquide de Fermi cf table III.2.

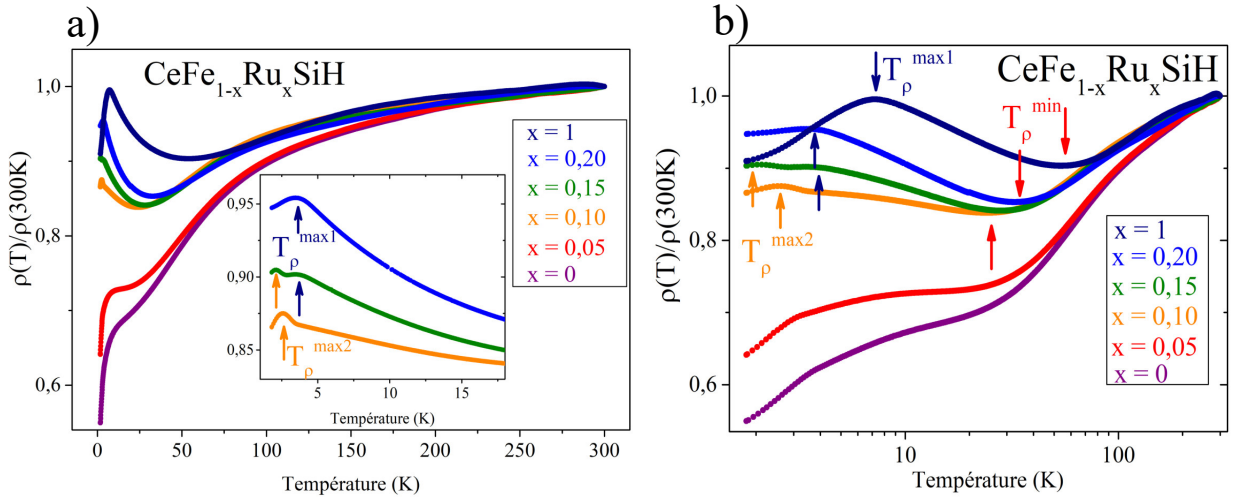


FIGURE III.3 – Résistance électrique normalisée à 300 Kelvin de la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ . a) En échelle linéaire, b) en échelle logarithmique.

TABLE III.2 – Températures caractéristiques identifiées sur la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  en mesures de résistance électrique.

$x=$	0	0,05	0,10	0,15	0,20	1
$T_\rho^{min}$ (K)	-	-	24,2	28,1	32,4	55,5
$T_\rho^{max1}$ (K)	-	-	-	3,4	3,5	7,2
$T_\rho^{max2}$ (K)	-	-	2,5	2,3	-	-
$T_\rho^{max}$ (K)	2,3	2,0	-	-	-	-
$T_\rho^0$ (K)	2,5	2,3	-	-	-	-
$T_\rho^F$ (K)	7,3	7,0	-	-	-	-

De plus, nous avons réalisé des mesures de résistance électrique sous champ magnétique, présentées à la figure (III.4). Alors que la magnétorésistance de  $CeFe_{0,95}Ru_{0,05}SiH$  présentée à la figure (III.4) a) vérifie la même variation que celle mesurée sur  $CeFeSiH$ , avec une dépendance en  $H^2$  à champ faible, la courbe de magnétorésistance de  $CeRuSiH$  présentée à la figure (III.4) b) montre plusieurs changements de régime en dessous de la

température de Néel  $T^{N1} = 7,5K$ , et une dépendance en  $H^2$  au-dessus de  $T^{N1}$ .

De tels changement de régimes en fonction du champ magnétique signalent la présence d'un ordre magnétique, comme observé pour  $CeCu_{0,5}Ga_{0,5}$  [DAS et SAMPATHKUMARAN 1995] ou encore  $CeCuGa_3$  [MARTIN et al. 1996]. Nous pouvons donc identifier l'apparition de l'ordre magnétique dans la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  à partir de la mesure de magnétorésistance à basse température, et nous traçons à la figure (III.4) c) la dérivée de la résistance électrique en fonction du champ magnétique à  $T = 1,8K$ .

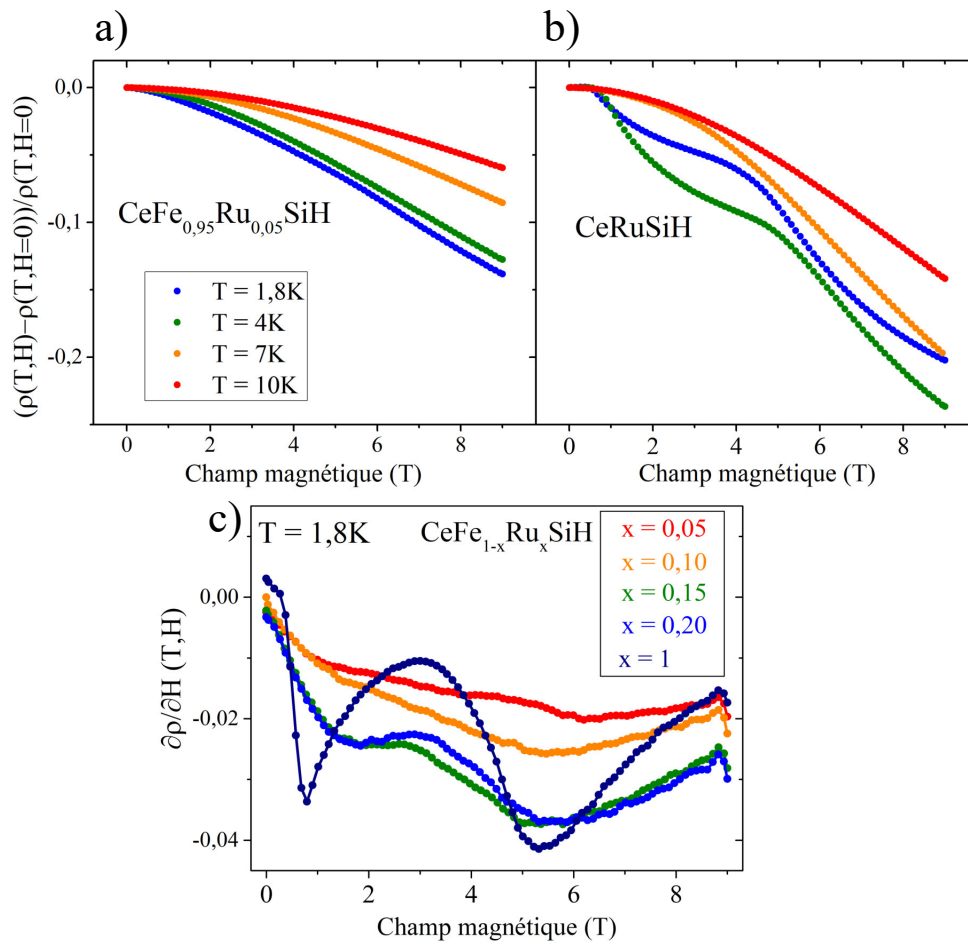


FIGURE III.4 – a) Magnétorésistance de  $CeFe_{0,95}Ru_{0,05}SiH$  à différentes températures. b) Magnétorésistance de  $CeRuSiH$  à différentes températures. c) Dérivée de la résistance électrique par rapport au champ magnétique  $\partial\rho/\partial H$  à 1,8 K, pour les composés de la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ . La présence d'ordre magnétique est identifié par la remontée de  $\partial\rho/\partial H$  autour de  $H = 3$  T, et une allure générale de la courbe en W.

La courbe de dérivée par rapport au champ de la résistance électrique pour  $CeRuSiH$  présentée à la figure (III.4) c) montre une variation très marquée, avec deux minima lo-

caux et un maximum local, et une allure générale en  $W$ . Nous reviendrons sur ce point lors de notre étude des mesures d'aimantation. Pour  $CeFe_{0,85}Ru_{0,15}SiH$  et  $CeFe_{0,80}Ru_{0,20}SiH$ , nous observons aussi l'apparition de cette forme en  $W$ , ce qui suggère la présence d'un ordre magnétique à  $T = 1,8$  K.

Étudions désormais les dérivées de la résistance électrique en fonction de la température, pour différents champs magnétiques. Dans le chapitre II à la figure (II.36), nous avons identifié une température remarquable où toutes les courbes se rejoignent  $T_\rho^{magn}$ , et qui correspondait à la température d'entrée dans le régime Kondo cohérent  $T^0$ . Nous reproduisons la procédure ici, et identifions un point remarquable pour les courbes associées à  $CeFe_{0,95}Ru_{0,05}SiH$  et  $CeFe_{0,90}Ru_{0,10}SiH$  à la figure (III.5). Remarquablement, un tel point où toutes les courbes  $\partial\rho/\partial T$  se rejoignent n'est pas visible pour  $x > 0,10$ .

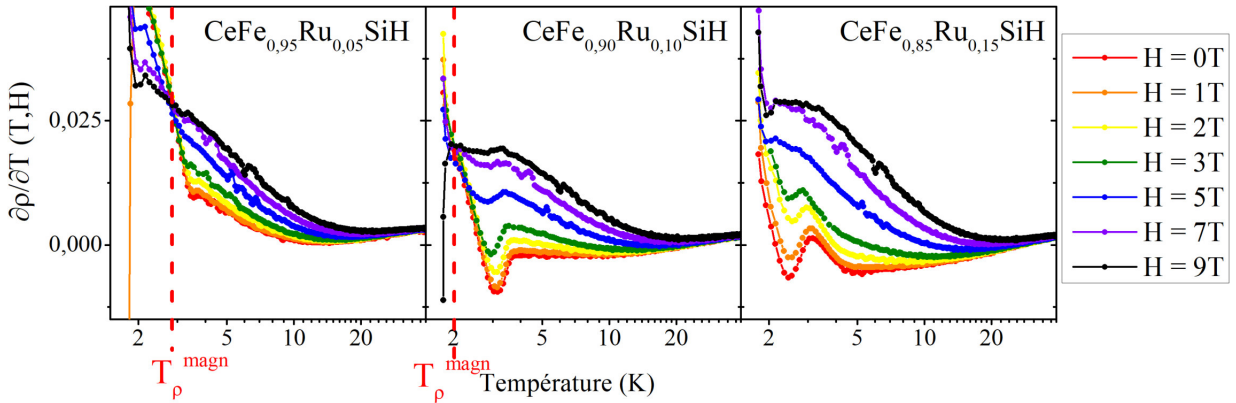


FIGURE III.5 – Dérivée de la résistance électrique par rapport à la température, pour différents champs magnétiques extérieurs, et identification de la température  $T_\rho^{magn}$  où toutes les courbes se rejoignent.

TABLE III.3 – Température caractéristique identifiée sur la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  en mesures de résistance électrique sous champ magnétique.

$x=$	0	0,05	0,10	0,15
$T_\rho^{magn}$ (K)	3,5	2,8	2,0	-

### Aimantation

Les mesures d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique de 2 Tesla sont présentées à la figure (III.6) a). A la figure (III.6) a), nous ne remarquons

aucune transition magnétique clairement identifiable. Nous observons une variation de la contribution à 300K ce qui est dû au fait que certains échantillons n'ont pas été triés magnétiquement (en particulier  $CeFe_{0,90}Ru_{0,10}SiH$ ), mais les valeurs restent très faibles par rapport à l'aimantation à basse température, ce qui ne pose donc pas de problème pour évaluer la susceptibilité à basse température  $\chi_0$ . L'aimantation de  $CeFe_{0,95}Ru_{0,05}SiH$  à 2 Tesla est 30% plus importante que celle de  $CeFeSiH$ . Enfin, nous remarquons une diminution significative de l'aimantation entre  $CeFe_{0,85}Ru_{0,15}SiH$  et  $CeFe_{0,80}Ru_{0,20}SiH$ . En ajustant les courbes à basse température avec une loi en  $\chi(T) = \chi_0(1 - A'T^2)$ , nous relevons les températures de liquide de Fermi  $T_\chi^{F1}$ ,  $T_\chi^{F2}$  et  $T_\chi^0$ , reportées à la table III.4. Pour  $x \geq 0,10$ , la saturation en  $T^2$  à basse température n'est plus observée, et l'ajustement nous permet seulement d'avoir une estimation de  $\chi_0$  et  $T_\chi^{F1}$ .

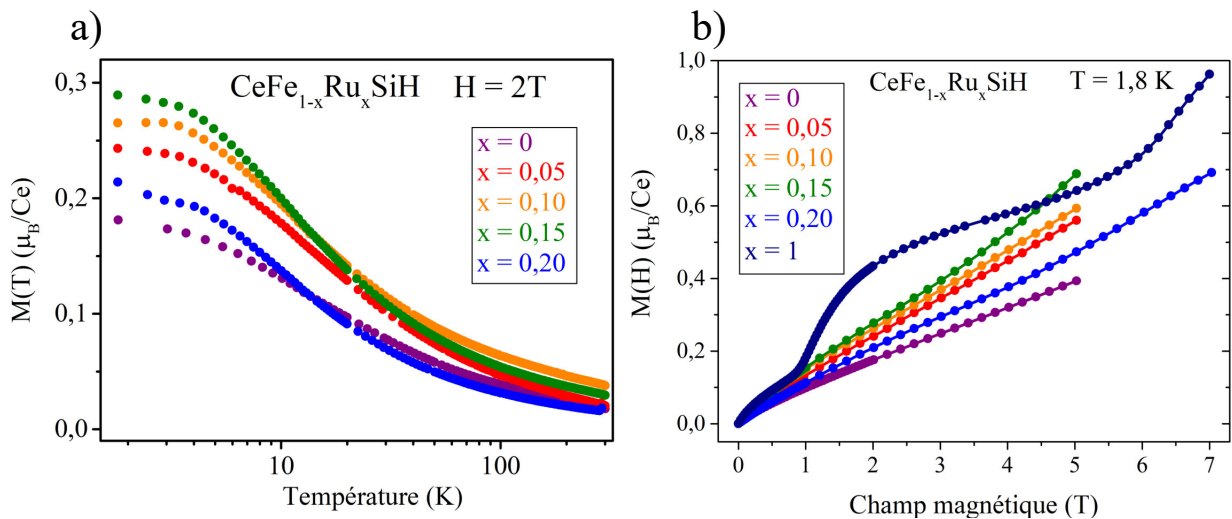


FIGURE III.6 – a) Aimantation de la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  en fonction de la température pour un champ magnétique de 2 Tesla. b) Aimantation de la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  en fonction du champ magnétique à une température de 1,8 Kelvin.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique à 1,8 K sont présentées à la figure (III.6) b). Nous ne remarquons pas de transition significative, à part pour  $CeRuSiH$  qui est déjà connu. Néanmoins, une grande variation de l'aimantation à 5 Tesla est remarquable entre  $x = 0,15$  et  $x = 0,20$ , avec une diminution de 35%.

TABLE III.4 – Températures caractéristiques identifiées sur la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  en mesures d'aimantation.

$x=$	0	0,05	0,10	0,15	0,20
$T_\chi^{F1}$ (K)	11	8,1	7,5	6,8	8,8
$T_\chi^{F2}$ (K)	13,7	17,6	-	-	-
$T_\chi^0$ (K)	4,5	3,5	-	-	-

A la figure (III.7), nous comparons la dérivée de la résistance électrique par rapport au champ magnétique et la dérivée de l'aimantation par rapport au champ magnétique en fonction du champ magnétique à une température de 1,8 Kelvin, pour  $CeFe_{0,80}Ru_{0,20}SiH$  et  $CeRuSiH$ . Nous remarquons une grande similarité entre les deux courbes. La même similarité entre dérivée de la magnétorésistance et dérivée de l'aimantation est reportée pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xRu_2Si_2$  dans le régime magnétique [DJERBI et al. 1988]. Pour  $CeRuSiH$ , les deux points singuliers correspondent aux deux transitions métamagnétiques à 0.7 Tesla et 5 Tesla [CHEVALIER et al. 2008]. Pour  $CeFe_{0,80}Ru_{0,20}SiH$ , la première transition à bas champ est moins marquée, mais la seconde transition à 5,5 Tesla est clairement identifiable. Elle nous permet donc d'appuyer un peu plus l'hypothèse d'un ordre magnétique pour  $CeFe_{0,80}Ru_{0,20}SiH$ .

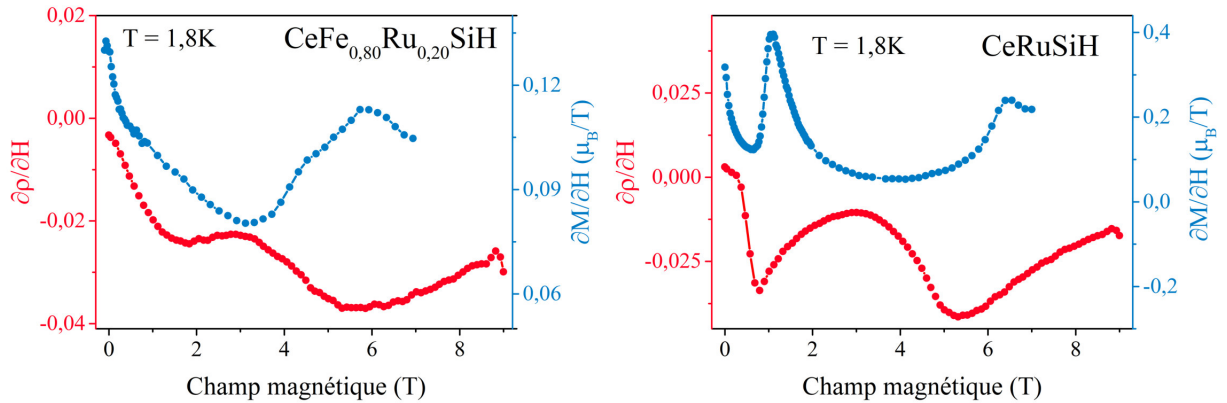


FIGURE III.7 – Comparaison entre la dérivée de la résistance électrique en fonction du champ  $\partial\rho/\partial H$  et la dérivée de l'aimantation en fonction du champ  $\partial M/\partial H$  à une température de 1,8K, pour  $CeFe_{0,80}Ru_{0,20}SiH$  et  $CeRuSiH$ .

### Chaleur spécifique

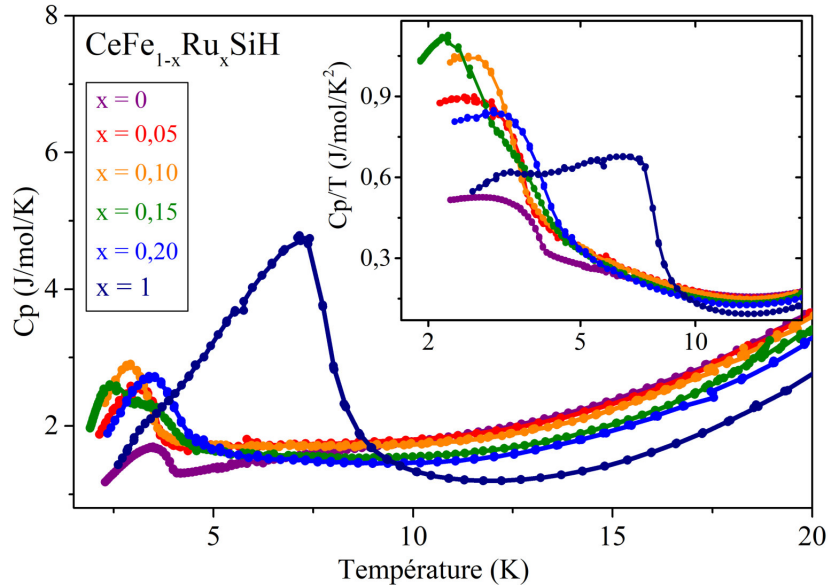


FIGURE III.8 – a) Chaleur spécifique de la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  en fonction de la température. Insert : chaleur spécifique divisée par la température.

Les mesures de chaleur spécifique en fonction de la température sont présentées à la figure (III.8). La mesure sur  $CeRuSiH$  montre bien les deux transitions de Néel à  $T^{N1} = 7,5K$  et  $T^{N2} = 3,1K$ .

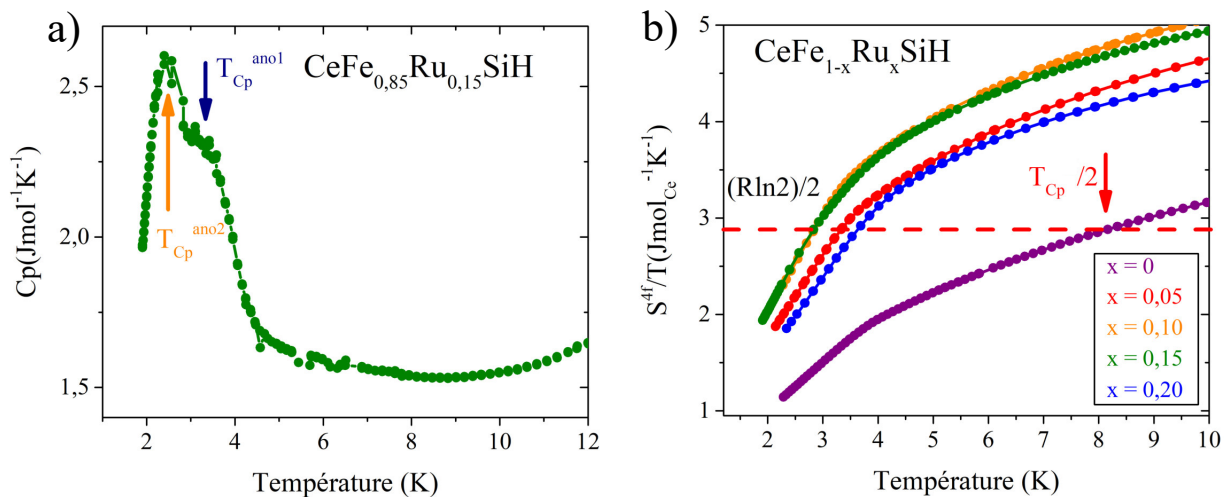


FIGURE III.9 – a) Chaleur spécifique de  $CeFe_{0,85}Ru_{0,15}SiH$  en fonction de la température. b) Entropie par cérium en fonction de la température pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ .

De plus, la mesure effectuée sur le composé  $CeFe_{0,85}Ru_{0,15}SiH$  possède un comportement singulier, avec une double bosse à basse température, représentée à la figure (III.9)

a), comparable à la double bosse observée en résistance électrique à la figure (III.3). Nous relevons donc deux températures caractéristiques  $T_{Cp}^{ano1}$  et  $T_{Cp}^{ano2}$  pour ces deux anomalies de chaleur spécifique. Cette double anomalie pourrait indiquer la présence de frustration magnétique, car certains modèles théoriques prédisent une double anomalie de chaleur spécifique au point de frustration [HÄRTEL et al. 2010; NORIKI et YAMAMOTO 2017]. Nous pouvons extraire une estimation de l'entropie par cérium à partir de la contribution magnétique à la chaleur spécifique. Comme nous n'avons pas mesuré la chaleur spécifique du composé LaRuSiH ni des composés de la solution solide LaFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>SiH, nous avons supposé que la contribution non magnétique était essentiellement celle de LaFeSiH, ce qui devrait amener une erreur assez faible à basse température et pour les faibles taux de substitution  $x$  que nous avons réalisé. Nous obtenons l'échelle d'énergie  $T_{Cp}$  comme deux fois la température à laquelle l'entropie de  $0,5R \ln 2$  est atteinte. Notons que nous utilisons  $T_{Cp}$  et non pas  $T_{Cp}^K$  car pour les composés dont l'état fondamental est magnétique, la libération d'entropie ne provient pas uniquement de l'effet Kondo, mais aussi de la transition magnétique. Les résultats sont récapitulés à la table III.5.

TABLE III.5 – Températures caractéristiques identifiées sur la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$  en mesures de chaleur spécifique.

$x=$	0	0,05	0,10	0,15	0,20
$T_{Cp}$ (K)	16	9,5	8,1	8,1	10,3
$T_{Cp}^F$ (K)	15,8	6,6	5,6	5,6	7,4
$T_{Cp}^{ano1}$ (K)	-	-	-	3,3	3,5
$T_{Cp}^{ano2}$ (K)	3,5	3,2	2,9	2,4	-

### III.1.3 Analyse des échelles d'énergies

Nous allons désormais comparer les différentes températures caractéristiques identifiées à la section III.1.2, dans le but de tracer un diagramme de phase dans le même esprit que celui obtenu pour la solution solide La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>FeSiH à la figure (II.48). Une première étape est de regrouper les différentes températures caractéristiques  $T_i^\alpha$  entre elles, en proposant qu'elles mesurent le même phénomène physique à la température  $T^\alpha$  sous des angles  $i$  différents.



### Effet Kondo

Nous commençons par les températures associées à l'effet Kondo obtenues par des mesures de résistance électrique  $T_\rho^{min}$  et de chaleur spécifique  $T_{Cp}$ , à la figure (III.10). La situation est assez similaire à celle obtenue pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$  lors du chapitre 2 à la figure (II.45), avec  $T_{Cp}$  qui se situe en dessous de  $T_\rho^{min}$ . La question de la coexistence entre effet Kondo et magnétisme mériterait aussi d'être étudiée pour ce système. En effet,  $T_{Cp}$  atteint un minimum local à  $x = 0,15$ , c'est-à-dire au point de transition entre le régime paramagnétique de cohérence Kondo et le régime magnétique. La présence d'un état fondamental magnétique à  $T = 0$  pourrait mener à un relâchement supplémentaire d'entropie à basse température, ce qui pourrait justifier l'observation de  $T_{Cp} < T_\rho^{min}$ .

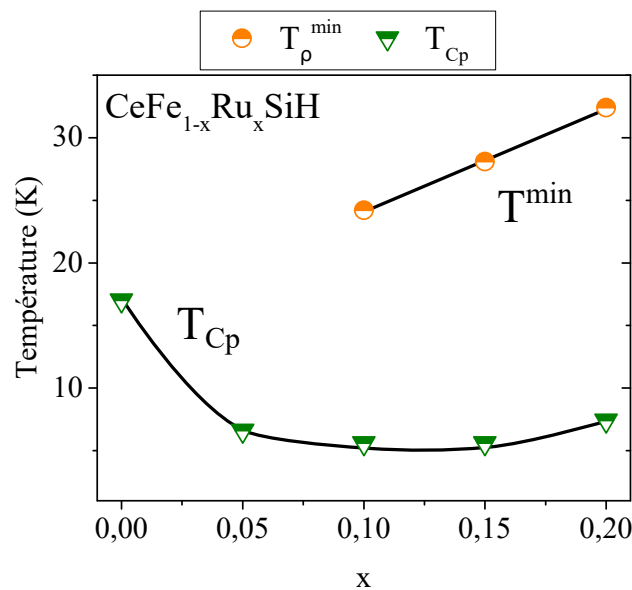


FIGURE III.10 – Températures caractéristiques  $T_\rho^{min}$  et  $T_{Cp}$ , obtenues expérimentalement pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xFeSiH$ . Les données sont prises des tables III.2 et III.5

Il est assez remarquable d'observer l'augmentation de  $T_\rho^{min}$  avec l'augmentation de la concentration en ruthénium  $x$ , car de part l'argument de Doniach nous nous attendons à une température Kondo  $T^K$  plus basse pour le régime magnétique de  $CeRuSiH$  que pour le régime de liquide de Fermi cohérent de  $CeFeSiH$ . Nous pouvons donc nous questionner sur la possibilité que le minimum de résistance électrique observé avec la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xFeSiH$  soit associé à un autre mécanisme que l'effet Kondo.



En effet, l'apparition d'un minimum de résistance électrique est aussi observée dans la solution solide  $CeRu_{2-x}Fe_xGe_2$  [FONTES et al. 1996], et est justifiée par les auteurs comme provenant de la diffusion inélastique des électrons de conduction sur les niveaux de champs cristallin du cérium. Cette question reste ouverte et suggère une perspective pour cette étude.

### Liquide de Fermi

Puis, nous regroupons les échelles d'énergies associées au régime de liquide de Fermi  $T_i^F$  et  $T_i^0$  à la figure (III.11). Un bon accord est observé entre les différents  $T_i^F$ , en particulier entre  $T_{\chi}^{F1}$  et  $T_{Cp}^F$ , pour l'ensemble des compositions étudiées.  $T^F$  diminue dans un premier temps, avant de remonter pour  $x = 0,20$ .

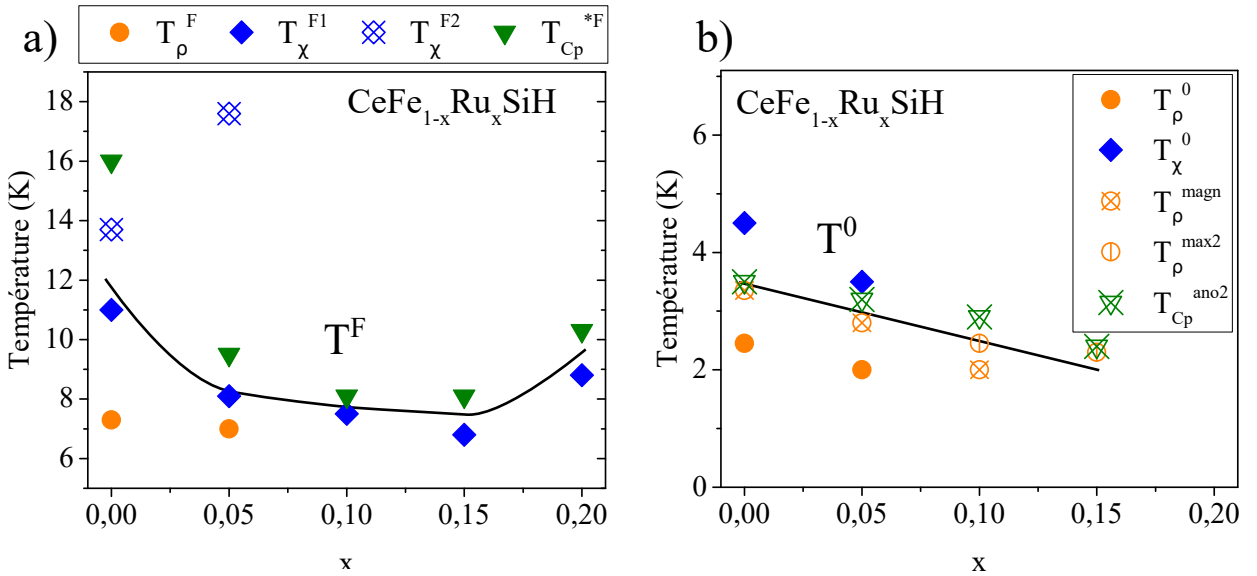


FIGURE III.11 – a) Températures caractéristiques  $T_i^F$  obtenues expérimentalement pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ . b) Températures caractéristiques  $T_i^0$ ,  $T_{\rho}^{magn}$  et  $T_{Cp}^{ano2}$  obtenues expérimentalement pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ . Les données sont prises des tables III.2, III.3, III.4 et III.5

Pour l'étude de la température d'entrée dans le régime de liquide de Fermi cohérent  $T_i^0$ , nous reprenons les conclusions obtenues sur la solution solide  $(LaCe)FeSiH$  lors du chapitre 2 à la figure (II.46), qui montrent un bon accord entre  $T^0$  et les températures  $T_{\rho}^{magn}$  et  $T_{Cp}^{ano2}$ , obtenues en mesures de résistance électrique sous champ magnétique et en mesures de chaleur spécifique. Ces conclusions sont aussi vérifiées pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ , et montrent une diminution de la température  $T^0$  avec la concentration

en ruthénium  $x$ , tombant en dessous des plus basses températures mesurées pour  $x = 0,20$ . La température spécifique au régime intermédiaire observé en résistance électrique  $T_{\rho}^{max2}$  semble aussi concorder avec cette définition de  $T^0$ .

### Ordre magnétique

Enfin, nous regroupons les échelles d'énergie associées à l'ordre magnétique observé aux fortes concentrations en ruthénium, identifié par mesures de résistance électrique et de chaleur spécifique. Les deux températures caractéristiques pour cet ordre magnétique  $T_{\rho}^{max1}$  et  $T_{Cp}^{ano1}$  sont interprétées comme correspondant à la température de Néel  $T^N$ , et représentées à la figure (III.12).

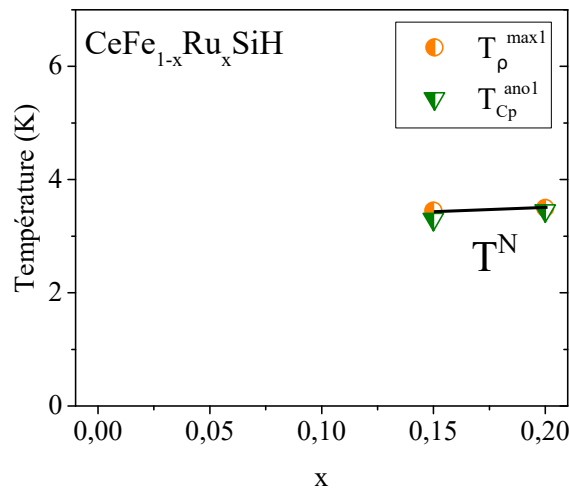


FIGURE III.12 – a) Températures caractéristiques  $T_{\rho}^{max1}$  et  $T_{Cp}^{ano1}$ , obtenues expérimentalement pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ . Les données sont prises des tables III.2 et III.5

### Diagramme de phase

Finalement, nous pouvons regrouper les différentes analyses dans le diagramme de phase présenté à la figure (III.13).

Ce diagramme montre la disparition progressive du régime de liquide de Fermi cohérent avec  $T^0$ , au profit d'un régime magnétique indiqué par la température de Néel  $T^N$ . Le régime magnétique est aussi associé à l'apparition d'un minimum de résistance électrique à une température  $T^{min}$  en dessous de laquelle une remontée logarithmique

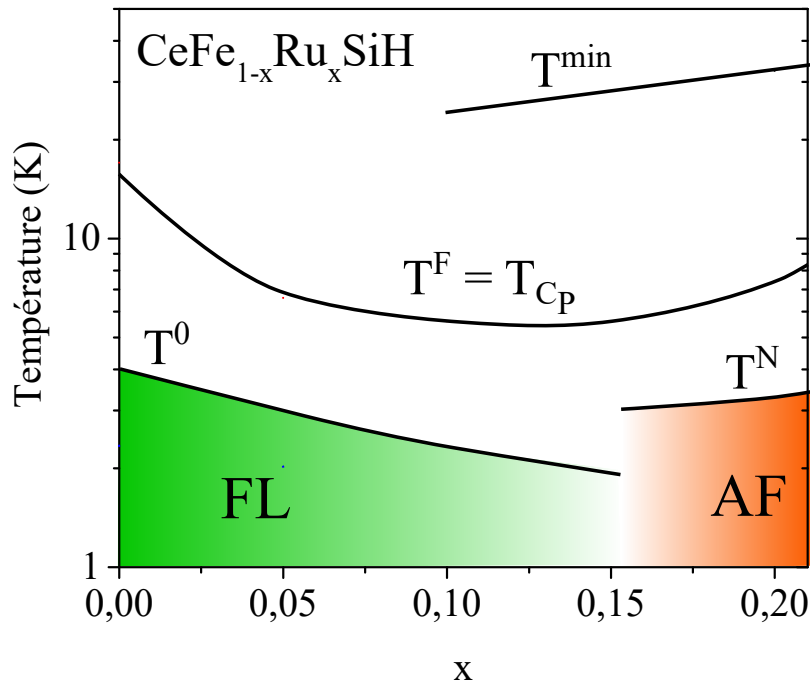


FIGURE III.13 – Diagramme de phases récapitulatif de la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ .

de la résistance électrique est observée. De plus, une température de Fermi  $T^F$  peut être estimée pour l'ensemble des compositions et même dans le régime magnétique, et montre un très bon accord avec la température extraite de l'entropie  $T_{Cp}$ .  $T^F$  et  $T_{Cp}$  sont minimales autour du point de transition entre le régime paramagnétique de cohérence Kondo et le régime magnétique.

Ce diagramme de phase fait apparaître une transition à  $x = 0,15$ . Le liquide de Fermi et l'effet Kondo semblent être relativement bien établi au voisinage de cette transition de phase quantique. Ces résultats suggèrent des perspectives orientées vers une étude plus approfondie de cette transition et de son voisinage.

### III.1.4 Discussion des données expérimentales

Nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation de la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ . Nous avons observé une anomalie dans l'évolution des paramètres de maille, comparable à celle observée pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xPO$  [KITAGAWA et al. 2013], bien que moins marquée.

Avec les mesures physiques et en particulier les mesures de résistance électrique, de

magnétorésistance et d'aimantation, nous avons montré qu'un ordre magnétique est induit à taux de substitution faible  $x > 0,15$ , ce qui est comparable au résultat observé pour  $CeFe_{1-x}Ru_xPO$  [JESCHE et al. 2017]. Nous avons employé la méthodologie d'extraction de températures caractéristiques développée lors du chapitre II à la section (II.2.3) pour tracer un diagramme de phase température versus concentration en ruthénium  $x$ .

L'analyse des mesures physiques avec la théorie des liquides de Fermi montre un bon accord entre  $T_\chi^{F1}$  et  $T_{Cp}^F$  même dans le régime magnétique à  $x = 0,20$ , et indique une transition douce entre le régime paramagnétique de  $CeFeSiH$  et le régime antiferromagnétique de  $CeRuSiH$ , sans localisation abrupte des électrons  $f$  du cérium à la transition. Le point de transition est estimé entre  $x = 0,15$  et  $x = 0,20$ , et correspond au minimum de la température de liquide de Fermi  $T^F$  relevé. Alors que la validité du liquide de Fermi est attendue à  $x < 0,15$ , l'accord entre  $T_{Cp}^F$  et  $T_\chi^{1F}$  pour  $x > 0,15$  est plus surprenante. Des mesures à plus basse température pourrait être utile pour confirmer ce résultat. Lors du chapitre II pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xFeSiH$ , nous avons montré l'existence d'une température caractéristique  $T_\rho^{mag^n}$  relevée à partir des mesures de magnétorésistance et qui a été associée à  $T^0$  la température d'entrée dans le régime de liquide de Fermi cohérent. Cette température  $T_\rho^{mag^n}$  fonctionne aussi pour caractériser l'entrée dans le régime de liquide de Fermi cohérent dans la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ , et en particulier n'est plus observé pour  $x \geq 0,15$ .

Pour aller plus loin dans l'interprétation, il est intéressant de comparer nos résultats à la bibliographie de trois composés proches :  $CeRu_2Si_2$  et  $CeFe_2Ge_2$  qui montrent un régime paramagnétique de cohérence Kondo, et  $CeRu_2Ge_2$  qui est ferromagnétique. Avec les études de  $CeRu_2Ge_2$  sous pression [SÜLLOW et al. 1999], les auteurs ont pu appliquer une pression suffisante pour induire le régime de liquide de Fermi et en particulier observer un lien entre la température Kondo  $T^K$  et la température de liquide de Fermi  $T^F$  :  $T^K \propto T^F$ . Par contre, à l'approche du point critique quantique, les auteurs proposent  $T^F \rightarrow 0$  tandis que  $T^K$  reste fini. Pour la solution solide  $CeFe_{1-x}Ru_xSiH$ , bien que dans le régime paramagnétique  $T^F$  et  $T_{Cp}^K$  diminuent à l'approche du point de transition, ces deux échelles semblent toutes deux rester finies. Il pourrait être intéressant de se rapprocher encore plus de la transition, par exemple avec des mesures de chaleur spécifique sous pression pour comparer l'évolution de  $T_{Cp}^K$  et  $T_{Cp}^F$  sur les composés  $CeFe_{0,85}Ru_{0,15}SiH$  et

$CeFe_{0,80}Ru_{0,20}SiH$ .

De plus, un point critique quantique de type onde de densité de spin est proposé pour la solution solide  $La_{1-x}Ce_xRu_2Si_2$  [KNAFO et al. 2009] ainsi que pour  $CeRu_2Si_{2-x}Ge_x$  [OKANE et al. 2009]. Pour  $CeRu_2Si_{2-x}Ge_x$ , une évolution continue des surfaces de Fermi est observée à la transition [OKANE et al. 2009]. Une des observables typique d'une onde de densité de spin est l'existence d'une remontée de la résistance électrique en dessous de la température de transition  $T^N$ , observée pour  $CeRuSi_{2-x}Ge_x$  [MATSUMOTO et al. 2011] comme pour  $CeRu_{2-x}Rh_xSi_2$  [MURAYAMA et al. 1997.]. Cette remontée de résistance électrique pourrait correspondre à la double bosse observée sur  $CeFe_{0,85}Ru_{0,15}SiH$  et en particulier à la température  $T_p^{max2}$  présentée à la figure (III.3), mais des mesures sur monocristal seraient nécessaires pour distinguer la contribution selon l'axe  $c$  de la contribution dans le plan ( $ab$ ).

L'analyse de l'évolution de l'anomalie de chaleur spécifique observée sur  $CeFeSiH$  lors du chapitre II avec la substitution du fer par le ruthénium, et en particulier l'apparition d'une double bosse pour  $CeFe_{0,85}Ru_{0,15}SiH$ , semble appuyer l'hypothèse que cette anomalie correspond à une propriété intrinsèque au composé  $CeFeSiH$ . Une anomalie de chaleur spécifique comparable est observée dans  $CeRuSi_{2-x}Ge_x$  [BESNUS et al. 1996], et interprétée comme provenant de la réorientation des moments magnétiques. Dans certaines prédictions théoriques, la présence d'interactions magnétiques en compétition peut aussi induire une double bosse en chaleur spécifique [HÄRTEL et al. 2010 ; NORIKI et YAMAMOTO 2017]. En plus de mesures sur monocristaux, il pourrait être intéressant de confronter ces systèmes à d'autres sondes expérimentales, par exemple de la diffraction de neutrons, afin de confirmer la présence d'un ordre magnétique sur  $CeFe_{0,80}Ru_{0,20}SiH$ , et de comparer cet ordre avec ceux mesurés sur les composés  $La_{0,2}Ce_{0,8}Ru_2Si_2$  et  $CeRu_2Si_{1,8}Ge_{0,2}$  [MIGNOT et al. 1991a], ou encore  $CeRu_{0,5}Fe_{1,5}Ge_2$  [MONTFROOIJ et al. 2007].

## III.2 Modélisations théoriques de phases magnétiques dans des composés 1111

Dans cette partie théorique de notre travail de thèse, nous cherchons à modéliser les effets induits par la présence d'interactions magnétiques en compétition, l'interaction Kondo  $J_K$  et les interactions RKKY  $J_1$  et  $J_2$  dans les composés 1111 au cérium. Nous avons vu expérimentalement que les fluctuations magnétiques jouent potentiellement un rôle dans l'anomalie de chaleur spécifique de CeFeSiH à la section (II.2.3) et dans la double anomalie de chaleur spécifique observée sur CeFe<sub>0,85</sub>Ru<sub>0,15</sub>SiH à la section (III.1), en évoquant la possibilité d'interactions magnétiques frustrées. Pour simplifier, nous négligeons ici les fluctuations de charge, à la fois pour les électrons  $f$  du cérium, mais aussi pour les électrons  $d$  du métal de transition. En général, cette approche est supposée correspondre à une phase localisée dans laquelle les interactions RKKY sont relativement importantes par rapport à l'effet Kondo. Dans ce contexte, nous allons voir que le caractère non local de l'interaction Kondo entre électrons  $f$  et  $d$  peut faire émerger une grande richesse de phases magnétiques. Dans le cas où les interactions magnétiques sont isotropes dans l'espace, le modèle correspond alors à un modèle de Heisenberg comme présenté dans l'introduction à la section (I.3.1), et où la présence d'interactions magnétiques en compétition amène à la problématique de la frustration magnétique, évoquée à la section (I.3.1).

En particulier, dans un premier temps, nous allons appliquer l'argument de [CHANDRA et DOUCOT 1988] pour étudier l'impact de la frustration magnétique sur les ordres magnétiques RKKY des composés intermétalliques 1111 au cérium. Originellement développé pour le modèle  $J_1J_2$  sur réseau carré qui permet modéliser la phase parente des cuprates où les électrons  $d$  du cuivre sont dans un régime d'isolant de Mott, l'argument de [CHANDRA et DOUCOT 1988] montre la possible destruction de l'ordre magnétique à longue portée par les fluctuations magnétiques transverses. Nous allons suivre une approche similaire à partir d'une généralisation du modèle  $J_1J_2$  dans laquelle les interactions magnétiques en compétition sont le couplage Kondo  $J_K$  et les couplages RKKY  $J_1$  et  $J_2$ .

Dans un second temps, nous étudierons un cas où les interactions magnétiques sont

très anisotropes, et où les fluctuations transverses de l'aimantation sont supprimées. Dans ce cas, la frustration magnétique entendue comme présence d'interactions magnétiques en compétition peut mener à des ordres magnétiques complexes comme l'ordre observé sur CeRuSiH.

### III.2.1 Modèle de Heisenberg pour les composés 1111 au cérium

Dans cette partie, nous allons étudier un modèle de Heisenberg dans lequel les interactions magnétiques sont isotropes. Notre ambition est de présenter un modèle adapté aux considérations cristallographiques de CeFeSiH, pour étudier l'impact des fluctuations magnétiques associées à des interactions magnétiques en compétition dans les composés 1111 au cérium.

#### III.2.1.1 Modèle et méthode

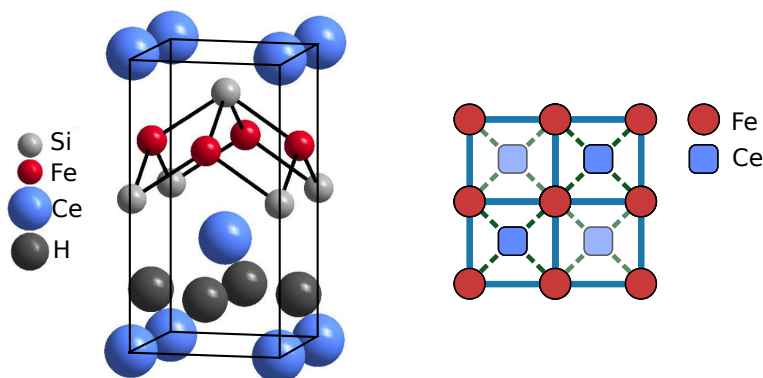


FIGURE III.14 – Structure cristalline de CeFeSiH, et modélisation simplifiée avec un réseau carré, où les atomes de cérium sont projetés au centre des carrés de fer.

Nous cherchons plus particulièrement à étudier l'impact des considérations de couplage Kondo non local, introduites lors du chapitre II à la section (II.1), pour étudier les propriétés magnétiques des composés 1111 au cérium. Ainsi nous reprenons les considérations géométriques développées pour la modélisation des propriétés physiques du composé CeFeSiH, et qui consistent en un réseau carré pour les atomes de fer, où les atomes de cérium sont projetés au centre de chaque carré, comme représenté à la figure (III.14).

En plus de l'interaction antiferromagnétique cérium-fer  $J_K$ , nous considérons les interactions cérium-cérium premiers ( $J_1$ ) et seconds voisins ( $J_2$ ) représentées à la figure (III.15) a), en notant  $\vec{S}_{di}$  le spin de l'atome de fer au site  $i$  et  $\vec{S}_{f\delta}$  le spin de l'atome de cérium au site  $\delta$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{Heis} &= \mathcal{H}_K^{Heis} + \mathcal{H}_{RKKY}^{Heis} \\ \mathcal{H}_K^{Heis} &= \sum_{i \text{ nn } \delta} J_K \vec{S}_{di} \cdot \vec{S}_{f\delta} \\ \mathcal{H}_{RKKY}^{Heis} &= \sum_{\delta \text{ nn } \delta_2} J_1 \vec{S}_{f\delta} \cdot \vec{S}_{f\delta_2} + \sum_{\delta \text{ nnn } \delta_2} J_2 \vec{S}_{f\delta} \cdot \vec{S}_{f\delta_2}. \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

Ce hamiltonien comporte deux termes : un terme d'interaction Kondo  $J_K$  entre les atomes de cérium et les atomes de fer, et un terme d'interaction RKKY entre les atomes de cérium  $J_1$  et  $J_2$ . nn (pour nearest neighbour) et nnn (pour next nearest neighbour) correspondent aux premiers et seconds voisins dans le cadre de notre projection des atomes de cérium dans le plan des atomes de fer comme représenté sur la figure (III.15).

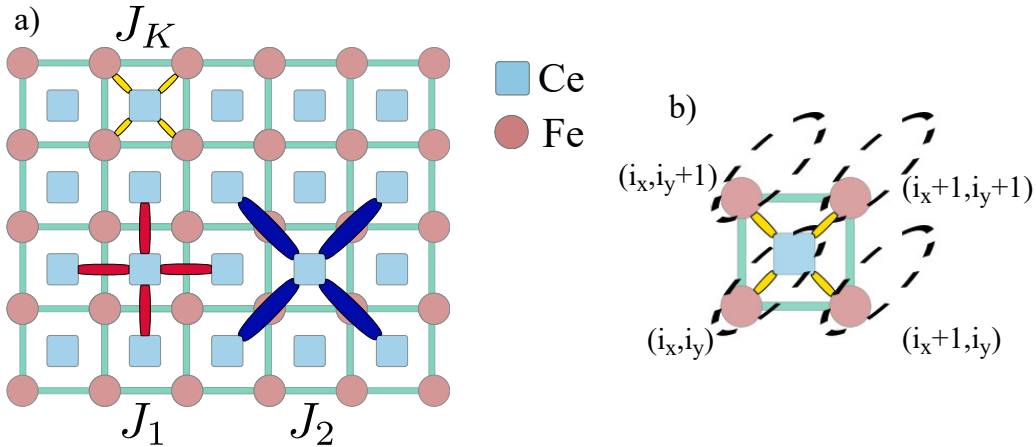


FIGURE III.15 – a) Modèle de Heisenberg pour CeFeSiH, avec l'interaction Kondo entre cérium et fer proches voisins  $J_K$ , et les interactions RKKY entre cériums premiers et seconds voisins  $J_1$  et  $J_2$ . b) Maille élémentaire à deux atomes.

Comme nous voulons modéliser deux espèces chimiques différentes, il nous faut considérer une maille élémentaire comprenant deux atomes. Nous définissons alors  $\psi_i^T = (\vec{S}_{f\delta=(i_x+1/2, i_y+1/2)}, \vec{S}_{di})$  contenant deux spins par maille au site  $i = (i_x, i_y)$ , représentés à la figure (III.15) b). Après transformée de Fourier, nous pouvons écrire le hamiltonien



de Heisenberg comme :

$$\mathcal{H}^{Heis} = \sum_k \psi_k^T \begin{pmatrix} \beta(k) & \gamma^*(k) \\ \gamma(k) & 0 \end{pmatrix} \psi_{-k}, \quad \psi_k = \begin{pmatrix} \vec{S}_{fk} \\ \vec{S}_{dk} \end{pmatrix} \quad (\text{III.2})$$

$$\beta(k) = J_1(\cos k_x + \cos k_y) + 2J_2 \cos k_x \cos k_y$$

$$\gamma(k) = \frac{J_K}{2}(1 + e^{ik_x})(1 + e^{ik_y}) = 2J_K e^{i\frac{k_x+k_y}{2}} \cos\left(\frac{k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y}{2}\right),$$

où la phase  $e^{i\zeta} = e^{i\frac{k_x+k_y}{2}}$  correspond au choix de jauge pour la maille élémentaire, que nous avons définie comme contenant un atome de fer au site  $i = (i_x, i_y)$  et un atome de cérium au site  $\delta = (i_x + 1/2, i_y + 1/2)$ , cf figure (III.15) b).

Nous nous limitons à l'étude des ordres magnétiques coplanaires [VILLAIN 1959], en définissant  $Q_0$  comme le vecteur de propagation caractérisant cet ordre. Le hamiltonien peut alors se réécrire comme :

$$\mathcal{H}^{Heis} \simeq \mathcal{H}^{Heis}(\vec{S}_{fQ_0}, \vec{S}_{dQ_0}) = \begin{pmatrix} \vec{S}_{fQ_0}, \vec{S}_{dQ_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_{Q_0} & \gamma_{Q_0} \\ \gamma_{Q_0}^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{S}_{f-Q_0} \\ \vec{S}_{d-Q_0} \end{pmatrix} \quad (\text{III.3})$$

$$\simeq \gamma_{Q_0}^* \vec{S}_{fQ_0} \cdot \vec{S}_{d-Q_0} + \gamma_{Q_0} \vec{S}_{dQ_0} \cdot \vec{S}_{f-Q_0} + \beta_{Q_0} \vec{S}_{fQ_0} \cdot \vec{S}_{f-Q_0},$$

avec  $\vec{S}_{dQ_0} = \sum_i e^{iQ_0 \cdot r_i} \vec{S}_{di}$  et  $\vec{S}_{fQ_0} = \sum_\delta e^{iQ_0 \cdot r_\delta} \vec{S}_{f\delta}$ . Le vecteur de propagation  $Q_0$  ne nous donne aucune indication sur l'orientation relative entre le moment magnétique du fer et du cérium à l'intérieur du même maille élémentaire. Pour un ordre coplanaire, nous notons  $\theta$  l'angle qui définit cette orientation relative, et nous posons  $S = \|\vec{S}_{fQ_0}\| = \|\vec{S}_{dQ_0}\|$ . Nous pouvons alors réécrire le hamiltonien de l'équation (III.3) comme :

$$\mathcal{H}^{Heis}(\vec{S}_{fQ_0}, \vec{S}_{dQ_0}) \simeq \tilde{\mathcal{H}}^{Heis}(Q_0, \theta) = (\gamma_{Q_0}^* e^{i\zeta_{Q_0}} + \gamma_{Q_0} e^{-i\zeta_{Q_0}}) S^2 \cos \theta + \beta_{Q_0} S^2 \quad (\text{III.4})$$

$$= 2|\gamma_{Q_0}| S^2 \cos \theta + \beta_{Q_0} S^2.$$

Qu'il nous faut alors minimiser. Pour  $|\gamma_{Q_0}| \geq 0$  il faut nécessairement  $\cos \theta = -1$  et le moment magnétique de l'atome de fer prend la direction opposée du moment

magnétique de l'atome de cérium de la même maille. Pour  $\gamma_{Q_0} = 0$ , nous ne pouvons pas prédire l'orientation du moment magnétique de l'atome de fer à ce niveau, puisque le champ magnétique de Weiss généré par les atomes de cérium alentours s'annule.

Pour étudier l'ordre entre les mailles élémentaires, comme le hamiltonien de l'équation (III.2) est symétrique par permutation  $x \leftrightarrow y$ , nous pouvons donc trouver les extrema d'énergie à partir des dérivées de  $\beta_{Q_0}$  et  $\gamma_{Q_0}$  par rapport à  $k_x$  :

$$\partial_{k_x} \tilde{\mathcal{H}}^{Heis}(Q_0, \theta = \pi) = 2J_K \sin\left(\frac{Q_{0x}}{2}\right) \cos\left(\frac{Q_{0y}}{2}\right) S^2 - (J_1 + 2J_2 \cos k_y) \sin Q_{0x} S^2 = 0 \quad (\text{III.5})$$

### III.2.1.2 Diagramme de phases classique pour les ordres coplanaires

Nous obtenons plusieurs couples  $(Q_{0x}, Q_{0y})$  qui vérifient  $\partial_{k_x} \tilde{\mathcal{H}}^{Heis}(Q_0, \theta = \pi) = 0$ , et qui minimisent l'énergie. Ces différentes phases et leur énergie sont :

- la phase de vecteur de propagation  $Q_0 = (0,0)$ , d'énergie  $E_{(0,0)} = -4J_K S^2 + 2(J_1 + J_2)S^2$ . Il s'agit d'un ordre ferromagnétique pour le réseau des atomes de cérium, et d'un ordre ferromagnétique dans la direction opposée pour le réseau des atomes de fer. C'est la limite que nous nous attendons à avoir lorsque le couplage Kondo domine. Physiquement, cet ordre peut aussi bien correspondre à un état d'aimantation nulle qu'à un état ferromagnétique. En effet, il est parfaitement envisageable que le moment magnétique du fer soit différent de celui du cérium et conduise à  $\langle \vec{S}_{di} \rangle \neq \langle \vec{S}_{f\delta} \rangle$ . Dans ce cas, l'ordre de vecteur de propagation  $Q_0 = (0,0)$  résulte en un état d'aimantation spontanée, comme l'ordre ferromagnétique observé sur CeRuPO [KRELLNER et al. 2007].
- la phase de vecteur de propagation  $Q_0 = (\pi, \pi)$ , d'énergie  $E_{(\pi, \pi)} = -2(J_1 - J_2)S^2$ . Il s'agit d'un ordre de Néel pour le réseau des atomes de cérium. Dans cette phase nous avons  $\gamma_{Q_0} = 0$ , et donc aucune indication sur l'orientation du réseau des atomes de fer pour lequel le champ moyen de Weiss local est nul. Néanmoins, en prenant en compte les fluctuations magnétiques, nous pouvons nous attendre par le phénomène d'ordre par le désordre [VILLAIN et al. 1980] à favoriser un ordre

de Néel pour le réseau des atomes de fer, colinéaire à celui des cérium [HENLEY 1989]. Généralement, la contribution à l'énergie des ondes de spin favorise cet ordre colinéaire, alors que l'entropie favorise un ordre anticolinéaire dit de "cristal de vortex de spins", qui pourrait être favorisé par la substitution des atomes magnétiques par des atomes non magnétiques [HENLEY 1989], ou bien avec la présence de couplages biquadratiques [YU et KIVELSON 2020]. La structure de cristal de vortex pour les atomes de cérium en présence d'un ordre de Néel pour les atomes de fer a été proposée pour CeFeAsO [ZHANG et al. 2013].

- la phase de vecteur de propagation  $Q_0 = (q_2^*, q_2^*)$ , d'énergie  $E_{(q_2^*, q_2^*)} = -2J_K S^2 - ((J_K - J_1)^2 / (2J_2)) S^2$ . Il s'agit d'une phase incommensurable qui interpole continûment entre les phases de vecteur d'onde  $Q_0 = (\pi, \pi)$  et  $Q_0 = (0, 0)$ , avec  $\cos q_2^* = (J_K - J_1) / (2J_2)$ . Cet ordre incommensurable est observé sur CeRuSiH [TENCÉ et al. 2008].
- la phase de vecteur de propagation  $Q_0 = (0, q_1^*)$ , d'énergie  $E_{(0, q_1^*)} = -2(J_K^2 / (J_1 + 2J_2) + J_2) S^2$ . Il s'agit d'une phase incommensurable qui interpole continûment entre les phases de vecteur d'onde  $Q_0 = (0, \pi)$  et la  $Q_0 = (0, 0)$ , avec  $\cos(q_1^* / 2) = J_K / (J_1 + 2J_2)$ . Cet ordre incommensurable est observé sur CeNiAsO et CeNiAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>O [WU et al. 2019b], ainsi que sur La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Ru<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> et CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub> [MIGNOT et al. 1991a].

Ces différentes phases obtenues en négligeant les effets quantiques sont représentées sur le diagramme de phase de la figure (III.16). Les équations des différentes lignes de transition sont :

- $J_1 = J_K - 2J_2$  pour la frontière de la phase de vecteur de propagation  $(0, 0)$  .
- $J_1 = 2J_2$  entre la phase de vecteur de propagation  $(q_2^*, q_2^*)$  et la phase de vecteur de propagation  $(0, q_1^*)$  .
- $J_1 = J_K + 2J_2$  entre la phase de vecteur de propagation  $(\pi, \pi)$  et la phase de vecteur de propagation  $(q_2^*, q_2^*)$  .

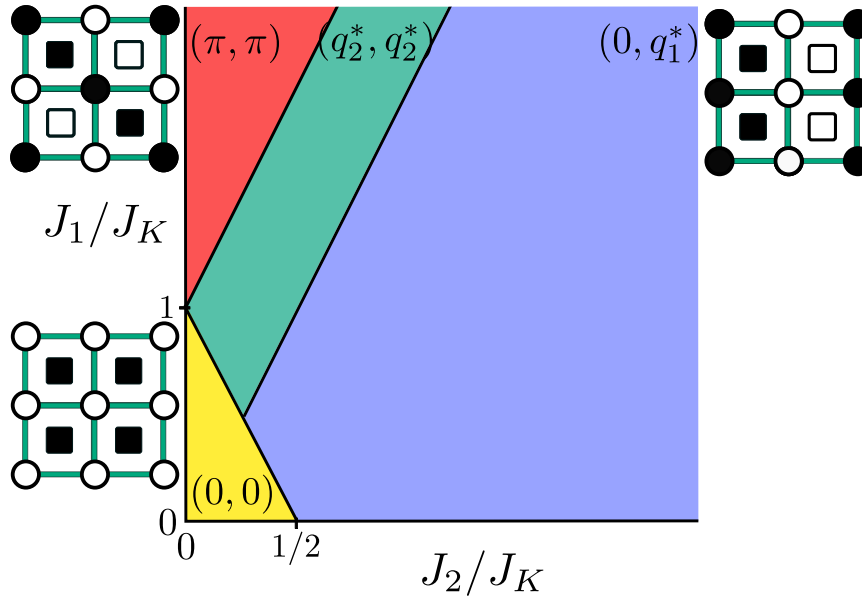


FIGURE III.16 – Diagramme de phase classique pour le modèle de Heisenberg défini par l'équation (III.1). Les différents ordres magnétiques commensurables réalisés sur le réseau comportant les atomes de fer et de cérium sont représentés : un carré (rond) blanc désigne une direction arbitraire du moment magnétique de l'atome de cérium (fer) considéré, disons  $\uparrow$ ; tandis qu'un carré (rond) noir désigne la direction opposée  $\downarrow$ . La phase de vecteur de propagation  $(0, q_1^*)$  est représentée par l'ordre de vecteur de propagation  $(0, \pi)$ , qui est réalisé dans la limite  $J_2/J_K \rightarrow \infty$ .

### III.2.1.3 Fluctuations quantiques d'ondes de spin pour l'ordre colinéaire de vecteur d'onde $Q_0 = (0, 0)$

Dans cette partie, nous étudions l'impact des fluctuations magnétiques quantiques sur la phase colinéaire de vecteur de propagation  $Q_0 = (0, 0)$ , c'est-à-dire celle où le couplage Kondo  $J_K$  domine, cf figure (III.16). Pour ce faire, nous utilisons la représentation de Holstein-Primakoff [HOLSTEIN et PRIMAKOFF 1940], qui permet de représenter les fluctuations d'ondes de spin par des bosons dans la limite  $S \rightarrow \infty$ , appelés magnons. Nous allons nous limiter au premier ordre en  $1/S$ , qui est adaptée pour décrire les fluctuations des composés magnétiques dans bon nombre de cas [OGUCHI 1960]. Pour la phase de vecteur de propagation  $Q_0 = (0, 0)$ , le sous-réseau des atomes de fer et le sous-réseau des atomes de cérium sont orientés de manière opposée, ce que nous représentons à l'aide de deux bosons représentés par les opérateurs de destruction  $a_\delta$  pour les sites de cérium  $\delta$  et  $b_i$  pour les sites de fer  $i$ , dont l'occupation diminue l'aimantation de chaque sous-réseau [ANDERSON 1952; KUBO 1953]. Au premier ordre en  $1/S$ , nous avons alors :

$$\begin{aligned}
 S_{f\delta}^z &= S - a_\delta^\dagger a_\delta, \quad S_{f\delta}^+ = \sqrt{2S} a_\delta, \quad S_{f\delta}^- = \sqrt{2S} a_\delta^\dagger \\
 S_{di}^z &= -S + b_i^\dagger b_i, \quad S_{di}^+ = \sqrt{2S} b_i^\dagger, \quad S_{di}^- = \sqrt{2S} b_i.
 \end{aligned}
 \tag{III.6}$$

Et les interactions spin-spin se réécrivent comme :

$$\begin{aligned}
 S_{f\delta} \cdot S_{dj} &= -S^2 + S(a_\delta^\dagger a_\delta + b_j^\dagger b_j) + S(a_\delta b_j + a_\delta^\dagger b_j^\dagger) \\
 S_{f\delta} \cdot S_{f\delta_2} &= S^2 - S(a_\delta^\dagger a_\delta + a_{\delta_2}^\dagger a_{\delta_2}) + S(a_\delta a_{\delta_2}^\dagger + a_\delta^\dagger a_{\delta_2}).
 \end{aligned}
 \tag{III.7}$$

Le hamiltonien des premières corrections d'ondes de spin vaut alors :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{SW(0,0)} &= E_0 + 4SJ_K \sum_k b_k^\dagger b_k + \sum_k S[4(J_K - J_1 - J_2) + 2\beta_k] a_k^\dagger a_k + \sum_k 2S|\gamma_k| (a_k b_k + a_k^\dagger b_k^\dagger) \\
 E_0 &= 2NS^2(J_1 + J_2 - 2J_K).
 \end{aligned}
 \tag{III.8}$$

Où  $N$  est le nombre de sites de cérium, égal au nombre de sites de fer. Nous avons recours à une transformation de Bogoliubov pour diagonaliser ce hamiltonien. Nous posons pour ce faire :

$$\begin{aligned}
 a_k &= u_k \tilde{a}_k + v_k \tilde{b}_k^\dagger, \quad a_k^\dagger = u_k \tilde{a}_k^\dagger + v_k \tilde{b}_k \\
 b_k &= v_k \tilde{a}_k^\dagger + u_k \tilde{b}_k, \quad b_k^\dagger = v_k \tilde{a}_k + u_k \tilde{b}_k^\dagger.
 \end{aligned}
 \tag{III.9}$$

La préservation des relations de commutation impose  $u_k^2 - v_k^2 = 1$ . Nous choisissons donc  $u_k = \cosh \chi_k$ ,  $v_k = \sinh \chi_k$ , ce qui permet de diagonaliser le hamiltonien pour :

$$\tanh 2\chi_k = \frac{-|\gamma_k|}{2(2J_K - J_1 - J_2) + \beta_k} = \frac{-4J_K \cos(k_x/2) \cos(k_y/2)}{4J_K + J_1 (\cos k_x + \cos k_y - 2) + 2J_2 (\cos k_x \cos k_y - 1)},
 \tag{III.10}$$

et qui vaut alors :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{SW(0,0)} &= \tilde{E}_0 + 2S \sum_k \Omega_k \left( \tilde{a}_k^\dagger \tilde{a}_k + \tilde{b}_k^\dagger \tilde{b}_k \right) + 2S \sum_k (\beta_k - 2J_1 - 2J_2) \left( \tilde{a}_k^\dagger \tilde{a}_k - \tilde{b}_k^\dagger \tilde{b}_k \right) \\
 \tilde{E}_0 &= 2NS(S-1)(J_1 + J_2 - 2J_K) + \sum_k \Omega_k \\
 \Omega_k &= \sqrt{(4(J_K - J_1 - J_2) + \beta_k + 2|\gamma_k|)(4(J_K - J_1 - J_2) + \beta_k - 2|\gamma_k|)}
 \end{aligned} \tag{III.11}$$

Dans cette approche, l'état fondamental est le vide de quasi-particule  $\tilde{a}_k$  et  $\tilde{b}_k$  et les premiers états excités correspondent à un gaz parfait de ces bosons. A basse température, nous pouvons nous attendre à ce que le nombre de bosons diminue, et par la même les fluctuations magnétiques. Néanmoins, les directions transverses de l'aimantation vérifient un principe d'incertitude de Heisenberg, associé à la relation de commutation  $[S_i^x, S_i^y] = iS_i^z$ . Ce principe d'incertitude de Heisenberg est retranscrit dans les relations de commutation des magnons  $[a_k, a_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}$ . Nous évaluons l'impact des fluctuations quantiques en calculant la correction de point zéro à l'aimantation, définie comme l'aimantation retranchée du nombre de magnons  $\langle a_k^\dagger a_k \rangle$  pour le vide de quasi-particules  $|\tilde{0}\rangle$  qui vérifie  $\tilde{a}_k |\tilde{0}\rangle = \tilde{b}_k |\tilde{0}\rangle = 0$  :

$$\langle \vec{S}_f \rangle = S - \frac{1}{N} \sum_k \langle \tilde{0} | a_k^\dagger a_k | \tilde{0} \rangle = S - \frac{1}{N} \sum_k \langle \tilde{0} | u_k^2 \tilde{a}_k^\dagger \tilde{a}_k + v_k^2 \tilde{b}_k \tilde{b}_k^\dagger | \tilde{0} \rangle = S - \frac{1}{N} \sum_k v_k^2. \tag{III.12}$$

Cette expression est divergente pour  $k_x, k_y \rightarrow 0$  comme :

$$2 \sum_k v_k^2 = \sum_k \cosh 2\chi_k - 1 = \sum_k \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \tanh^2 2\chi_k}} - 1 \right) = \int d^2k \frac{2\sqrt{J_K}}{\sqrt{(J_K - J_1 - 2J_2)(k_x^2 + k_y^2)}}. \tag{III.13}$$

Cette divergence de la correction à l'aimantation par les fluctuations d'ondes de spin en  $1/\sqrt{J_K - J_1 - 2J_2}$  a lieu à l'approche de la ligne de transition entre la phase de vecteur de propagation  $Q_0 = (0,0)$  et les autres phases magnétiques, qui a pour équation  $J_K - J_1 - 2J_2 = 0$ , cf figure (III.16). Elle est donc associée à la frustration magnétique. Une divergence similaire a été utilisée par [CHANDRA et DOUCOT 1988] comme argument pour

montrer la possibilité d'un liquide de spin au point de frustration du modèle  $J_1J_2$  sur réseau carré. Nous pouvons l'interpréter à l'aide de l'argument par l'absurde suivant : la présence d'un ordre magnétique quelconque à longue portée brise la symétrie de rotation des moments magnétiques à chaque nœud du réseau cristallin, pour ne laisser la symétrie de rotation qu'autour de l'axe d'aimantation locale sur chaque nœud du réseau. Comme toute transition de phase associée à une brisure de symétrie continue, l'ordre magnétique admet des excitations de basse énergie non gappées, c'est à dire arbitrairement peu coûteuses : les modes de Goldstone. Or si la correction des magnons à l'aimantation diverge, alors l'hypothèse d'existence d'excitations d'énergie infiniment faible est fautive, alors l'hypothèse de brisure de symétrie continue est fautive, alors l'hypothèse d'ordre magnétique à longue portée est fautive.

Notons que la divergence de la correction d'ondes de spin à l'aimantation dépend de la dimensionnalité du système, à travers l'élément d'intégration  $d^n k$ . La divergence est obtenue en dimension 2 comme pour le modèle étudié ici, mais pas en dimension 3. Pour le modèle  $J_1J_2$  sur réseau carré étudié par [CHANDRA et DOUCOT 1988], il est admis qu'une phase non magnétique existe entre  $0,4 < J_1/J_2 < 0,6$  [MAMBRINI et al. 2006]. Néanmoins, en rajoutant un couplage  $J_\perp$  entre plusieurs plans carrés afin de créer un système de dimension 3, cette phase non magnétique disparaît complètement au-dessus d'un couplage critique  $J_{\perp c}$  [SCHMALFUß et al. 2006]. Ce modèle  $J_1J_2J_\perp$  est utilisé par exemple pour expliquer les propriétés magnétiques de  $\text{BaMn}_2\text{As}_2$  [JOHNSTON et al. 2011]. Notons qu'il existe quand même des indications de phases quantiques magnétiquement désordonnées en trois dimensions [LAUBACH et al. 2016]. Les études des fluctuations d'ondes de spin permettent d'étudier les effets de frustration magnétique même en dimension 3 lorsqu'elles ne sont pas divergentes, par exemple sur le réseau BCT adapté aux composés de structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  comme  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ , où elles montrent valeurs de couplages RKKY pour lesquelles l'ordre magnétique est instable, pouvant donner naissance à des états de liquides de spin [FARIAS et al. 2016].

#### III.2.1.4 Discussion

Dans cette partie nous avons étudié théoriquement les propriétés magnétiques des intermétalliques 1111 au cérium. En continuité avec le chapitre précédent, les considéra-

tions de couplage Kondo non local nous ont amené à distinguer les sites contenant les électrons  $f$  des sites contenant les électrons de conduction, qui correspondent à deux espèces chimiques différentes : les sites de cérium et les sites de fer pour CeFeSiH. Le modèle  $J_1J_2J_K$  qui en résulte comporte donc deux types d'interactions magnétiques différentes : les interactions RKKY  $J_1$  et  $J_2$  entre les sites de cérium et l'interaction Kondo  $J_K$  entre le site de cérium et le site de fer. N'ayant pas pris en considération de caractère spécifique pour les orbitales  $d$  du fer, le modèle présenté ici est directement généralisable à d'autres espèces chimiques pour les électrons de conduction.

Nous avons déterminé un diagramme de phase classique reproduisant les ordres magnétiques observés sur les composés 1111 au cérium : l'ordre de vecteur d'onde  $Q_0 = (0,0)$  observé sur CeRuPO [KRELLNER et al. 2007], l'ordre de Néel de vecteur d'onde  $Q_0 = (\pi,\pi)$  observé sur CeFeAsO [ZHANG et al. 2013], l'ordre incommensurable de vecteur d'onde  $Q_0 = (q_2^*,q_2^*)$  observé sur CeRuSiH [TENCÉ et al. 2008] et l'ordre incommensurable de vecteur d'onde  $Q_0 = (0,q_1^*)$  observé sur CeNiAsO [WU et al. 2019b]. En particulier, l'ordre  $Q_0 = (0,0)$  correspond à un ordre ferromagnétique pour le sous réseau des cériums, et peut résulter en un état d'aimantation macroscopique lorsque l'aimantation du sous réseau du métal de transition est différente de celle du sous réseau des cériums  $\langle \vec{S}_{di} \rangle \neq \langle \vec{S}_{f\delta} \rangle$ . Ce résultat est directement associé aux considérations de couplage Kondo non local  $J_K$ , qui mène à une orientation ferromagnétique des atomes de cérium entre eux lorsque ce dernier domine, même en l'absence d'interactions ferromagnétiques.

Nous avons de plus étudié l'effet des fluctuations magnétiques sur l'ordre magnétique classique colinéaire dans lequel  $J_K$  domine devant  $J_1$  et  $J_2$ , de vecteur d'onde  $Q_0 = (0,0)$ , sous la forme des corrections d'ondes de spin à l'aimantation au premier ordre en  $1/S$ . Nous avons montré que les corrections d'ondes de spin donnent une contribution divergente à l'aimantation à l'approche de la ligne de transition  $J_K = J_1 + 2J_2$  qui sépare la phase de vecteur d'onde  $Q_0 = (0,0)$  des autres phases magnétiques. Ceci est une conséquence de la frustration magnétique. La destruction de l'ordre magnétique due à la compétition entre l'interaction Kondo  $J_K$  et les interactions RKKY  $J_1$  et  $J_2$  nous amène naturellement à un questionnement par rapport à l'argument de Doniach, qui prévoit la destruction de l'ordre magnétique RKKY lorsque le couplage Kondo  $J_K$  est trop fort. Ici, nous venons de montrer que la destruction de l'ordre magnétique peut être réalisée



sans effet d'écrantage Kondo, par les seules fluctuations d'ondes de spin. Pour aller plus loin dans cette direction, il nous faudrait considérer les fluctuations de charges qui sont censées mener à un état paramagnétique de cohérence Kondo lorsque le couplage Kondo domine.

### III.2.2 Modèle d'Ising pour CeRuSiH

Dans cette partie, nous proposons une modélisation de l'ordre magnétique observé sur CeRuSiH [CHEVALIER et al. 2008]. Ce composé montre un ordre magnétique incommensurable de vecteur de propagation  $Q_0 = (q_2^*, q_2^*)$  en dessous de  $T^{N1} = 7,5\text{K}$  avec un blocage de phase en dessous de  $T^{N2} = 3,1\text{K}$ , où la structure magnétique correspond à un motif colinéaire de période 3 :  $\uparrow\uparrow\downarrow$  [TENCÉ et al. 2008]. L'ordre magnétique  $\uparrow\uparrow\downarrow$  est très comparable à ceux observés sur les solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  et  $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  [MIGNOT et al. 1991a; MIGNOT et al. 1991b] et la similarité des distances interatomiques dans CeRuSiH et  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  est discutée dans [CHEVALIER et al. 2008]. CeRuSiH vérifie aussi le critère d'anisotropie pour les ordres incommensurables obtenu empiriquement pour les composés de la structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  [BAŽELA 2007], avec un rapport  $a/c = 0.421 > 0.415$  [TENCÉ et al. 2008].

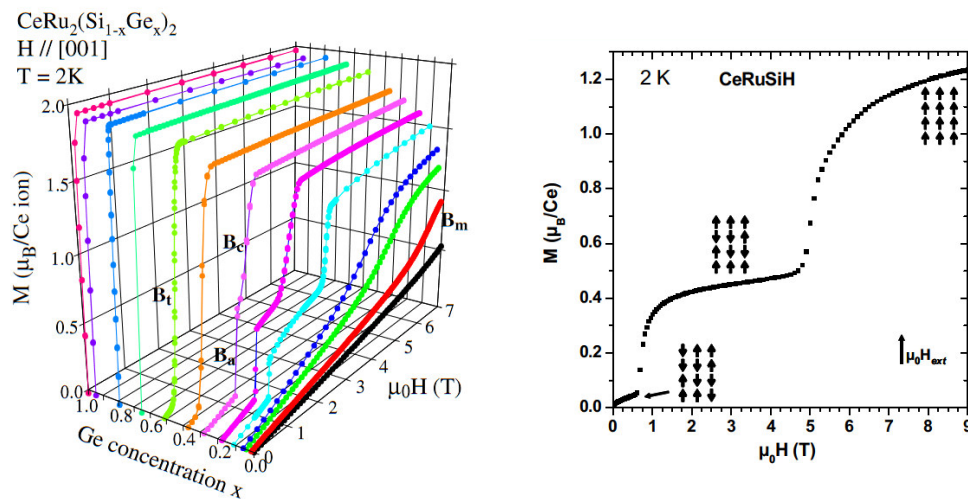


FIGURE III.17 – a) Aimantation en fonction du champ à une température de 2 Kelvin pour la solution solide  $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ , qui montre un plateau à 1/3 de l'aimantation totale observé pour  $0,15 < x < 0,4$ . b) Aimantation en fonction du champ à une température de 2 K pour CeRuSiH. Images prise de [MATSUMOTO et al. 2011; TENCÉ 2009].

De plus, les mesures d'aimantation réalisées sur CeRuSiH sont très comparables aux mesures d'aimantation réalisées sur la solution solide  $\text{CeRu}_2\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_x$  [MATSUMOTO et al.

2011], montrant la présence d'un plateau d'aimantation à  $1/3$  de l'aimantation totale comme représenté à la figure (III.17).

Comme discuté dans l'introduction à la section (I.3.1), la présence de plateaux d'aimantation est une caractéristique de certains systèmes frustrés. De plus, l'observation d'un motif de période 3  $\uparrow\uparrow\downarrow$  en mesures de diffraction de neutrons indique très clairement la présence de moments magnétiques localisés. Dans ce cadre, le composé CeRuSiH vérifie le lien entre plateau d'aimantation et ordre magnétique colinéaire démontré dans [LHUILIER et MISGUICH 2002] pour tout modèle de spins classiques.

Pour reproduire un motif  $\uparrow\uparrow\downarrow$ , il nous faut incorporer une forte anisotropie de type Ising dans le modèle. Dans le cas des composés à fermions lourds ferromagnétiques comme CeRuPO et CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, il a récemment été proposé que l'anisotropie magnétique de ces composés est liée à la symétrie du doublet de champ cristallin du cérium, favorisant une aimantation spontanée le long de l'axe dur stabilisée par de plus fortes fluctuations transverses [HAFNER et al. 2019]. Il serait intéressant de savoir quel mécanisme est à l'origine de l'anisotropie d'Ising observée pour CeRuSiH qui n'est pas ferromagnétique. Des systèmes antiferromagnétiques à anisotropie Ising sont aussi observés dans la structure ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, comme CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [QUEZEL et al. 1984; KNAFO et al. 2017] et CePd<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [AJEESH et al. 2017].

Des modèles d'Ising avec des interactions en compétition sont utilisés pour reproduire les propriétés magnétiques sous champ de certains composés à fermions lourds magnétiques, en particulier la succession de transitions métamagnétiques comme observée sur CeSb [VON BOEHM et BAK 1979], ou encore CeAu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> [FRITSCH et al. 2011]. Pour modéliser la transition métamagnétique de CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [ABE et al. 1998], les auteurs utilisent un modèle d'Ising contenant des couplages cérium-cérium jusqu'au quatrième voisin. Néanmoins, ces modèles ne prennent pas en compte l'interaction Kondo entre les atomes de cérium et les électrons de conduction. En particulier pour CeSb, d'autres modèles prenant en compte l'interaction Kondo ont été utilisés, et permettent de reproduire la présence d'atomes de cérium non magnétiques comme observé expérimentalement [ARISPE et al. 1995].

### III.2.2.1 Modèle et méthode

Pour modéliser l'ordre magnétique observé sur CeRuSiH, nous allons utiliser le couplage Kondo non local pour considérer la présence simultanée de l'interaction Kondo  $J_K$  entre les atomes de cérium et les atomes de ruthénium, et des interactions RKKY  $J_1$ ,  $J_2$  et  $J_3$  entre différents atomes de cérium, tout en considérant seulement le régime magnétique. Cette approche semble justifiée car aucun atome de cérium non magnétique n'a été observé sur CeRuSiH [TENCÉ et al. 2008].

En continuité avec l'étude du modèle de Heisenberg présentée à la section (III.2.1) pour CeFeSiH, nous commençons par considérer un feuillet CeRuSi isolé et représenté à la figure (III.18) a). Néanmoins, comme nous allons construire une structure tridimensionnelle, il nous faut tenir compte des positions alternées des atomes de cérium par rapport au plan des ruthénium, comme représenté aux figures (III.18) a) et (III.18) b). Ainsi, le couplage  $J_1$  connecte deux atomes de cérium situés dans des plans perpendiculaires à  $c$  différents, alors que les couplages  $J_2$  et  $J_3$  connectent deux atomes de cérium dans le même plan. De plus, le fait de tenir compte des positions alternées des atomes de cérium nous mène à considérer une maille élémentaire contenant deux atomes de cérium.

Puis, nous ajoutons un couplage selon l'axe  $c$  qui permet de connecter plusieurs feuillets CeRuSi entre eux pour former une structure tridimensionnelle. Comme représenté à la figure (III.19) a), dans les composés de structure type ZrCuSiAs le couplage selon l'axe  $c$  est réalisé à travers un anion, hydrure pour CeRuSiH. Nous désignons donc ce couplage comme un couplage de superéchange  $J_{sup}$ , et il s'agit d'une particularité de la structure ZrCuSiAs d'éventuellement posséder un tel couplage, comparé aux autres composés intermétalliques contenant du cérium. Comme simplification, nous supposons que le tétraèdre de cérium qui entoure l'atome d'hydrogène est régulier, de sorte que l'interaction  $J_{sup}$  est la même sur les quatre arrêtes. Ainsi, la considération du couplage  $J_{sup}$  à travers l'hydrogène amène un couplage supplémentaire pour les atomes de cérium appartenant au même plan perpendiculaire à  $c$ , ce qui est absorbé dans le couplage  $J_2$  :  $J_2 \rightarrow J_2 + J_{sup}$ . Au final, le couplage  $J_{sup}$  permet de coupler deux feuillets CeRuSi entre eux, comme représenté aux figures (III.19) b) et (III.19) c).

En présence d'un champ magnétique extérieur  $H_0$ , le hamiltonien s'écrit alors comme :

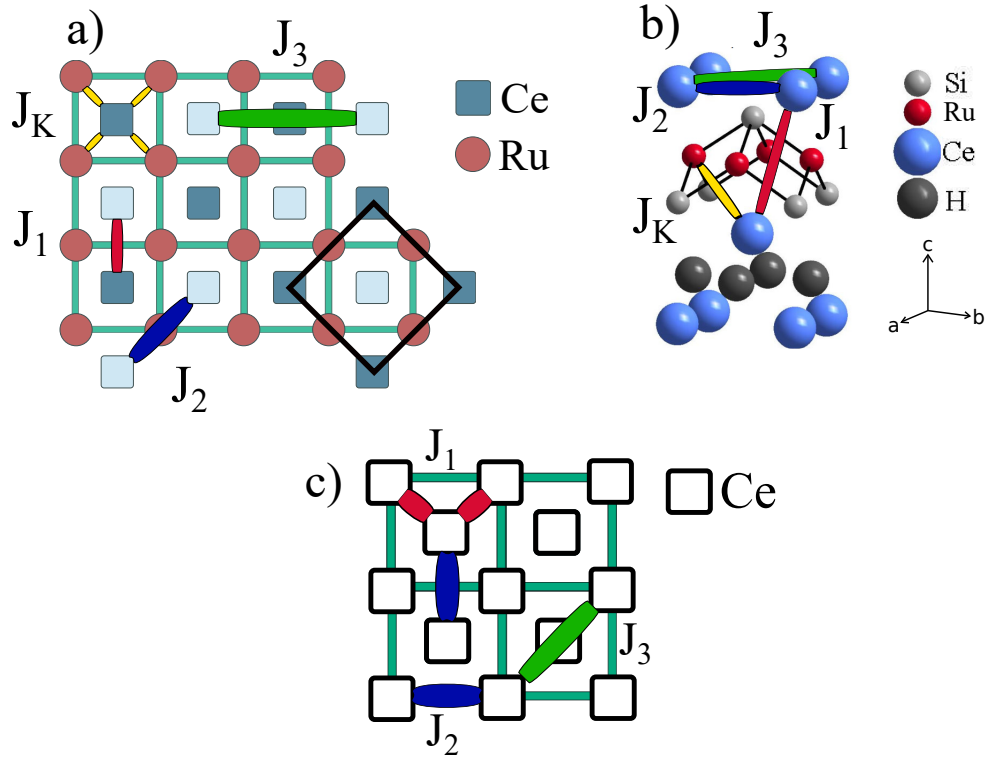


FIGURE III.18 – a) Couplages magnétiques considérés pour la modélisation d'un feuillet CeRuSi.  $J_K$  désigne l'interaction Kondo entre l'atome de cérium et l'atome de ruthénium,  $J_1, J_2$  et  $J_3$  sont des interactions RKKY entre atomes de cérium médiées par les électrons de conduction. Les positions alternées des atomes de cérium par rapport au plan des ruthénium est représenté par la couleur claire ou foncée. En tenant compte de ces positions alternées, la maille élémentaire représentée en noir contient deux atomes de cérium. b) Maille cristalline de CeRuSiH, avec les couplages Kondo et RKKY au sein du même feuillet CeRuSi représentés. c) : Représentation d'un feuillet CeRuSi avec une maille élémentaire à deux atomes de cérium, avec les couplages RKKY  $J_1, J_2$  et  $J_3$  associés.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_{RKKY} + \mathcal{H}_{sup} - \sum_{\delta} g_{\delta} \mu_B S_{\delta}^z H \\
 \mathcal{H}_K &= J_K \sum_i S_{di}^z S_{f\delta}^z \\
 \mathcal{H}_{RKKY} &= J_1 \sum_{\delta} S_{f\delta}^z S_{f\delta_2}^z + J_2 \sum_{\delta} S_{f\delta}^z S_{f\delta_2}^z + J_3 \sum_{\delta} S_{f\delta}^z S_{f\delta_2}^z \\
 \mathcal{H}_{sup} &= J_{sup} \sum_{\delta} S_{f\delta}^z S_{f\delta_2}^z .
 \end{aligned} \tag{III.14}$$

Où les diverses sommes sont restreintes aux voisinages définis par les figures (III.18) et (III.19). À partir de ce modèle, nous allons calculer l'énergie de diverses configurations

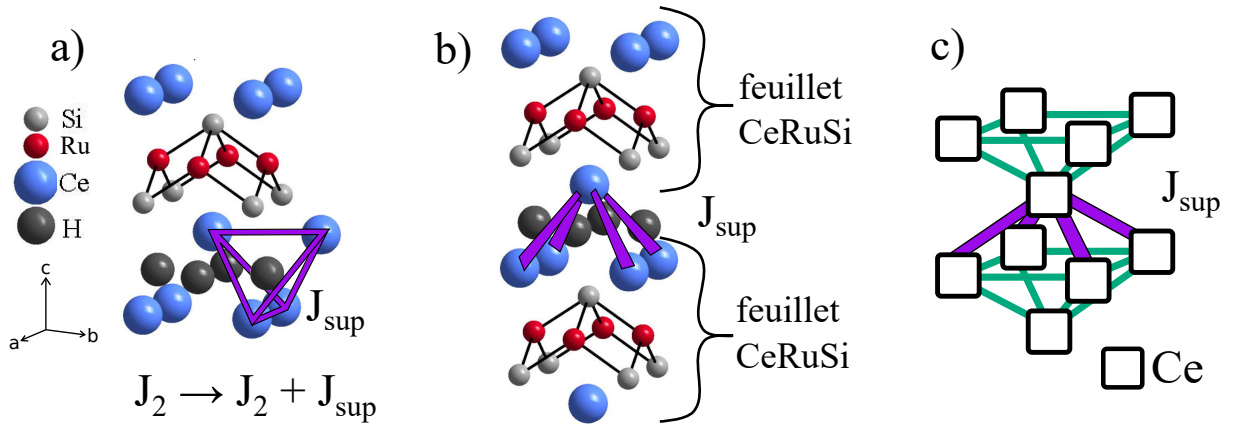


FIGURE III.19 – Représentation du couplage de superéchange  $J_{sup}$  sur les quatre arrêtes du tétraèdre (supposé régulier) entourant un atome d’hydrogène donné. Pour deux atomes de cérium appartenant au même plan perpendiculaire à  $c$ , ce couplage est absorbé dans le terme  $J_2$  :  $J_2 \rightarrow J_2 + J_{sup}$ . b) et c) : couplages  $J_{sup}$  entre deux feuillets CeRuSi.

magnétiques à partir du champ moyen de Weiss, en posant  $\langle S_{f\delta}^z \rangle = S$ ,  $\langle S_{di}^z \rangle = m_d$ . Nous posons le facteur de Landé des atomes de ruthénium  $g_i = 0$ , car aucune trace de moment magnétique n’a été détectée sur ces derniers. Ils vont néanmoins entrer en jeu en favorisant l’ordre ferromagnétique de vecteur de propagation  $Q_0 = (0,0)$  lorsque  $J_K$  domine à travers un champ moléculaire de Weiss  $J_K \langle S_{di}^z \rangle = J_K m_d$ .

### III.2.2.2 Ordre magnétiques champ moyen à champ magnétique nul de périodicité 1, 2 et 3

Nous considérons les configurations magnétiques de périodicité 1, 2 et 3. Ces ordres sont nommés par leur vecteur de propagation  $(k_x, k_y, k_z)$  lorsque les deux atomes de cérium d’une même maille élémentaire ont leur moment magnétiques dans la même direction, et  $(k_x, k_y, k_z)$  ces moments magnétiques ont des directions opposées. Les énergies à champ magnétique nul  $H_0 = 0$  des différentes configurations possibles sont rassemblées dans la table suivante.

Vecteur de propagation :	$(k_x, k_y, k_z)$	$\frac{1}{N} \sum_{\delta} \langle S_{f\delta}^z \rangle$	Energie $E$ à champ nul $H_0 = 0$
	$(0,0,0)$	$S$	$4S^2(J_1 + J_2 + J_3) + 8J_K S m_d + 4S^2 J_{sup}$
	$(0,0, \frac{1}{2})$	$0$	$4S^2(J_1 + J_2 + J_3) + 8J_K S m_d - 4S^2 J_{sup}$
	$(\overline{0,0,0})$	$0$	$4S^2(-J_1 + J_2 + J_3) - 4S^2 J_{sup}$
	$(\overline{0,0, \frac{1}{2}})$	$0$	$4S^2(-J_1 + J_2 + J_3) + 4S^2 J_{sup}$

$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	0	$-4S^2J_3$
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	0	$4S^2(-J_2 + J_3)$
$(\frac{1}{3}, 0, 0)$	S/3	$4/3S^2(J_1 + J_2 - J_3) + 8/3J_KSm_d + 4/3S^2J_{sup}$
$(\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{2})$	0	$4/3S^2(J_1 + J_2 - J_3) + 8/3J_KSm_d - 4/3S^2J_{sup}$
$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$	S/3	$4/3S^2(J_1 - J_2 + J_3) + 8/3J_KSm_d + 4/3S^2J_{sup}$
$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$	0	$4/3S^2(J_1 - J_2 + J_3) + 8/3J_KSm_d - 4/3S^2J_{sup}$
$(\frac{1}{3}, 0, 0)$	0	$4/3S^2(-J_1 + J_2 - J_3) - 4/3S^2J_{sup}$
$(\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{2})$	0	$4/3S^2(-J_1 + J_2 - J_3) + 4/3S^2J_{sup}$
$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$	0	$4/3S^2(-J_1 - J_2 + J_3) - 4/3S^2J_{sup}$
$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$	0	$4/3S^2(-J_1 - J_2 + J_3) + 4/3S^2J_{sup}$

TABLE III.6 – Vecteur de propagation caractérisant les différents ordres magnétiques considérés, aimantation moyenne par cérium  $\frac{1}{N} \sum_{\delta} \langle S_{f\delta}^z \rangle$  associée, et énergie  $E$  à champ nul associée.

Nous représentons les différents ordres magnétiques de périodicité 1, 2 et 3 considérés ainsi que leur énergie à champ nul  $H_0 = 0$ , tout d'abord pour un feuillet CeRuSi dans le plan  $(a,b)$ , puis pour un empilement de feuillets selon l'axe  $c$ , aux figures (III.20) et (III.21).

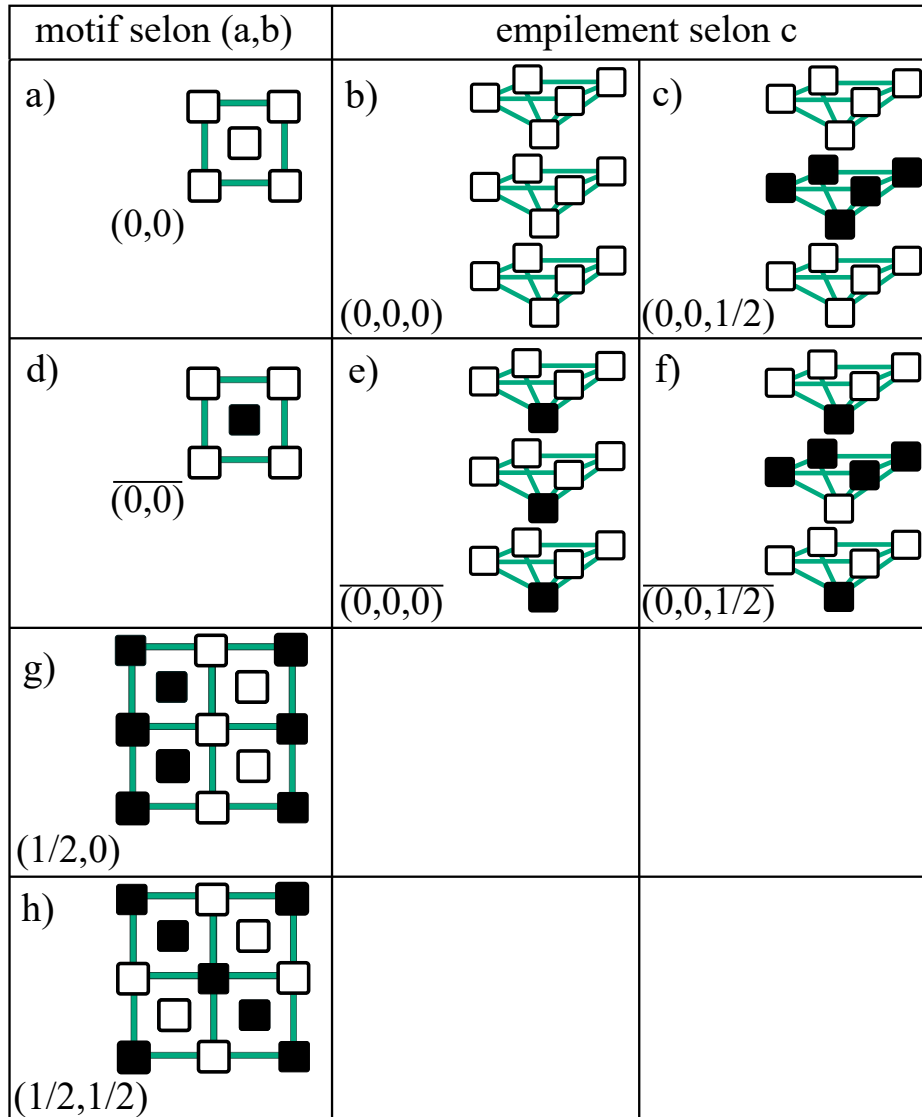


FIGURE III.20 – Ordres magnétiques de périodicité 1 et 2. Un carré blanc désigne une direction arbitraire du moment magnétique de l'atome de cérium considéré, disons  $\uparrow$ ; tandis qu'un carré noir désigne la direction opposée  $\downarrow$ .

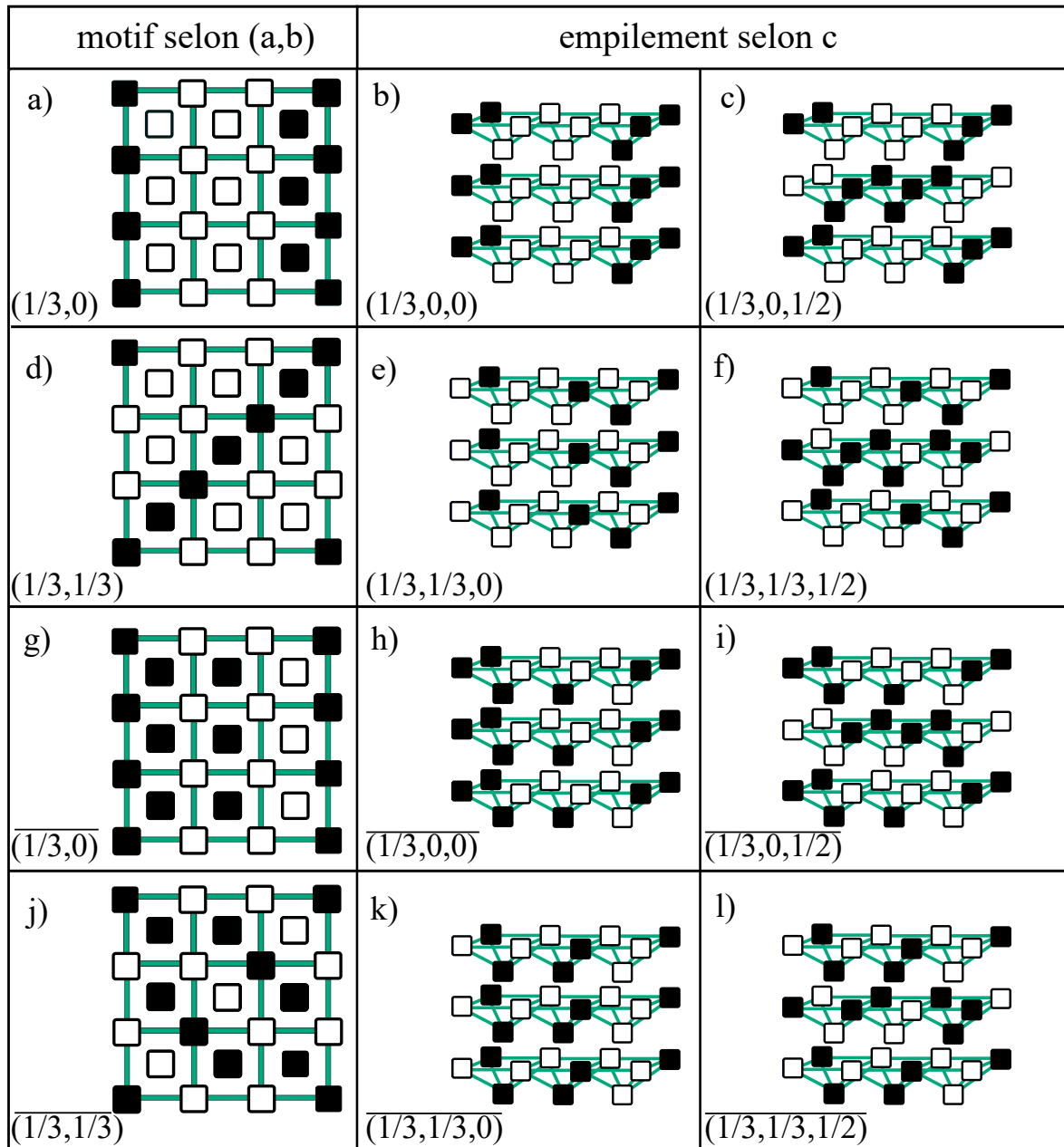


FIGURE III.21 – Ordres magnétiques de périodicité 3. Un carré blanc désigne une direction arbitraire du moment magnétique de l'atome de cérium considéré, disons  $\uparrow$ ; tandis qu'un carré noir désigne la direction opposée  $\downarrow$ .



### III.2.2.3 Diagrammes de phases champ moyen

La configuration observée sur CeRuSiH est  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ , représentée à la figure (III.21) 1). Les configurations  $(\frac{1}{3}, 0, 0)$  et  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  ont toutes deux une aimantation de  $S/3$  par atome de cérium, et ont déjà été proposées pour expliquer le plateau d'aimantation  $1/3$  observé sur  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [OGUCHI 1965],  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  [SUGIYAMA et al. 1990] et plus récemment pour  $\text{UAu}_2\text{Si}_2$  [TABATA et al. 2017]. Nous posons  $J_K m_d = -1$  attendu pour une interaction Kondo antiferromagnétique et la valeur du moment magnétique du cérium  $S = 1.65\mu_B$  observée expérimentalement sur CeRuSiH [TENCÉ et al. 2008]. Nous posons aussi  $J_{sup}/|J_K m_d| = -10^{-5}$  très faible afin favoriser la phase  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ . Nous traçons les diagrammes de phases correspondant en fonction de  $J_1/|J_K m_d|$  et  $J_2/|J_K m_d|$  à la figure (III.22), pour différentes valeurs du couplage troisièmes voisins  $J_3/|J_K m_d|$ .

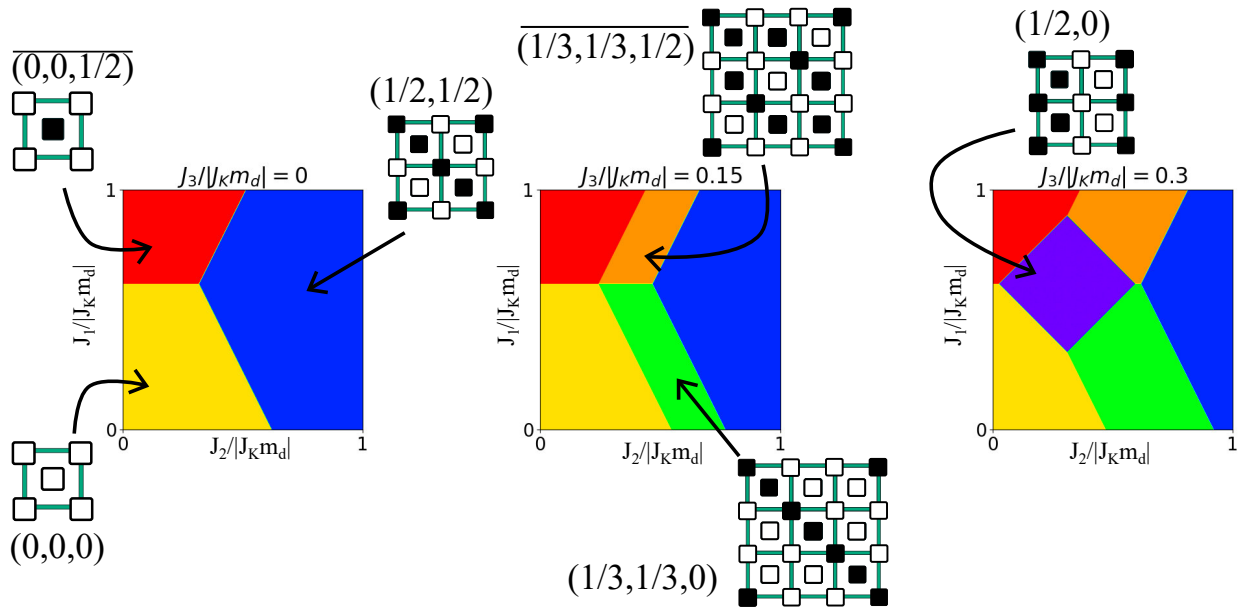


FIGURE III.22 – Diagrammes de phases obtenus à partir du hamiltonien défini à l'équation (III.14) à champ nul  $H_0 = 0$ , avec  $S = 1.65\mu_B$  et  $J_{sup}/|J_K m_d| = -10^{-5}$ , pour différentes valeurs de  $J_3/|J_K m_d|$ .

Pour  $J_3 = 0$ , nous retrouvons les trois phases magnétiques colinéaires obtenues pour le modèle de Heisenberg  $J_1 J_2 J_K$  à la figure (III.16) : la phase ferromagnétique  $(0,0,0)$  pour  $J_K$  dominant, l'ordre de Néel  $(0,0,\frac{1}{2})$  pour  $J_1$  dominant, et l'ordre  $(0,\pi)$  nommé  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$  pour  $J_2$  dominant. En ajoutant le couplage troisième voisin  $J_3$ , nous stabilisons la phase  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$  attendue pour CeRuSiH, ainsi que la phase  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  d'aimantation  $1/3$ . Il s'agit de la seule phase d'aimantation  $1/3$  stabilisée pour ces jeux de paramètres. Enfin, pour  $J_3$

fort, nous stabilisons la phase  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  qui minimise  $J_3$ .

De manière analogue au travail de [SUGIYAMA et al. 1990], nous allons désormais adapter la modèle pour décrire les mesures réalisées sur CeRuSiH [CHEVALIER et al. 2008; TENCÉ et al. 2008], à l'aide des quatre contraintes expérimentales suivantes : la température de Néel  $T^{N1} = 7,5$  K, la valeur du moment magnétique du cérium, et les deux transitions méta-magnétiques à  $H_{0-1/3} = 0.7$  Tesla et  $H_{1/3-1} = 5$  Tesla, voir section (III.1). Nous posons de plus  $J_{sup} \approx 0$ . La température de Néel fixe  $E\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right) = 4/3S^2(-J_1 - J_2 + J_3) = -T^{N1}$ , soit  $J_1 + J_2 - J_3 = 2,066$  K. Avec la convention de 1 Tesla pour 1 Kelvin et avec le facteur de Landé  $g = 6/7$  pour le cérium de nombre quantique  $J = 5/2$ , les deux transitions métamagnétiques imposent :

$$\begin{aligned}
 E\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right) &= E\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0\right) - \frac{S}{3}g\mu_B H_{0-1/3} \Leftrightarrow H_{0-1/3} = 8(J_1 S + J_K m_d)/g\mu_B \\
 &\Rightarrow 1,65J_1 + J_K m_d = 0,075K \\
 E\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0\right) - \frac{S}{3}g\mu_B H_{1/3-1} &= E(0,0,0) - g\mu_B H_{1/3-1} \Leftrightarrow H_{1/3-1} = 4S(J_1 + 2J_2 + J_3)/g\mu_B + 8J_K m_d/g\mu_B \\
 &\Rightarrow J_K m_d = -1,890K - 1,65J_3 .
 \end{aligned}
 \tag{III.15}$$

Où nous avons utilisé  $J_1 + J_2 - J_3 = 2,066$  K pour la dernière ligne. En combinant ces équations nous obtenons la valeur de  $J_2 = 0,875$  K. Pour déterminer les autres couplages, il faudrait poser arbitrairement une valeur de  $J_3$ . Néanmoins, nous pouvons contraindre le problème en imposant que la phase  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  ne soit jamais stabilisée, ce qui peut être étudié numériquement et impose  $J_3 < 0,6$  K. Nous obtenons donc des bornes supérieures et inférieures pour les couplages  $J_K m_d$  et  $J_1$ , représentés à la table :

TABLE III.7 – Couplages possibles pour modéliser les transitions métamagnétiques observées sur CeRuSiH avec  $g = 6/7$ ,  $S = 1,65$  et.

Valeur de $J_3$ (K)	$J_K m_d$ (K)	$J_1$ (K)	$J_2$ (K)
0	-1,890	1,190	0,875
0,2	-2,220	1,391	0,875
0,6	-2,880	1,791	0,875

Nous obtenons donc un couplage Kondo  $J_{Km_d}$  dominant, mais des couplages  $J_1$  et  $J_2$  non négligeable, ce qui indique la présence de frustration magnétique. De plus, l'ordre de grandeur entre 2 et 3 Kelvin pour le couplage dominant est comparable avec les couplages déterminés expérimentalement sur le composé CeAgSb<sub>2</sub> [NIKITIN et al. 2021]. A titre d'exemple, la solution pour  $J_3 = 0,2$  K est représentée à la figure (III.23).

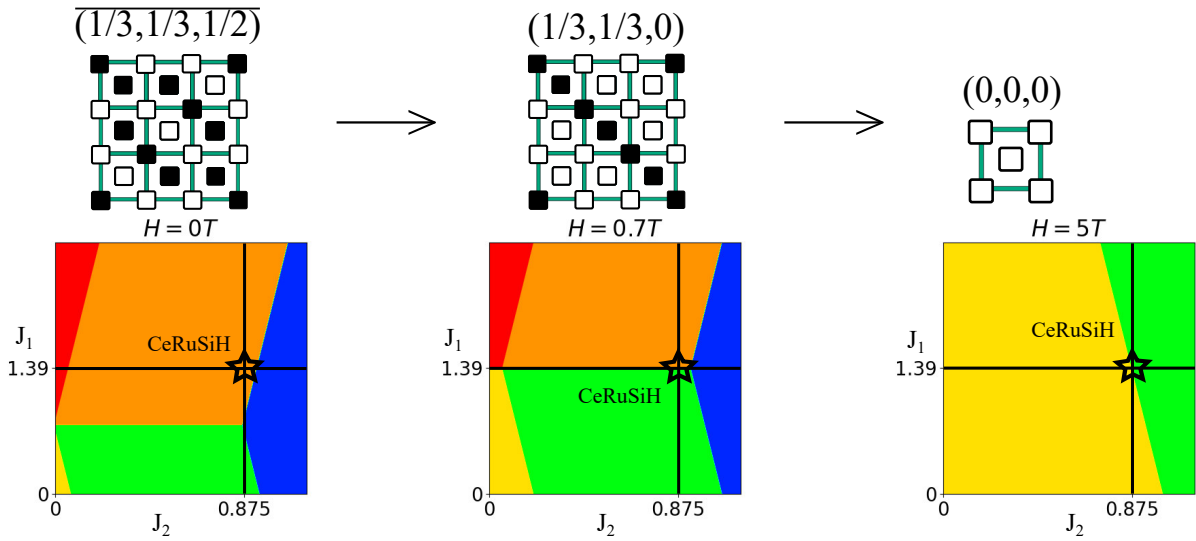


FIGURE III.23 – Diagramme de phases correspondant aux deux transitions métamagnétiques observées sur CeRuSiH à  $\mu_B g H_{0-1/3} = 0,7$  T et  $\mu_B g H_{1/3-1} = 5$  T, avec  $J_3 = 0,2$  K.

Nous pouvons ensuite essayer de mettre à l'épreuve le modèle sur un autre composé, comme CeRuGeH [CHEVALIER et al. 2010] qui possède un ordre antiferromagnétique en dessous de  $T^N = 4$  K. Ce composé montre aussi deux transitions métamagnétiques avec un plateau d'aimantation à environ 1/3 de l'aimantation à saturation, représenté à la figure (III.24).

Les ordres magnétiques possibles à champ nul qui ont une transition vers la phase  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  d'aimantation 1/3 sont  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$  et  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ . Le modèle ne permet pas trancher de manière sûre entre ces trois ordres, mais nous pouvons néanmoins exclure l'ordre de Néel  $(0, 0, \frac{1}{2})$  pour CeRuGeH, car ce dernier ne permet pas de transition vers la phase  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  avec le champ magnétique.

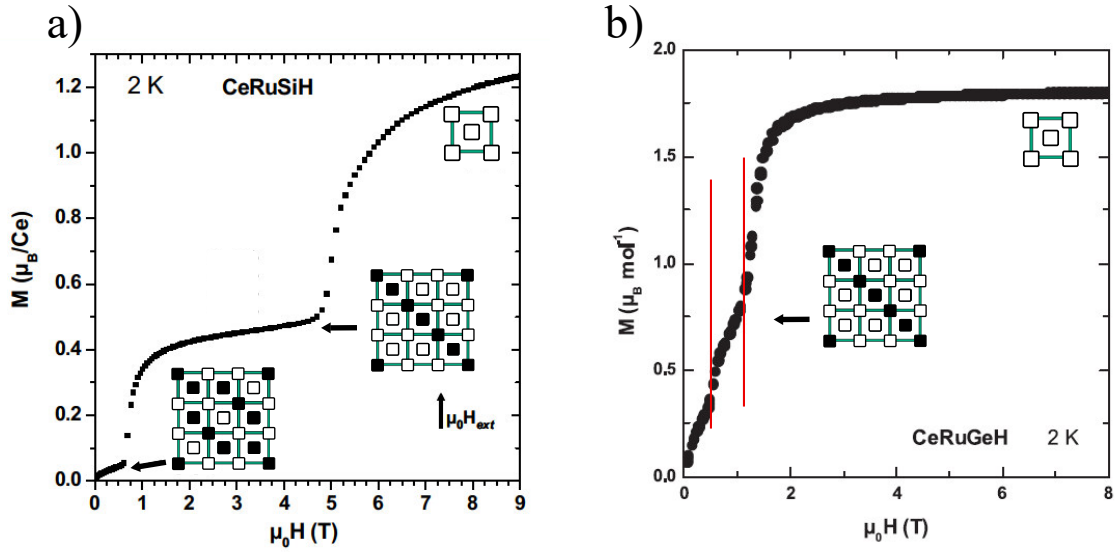


FIGURE III.24 – Ordres magnétiques sous champ proposés pour CeRuSiH et CeRuGeH. Images reprises de [TENCÉ 2009; CHEVALIER et al. 2010]

#### III.2.2.4 Discussion

Dans cette partie nous avons proposé un modèle d'Ising pour reproduire l'ordre magnétique observé sur CeRuSiH. En particulier, le modèle nous mène à proposer l'ordre  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  pour le plateau d'aimantation  $1/3$ , aussi bien pour le composé CeFeSiH que pour le composé CeRuGeH. Cette proposition est vérifiable expérimentalement par diffraction de neutrons sous champ magnétique, comme réalisé par exemple pour CeSb [ROSSAT-MIGNOD et al. 1977].

La méthode issue de [SUGIYAMA et al. 1990] que nous avons utilisée nous permet de nous servir de la température d'ordre magnétique aussi bien que des champs magnétiques associés aux transitions métamagnétiques comme autant de contraintes pour proposer un jeu de couplages  $\{J_K, J_1, J_2, J_3, J_{sup}\}$ . Le problème possédant plus de degré de liberté que de contraintes, la solution n'a pas pu être entièrement fixée. Néanmoins, nous avons montré que dans la limite où  $J_{sup}$  est négligeable devant les autres couplages, alors  $J_2 = 0,875$  K est fixé, et les autres couplages sont contraints à  $0 \leq J_3 \leq 0,6$  K,  $1,890$  K  $\leq |J_K m_d| \leq 2,880$  K et  $1,190$  K  $\leq J_1 \leq 1,791$  K.

Cette approche pourrait être complétée par des méthodes numériques plus sophistiquées telles que les calculs *ab initio*, qui peuvent elles aussi proposer un jeu de couplages

$\{J_K, J_1, J_2, J_3, J_{sup}\}$ , ainsi que par des méthodes expérimentales comme la diffusion inélastique de neutrons, qui ont permis par exemple de déterminer les couplages magnétiques dans le composé CeAgSb<sub>2</sub> [NIKITIN et al. 2021].

De plus, nous pensons que cette approche est complémentaire à une approche plus expérimentale de réalisations de substitutions chimiques, qui permettent potentiellement de modifier certains couplages relativement indépendamment des autres, et ainsi contraindre encore plus le problème. Dans cette voie, nous aimerions poursuivre des études sur les ordres magnétiques des composés 1111 au cérium, et en particulier éclaircir le rôle du couplage de superéchange  $J_{sup}$ . En effet, bien que nous ayons supposé  $J_{sup} \approx 0$  pour modéliser l'ordre magnétique de CeRuSiH, nous nous attendons à pouvoir directement modifier ce couplage par substitution de l'élément léger. Récemment, l'insertion d'oxygène et de fluor dans LaFeSi a été réussie [HANSEN et al. 2022; VANEY et al. 2022], et nous avons réalisé des synthèses de CeRuSiO<sub>x</sub> et CeRuSiF<sub>x</sub>, non présentées ici. Les mesures magnétiques sur ces composés sont encourageantes, et un travail plus poussé pourrait mériter d'être fait dans cette direction, en sachant que le couplage de superéchange est reconnu comme beaucoup plus fort avec l'oxygène qu'avec le fluor [ANDERSON 1959].

### III.3 Discussion générale et Perspectives

Lors de notre étude expérimentale de la solution solide CeFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>SiH, nous avons mis en évidence des comportements particuliers à l'approche du point critique quantique qui sépare le régime paramagnétique de cohérence Kondo de CeFeSiH et le régime d'ordre magnétique RKKY de CeRuSiH. Un travail expérimental plus poussé s'avère nécessaire pour caractériser les propriétés physiques de CeFeSiH, CeFe<sub>0,85</sub>Ru<sub>0,15</sub>SiH et CeFe<sub>0,80</sub>Ru<sub>0,20</sub>SiH à très basse température, et en particulier la problématique de l'anomalie de chaleur spécifique. La synthèse de monocristaux peut s'avérer utile pour confirmer ou infirmer la présence d'un point critique de type onde de densité de spin comme celui observé pour la solution solide CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Des mesures de chaleur spécifique sous pression réalisables sur poudres pourraient nous aider à mieux étudier l'évolution de la température extraite de l'entropie  $T_{Cp}$  ainsi que la température de liquide de Fermi  $T_{Cp}^F$  à l'approche du point critique quantique, à partir d'une unique mesure et sur plusieurs

composés.

Lors de notre étude théorique, nous avons proposé un modèle de Heisenberg pour reproduire les ordres magnétiques des composés 1111 au cérium, et un modèle d'Ising pour reproduire la structure magnétique observée sur CeRuSiH. Nous avons montré que la présence d'interactions magnétiques en compétition pouvait mener à une grande diversité d'ordres magnétiques pour les composés 1111, comme montré par [CHEVALIER et MALAMAN 2004] pour les composés 111 de structure type CeFeSi. Nous aimerions continuer le travail déjà avancé avec les synthèses et les mesures physiques des composés CeRuSiO<sub>x</sub> et CeRuSiF<sub>x</sub>, afin de mieux comprendre le rôle du couplage magnétique entre atomes de cérium médié par l'anion hydrure, oxyde ou fluorure qui est propre à la structure ZrCuSiAs.

Enfin, il pourrait être intéressant de modéliser le comportement magnétique de la solution solide CeFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>SiH par la suite, et en particulier de modéliser et mesurer les excitations magnétiques. En effet, le spectre des ondes de spins peut être prédit théoriquement, et mesuré expérimentalement avec de la diffusion inélastique de neutrons par exemple. Pour la phase incommensurable de vecteur d'onde  $(q_2^*, q_2^*)$  observée expérimentalement sur CeRuSiH entre  $T^{N1}$  et  $T^{N2}$ , nous pourrions utiliser le modèle de Heisenberg de la section (III.2.1), et pour la phase colinéaire de motif  $\uparrow\uparrow\downarrow$  observée à basse température, nous pourrions utiliser un modèle XXZ contenant des interactions magnétiques anisotropes afin d'autoriser les fluctuations magnétiques transverses générées par les termes de spin-flip  $S^+S^-$ , comme ceux comme ceux utilisés pour décrire des composés de structure ZrCuSi<sub>2</sub> comme CeAgSb<sub>2</sub> [ARAKI et al. 2003], et discutés dans l'introduction à la section (I.4.3.3). De plus, une étude des excitations magnétiques de CeRuSiH au niveau du plateau d'aimantation pourrait s'avérer intéressante.



# Conclusion

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié des composés à électrons fortement corrélés, dont les principales propriétés physiques sont associées aux orbitales  $f$  du cérium ou aux orbitales  $d$  d'un métal de transition, fer ou ruthénium.

À partir du supraconducteur à base de fer LaFeSiH, nous avons réalisé un travail de synthèse des solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  et  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), présenté aux sections (II.2) et (III.1). Les structures cristallographiques à température et pression ambiante ont été analysées à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudres. De plus, diverses mesures physiques ont été réalisées pour étudier les propriétés de ces composés : résistance électrique, magnétorésistance, aimantation, pouvoir thermoélectrique et chaleur spécifique.

Pour analyser les résultats des mesures physiques réalisées sur ces solutions solides, nous avons utilisé une méthodologie systématique d'extraction d'échelles d'énergie, ou de manière équivalente de températures caractéristiques. Ce travail nous a permis d'identifier différents régimes tels que la supraconductivité, l'effet Kondo et le régime de liquide de Fermi de cohérence Kondo. Pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ , nous avons construit un diagramme de phases présentant les résultats expérimentaux en fonction de l'échelle de température et du taux de substitution  $x$ . Cette étude a montré la disparition progressive de la supraconductivité avec la substitution du lanthane par le cérium, avec coexistence d'effet Kondo et de supraconductivité pour  $0,04 \leq x \leq 0,20$ , (voir section II.2). Aux plus fortes concentrations en cérium  $x > 0,5$ , nous avons mis en évidence l'apparition d'un régime de cohérence Kondo.

Pour décrire le régime de liquide de Fermi cohérent observé sur la solution solide



$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  et prédire la reconstruction des surfaces de Fermi associée à la contribution des électrons  $f$  du cérium, nous avons introduit un hamiltonien modèle (voir section II.1). La particularité du modèle a été de considérer une hybridation non locale entre l'orbitale  $f$  corrélée du cérium et les orbitales  $d$  du fer. Nous avons montré un effet de dopage sélectif en poches, où les électrons  $f$  vont préférentiellement peupler les poches d'électrons ou les poches de trous, en fonction de la symétrie considérée pour le doublet de Kramers du cérium à basse énergie. Ce modèle nous a permis de reproduire qualitativement l'évolution de la densité d'états au niveau de Fermi mesurée expérimentalement pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$  pour les fortes concentrations en cérium  $x > 0,5$ . De plus, ce modèle nous a mené à proposer la symétrie  $\Gamma^6$  pour l'orbitale  $4f$  du cérium dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeSiH}$ .

Par ailleurs, la mesure de chaleur spécifique réalisée sur  $\text{CeFeSiH}$  a montré une anomalie : l'apparition d'un pic à  $T_{Cp}^{ano} = 3,5$  K, ce qui suggère une transition. Cependant, aucune transition n'est observée ni sur les mesures de résistance électrique, ni sur les mesures d'aimantation à cette température. De plus, le rapport de Wilson de ce composé estimé à  $R_W = 6$  est anormalement élevé, ce qui suggère la présence de fortes fluctuations magnétiques. Pour étudier l'effet de ces fluctuations magnétiques, nous avons réalisé et étudié la solution solide  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$  (voir section III.1). Ce travail a montré l'apparition d'un ordre magnétique à partir de  $x \geq 0,15$ . De plus, il nous a permis d'étudier l'évolution de l'anomalie de chaleur spécifique observée sur  $\text{CeFeSiH}$  avec la substitution du fer par le ruthénium, et en particulier de mettre en évidence l'apparition d'un double pic de chaleur spécifique pour  $\text{CeFe}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{SiH}$ . Cette étude appuie donc l'hypothèse d'un effet intrinsèque pour cette anomalie.

Pour décrire théoriquement les fluctuations magnétiques dans la solution solide  $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{SiH}$ , nous avons introduit un modèle d'Heisenberg (voir section III.2). Celui-ci tient compte du couplage Kondo non local entre l'atome de cérium et le métal de transition, ainsi que les interactions magnétiques RKKY entre différents atomes de cérium. Il montre une grande richesse des phases magnétiques possibles pour ces composés. De plus, cette étude nous a permis de compléter l'argument de Doniach par un scénario lié à la frustration magnétique induite par la compétition entre l'interaction Kondo non locale et les interactions RKKY. Nous avons ainsi montré que, même en l'absence d'effet

d'écrantage Kondo et de fluctuations de charge, l'ordre magnétique peut être déstabilisé par les fluctuations quantiques d'ondes de spin.

Finalement, pour reproduire la structure magnétique anisotrope observée sur CeRuSiH, nous avons introduit un modèle d'Ising à la section III.2.2. Ce modèle nous a mené à proposer un ordre ferrimagnétique pour expliquer le plateau d'aimantation à  $1/3$  de l'aimantation maximale observé sur CeRuSiH. Cette étude nous a aussi conduit à proposer la synthèse et la caractérisation des composés CeRuSiF<sub>x</sub> et CeRuSiO<sub>x</sub>, travail en cours non présenté ici et qui ouvre de nouvelles perspectives.

Les travaux réalisés pendant cette thèse se sont appuyés sur un dialogue entre chimistes du solide et théoriciens. Cette complémentarité ouvre des perspectives dans des directions multiples, aussi bien expérimentales que théoriques. Nous avons montré d'une part la nécessité de réaliser des synthèses de meilleure qualité (échantillons monophasés, monocristaux) et d'effectuer des mesures à plus basse température ainsi qu'avec d'autres sondes expérimentales (spectroscopie Raman, diffusion de neutrons). D'autre part, nous avons fait ressortir la nécessité de réaliser des calculs plus quantitatifs (*ab initio*), ainsi que de prendre en compte des effets supplémentaires pour les modèles effectifs. Il faudrait par exemple rajouter une bande  $d_{z^2}$  pour modéliser la structure électronique de LaFeSiH, incorporer des effets de désordre, ou encore étudier les fluctuations magnétiques en présence de fluctuations de charge. Enfin, avec la proposition d'étude des composés CeRuSiF<sub>x</sub> et CeRuSiO<sub>x</sub>, nous avons mis en évidence l'utilité d'une approche transdisciplinaire afin de proposer de nouvelles synthèses de composés à électrons fortement corrélés à partir de considérations théoriques adaptées.

# Appendices

# Annexe A

## Symétries du modèle de liaisons fortes

### Le groupe du carré

Le groupe du carré  $D_4$  possède huit opérations de symétrie : quatre miroirs représentés fig (A.1), l'identité  $E$  et les trois rotations de  $\pi/4$  autour du centre  $C_4^1$ ,  $C_2$  et  $C_4^3$ .

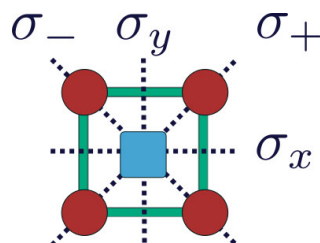


FIGURE A.1 – Les quatre miroirs du groupe du carré.

TABLE A.1 – Table des caractères de  $D_4$ .

$D_4$	$n_c$	$c$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$C$
1	1	$E$	1	1	1	1	2
1	1	$C_2$	1	1	1	1	-2
2	2	$C_4^{1,3}$	1	1	-1	-1	0
2	2	$\sigma_{x,y}$	1	-1	1	-1	0
2	2	$\sigma_{+,-}$	1	-1	-1	1	0

$D_4$  possède cinq classes d'équivalence :  $\{E\}$ ,  $\{C_2\}$ ,  $\{C_4^1, C_4^3\}$ ,  $\{\sigma_x, \sigma_y\}$  et  $\{\sigma_+, \sigma_-\}$ , et donc en déduit donc que  $D_4$  possède cinq représentations irréductibles : une de dimension 2 ( $C$ ), et quatre de dimension 1 ( $A_1, A_2, B_1$  et  $B_2$ ). La table des caractères de  $D_4$  est reproduite

table A.4, avec  $n_c$  le nombre d'éléments dans la classe d'équivalence  $c$ . Les différentes représentations de dimension 1 peuvent aussi être schématisées avec des orbitales, cf fig (A.3).

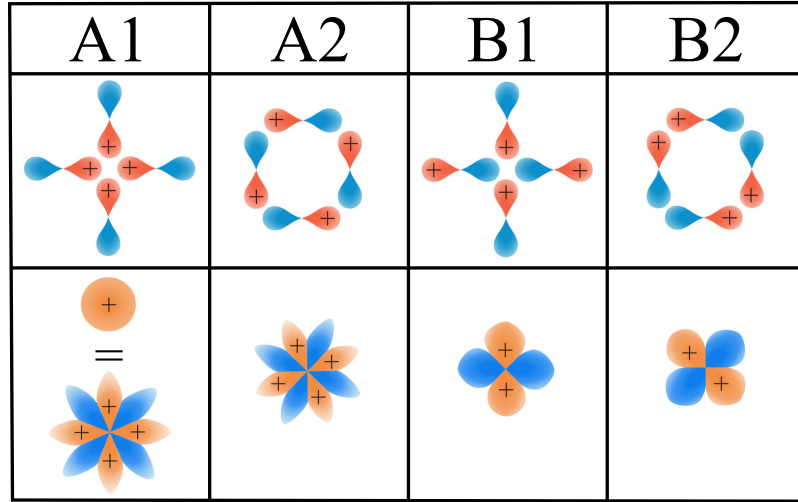


FIGURE A.2 – Les quatre représentations de dimension 1 du groupe du carré.

### Paramètres de saut du modèle de liaisons fortes

Définies comme des recouvrements orbitales  $t_{ij}^{\alpha\alpha'} = \langle d_{i\sigma}^\alpha | d_{j\sigma}^{\alpha'} \rangle$  avec  $\alpha, \alpha' = xz, yz$ , nous pouvons directement évaluer l'impact des opérations de symétrie sur les paramètres de sauts du modèle de liaisons fortes. Le cas le plus intéressant est le recouvrement entre la  $d_{xz}$  et la  $d_{yz}$ , que nous pouvons évaluer directement à l'aide du miroir vertical  $\sigma_y$  :

$$t_{i, i+e_x+e_y}^{xy} = \langle d_{i\sigma}^{xz} | d_{i+e_x+e_y\sigma}^{yz} \rangle = \langle d_{i\sigma}^{xz} | \sigma_y^2 | d_{i+e_x+e_y\sigma}^{yz} \rangle = -\langle d_{i+e_x\sigma}^{xz} | d_{i+e_y\sigma}^{yz} \rangle = -t_{i, i-e_x+e_y}^{x,y}, \quad (\text{A.1})$$

Et ainsi nous retrouvons les paramètres de saut du modèle de [RAGHU et al. 2008]. Nous pouvons faire la même chose pour l'hybridation avec le cérium, par exemple pour un cérium  $\Gamma^6$  :

$$\gamma_{i, i+\frac{e_x}{2}+\frac{e_y}{2}}^x = \langle f_{i\sigma} | d_{i+\frac{e_x}{2}+\frac{e_y}{2}\sigma}^x \rangle = -\langle f_{i\sigma} | d_{i-\frac{e_x}{2}+\frac{e_y}{2}\sigma}^x \rangle = -\gamma_{i, i-\frac{e_x}{2}+\frac{e_y}{2}}^x \rightarrow \gamma_k^x = -i \sin \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2}. \quad (\text{A.2})$$

## Théorie $k \cdot p$ et symétrie des bandes

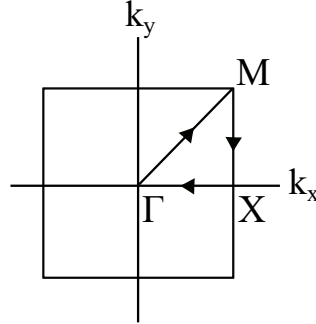


FIGURE A.3 – première zone de Brillouin pour un réseau carré et chemin de haute symétrie associé.

Pour savoir quelles hybridations avec le niveau  $f$  effectif représentant le cérium vont être autorisées, il nous faut associer un nombre quantique de symétrie à chaque bande pour invoquer ensuite le théorème de Wigner-Eckart. Pour traduire dans l'espace réciproque les opérations de symétrie  $g$  d'un groupe  $G$  défini dans l'espace réel, nous utilisons la préservation de l'identité qui définit l'espace réciproque, pour  $\vec{r}$  un vecteur de Bravais et  $\vec{k}$  un vecteur de l'espace réciproque [DRESSLHAUS et al. 2007] :

$$\vec{k} \cdot \vec{r} = 2\pi \Rightarrow \vec{k} \cdot (g\vec{r}) = (g^{-1}g\vec{k}) \cdot (g\vec{r}) = (g^{-1}\vec{k}) \cdot \vec{r} \quad \forall g \in G \quad (\text{A.3})$$

Donc, l'ensemble  $G$  des opérations de symétrie  $g$  est le même dans l'espace réel et réciproque. Limitons nous au chemin de haute symétrie  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ . Au point point  $\Gamma$ , toutes les opérations de  $D_4$  laissent le vecteur  $k = (0,0)$  invariant. Or l'orbitale  $d_{xz}$  ne forme pas une représentation de  $D_4$ , car par exemple elle est transformée en  $d_{yz}$  sous l'action du miroir diagonal  $\sigma^+$ . Par contre le couple  $\{d_{xz}, d_{yz}\}$  forme bien une représentation de  $D_4$ , de dimension 2. Nous en déduisons donc que les deux bandes sont dégénérées en  $\Gamma$ .

TABLE A.2 – Table des caractères de  $\mathbb{Z}_2$ .

$\mathbb{Z}_2$	$n_c$	$c$	$e$	$e'$
1	E	1	1	
1	$\sigma_+$	1	-1	

Entre  $\Gamma$  et  $M$  (appelons cette région  $\Lambda$ ), les seules opérations de symétrie qui laissent

un vecteur  $k \in \Lambda \Rightarrow k_x = k_y$  invariant sont  $E$  et  $\sigma^+$ , formant un groupe  $\mathbb{Z}_2$ . Pour savoir comment les deux bandes dégénérées en  $\Gamma$ , formant une représentation irréductible de  $D_4$  évoluent en des représentations irréductibles du groupe de symétrie en  $\Lambda$ , il nous faut inspecter les tables de caractères. On obtient alors les "relations de compatibilité" en imposant que les caractères correspondent :

TABLE A.3 – Relations de compatibilité entre  $D_4$  et  $\mathbb{Z}_2$ .

irreps de $D_4$ ( $\Gamma$ )	$E$	$\sigma_+$	irreps de $\mathbb{Z}_2$ ( $\Lambda$ )
$e$	1	1	
$e'$	1	-1	
$A_1$	1	1	$e$
$A_2$	1	-1	$e'$
$B_1$	1	-1	$e'$
$B_2$	1	1	$e$
$C$	2	0	$e \oplus e'$

Donc, la représentation de dimension 2 au point  $\Gamma$  devient deux représentations de dimension 1 de  $\mathbb{Z}_2 : C \rightarrow e \oplus e'$ , ayant deux valeurs propres différentes sous l'opération de symétrie  $\sigma_+$ . Ayant déjà vu que  $\sigma_+ |d^{xz}\rangle = |d^{yz}\rangle$ , nous pouvons construire deux combinaisons linéaires ayant des valeurs propres différentes comme :  $e = |d^{xz}\rangle + |d^{yz}\rangle \rightarrow \sigma_+ e = +e$  et  $e' = |d^{xz}\rangle - |d^{yz}\rangle \rightarrow \sigma_+ e' = -e'$ , qui correspondent aux combinaisons liantes et antiliantes évoquées dans l'introduction. Enfin, comme le cérium  $\Gamma^6$  et le cérium  $\Gamma^{7+}$  sont tous deux symétriques par rapport à  $\sigma_+$ , alors dans ces deux cas le niveau  $f$  effectif s'hybride avec la combinaison liante, et pas avec l'antiliante. La situation est naturellement inversée pour le cérium  $\Gamma^{7-}$ . Nous pouvons ensuite appliquer le même raisonnement pour les chemins  $M \rightarrow X$  et  $X \rightarrow \Gamma$  qui admettent aussi une symétrie  $\mathbb{Z}_2 = \{E, \sigma_x\}$  et  $\mathbb{Z}_2 = \{E, \sigma_y\}$ , ce qui peut se résumer schématiquement fig (A.4)

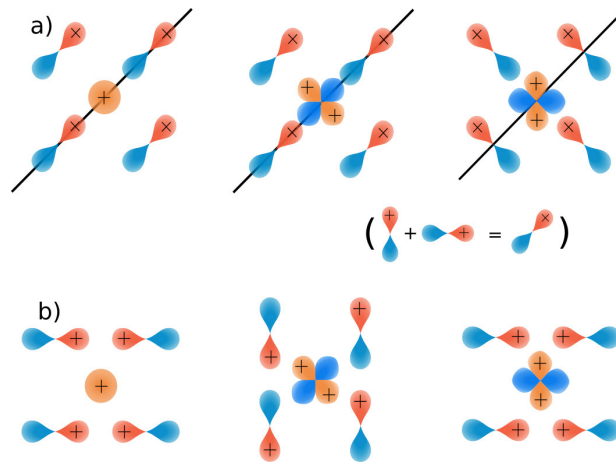


FIGURE A.4 – a) : hybridations autorisées en  $\Gamma \rightarrow M$ , et b) : hybridations autorisées en  $X$ .

### Symétrie des transitions interbande et Raman

Pour obtenir la symétrie des transitions interbande autorisées, il suffit de se reporter à la table des caractères du groupes du carré.

TABLE A.4 – Table des caractères de  $D_4$ .

$D_4$	$n_c$	$c$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$C$
1	$E$	1	1	1	1	1	2
1	$C_2$	1	1	1	1	1	-2
2	$C_4^{1,3}$	1	1	-1	-1	0	0
2	$\sigma_{x,y}$	1	-1	1	-1	0	0
2	$\sigma_{+,-}$	1	-1	-1	1	0	0

Par exemple, pour le modèle à deux bandes (sans cérium), nous avons deux régions différentes à étudier. Dans la région  $\Gamma \rightarrow M$ , les deux bandes ont une symétrie différente selon l'opération de symétrie  $\sigma^+$ , la transition Raman associée sera donc de caractère  $-1$  pour la classe d'équivalence  $\sigma_{+,-}$ , donc  $B_{1g}$ . Dans la région  $M \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ , les deux bandes ont une symétrie différente selon  $\sigma_{x,y}$ , et la transition Raman associée sera donc aussi de caractère  $-1$  et donc  $B_{2g}$ . La même chose s'applique facilement pour les modèles avec cérium, où il faut en plus prendre en compte des transitions Raman de caractère  $+1$  lorsque les deux bandes ont la même symétrie, c'est-à-dire lorsque l'hybridation entre le niveau plat et la bande de conduction est autorisée.



## Annexe B

# Calcul de la conductivité optique pour le modèle de liaisons fortes

Tout d'abord, nous prenons une jauge dans laquelle le potentiel scalaire s'annule  $\phi = 0$ , de sorte que nous pouvons déterminer les champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$  directement à partir du potentiel vecteur  $\vec{A}$  :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &\Leftrightarrow \vec{\nabla} \times \left( \vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0 \Leftrightarrow \vec{E} = -\vec{\nabla} \phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \phi = 0, \vec{A}(r,t) = \vec{A} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} &\Rightarrow \vec{E} = i\omega \vec{A} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Pour modéliser l'interaction entre les quasi-particules du hamiltonien effectif défini à l'équation (II.9) et la lumière, nous prenons une notation plus compacte, avec  $c_{i\sigma}^x = d_{i\sigma}^{xz}$ ,  $c_{i\sigma}^y = d_{i\sigma}^{yz}$  et  $c_{i\sigma}^f = f_{i\sigma}$ . Le hamiltonien défini à l'équation (II.9) se réécrit alors :

$$\mathcal{H}_{eff} = \sum_{ijaa'\sigma} t_{ij}^{aa'} c_{i\sigma}^{a\dagger} c_{j\sigma}^{a'} + \epsilon_0 = \sum_{kaa'\sigma} \epsilon_k^{aa'} c_{k\sigma}^{a\dagger} c_{k\sigma}^{a'} + \epsilon_0 = \sum_{k\mu\sigma} E_k^\mu c_{k\sigma}^{\mu\dagger} c_{k\sigma}^\mu + \epsilon_0. \quad (\text{B.2})$$

L'effet d'un champ électrique extérieur faible et homogène dans l'espace associé à un potentiel vecteur dirigé selon l'axe  $x$ ,  $\vec{A} = A^x \vec{e}_x$  est incorporé dans la substitution de Peierls pour les intégrales de transfert (en posant  $e = c = \hbar = 1$ ) :

---


$$\begin{aligned}
t_{ij}^{aa'} &\rightarrow t_{ij}^{aa'} \exp\left(-i \int_{\vec{r}_i}^{\vec{r}_j} \vec{A} \cdot d\vec{r}\right) \approx t_{ij}^{aa'} \exp\left(-i\vec{A} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\right) \\
&\approx t_{ij}^{aa'} \left(1 - i\vec{A} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) - \frac{1}{2} \left(\vec{A} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\right)^2 + \dots\right)
\end{aligned} \tag{B.3}$$

Et l'expression de l'opérateur courant est obtenue par identification de la première correction à l'énergie cinétique induite par le champ :

$$j_{q=0}^x = -\frac{\partial \mathcal{H}_{eff}(A^x)}{\partial A^x} = -i \sum_{k\sigma aa'} \frac{\partial \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x} c_{k\sigma}^{a\dagger} c_{k\sigma}^{a'} - A^x \sum_{k\sigma aa'} \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x^2} c_{k\sigma}^{a\dagger} c_{k\sigma}^{a'} + \dots \tag{B.4}$$

La conductivité optique se définit alors comme le coefficient de réponse linéaire pour le courant induit  $\langle j_{q=0}^x \rangle = \sigma^{xx}(\omega) E_{q=0}^x(\omega)$ , avec un champ électrique  $E^x(\omega) = A^x(\omega) \times (i\omega - \Gamma)$ . Au premier ordre en  $A^x$ , la valeur moyenne du courant s'obtient à partir de la formule de Kubo, et la conductivité optique s'exprime comme [MAHAN 2000] :

$$\begin{aligned}
\sigma^{xx}(\omega) &= \frac{i}{\omega + i\Gamma} [D + \Pi(i\Omega)]_{i\Omega \rightarrow \omega + i\Gamma} \\
D &= \sum_{k\sigma aa'} \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x^2} \langle c_{k\sigma}^{a\dagger} c_{k\sigma}^{a'} \rangle = \frac{1}{\beta} \sum_{kaa'\sigma i\omega} \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x^2} G^{aa'}(k, i\omega) \\
\Pi(i\Omega) &= -\int_0^\beta d\tau e^{-i\Omega\tau} \left\langle \mathcal{T}_\tau j_{q=0}^x(\tau) j_{q=0}^x(0) \right\rangle = \frac{1}{\beta} \sum_{kaa'\sigma i\omega} \frac{\partial \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x} \frac{\partial \epsilon_k^{a'a}}{\partial k_x} G^{aa'}(k, i\omega) G^{a'a}(k, i\omega + i\Omega).
\end{aligned} \tag{B.5}$$

Où  $\mathcal{T}_\tau$  est l'opérateur d'ordre chronologique. Nous sommes plus particulièrement intéressés par la partie réelle de la conductivité  $\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$ . A  $T = 0$ , nous avons :

$$\sigma'^{xx}(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{2i}{\omega + i\Gamma} \left[ \sum_{k\mu} (\partial^2 \epsilon)_k^{\mu\mu} \Theta(-E_k^\mu) + \sum_{k\mu' \neq \mu} |(\partial \epsilon)_k^{\mu\mu'}|^2 \frac{\Theta(E_k^{\mu'}) - \Theta(E_k^\mu)}{\omega + i\Gamma + E_k^\mu - E_k^{\mu'}} \right] \right\}. \tag{B.6}$$

Avec  $\Theta(x)$  la fonction de Heaviside et

---


$$(\partial^2 \epsilon)_k^{\mu\mu'} = \sum_{aa'} \frac{\partial^2 \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x^2} a_k^{\mu a} (a_k^{a'\mu'})^*, \quad (\partial \epsilon)_k^{\mu\mu'} = \sum_{aa'} \frac{\partial \epsilon_k^{aa'}}{\partial k_x} a_k^{\mu a} (a_k^{a'\mu'})^*, \quad (\text{B.7})$$

où  $a_k^{a'\mu}$  désignent les coefficients entre la base des orbitales  $a' = x, y, f$  et la base des  $\mu = 1, 2, 3$  qui diagonalise le hamiltonien. L'équation (B.7) est équivalente aux expressions de [DAGOTTO 1994; VALENZUELA et al. 2013] avec  $1/(\omega + i\Gamma) = P(1/\omega) + i\pi\delta(\omega)$ , dans la limite  $\Gamma \ll 1$ .

- 
- ABE, H. et al. (1998). "High-field magnetization of CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Physica B : Condensed Matter* 246, p. 141-143.
- ABRIKOSOV, A.A. (1965). "Electron scattering on magnetic impurities in metals and anomalous resistivity effects". In : *Physics Physique Fizika* 2.1, p. 5.
- ABRIKOSOV, A.A. (1988). *Fundamentals of the Theory of Metals*. Courier Dover Publications.
- ABRIKOSOV, A.A. et al. (s. d.). *Quantum field theoretical methods in statistical physics*. T. 4. Pergamon.
- ADRIANO, C. et al. (2015). "Magnetic properties of nearly stoichiometric CeAuBi<sub>2</sub> heavy fermion compound". In : *Journal of Applied Physics* 117.17, p. 17C103.
- AHAMED, S. et al. (2018). "Why rare-earth ferromagnets are so rare : Insights from the p-wave Kondo model". In : *Physical Review B* 98.5, p. 054420.
- AJEESH, M.O. et al. (2017). "Ising-type Magnetic Anisotropy in CePd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>". In : *Scientific reports* 7.1, p. 1-9.
- AL ALAM, A.F. et al. (2008). "Interplay of negative pressure and hydrogen chemical effects in CeRhSn from first principles". In : *The European Physical Journal B* 65.4, p. 491-498.
- ALEXANDROV, V. et COLEMAN, P. (2014). "End states in a one-dimensional topological Kondo insulator in large-N limit". In : *Physical Review B* 90.11, p. 115147.
- AMMARGUELLAT, C. et al. (1987). "Mixed Valence Properties of CeM<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu)". In : *physica status solidi (b)* 143.1, p. 159-166.
- AMORESE, A. (2017). "Complete characterisation of the crystal electric field in Ce Kondo lattices with resonant inelastic soft X-ray scattering". Thèse de doct. Université Grenoble Alpes.
- ANAND, V.K. et al. (2017). "Kondo lattice heavy fermion behavior in CeRh<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 29.13, p. 135601.
- ANDERSON, P.W. (1952). "An approximate quantum theory of the antiferromagnetic ground state". In : *Physical Review* 86.5, p. 694.
- ANDERSON, P.W. (1959). "New approach to the theory of superexchange interactions". In : *Physical Review* 115.1, p. 2.
- ANDERSON, P.W. (1970). "A poor man's derivation of scaling laws for the Kondo problem". In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 3.12, p. 2436.
- ANDERSON, P.W. (1987). "The resonating valence bond state in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and superconductivity". In : *science* 235.4793, p. 1196-1198.

- 
- ANDREI, N. (1980). "Diagonalization of the Kondo hamiltonian". In : *Physical Review Letters* 45.5, p. 379.
- ANDREI, N. et al. (1983). "Solution of the Kondo problem". In : *Reviews of modern physics* 55.2, p. 331.
- ANDRES, K. et al. (1975). "4f-Virtual-Bound-State Formation in CeAl<sub>3</sub> at Low Temperatures". In : *Physical Review Letters* 35.26, p. 1779.
- AOKI, D. et al. (2022). "Unconventional superconductivity in UTe<sub>2</sub>". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 34.24, p. 243002.
- AOKI, H. et al. (2014). "Fermi surface properties, metamagnetic transition and quantum phase transition of CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and its alloys probed by the dHvA effect". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 83.7, p. 072001.
- ARAKI, S. et al. (2003). "Crystal structure, magnetic ordering, and magnetic excitation in the 4f-localized ferromagnet CeAgSb<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 68.2, p. 024408.
- ARISPE, J. et al. (1995). "Frustration effects in a Kondo lattice : a model for the coexistence of magnetic and non-magnetic Ce planes in CeSb". In : *Physica B : Condensed Matter* 206, p. 255-257.
- AUERBACH, Assa et LEVIN, K (1986). "Kondo bosons and the Kondo lattice : Microscopic basis for the heavy Fermi liquid". In : *Physical review letters* 57.7, p. 877.
- BAEK, S.H. et al. (2015). "Orbital-driven nematicity in FeSe". In : *Nature materials* 14.2, p. 210-214.
- BAGLO, Jordan et al. (2022). "Fermi Surface and Mass Renormalization in the Iron-Based Superconductor YFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *Physical Review Letters* 129.4, p. 046402.
- BALENTS, L. (2010). "Spin liquids in frustrated magnets". In : *Nature* 464.7286, p. 199-208.
- BARDEEN, J. et al. (1957). "Theory of superconductivity". In : *Physical review* 108.5, p. 1175.
- BARIŠIĆ, N. et al. (2013). "Universal sheet resistance and revised phase diagram of the cuprate high-temperature superconductors". In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110.30, p. 12235-12240.
- BARNES, S.E. (1976). "New method for the Anderson model". In : *Journal of Physics F : Metal Physics* 6.7, p. 1375.
- BASOV, D.N. et al. (2011). "Electrodynamics of correlated electron materials". In : *Reviews of Modern Physics* 83.2, p. 471.
- BAUER, E.D. et al. (2001). "Kondo insulating behaviour in the filled skutterudite compound CeOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 13.20, p. 4495.

- 
- BAŽELA, W. (2007). "The influence of the crystal structure on the magnetic ordering in RTX<sub>2</sub> and RTX<sub>3</sub> compounds". In : *Journal of alloys and compounds* 442.1-2, p. 132-135.
- BÉAL-MONOD, M.T. et al. (1968). "Temperature dependence of the spin susceptibility of a nearly ferromagnetic fermi liquid". In : *Physical Review Letters* 20.17, p. 929.
- BÉAL-MONOD, M.T. et al. (1986). "Possible superconductivity in nearly antiferromagnetic itinerant fermion systems". In : *Physical Review B* 34.11, p. 7716.
- BEDNORZ, J.G. et MÜLLER, K.A. (1986). "Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system". In : *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64.2, p. 189-193.
- BEHNIA, K. et al. (2004). "On the thermoelectricity of correlated electrons in the zero-temperature limit". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 16.28, p. 5187.
- BENZ, R. (1971). "Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Sb and Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi crystal structure". In : *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 27.4, p. 853-854.
- BERNARDINI, F. et al. (2018). "Iron-based superconductivity extended to the novel silicide LaFeSiH". In : *Physical Review B* 97.10, p. 100504.
- BERNHARD, B.H. et LACROIX, C. (2015). "Coexistence of magnetic order and Kondo effect in the Kondo-Heisenberg model". In : *Physical Review B* 92.9, p. 094401.
- BERTHEBAUD, D. et al. (2007). "Isothermal section at 900° C of the Ce-Fe-Si ternary system". In : *Journal of alloys and compounds* 442.1-2, p. 104-107.
- BESNUS, M.J. et al. (1987). "Heat capacity study of the (La-Ce)Ru<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and (Ce-Y)Ru<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> Kondo systems". In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 63, p. 323-325.
- BESNUS, M.J. et al. (1991). "Kondo behaviour in magnetic (Ce-La)Pd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 83.2, p. 207-211.
- BESNUS, M.J. et al. (1996). "Specific heat and transport properties of some CeRu<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Gex)<sub>2</sub> solid solutions". In : *Physica B : Condensed Matter* 223, p. 322-324.
- BEYERMANN, W.P. et al. (1991). "Competing interactions in the heavy-electron antiferromagnets CeM<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (M= Ni, Ir, Cu, Rh, Pd, and Pt)". In : *Physical Review B* 43.16, p. 13130.
- BHATTACHARJEE, A.K. et COQLIN, B. (1976). "Thermoelectric power of compounds with cerium : Influence of the crystalline field on the Kondo effect". In : *Physical Review B* 13.8, p. 3441.
- BHATTACHARYYA, A. et al. (2020). "Evidence of nodal superconductivity in LaFeSiH". In : *Physical Review B* 101.22, p. 224502.

- 
- BISHOP, D.J. et al. (1984). "Ultrasonic Attenuation in UPt3". In : *Physical review letters* 53.10, p. 1009.
- BLACKBURN, S. et al. (2014). "Fermi-surface topology of the iron pnictide LaFe2P2". In : *Physical Review B* 89.22, p. 220505.
- BLANDIN, A. et FRIEDEL, J. (1959). "Propriétés magnétiques des alliages dilués. Interactions magnétiques et antiferromagnétisme dans les alliages du type métal noble-métal de transition". In : *J. phys. radium* 20.2-3, p. 160-168.
- BRÜNING, E.M. et al. (2008). "CeFePO : A heavy fermion metal with ferromagnetic correlations". In : *Physical review letters* 101.11, p. 117206.
- BRUUS, H. et FLENSBERG, K. (2002). "Introduction to Many-body quantum theory in condensed matter physics". In : *University of Copenhagen*.
- BUHOT, J. et al. (2020). "Anisotropic Kondo pseudogap in URu2Si2". In : *Physical Review B* 101.24, p. 245103.
- BURCH, K.S. et al. (2007). "Optical signatures of momentum-dependent hybridization of the local moments and conduction electrons in Kondo lattices". In : *Physical Review B* 75.5, p. 054523.
- BURDIN, S. et FULDE, P. (2007). "Random Kondo alloys investigated with the coherent potential approximation". In : *Physical Review B* 76.10, p. 104425.
- BURDIN, S. et LACROIX, C. (2013). "Lifshitz transition in Kondo alloys". In : *Physical review letters* 110.22, p. 226403.
- BURDIN, S. et ZLATIĆ, V. (2009). "Multiple temperature scales of the periodic Anderson model : Slave boson approach". In : *Physical Review B* 79.11, p. 115139.
- BURDIN, S. et al. (2000). "Coherence scale of the Kondo lattice". In : *Physical Review Letters* 85.5, p. 1048.
- BURDIN, S. et al. (2002). "Heavy-fermion and spin-liquid behavior in a Kondo lattice with magnetic frustration". In : *Physical Review B* 66.4, p. 045111.
- CANADELL, E. et al. (2012). *Orbital approach to the electronic structure of solids*. OUP Oxford.
- CANFIELD, P.C. et BUD'KO, S.L. (2010). "FeAs-based superconductivity : a case study of the effects of transition metal doping on BaFe2As2". In : *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1.1, p. 27-50.
- CAO, C. et al. (2008). "Proximity of antiferromagnetism and superconductivity in LaFeAsO1-xFx : Effective Hamiltonian from ab initio studies". In : *Physical Review B* 77.22, p. 220506.

- 
- CAO, C. et al. (2011). "Single crystal growth of the CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> intermetallic compound by a vertical floating zone method". In : *Crystal growth & design* 11.2, p. 431-435.
- CAVA, R.J. et al. (1993). "Physical properties of some ternary Ce intermetallics with the transition metals Ni and Pd". In : *Journal of magnetism and magnetic materials* 128.1-2, p. 124-128.
- CHAN, G.H. et al. (2006). "Syntheses, structures, physical properties, and theoretical studies of CeM<sub>x</sub>OS (M= Cu, Ag; x= 0.8) and CeAgOS". In : *Inorganic chemistry* 45.20, p. 8264-8272.
- CHANDRA, P. et DOUCOT, B. (1988). "Possible spin-liquid state at large S for the frustrated square Heisenberg lattice". In : *Physical Review B* 38.13, p. 9335.
- CHARKIN, D.O. et al. (1999). "Novel lanthanoid-cadmium oxide pnictides with the tetragonal LaOAgS structure". In : *Journal of alloys and compounds* 292.1-2, p. 118-123.
- CHEN, G.F. et al. (2008). "Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered CeO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs". In : *Physical review letters* 100.24, p. 247002.
- CHENG, K. et al. (2019). "Synthesis and physical properties of CeRu<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and CeIr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 100.20, p. 205121.
- CHEVALIER, B. et MALAMAN, B. (2004). "Reinvestigation of the electrical and magnetic properties of the ternary germanide CeCoGe". In : *Solid state communications* 130.11, p. 711-715.
- CHEVALIER, B. et al. (2006a). "From antiferromagnetic ordering to spin fluctuation behavior induced by hydrogenation of ternary compounds CeCoSi and CeCoGe". In : *Physica B : Condensed Matter* 378, p. 795-796.
- CHEVALIER, B. et al. (2006b). "Influence of Ce-H bonding on the physical properties of the hydrides CeCoSiH<sub>1.0</sub> and CeCoGeH<sub>1.0</sub>". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 18.26, p. 6045.
- CHEVALIER, B. et al. (2008). "Hydrogenation inducing antiferromagnetism in the heavy-fermion ternary silicide CeRuSi". In : *Physical Review B* 77.1, p. 014414.
- CHEVALIER, B. et al. (2010). "A study on the antiferromagnetic behavior of the hydride CeRuGeH adopting the ZrCuSiAs-type structure". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 22.4, p. 046003.
- CHRISTIANSON, A.D. et al. (2008). "Unconventional superconductivity in Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> from inelastic neutron scattering". In : *Nature* 456.7224, p. 930-932.



- 
- CHUBUKOV, A.V. et al. (2008). "Magnetism, superconductivity, and pairing symmetry in iron-based superconductors". In : *Physical Review B* 78.13, p. 134512.
- COLEMAN, P et al. (1999). "Co-operative Kondo effect in the two-channel Kondo lattice". In : *Physical Review B* 60.5, p. 3608.
- COLEMAN, P. (1984). "New approach to the mixed-valence problem". In : *Physical Review B* 29.6, p. 3035.
- COLEMAN, P. (2006). "Heavy fermions : Electrons at the edge of magnetism". In : *arXiv preprint cond-mat/0612006*.
- COLEMAN, P. (2015). "Heavy fermions and the Kondo lattice : a 21st century perspective". In : *arXiv preprint arXiv :1509.05769*.
- COLEMAN, P. et al. (2001). "How do Fermi liquids get heavy and die?" In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 13.35, R723.
- COLEMAN, Piers (1983). "1 N expansion for the Kondo lattice". In : *Physical Review B* 28.9, p. 5255.
- COOBLIN, B. et al. (2009). "Thermoelectric Power and Thermal Transport of Anomalous Rare-Earth Kondo Compounds". In : *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, p. 91-117.
- CRANGLE, J. et GOODMAN, G.M. (1971). "The magnetization of pure iron and nickel". In : *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 321.1547, p. 477-491.
- CVETKOVIC, V. et VAFEK, O. (2013). "Space group symmetry, spin-orbit coupling, and the low-energy effective Hamiltonian for iron-based superconductors". In : *Physical Review B* 88.13, p. 134510.
- DAGOTTO, E. (1994). "Correlated electrons in high-temperature superconductors". In : *Reviews of Modern Physics* 66.3, p. 763.
- DAGOTTO, E. (2005). "Complexity in strongly correlated electronic systems". In : *Science* 309.5732, p. 257-262.
- DANZENBÄCHER, S. et al. (2005). "Wave-vector dependent intensity variations of the Kondo peak in photoemission from CePd<sub>3</sub>". In : *Physical Review B* 72.3, p. 033104.
- DAS, I et SAMPATHKUMARAN, EV (1995). "Magnetoresistance behavior of ternary Ce alloys". In : *Physical Review B* 51.2, p. 1308.
- DAS, I. et al. (1991). "Magnetic and electrical-resistance behavior of the compounds RPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (R= rare earth)". In : *Physical Review B* 43.16, p. 13159.

- 
- DE GENNES, P.G. et PINCUS, P.A. (1968). *Superconductivity of metals and alloys*. CRC Press.
- DE HAAS, W.J. et al. (1934). "The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures". In : *Physica* 1.7-12, p. 1115-1124.
- DEGIORGI, L. (1999). "The electrodynamic response of heavy-electron compounds". In : *Reviews of Modern Physics* 71.3, p. 687.
- DEPPE, M. et al. (2009). "New non-magnetically ordered heavy-fermion system CeTiGe". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 21.20, p. 206001.
- DEPPE, M. et al. (2012). "Pronounced first-order metamagnetic transition in the paramagnetic heavy-fermion system CeTiGe". In : *Physical Review B* 85.6, p. 060401.
- DEVEREAUX, T.P. et HACKL, R. (2007). "Inelastic light scattering from correlated electrons". In : *Reviews of modern physics* 79.1, p. 175.
- DING, H. et al. (2008). "Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>". In : *EPL (Europhysics Letters)* 83.4, p. 47001.
- DJERBI, R. et al. (1988). "Magnetoresistance of (Ce,La)Ru<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> alloys". In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 76, p. 265-266.
- DONIACH, S. (1977). "The Kondo lattice and weak antiferromagnetism". In : *physica B+ C* 91, p. 231-234.
- DORDEVIC, S.V. et al. (2013). "Do organic and other exotic superconductors fail universal scaling relations?" In : *Scientific Reports* 3.1, p. 1-4.
- DRESSELHAUS, M.S. et al. (2007). *Group theory : application to the physics of condensed matter*. Springer Science & Business Media.
- EHM, D. et al. (2007). "High-resolution photoemission study on low-T K Ce systems : Kondo resonance, crystal field structures, and their temperature dependence". In : *Physical Review B* 76.4, p. 045117.
- EL GHADRAOUI, E.H. et al. (1988). "Polymorphism and physical properties of LnNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub> compounds (Ln= La→ Gd)". In : *Materials research bulletin* 23.9, p. 1345-1354.
- ENDSTRA, T. et al. (1993). "Hybridization model for the magnetic-ordering behavior of uranium-and cerium-based 1 : 2 : 2 intermetallic compounds". In : *Physical Review B* 48.13, p. 9595.
- FARIAS, C. et al. (2016). "Spin liquid versus long-range magnetic order in the frustrated body-centered-tetragonal lattice". In : *Physical Review B* 94.13, p. 134420.
- FAWCETT, E. (1988). "Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium". In : *Reviews of Modern Physics* 60.1, p. 209.

- 
- FERNANDES, R.M. et CHUBUKOV, A.V. (2016). "Low-energy microscopic models for iron-based superconductors : a review". In : *Reports on Progress in Physics* 80.1, p. 014503.
- FERNANDES, R.M. et al. (2014). "What drives nematic order in iron-based superconductors?" In : *Nature physics* 10.2, p. 97-104.
- FISCHER, G. et HERR, A. (1990). "Mean magnetic moments of polycrystalline Ce compounds in a tetragonal crystal field". In : *Physica Status Solidi B* 159.1, K23-K26.
- FISK, Z. et al. (1986). "Heavy-electron metals". In : *Nature* 320.6058, p. 124-129.
- FLANDORFER, H. et al. (1996). "On the cerium valence in ternary compounds  $CeMSb_2$  and  $CeM_2Bi_2$ ;  $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Au$  and  $M_2 = Ni, Cu, Zn, Ag$ ". In : *Solid state communications* 97.7, p. 561-565.
- FLETCHER, J.D. et al. (2009). "Evidence for a nodal-line superconducting state in  $LaFePO$ ". In : *Physical Review Letters* 102.14, p. 147001.
- FONTES, M.B. et al. (1996). "Physical properties of the  $Ce(Ru_{1-x}Fe_x)_2Ge_2$  series". In : *Physical Review B* 53.17, p. 11678.
- FRIEDEL, J. (1958). "Sur la structure électronique des métaux et alliages de transition et des métaux lourds". In : *J. Phys. Radium* 19.6, p. 573-581.
- FRITSCH, V. et al. (2011). "Magnetic phase diagram of  $CeAu_2Ge_2$  : High magnetic anisotropy due to crystal electric field". In : *Physical Review B* 84.10, p. 104446.
- FUKUHARA, T. et al. (1998). "Magnetic Phase Diagram of  $Ce(Ni_{1-x}Pd_x)_2Ge_2$ ". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 67.6, p. 2084-2088.
- GALLAIS, Y. et PAUL, I.I (2016). "Charge nematicity and electronic Raman scattering in iron-based superconductors". In : *Comptes Rendus Physique* 17.1-2, p. 113-139.
- GAO, B. et al. (2018). "Pressure-induced superconductivity in parent  $CaFeAsF$  single crystals". In : *Physical Review B* 97.17, p. 174505.
- GAO, L. et al. (1994). "Superconductivity up to 164 K in  $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$  ( $m = 1, 2, \text{ and } 3$ ) under quasihydrostatic pressures". In : *Physical Review B* 50.6, p. 4260.
- GARDE, CS et RAY, J (1994). "Antiferromagnetism in  $CeAu_2Si_2$ - and  $CeAg_2Si_2$ -based Kondo-lattice systems". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 6.41, p. 8585.
- GEGENWART, P. et al. (2015). "Novel types of quantum criticality in heavy-fermion systems". In : *The European Physical Journal Special Topics* 224.6, p. 975-996.
- GHAEMI, P. et SENTHIL, T. (2007). "Higher angular momentum Kondo liquids". In : *Physical Review B* 75.14, p. 144412.

- 
- GHAEMI, P. et al. (2008). "Angle-dependent quasiparticle weights in correlated metals". In : *Physical Review B* 77.24, p. 245108.
- GONNELLI, R.S. et al. (2009). "Coexistence of two order parameters and a pseudogaplike feature in the iron-based superconductor  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$ ". In : *Physical Review B* 79.18, p. 184526.
- GRASER, S. et al. (2009). "Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides". In : *New Journal of Physics* 11.2, p. 025016.
- GRASER, S. et al. (2010). "Spin fluctuations and superconductivity in a three-dimensional tight-binding model for  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ". In : *Physical Review B* 81.21, p. 214503.
- GROSCHÉ, F.M. et al. (1996). "Magnetic and superconducting phases of  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ ". In : *Physica B : Condensed Matter* 223, p. 50-52.
- GROSCHÉ, F.M. et al. (2000). "Anomalous low temperature states in  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ ". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 12.32, p. L533.
- GSCHEIDNER JR, K.A. et VERKADE, M.E. (1974). *Selected cerium phase diagrams*. Rapp. tech. Iowa State Univ. of Science et Technology, Ames (USA). Rare-Earth . . .
- GUO, K. et al. (2011). "Chemical bonding and properties of "layered" quaternary antimonide oxide  $\text{REOZnSb}$  (RE= La, Ce, Pr, Nd)". In : *Dalton Transactions* 40.39, p. 10007-10013.
- GUPTA, S. et SURESH, K.G. (2015). "Review on magnetic and related properties of RTX compounds". In : *Journal of alloys and compounds* 618, p. 562-606.
- HAEN, P. et al. (1988). "Magnetization of  $(\text{Ce},\text{La})\text{Ru}_2\text{Si}_2$  and  $(\text{Ce},\text{Y})\text{Ru}_2\text{Si}_2$  single crystals". In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 76, p. 143-144.
- HAFNER, D. et al. (2019). "Kondo-lattice ferromagnets and their peculiar order along the magnetically hard axis determined by the crystalline electric field". In : *Physical Review B* 99.20, p. 201109.
- HAI, X. (2016). "Magnetocaloric materials for magnetic refrigeration at room temperature". Thèse de doct. Université Grenoble Alpes.
- HANNA, T. et al. (2011). "Hydrogen in layered iron arsenides : Indirect electron doping to induce superconductivity". In : *Physical Review B* 84.2, p. 024521.
- HANSEN, M.F. et al. (2022). "Superconductivity in the crystallogenic  $\text{LaFeSiO}_{1-\delta}$  with squeezed FeSi layers". In : *Npj Quantum Materials* 7.1, p. 1-8.
- HAO, L. et al. (2019). "Novel spin-orbit coupling driven emergent states in iridate-based heterostructures". In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 128, p. 39-53.

- 
- HARDY, F. et al. (2013). "Evidence of strong correlations and coherence-incoherence crossover in the iron pnictide superconductor  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ ". In : *Physical review letters* 111.2, p. 027002.
- HÄRTEL, M. et al. (2010). "Thermodynamics of a two-dimensional frustrated spin-1 2 Heisenberg ferromagnet". In : *Physical Review B* 81.17, p. 174421.
- HAULE, K. et KOTLIAR, G. (2009). "Coherence–incoherence crossover in the normal state of iron oxypnictides and importance of Hund's rule coupling". In : *New journal of physics* 11.2, p. 025021.
- HENLEY, C.L. (1989). "Ordering due to disorder in a frustrated vector antiferromagnet". In : *Physical review letters* 62.17, p. 2056.
- HERTZ, John A (1976). "Quantum critical phenomena". In : *Basic Notions of Condensed Matter Physics*. CRC Press, p. 525-544.
- HEWSON, A.C. (1997). *The Kondo problem to heavy fermions*. 2. Cambridge university press.
- HIEBL, K. et al. (1986). "Magnetic behaviour of ternary silicides  $\text{CeT}_2\text{Si}_2$  (T = Ru, Rh, Pd, OS, Ir, Pt) and boron substitution in  $\text{Ce}\{\text{Ru, Os}\}_2\text{Si}_{2-x}\text{B}_x$ ". In : *Journal of the Less Common Metals* 117.1-2, p. 375-383.
- HIRAMATSU et al. (2005). "Electrical and photonic functions originating from low-dimensional structures in wide-gap semiconductors  $\text{LnCuOCh}$  (Ln= lanthanide, Ch= chalcogen) : a review". In : *Journal of the Ceramic Society of Japan* 113.1313, p. 10-16.
- HIROI, Z. et al. (2009). "Spin-1/2 kagome compounds : volborthite vs herbertsmithite". In : *Journal of Physics : Conference Series*. T. 145. 1. IOP Publishing, p. 012002.
- HIRSCHFELD, P.J. et al. (2011). "Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors". In : *Reports on Progress in Physics* 74.12, p. 124508.
- HLUKHYY, V. et al. (2008). "Syntheses and Structures of the Germanides  $\text{CaNiGe}$  and  $\text{MgCoGe}$  as well as Chemical Bonding in  $\text{CaNiGe}$  and  $\text{CaNi}_2\text{Ge}_2$ ". In : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 634.8, p. 1249-1255.
- HODOVANETS, H. et al. (2015). "Remarkably Robust and Correlated Coherence and Antiferromagnetism in  $(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x)\text{Cu}_2\text{Ge}_2$ ". In : *Physical review letters* 114.23, p. 236601.
- HOFFMANN, A.V. et al. (2014). "Synthesis, Structure, and Chemical Bonding in  $\text{CaCoSi}$ ". In : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 640.14, p. 2882-2888.
- HOFFMANN, R. et ZHENG, C. (2002). "Making and breaking bonds in the solid state : the  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  structure". In : *The Journal of Physical Chemistry* 89.20, p. 4175-4181.

- 
- HOLDER, M.G. et al. (2010). "CeFePO : f- d hybridization and quenching of superconductivity". In : *Physical review letters* 104.9, p. 096402.
- HOLDER, M.G. et al. (2012). "How chemical pressure affects the fundamental properties of rare-earth pnictides : an ARPES view". In : *Physical Review B* 86.2, p. 020506.
- HOLSTEIN, T. et PRIMAKOFF, H. (1940). "Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet". In : *Physical Review* 58.12, p. 1098.
- HOMES, C.C. et al. (2004). "A universal scaling relation in high-temperature superconductors". In : *Nature* 430.6999, p. 539-541.
- HUANG, Q. et al. (2008). "Neutron-diffraction measurements of magnetic order and a structural transition in the parent BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> compound of FeAs-based high-temperature superconductors". In : *Physical Review Letters* 101.25, p. 257003.
- HULL, A.W. (1917). "A new method of X-ray crystal analysis". In : *Physical Review* 10.6, p. 661.
- IKEDA, H. et MIYAKE, K. (1996). "A theory of anisotropic semiconductor of heavy fermions". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 65.6, p. 1769-1781.
- IMADA, M. et al. (1998). "Metal-insulator transitions". In : *Reviews of modern physics* 70.4, p. 1039.
- INADA, Y. et al. (2002). "An unusual hollow cylindrical Fermi surface of a quasi-two-dimensional compound CeAgSb<sub>2</sub>". In : *Philosophical Magazine B* 82.18, p. 1867-1892.
- JACCARD, D. et al. (1992). "Pressure induced heavy fermion superconductivity of CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *Physics Letters A* 163.5-6, p. 475-480.
- JAOUI, A. (2019). "Charge and Entropy Transport in Dilute metals". Thèse de doct. Sorbonne université.
- JESCHE, A. et al. (2009). "Rare earth magnetism in CeFeAsO : a single crystal study". In : *New Journal of Physics* 11.10, p. 103050.
- JESCHE, A. et al. (2012). "Ferromagnetism and superconductivity in CeFeAs<sub>1-x</sub>PxO (0 < x < 40%)". In : *Physical Review B* 86.2, p. 020501.
- JESCHE, A. et al. (2017). "Avoided ferromagnetic quantum critical point : Antiferromagnetic ground state in substituted CeFePO". In : *physica status solidi (b)* 254.1, p. 1600169.
- JIANG, H.C. et KIVELSON, S.A. (2021). "High temperature superconductivity in a lightly doped quantum spin liquid". In : *Physical Review Letters* 127.9, p. 097002.
- JOHNSTON, D.C. et al. (2011). "Magnetic exchange interactions in BaMn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> : A case study of the J<sub>1</sub>-J<sub>2</sub>-J<sub>c</sub> Heisenberg model". In : *Physical Review B* 84.9, p. 094445.

- 
- KADOWAKI, K et WOODS, SB (1986). "Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds". In : *Solid state communications* 58.8, p. 507-509.
- KAMIHARA, Y. et al. (2006). "Iron-based layered superconductor : LaOFeP". In : *Journal of the American Chemical Society* 128.31, p. 10012-10013.
- KAMIHARA, Y. et al. (2008). "Iron-based layered superconductor La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs ( $x=0.05-0.12$ ) with  $T_c=26$  K". In : *Journal of the American Chemical Society* 130.11, p. 3296-3297.
- KASAHARA, S. et al. (2010). "Evolution from non-Fermi-to Fermi-liquid transport via iso-valent doping in BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> superconductors". In : *Physical Review B* 81.18, p. 184519.
- KASUYA, T. (1956). "A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on Zener's model". In : *Progress of theoretical physics* 16.1, p. 45-57.
- KAUL, R.K. et VOJTA, M. (2007). "Strongly inhomogeneous phases and non-Fermi-liquid behavior in randomly depleted Kondo lattices". In : *Physical Review B* 75.13, p. 132407.
- KAWAI, T. et al. (2008). "Magnetic and superconducting properties of CeTX<sub>3</sub> (T : transition metal and X : Si and Ge) with non-centrosymmetric crystal structure". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 77.6, p. 064716-064716.
- KAWASAKI, Y. et al. (2002). "Exotic magnetism and superconductivity in Ge-substituted CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : A Cu NQR study". In : *Physical Review B* 66.22, p. 224502.
- KHIM, S. et al. (2021). "Field-induced transition within the superconducting state of CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub>". In : *Science* 373.6558, p. 1012-1016.
- KITAGAWA, S. et al. (2013). "Ferromagnetic Quantum Critical Point Induced by Tuning the Magnetic Dimensionality of the Heavy-Fermion Iron Oxypnictide Ce(Ru<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)PO". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 82.3, p. 033704.
- KITTEL, C. (1969). "Indirect exchange interactions in metals". In : *Solid state physics* 22, p. 1-26.
- KITTEL, C. (1976). "Introduction to solid state physics". In.
- KLAASSE, J.C.P. et al. (1987). "CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> : Magnetic order in a Kondo lattice". In : *Anomalous Rare Earths and Actinides*. Elsevier, p. 91-94.
- KLICPERA, M. et al. (2017). "Magnetic structures and excitations in CePd<sub>2</sub>(Al,Ga)<sub>2</sub> series : Development of the "vibron" states". In : *Physical Review B* 95.8, p. 085107.
- KLIEMT, K. et al. (2022). "Effect of symmetry reduction on the magnetic properties of LnIr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> polymorphs". In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 552, p. 169199.

- 
- KNAFO, W. et al. (2009). "Antiferromagnetic criticality at a heavy-fermion quantum phase transition". In : *Nature Physics* 5.10, p. 753-757.
- KNAFO, W. et al. (2017). "Three-dimensional critical phase diagram of the Ising antiferromagnet CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> under intense magnetic field and pressure". In : *Physical Review B* 95.1, p. 014411.
- KNEBEL, G. et al. (2001). "Electronic properties of CeIn<sub>3</sub> under high pressure near the quantum critical point". In : *Physical Review B* 65.2, p. 024425.
- KOEHLER, W Co (1965). "Magnetic properties of rare-earth metals and alloys". In : *Journal of Applied Physics* 36.3, p. 1078-1087.
- KOELLING, D.D. et al. (1985). "f-electron hybridization and heavy-fermion compounds". In : *Physical Review B* 31.8, p. 4966.
- KOERNER, S. et al. (2000). "Crossover to Fermi-liquid behavior at lowest temperatures in pure CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *Journal of low temperature physics* 119.1, p. 147-153.
- KONDO, J. (1964). "Resistance minimum in dilute magnetic alloys". In : *Progress of theoretical physics* 32.1, p. 37-49.
- KRELLNER, C. et GEIBEL, C. (2008). "Single crystal growth and anisotropy of CeRuPO". In : *Journal of crystal growth* 310.7-9, p. 1875-1880.
- KRELLNER, C. et al. (2007). "CeRuPO : A rare example of a ferromagnetic Kondo lattice". In : *Physical Review B* 76.10, p. 104418.
- KRELLNER, C. et al. (2009). "Interplay between 3d and 4f magnetism in CeCoPO". In : *Physica B : Condensed Matter* 404.19, p. 3206-3209.
- KUBO, R. (1953). "The spin-wave theory as a variational method and Its application to antiferromagnetism". In : *Reviews of Modern Physics* 25.1, p. 344.
- KUMMER, K. et al. (2015). "Temperature-independent Fermi surface in the Kondo lattice YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Physical Review X* 5.1, p. 011028.
- KUROKI, K. et al. (2009). "Pnictogen height as a possible switch between high-T<sub>c</sub> nodeless and low-T<sub>c</sub> nodal pairings in the iron-based superconductors". In : *Physical Review B* 79.22, p. 224511.
- LA CRUZ, C. de et al. (2008). "Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs systems". In : *nature* 453.7197, p. 899-902.
- LACROIX, C. et CYROT, M. (1979). "Phase diagram of the Kondo lattice". In : *Physical Review B* 20.5, p. 1969.



- 
- LACROIX, C. et al. (2011). *Introduction to frustrated magnetism : materials, experiments, theory*. T. 164. Springer Science & Business Media.
- LAI, Y. et al. (2017). "Correlated electron state in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> controlled through Si to P substitution". In : *Physical Review Materials* 1.3, p. 034801.
- LAI, Y. et al. (2018). "Ferromagnetic quantum critical point in CePd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> with Pd→Ni substitution". In : *Physical Review B* 97.22, p. 224406.
- LANDAU, L.D. et al. (s. d.). "Statistical Physics. Part 2 : Theory of the condensed state, volume 9 of". In : *Course of Theoretical Physics Series* ().
- LAUBACH, M. et al. (2016). "Quantum disordered insulating phase in the frustrated cubic-lattice Hubbard model". In : *Physical Review B* 93.4, p. 041106.
- LAUSBERG, S. et al. (2012). "Avoided ferromagnetic quantum critical point : Unusual short-range ordered state in CeFePO". In : *Physical review letters* 109.21, p. 216402.
- LEBEGUE, S. (2007). "Electronic structure and properties of the Fermi surface of the superconductor LaOFeP". In : *Physical Review B* 75.3, p. 035110.
- LEE, P.A. et al. (2006). "Doping a Mott insulator : Physics of high-temperature superconductivity". In : *Reviews of modern physics* 78.1, p. 17.
- LEFÈVRE, R. et ROHR, F.O. von (2022). "A Heavy Fermion Zn-Deficient CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Type Phase with Rare Ce-Based Ferromagnetism and Large Magnetoresistance". In : *Chemistry of Materials* 34.5, p. 2352-2360.
- LENGYEL, E. et al. (2011). "Pressure tuning of the interplay of magnetism and superconductivity in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Physical review letters* 107.5, p. 057001.
- LENGYEL, E. et al. (2013). "Temperature-pressure phase diagram of CeCoSi : Pressure-induced high-temperature phase". In : *Physical Review B* 88.15, p. 155137.
- LENGYEL, E. et al. (2015). "Avoided ferromagnetic quantum critical point in CeRuPO". In : *Physical Review B* 91.3, p. 035130.
- LEVALLOIS, J. (2008). "Oscillations quantiques et magnéto-transport dans des systèmes à fortes corrélations électroniques". Thèse de doct. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- LHUILIER, C. et MISGUICH, G. (2002). "Frustrated quantum magnets". In : *High magnetic fields*. Springer, p. 161-190.
- LINCKE, H. et al. (2006). "Dimorphic CeZnPO and PrZnPO". In : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 632.10-11, p. 1804-1808.

- 
- LIU, C. et al. (2008). "K-doping dependence of the Fermi surface of the iron-arsenic  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  superconductor using angle-resolved photoemission spectroscopy". In : *Physical review letters* 101.17, p. 177005.
- LIU, M.L. et al. (2007). "Syntheses, crystal and electronic structure, and some optical and transport properties of  $LnCuOTe$  ( $Ln = La, Ce, Nd$ )". In : *Journal of Solid State Chemistry* 180.1, p. 62-69.
- LIU, X. et al. (2012). "MgFeGe as an isoelectronic and isostructural analog of the superconductor  $LiFeAs$ ". In : *Physical Review B* 85.10, p. 104403.
- LÖHNESEN, H.v. et al. (1994). "Non-Fermi-liquid behavior in a heavy-fermion alloy at a magnetic instability". In : *Physical review letters* 72.20, p. 3262.
- LÖHNESEN, H.v. et al. (2007). "Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions". In : *Reviews of Modern Physics* 79.3, p. 1015.
- LONDON, F. et LONDON, H.Z (1935). "The electromagnetic equations of the supraconductor". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 149.866, p. 71-88.
- LOU, X. et al. (2021). "Distinct Kondo Screening Behaviors in Heavy Fermion Filled Skutterudites with 4f1 and 4f2 Configurations". In : *Physical Review Letters* 126.13, p. 136402.
- LU, H. et HUANG, L. (2018). "Itinerant-localized crossover and orbital dependent correlations for 4 f electrons in cerium-based ternary 122 compounds". In : *Physical Review B* 98.19, p. 195102.
- LUO, Y. et al. (2011a). "CeNiAsO : an antiferromagnetic dense Kondo lattice". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 23.17, p. 175701.
- LUO, Y. et al. (2011b). "Interplay of superconductivity and Ce 4 f magnetism in  $CeFeAs_{1-x}P_xO_{0.95}F_{0.05}$ ". In : *Physical Review B* 83.5, p. 054501.
- LUO, Y. et al. (2012). "Magnetism and crystalline electric field effect in ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type  $CeNi_2As_2$ ". In : *Physical Review B* 86.24, p. 245130.
- LUO, Y. et al. (2014). "Heavy-fermion quantum criticality and destruction of the Kondo effect in a nickel oxypnictide". In : *Nature materials* 13.8, p. 777-781.
- LUTTINGER, J.M. (1960). "Fermi surface and some simple equilibrium properties of a system of interacting fermions". In : *Physical Review* 119.4, p. 1153.

- 
- MADAR, R. et al. (1987). "New ternary pnictides with the  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -type structure in the systems, rare-earth-Rh P and rare-earth-Rh As". In : *Journal of the Less Common Metals* 133.2, p. 303-311.
- MAEHIRA, T. et al. (2003). "Relativistic band-structure calculations for  $\text{CeTIn}_5$  (T= Ir and Co) and analysis of the energy bands by using tight-binding method". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 72.4, p. 854-864.
- MAHAN, G.D (2000). *Many-particle physics*. Springer Science & Business Media.
- MAHON, T. et al. (2018). "Hydrogen insertion in the intermetallic  $\text{GdScGe}$  : a drastic reduction of the dimensionality of the magnetic and transport properties". In : *Inorganic Chemistry* 57.22, p. 14230-14239.
- MAMBRINI, M. et al. (2006). "Plaquette valence-bond crystal in the frustrated Heisenberg quantum antiferromagnet on the square lattice". In : *Physical Review B* 74.14, p. 144422.
- MANAGO, M. et al. (2021). "Unusual Nonmagnetic Ordered State in  $\text{CeCoSi}$  Revealed by  $^{59}\text{Co}$ -NMR and NQR Measurements". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 90.2, p. 023702.
- MANDRUS, D. et al. (2010). "Materials chemistry of  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  : a model platform for unconventional superconductivity". In : *Chemistry of Materials* 22.3, p. 715-723.
- MAPLE, M.B. et al. (1972). "The re-entrant superconducting-normal phase boundary of the Kondo system  $(\text{La,Ce})\text{Al}_2$ ". In : *Solid State Communications* 11.6, p. 829-834.
- MAPLE, M.B. et al. (2002). "Heavy fermion superconductivity in the filled skutterudite compound  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 71.Suppl, p. 23-28.
- MARSIK, P. et al. (2013). "Low-energy interband transitions in the infrared response of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ". In : *Physical Review B* 88.18, p. 180508.
- MARTIN, JM et al. (1996). "Long-range magnetic ordering in the Kondo lattice  $\text{CeCuGa}_3$ ". In : *Journal of magnetism and magnetic materials* 159.1-2, p. 223-226.
- MATERNE, P. et al. (2018). "Suppression of the magnetic order in  $\text{CeFeAsO}$  : Nonequivalence of hydrostatic and in-plane chemical pressure". In : *Physical Review B* 98.1, p. 014517.
- MATHUR, N.D. et FROST, C.D. (1994). " $\text{CeIr}_2\text{Ge}_2$ , a new heavy fermion compound". In : *Journal of alloys and compounds* 215.1-2, p. 325-328.
- MATHUR, N.D. et al. (1998). "Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds". In : *Nature* 394.6688, p. 39-43.

- 
- MATSUISHI, S. et al. (2009). "Effect of 3d transition metal doping on the superconductivity in quaternary fluoroarsenide  $\text{CaFeAsF}$ ". In : *new Journal of Physics* 11.2, p. 025012.
- MATSUMOTO, Y. et al. (2011). "Magnetic Phase Diagram and Fermi Surface Properties of  $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 80.7, p. 074715.
- MAURYA, A. et al. (2013). "Anisotropic magnetic properties and crystal electric field studies on  $\text{CePd}_2\text{Ge}_2$  single crystal". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 25.43, p. 435603.
- MAZIN, I.I. (2010). "Superconductivity gets an iron boost". In : *Nature* 464.7286, p. 183-186.
- MAZIN, I.I. et al. (2008). "Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$ ". In : *Physical Review Letters* 101.5, p. 057003.
- MCGUIRE, M.A. et al. (2009). "Influence of the rare-earth element on the effects of the structural and magnetic phase transitions in  $\text{CeFeAsO}$ ,  $\text{PrFeAsO}$  and  $\text{NdFeAsO}$ ". In : *New journal of physics* 11.2, p. 025011.
- MCQUEEN, T.M. et al. (2008). "Intrinsic properties of stoichiometric  $\text{LaFePO}$ ". In : *Physical Review B* 78.2, p. 024521.
- MENTINK, S.A.M. et al. (1994). "Resistivity anomalies in heavy-fermion  $\text{CeCu}_2\text{Sb}_2$  and  $\text{CeNi}_2\text{Sb}_2$ ". In : *Journal of alloys and compounds* 216.1, p. 131-134.
- MIGNOT, J.M. et al. (1991a). "Incommensurabilities and metamagnetism in the heavy-fermion alloys  $(\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Ru}_2\text{Si}_2$  and  $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ ". In : *Physica B : Condensed Matter* 171.1-4, p. 357-361.
- MIGNOT, J.M. et al. (1991b). "Magnetic phase diagram of Ge-substituted  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  in an applied field". In : *Solid state communications* 77.5, p. 317-321.
- MIHALIK, M. et al. (2009). "Electronic and crystal structure of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{CeIr}_2\text{Si}_2$ ". In : *Physica B : Condensed Matter* 404.19, p. 3191-3194.
- MILLIS, A.J. (1993). "Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems". In : *Physical Review B* 48.10, p. 7183.
- MISHRA, A.K. et al. (2020). "Disorder-induced critical exponents near a ferromagnetic quantum critical point in  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ ". In : *Physical Review B* 101.14, p. 144436.
- MIYAKE, K. et KOHNO, H. (2005). "Theory of quasi-universal ratio of seebeck coefficient to specific heat in zero-temperature limit in correlated metals". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 74.1, p. 254-258.
- MIYAKE, K. et al. (1986). "Spin-fluctuation-mediated even-parity pairing in heavy-fermion superconductors". In : *Physical Review B* 34.9, p. 6554.

- 
- MIYAZAKI, H. et al. (2012). "Momentum-dependent hybridization gap and dispersive in-gap state of the Kondo semiconductor SmB<sub>6</sub>". In : *Physical Review B* 86.7, p. 075105.
- MIZOGUCHI, H. et al. (2011). "Coexistence of light and heavy carriers associated with superconductivity and antiferromagnetism in CeNi<sub>0.8</sub>Bi<sub>2</sub> with a Bi square net". In : *Physical review letters* 106.5, p. 057002.
- MONTFROOIJ, W. et al. (2019). "Quantum critical behavior in Ce(Fe<sub>0.76</sub>Ru<sub>0.24</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 99.19, p. 195113.
- MONTFROOIJ, Wouter et al. (2007). "Ground state of a quantum critical system : Neutron scattering on Ce (Ru<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 76.5, p. 052404.
- MONTHOUX, P. et al. (2007). "Superconductivity without phonons". In : *Nature* 450.7173, p. 1177-1183.
- MONTIEL, X. et al. (2014). "Modulated spin-liquid and magnetic order from a Kondo-Heisenberg model applied to URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 90.4, p. 045125.
- MORENO, J. et COLEMAN, P. (jan. 2000). "Gap-Anisotropic Model for the Narrow-Gap Kondo Insulators". In : *Phys. Rev. Lett.* 84 (2), p. 342-345.
- MORINAGA, R. et al. (2009). "Single-crystal growth of the ternary BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> phase using the vertical Bridgman technique". In : *Japanese Journal of Applied Physics* 48.1R, p. 013004.
- MORIYA, T. (2006). "Developments of the theory of spin fluctuations and spin fluctuation-induced superconductivity". In : *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 82.1, p. 1-16.
- MORIYA, T. et al. (1990). "Antiferromagnetic spin fluctuations and superconductivity in two-dimensional metals—a possible model for high T<sub>c</sub> oxides". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 59.8, p. 2905-2915.
- MORIYA, Tohru et TAKIMOTO, Tetsuya (1995). "Anomalous properties around magnetic instability in heavy electron systems". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 64.3, p. 960-969.
- MOTT, N.F. (1961). "The transition to the metallic state". In : *Philosophical Magazine* 6.62, p. 287-309.
- MUIR, S. et SUBRAMANIAN, M.A. (2012). "ZrCuSiAs type layered oxypnictides : A bird's eye view of LnMPnO compositions". In : *Progress in Solid State Chemistry* 40.4, p. 41-56.
- MUIR, S. et al. (2011). "Synthesis and electronic properties of LnRhAsO and LnIrAsO compositions". In : *Journal of Solid State Chemistry* 184.8, p. 1972-1976.

- 
- MURABA, Y. et al. (2014a). “Enhancing the three-dimensional electronic structure in 1111-type iron arsenide superconductors by H substitution”. In : *Physical Review B* 89.9, p. 094501.
- MURABA, Y. et al. (2014b). “La-Substituted CaFeAsH Superconductor with  $T_c = 47$  K”. In : *Journal of the Physical Society of Japan* 83.3, p. 033705.
- MURAYAMA, S. et al. (1997). “Uniaxial Fermi-surface nesting and spin-density-wave transition in the heavy-fermion compound  $Ce(Ru_{0.85}Rh_{0.15})_2Si_2$ ”. In : *Physical Review B* 56.17, p. 11092.
- MYDEEN, K. et al. (2020). “Electron doping of the iron-arsenide superconductor CeFeAsO controlled by hydrostatic pressure”. In : *Physical Review Letters* 125.20, p. 207001.
- MYDOSH, J.A. et al. (2020). “Hidden order and beyond : an experimental—theoretical overview of the multifaceted behavior of  $URu_2Si_2$ ”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 32.14, p. 143002.
- NAKAI, Y. et al. (2010). “Unconventional superconductivity and antiferromagnetic quantum critical behavior in the isovalent-doped  $BaFe_2(As_{1-x}Px)_2$ ”. In : *Physical review letters* 105.10, p. 107003.
- NAKAJIMA, S. (1973). “Paramagnon effect on the BCS transition in  $He_3$ ”. In : *Progress of Theoretical Physics* 50.4, p. 1101-1109.
- NAKATANI, Y. et al. (mars 2018). “Evidence for momentum-dependent heavy-fermionic electronic structures : Soft x-ray ARPES for the superconductor  $CeNi_2Ge_2$  in the normal state”. In : *Phys. Rev. B* 97 (11), p. 115160.
- NAREN, H.R. et al. (2013). “Lifshitz transitions and quasiparticle de-renormalization in  $YbRh_2Si_2$ ”. In : *New Journal of Physics* 15.9, p. 093032.
- NIITSU, K. et KAINUMA, R. (2012). “Phase equilibria in the Fe–La–Si ternary system”. In : *Intermetallics* 20.1, p. 160-169.
- NIKITIN, S.E. et al. (2020). “Gradual pressure-induced enhancement of magnon excitations in  $CeCoSi$ ”. In : *Physical Review B* 101.21, p. 214426.
- NIKITIN, S.E. et al. (2021). “Magnetic field induced softening of spin waves and hard-axis order in the Kondo-lattice ferromagnet  $CeAgSb_2$ ”. In : *Physical Review B* 104.11, p. 115169.
- NING, F.L. et al. (2010). “Contrasting spin dynamics between underdoped and overdoped  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ ”. In : *Physical review letters* 104.3, p. 037001.

- 
- NIU, X.H. et al. (2016). "A unifying phase diagram with correlation-driven superconductor-to-insulator transition for the 122 series of iron chalcogenides". In : *Physical Review B* 93.5, p. 054516.
- NOHARA, M. et KUDO, K. (2017). "Arsenic chemistry of iron-based superconductors and strategy for novel superconducting materials". In : *Advances in Physics : X* 2.2, p. 450-461.
- NOMURA, T. et al. (2009). "Comparison of crystal structures and the effects of Co substitution in a new member of the Fe-1111 superconductor family AeFeAsF (Ae= Ca and Sr) : a possible candidate for a higher-Tc superconductor". In : *Superconductor Science and Technology* 22.5, p. 055016.
- NORIKI, Y. et YAMAMOTO, S. (2017). "Modified Spin-Wave Theory on Low-Dimensional Heisenberg Ferrimagnets : A New Robust Formulation". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 86.3, p. 034714.
- NORMAN, M.R. (2016). "Colloquium : Herbertsmithite and the search for the quantum spin liquid". In : *Reviews of Modern Physics* 88.4, p. 041002.
- NOZIERES, P. (1974). "A "Fermi-liquid" description of the Kondo problem at low temperatures". In : *Journal of low temperature physics* 17.1, p. 31-42.
- NOZIÈRES, P. (2005). "Kondo lattices and the mott metal-insulator transition". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 74.1, p. 4-7.
- OGUCHI, T. (1960). "Theory of spin-wave interactions in ferro-and antiferromagnetism". In : *Physical Review* 117.1, p. 117.
- OGUCHI, T. (1965). "Theory of magnetism in  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 20.12, p. 2236-2243.
- OKANE, T. et al. (2009). "4 f-Derived Fermi Surfaces of  $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  near the Quantum Critical Point : Resonant Soft-X-Ray ARPES Study". In : *Physical review letters* 102.21, p. 216401.
- ONNES, H.K. (1911). "Further Experiments with Liquid Helium. D. On the Change of the Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury". In : *Through Measurement to Knowledge*. Springer, p. 264-266.
- ŌNUKI, Y. et al. (1984). "Magnetic property of a new Kondo lattice intermetallic compound :  $\text{CeCu}_6$ ". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 53.4, p. 1210-1213.

- 
- OSHIKAWA, M. (2000). "Topological approach to Luttinger's theorem and the fermi surface of a kondo lattice". In : *Physical Review Letters* 84.15, p. 3370.
- OTA, Y. et al. (2009). "Electrical and magnetic properties of CeAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 78.3, p. 034714.
- OTT, H.R. et al. (1984). "p-wave superconductivity in UBe<sub>13</sub>". In : *Ten Years of Superconductivity : 1980–1990*. Springer, p. 156-159.
- PATIL, S. et al. (2016). "ARPES view on surface and bulk hybridization phenomena in the antiferromagnetic Kondo lattice CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Nature communications* 7.1, p. 1-8.
- PAUL, I. et al. (2008). "Multiscale fluctuations near a Kondo breakdown quantum critical point". In : *Physical Review B* 78.3, p. 035109.
- PAULING, L. (1949). "A resonating-valence-bond theory of metals and intermetallic compounds". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 196.1046, p. 343-362.
- PEARSON, W.B. (1955). "CIII. Electron transport in copper and dilute alloys at low temperature : III : Solid solutions of iron in copper". In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 46.379, p. 911-919.
- PETHICK, C.J. et CARNEIRO, G.M. (1973). "Specific heat of a normal fermi liquid. i. landau-theory approach". In : *Physical Review A* 7.1, p. 304.
- PETROVIC, C. et al. (2001). "Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn<sub>5</sub> at 2.3 K". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 13.17, p. L337.
- PFLEIDERER, C. (2009). "Superconducting phases of f-electron compounds". In : *Reviews of Modern Physics* 81.4, p. 1551.
- PIKUL, A.P. et al. (2010). "Lack of magnetic ordering in Ce<sub>1-x</sub>LaxNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *physica status solidi (b)* 247.3, p. 691-693.
- PIKUL, A.P. et al. (2012). "Single-ion Kondo scaling of the coherent Fermi liquid regime in Ce<sub>1-x</sub>LaxNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *Physical review letters* 108.6, p. 066405.
- PIKUL, A.P. et al. (2017). "Search for unconventional superconductors among the YTE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> compounds (TE= Cr, Co, Ni, Rh, Pd, Pt)". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 29.19, p. 195602.
- PINES, D. et NOZIÈRES, P. (s. d.). "Neutral Fermi Liquids". In : *The Theory of Quantum Liquids*. CRC Press, p. 5-81.
- PITAIEVSKII, L.P. et LIFSHITZ, E.M. (1981). *Physical Kinetics : Volume 10*. T. 10. Butterworth-Heinemann.



- 
- PITCHER, M.J. et al. (2008). "Structure and superconductivity of LiFeAs". In : *Chemical Communications* 45, p. 5918-5920.
- PIVA, M.M. et al. (2020). "Electronic and magnetic properties of stoichiometric CeAuBi<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 101.21, p. 214431.
- POETTGEN, R. et JOHRENDT, D. (2008). "Materials with ZrCuSiAs-type structure". In : *Zeitschrift für Naturforschung B* 63.10, p. 1135-1148.
- POLYAKOV, A. (2013). "Fermi-surface investigations of rare-earth transition-metal compounds". In.
- PÖTTGEN, R. et JOHRENDT, D. (2000). "Equiatomic intermetallic europium compounds : syntheses, crystal chemistry, chemical bonding, and physical properties". In : *Chemistry of materials* 12.4, p. 875-897.
- PÖTTGEN, R. et al. (2016). "Cerium intermetallics CeTX–review III". In : *Zeitschrift für Naturforschung B* 71.3, p. 165-191.
- PÖTTGEN, R. et al. (2020). *Rare Earth Chemistry, partie 2.4*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- POUDEL, B. et al. (2021). "Photo-emission signatures of coherence breakdown in Kondo alloys : dynamical mean-field theory approach". In : *New Journal of Physics*.
- POUROVSKII, L. et al. (2008). "Local moment vs. Kondo behavior of the 4f-electrons in rare-earth iron oxy pnictides". In : *EPL (Europhysics Letters)* 84.3, p. 37006.
- POURRET, A. et al. (2019). "Transport Spectroscopy of the Field Induced Cascade of Lifshitz Transitions in YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 88.10, p. 104702.
- PRANDO, G. et al. (2013). "Role of in-plane and out-of-plane dilution in CeFeAsO : Charge doping versus disorder". In : *Physical Review B* 87.17, p. 174519.
- QAZILBASH, M.M. et al. (2009). "Electronic correlations in the iron pnictides". In : *Nature Physics* 5.9, p. 647-650.
- QUEBE, P. et al. (2000). "Quaternary rare earth transition metal arsenide oxides RTAsO (T= Fe, Ru, Co) with ZrCuSiAs type structure". In : *Journal of alloys and compounds* 302.1-2, p. 70-74.
- QUEZEL, S. et al. (1984). "Magnetic ordering in TbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Solid state communications* 49.7, p. 685-691.
- RAGEL, F.C. et PLESSIS, P.dV. du (2004). "Transition from dense Kondo to the intermediate-valence regime in the Ce(Pt<sub>1-x</sub>Nix)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> alloys". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 16.15, p. 2647.

- 
- RAGEL, F.C. et al. (2009). "Dilution and non-Fermi-liquid effects in the CePtIn Kondo lattice". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 21.4, p. 046008.
- RAGHU, S. et al. (2008). "Minimal two-band model of the superconducting iron oxypnictides". In : *Physical Review B* 77.22, p. 220503.
- RAMIRES, A. et al. (2012). " $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> : A Critical Nodal Metal". In : *Physical review letters* 109.17, p. 176404.
- READ, Nicholas et NEWNS, DM (1983). "On the solution of the Coqblin-Schreiffer Hamiltonian by the large-N expansion technique". In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 16.17, p. 3273.
- RECH, J. et al. (2006). "Schwinger Boson approach to the fully screened Kondo model". In : *Physical review letters* 96.1, p. 016601.
- REINERT, F. et al. (2001). "Temperature dependence of the Kondo resonance and its satellites in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Physical review letters* 87.10, p. 106401.
- REN, Z. et al. (2016). "Scaling behavior of temperature-dependent thermopower in CeAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> under pressure". In : *Physical Review B* 94.2, p. 024522.
- RICE, MJ (1968). "Electron-electron scattering in transition metals". In : *Physical Review Letters* 20.25, p. 1439.
- RISEBOROUGH, P.S. et LAWRENCE, J.M. (2016). "Mixed valent metals". In : *Reports on Progress in Physics* 79.8, p. 084501.
- ROSA, P.F.S. et al. (2015). "Role of dimensionality in the Kondo CeTX<sub>2</sub> family : The case of CeCd<sub>0.7</sub>Sb<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 92.13, p. 134421.
- ROSSAT-MIGNOD, J. et al. (1977). "Phase diagram and magnetic structures of CeSb". In : *Physical Review B* 16.1, p. 440.
- ROTTER, M. et al. (2008). "Superconductivity at 38 K in the iron arsenide (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>". In : *Physical review letters* 101.10, p. 107006.
- RUDERMAN, M.A. et KITTEL, C. (1954). "Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons". In : *Physical Review* 96.1, p. 99.
- RULLIER-ALBENQUE, F. et al. (2010). "Hole and electron contributions to the transport properties of Ba (Fe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> single crystals". In : *Physical Review B* 81.22, p. 224503.
- RUNGE, E.K.R. et al. (1995). "Electronic structure of CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 51.16, p. 10375.
- SACHDEV, S. (1999). "Quantum phase transitions". In : *Physics world* 12.4, p. 33.

- 
- SAKAKIBARA, T. et al. (1993). "Single-site and inter-site effects in diluted heavy fermion compounds". In : *Physica B : Condensed Matter* 186, p. 317-322.
- SAPAROV, B. et SEFAT, A.S. (2013). "Crystals, magnetic and electronic properties of a new ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type BaMn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> and K-doped compositions". In : *Journal of Solid State Chemistry* 204, p. 32-39.
- SARKAR, R. et al. (2010). "Interplay between Co 3d and Ce 4f magnetism in CeCoAsO". In : *Physical Review B* 82.5, p. 054423.
- SCALAPINO, D.J. et al. (1986). "D-wave pairing near a spin-density-wave instability". In : *Physical Review B* 34.11, p. 8190.
- SCHEERER, G.W. et al. (2017). "High-pressure study of the ground-and superconducting-state properties of CeAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 86.6, p. 064710.
- SCHEERER, G.W. et al. (2018a). "Heavy-fermion superconductivity in CeAg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Interplay of spin and valence fluctuations". In : *Physica B : Condensed Matter* 536, p. 150-154.
- SCHEERER, G.W. et al. (2018b). "The dominant role of critical valence fluctuations on high T<sub>c</sub> superconductivity in heavy fermions". In : *npj Quantum Materials* 3.1, p. 1-7.
- SCHMALFUß, D. et al. (2006). "Quantum J<sub>1</sub>-J<sub>2</sub> Antiferromagnet on a Stacked Square Lattice : Influence of the Interlayer Coupling on the Ground-State Magnetic Ordering". In : *Physical review letters* 97.15, p. 157201.
- SELSANE, M. et al. (1990). "Structural, magnetic and valence properties of CeM<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (M= Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt)". In : *Physica B : Condensed Matter* 163.1-3, p. 213-215.
- SENGUPTA, K. et al. (2004). "Magnetic, electrical resistivity, heat-capacity, and thermopower anomalies in CeCuAs<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 70.6, p. 064406.
- SENTHIL, T. et al. (2004). "Weak magnetism and non-Fermi liquids near heavy-fermion critical points". In : *Physical Review B* 69.3, p. 035111.
- SERA, M. et al. (1997). "Anisotropic pseudogap in CeNiSn and CeRhSb studied by a thermal-conductivity measurement". In : *Physical Review B* 55.10, p. 6421.
- SERENI, J.G. et al. (2010a). "CeRuGe and CeRuSi : Heavy fermion systems with some unusual features". In : *Journal of Physics : Conference Series*. T. 200. 1. IOP Publishing, p. 012181.
- SERENI, J.G. et al. (2010b). "Tuning ground state degeneracy and quantum criticality in Ce<sub>1-x</sub>LaxTiGe". In : *physica status solidi (b)* 247.3, p. 707-709.
- SETTAI, R. et al. (1997). "Single crystal growth and magnetic properties of CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 66.8, p. 2260-2263.

- 
- SHATRUK, M. (2019). "ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> structure type : The "perovskite" of intermetallics". In : *Journal of Solid State Chemistry* 272, p. 198-209.
- SHEN, B. et al. (2020). "Strange-metal behaviour in a pure ferromagnetic Kondo lattice". In : *Nature* 579.7797, p. 51-55.
- SHIM, J.H. et al. (2007). "Modeling the localized-to-itinerant electronic transition in the heavy fermion system CeIrIn<sub>5</sub>". In : *Science* 318.5856, p. 1615-1617.
- SHIMIZU, Y. et al. (2012). "Anomalous Transport Properties via the Competition between the RKKY Interaction and the Kondo Effect in CexLa<sub>1-x</sub>Ru<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 81.4, p. 044707.
- SHIROKA, T. et al. (2017). "High-T<sub>c</sub> superconductivity in undoped ThFeAsN". In : *Nature communications* 8.1, p. 1-6.
- SIDOROV, V.A. et al. (2003). "Magnetic phase diagram of the ferromagnetic Kondo-lattice compound CeAgSb<sub>2</sub> up to 80 kbar". In : *Physical Review B* 67.22, p. 224419.
- SINGH, D.J. et DU, M.H. (2008). "Density functional study of LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> : a low carrier density superconductor near itinerant magnetism". In : *Physical Review Letters* 100.23, p. 237003.
- SINGH, D.K. et al. (2012). "Multiple magnetic structures of correlated Ce ions in intermetallic CeAu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 86.6, p. 060405.
- SLATER, J.C. (1936). "The ferromagnetism of nickel". In : *Physical Review* 49.7, p. 537.
- SMIDMAN, M. et al. (2017). "Superconductivity and spin-orbit coupling in non-centrosymmetric materials : A review". In : *Reports on Progress in Physics* 80.3, p. 036501.
- SOH, J.H. et al. (2013). "Inelastic Neutron Scattering Study of a Nonmagnetic Collapsed Tetragonal Phase in Nonsuperconducting CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> : Evidence of the Impact of Spin Fluctuations on Superconductivity in the Iron-Arsenide Compounds". In : *Physical review letters* 111.22, p. 227002.
- STAROWICZ, P. et al. (2014). "Evidence of momentum-dependent hybridization in Ce<sub>2</sub>Co<sub>0.8</sub>Si<sub>3.2</sub>". In : *Physical Review B* 89.11, p. 115122.
- STEEMAN, R.A. et al. (1988). "CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : A reduced-moment antiferromagnet". In : *Solid state communications* 66.2, p. 103-107.
- STEGLICH, F. et al. (1979). "Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism : CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Physical Review Letters* 43.25, p. 1892.
- STEGLICH, F. et al. (1997). "'Non-Fermi-liquid" phenomena in heavy-fermion CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *Physica B : Condensed Matter* 237, p. 192-196.

- 
- STEWART, G.R. (2001). "Non-Fermi-liquid behavior in d-and f-electron metals". In : *Reviews of modern Physics* 73.4, p. 797.
- STEWART, G.R. (2006). "Addendum : Non-Fermi-liquid behavior in d-and f-electron metals". In : *Reviews of Modern Physics* 78.3, p. 743.
- STEWART, G.R. (2011). "Superconductivity in iron compounds". In : *Reviews of Modern Physics* 83.4, p. 1589.
- STOCKERT, O. et al. (2004). "Nature of the A phase in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Physical review letters* 92.13, p. 136401.
- STRYDOM, A.M. (2012). "Low-temperature physical properties of heavy-fermion CeRh<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>". In : *Journal of Physics : Conference Series*. T. 400. 3. IOP Publishing, p. 032092.
- SUGAWARA, H. et al. (2000). "Metamagnetic anomaly in single-crystalline CeFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> and Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *Physica B : Condensed Matter* 281, p. 69-70.
- SUGIYAMA, K. et al. (1990). "Field-induced destruction of heavy fermion state in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 59.9, p. 3331-3339.
- SÜLLOW, S. et al. (1999). "Doniach phase diagram, revisited : From ferromagnet to Fermi liquid in pressurized CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>". In : *Physical review letters* 82.14, p. 2963.
- SUMIYAMA, A. et al. (1986). "Coherent Kondo State in a Dense Kondo Substance : Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>Cu<sub>6</sub>". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 55.4, p. 1294-1304.
- SUZUKI, H. et al. (2001). "Magnetic properties and resistivity of ternary compounds CeNi<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X= Sb, As, P)". In : *Journal of alloys and compounds* 323, p. 520-523.
- SZLAWSKA, M. et KACZOROWSKI, D. (2008). "Intriguing magnetic and electrical transport behavior in novel CeTAs<sub>2</sub> (T= Cu, Ag, Au) compounds". In : *Journal of alloys and compounds* 451.1-2, p. 464-466.
- SZYTUŁA, A. (1991). "Magnetic properties of ternary intermetallic rare-earth compounds". In : *Handbook of magnetic materials* 6, p. 85-180.
- TABATA, C. et al. (2017). "Neutron diffraction study on single-crystalline UAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 96.21, p. 214442.
- TAKABATAKE, T. et al. (1997). "Magnetic and structural transitions in CeRh<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>". In : *Physica B : Condensed Matter* 230, p. 223-225.
- TAKAHASHI, M. et al. (2018). "Multi-band Electronic Structure of Ferromagnetic CeRuPO". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 87.4, p. 043703.
- TAKANO, Y. et al. (2006). "Heavy fermion like behavior in layered Ce-based oxysulfides". In : *Journal of alloys and compounds* 408, p. 101-103.

- 
- TAKANO, Y. et al. (2008). "Electrical and magnetic properties of LnOZnPn (Ln= rare earths ; Pn= P, As, Sb)". In : *Journal of alloys and compounds* 451.1-2, p. 467-469.
- TAKEMORI, A. et al. (2018). "Change of Fermi surface states related with two different T<sub>c</sub>-raising mechanisms in iron pnictide superconductors". In : *Physical Review B* 98.10, p. 100501.
- TANIDA, H. et al. (2019). "Successive Phase Transition at Ambient Pressure in CeCoSi : Single Crystal Studies". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 88.5, p. 054716.
- TANIDA, H. et al. (2022). "Nonsymmorphic Antiferromagnet LaMnSi : Single-Crystal Studies". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 91.1, p. 013704.
- TEATUM, E.T. et al. (1968). *Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behavior of the elements in binary alloy systems*. Rapp. tech. Los Alamos Scientific Lab., N. Mex.
- TENCÉ, S. et al. (2008). "Modulated magnetic structures of the antiferromagnetic hydride CeRuSiH". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 20.25, p. 255239.
- TENCÉ, S.M. (2009). "Propriétés et structures d'hydrures et de composés magnéto-caloriques à base de terres rares". Thèse de doct. Bordeaux 1.
- THALER, A. et al. (2010). "Physical and magnetic properties of Ba(Fe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> single crystals". In : *Physical Review B* 82.1, p. 014534.
- THALMEIER, P. et ZWICKNAGL, G. (2004). "Unconventional superconductivity and magnetism in lanthanide and actinide intermetallic compounds". In : *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* 34, p. 135-287.
- THAMIZHAVEL, A. et al. (2003a). "Anisotropic electrical and magnetic properties of CeTSb<sub>2</sub> (T= Cu, Au, and Ni) single crystals". In : *Physical Review B* 68.5, p. 054427.
- THAMIZHAVEL, A. et al. (2003b). "Low temperature magnetic properties of CeTBi<sub>2</sub> (T : Ni, Cu and Ag) single crystals". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 72.10, p. 2632-2639.
- THAMIZHAVEL, A. et al. (2007). "Anisotropic magnetic properties of CeAg<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> single crystals". In : *Physical Review B* 75.14, p. 144426.
- THAMIZHAVEL, A. et al. (2008). "Quasi-quartet crystal electric field ground state in a tetragonal CeAg<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> single crystal". In : *Physica B : Condensed Matter* 403.5-9, p. 792-794.
- THOMAS, S.M. et al. (2016). "Hall effect anomaly and low-temperature metamagnetism in the Kondo compound CeAgBi<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 93.7, p. 075149.

- 
- THOMSON, S.J. et al. (2013). "Helical glasses near ferromagnetic quantum criticality". In : *Physical Review B* 87.22, p. 224203.
- TINKHAM, M. (1966). *Introduction to superconductivity*. Courier Corporation.
- TOU, H. et al. (1995). "d-Wave Superconductivity in Antiferromagnetic Heavy-Fermion Compound UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>—Evidence from 27 A l NMR/NQR Studies—". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 64.3, p. 725-729.
- TRAN, V.H. et BUKOWSKI, Z. (2014). "Ferromagnetism in the Kondo-lattice compound CePd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 26.25, p. 255602.
- TREMEL, W. et HOFFMANN, R. (1987). "Square nets of main-group elements in solid-state materials". In : *Journal of the American Chemical Society* 109.1, p. 124-140.
- TSUJII, N. et al. (2006). "Grand Kadowaki–Woods relation of heavy-fermion systems with degeneracy". In : *Physica B : Condensed Matter* 378, p. 730-731.
- TSVELICK, A.M. et WIEGMANN, P.B. (1983). "Exact results in the theory of magnetic alloys". In : *Advances in Physics* 32.4, p. 453-713.
- VALENZUELA, B. et al. (2013). "Optical conductivity and Raman scattering of iron superconductors". In : *Physical Review B* 87.7, p. 075136.
- VAN HARLINGEN, D.J. (1995). "Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors—Evidence for dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> symmetry". In : *Reviews of Modern Physics* 67.2, p. 515.
- VAN VLECK, J.H. (1953). "Models of exchange coupling in ferromagnetic media". In : *Reviews of modern physics* 25.1, p. 220.
- VANEY, J.B. et al. (2022). "Topotactic fluorination of intermetallics as an efficient route towards quantum materials". In : *Nature communications* 13.1, p. 1-9.
- VARGOZ, E. et JACCARD, D. (1998). "Superconducting and normal properties of CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> at high pressure". In : *Journal of magnetism and magnetic materials* 177, p. 294-295.
- VILDOSOLA, V. et al. (2008). "Bandwidth and Fermi surface of iron oxypnictides : Covalency and sensitivity to structural changes". In : *Physical Review B* 78.6, p. 064518.
- VILLAIN, J. (1959). "La structure des substances magnetiques". In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 11.3-4, p. 303-309.
- VILLAIN, J. et al. (1980). "Order as an effect of disorder". In : *Journal de Physique* 41.11, p. 1263-1272.
- VON BOEHM, J. et BAK, P. (1979). "Devil's stairs and the commensurate-commensurate transitions in CeSb". In : *Physical Review Letters* 42.2, p. 122.

- 
- WANG, A.F. et al. (2013a). "Calorimetric study of single-crystal CsFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>". In : *Physical Review B* 87.21, p. 214509.
- WANG, C. et al. (2016). "A new ZrCuSiAs-type superconductor : ThFeAsN". In : *Journal of the American Chemical Society* 138.7, p. 2170-2173.
- WANG, J. et al. (2020). "Quantum phase transition in a two-dimensional Kondo-Heisenberg model : A dynamical Schwinger-boson large-N approach". In : *Physical Review B* 102.11, p. 115133.
- WANG, M. et al. (2013b). "Doping dependence of spin excitations and its correlations with high-temperature superconductivity in iron pnictides". In : *Nature communications* 4.1, p. 1-10.
- WATSON, M.D. et al. (2019). "Probing the reconstructed Fermi surface of antiferromagnetic BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> in one domain". In : *npj Quantum Materials* 4.1, p. 1-9.
- WEBER, H. et VOJTA, M. (2008). "Heavy-fermion metals with hybridization nodes : Unconventional Fermi liquids and competing phases". In : *Physical Review B* 77.12, p. 125118.
- WELTER, R. et al. (1992). "Magnetic properties of RFeSi (R= La-Sm, Gd-Dy) from susceptibility measurements and neutron diffraction studies". In : *Journal of alloys and compounds* 189.1, p. 49-58.
- WELTER, R. et al. (1998). "MgTGe (T≡ Mn, Fe) compounds of the CeFeSi-type. Magnetic structure of MgMnGe from neutron diffraction study". In : *Solid state communications* 108.12, p. 933-938.
- WENG, Z.F. et al. (2016). "Multiple quantum phase transitions and superconductivity in Ce-based heavy fermions". In : *Reports on Progress in Physics* 79.9, p. 094503.
- WILHELM, H. et JACCARD, D. (2004). "Probing the phase diagram of CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> by thermopower at high pressure". In : *Physical Review B* 69.21, p. 214408.
- WILLERS, T. et al. (2015). "Correlation between ground state and orbital anisotropy in heavy fermion materials". In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.8, p. 2384-2388.
- WILSON, K.G. (1975). "The renormalization group : Critical phenomena and the Kondo problem". In : *Reviews of modern physics* 47.4, p. 773.
- WON, H. et al. (2004). "Gap symmetry of superconductivity in UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>". In : *Physical Review B* 70.14, p. 140509.
- WOPERSNOW, W. et SCHUBERT, K. (1977). "Nickel-palladium-germanium alloys". In : *Journal of the Less Common Metals* 52.1, p. 1-12.



- 
- WU, G. et al. (2009). "Superconductivity at 56 K in samarium-doped SrFeAsF". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 21.14, p. 142203.
- WU, J. et al. (2019a). "Pseudogap Control of Physical and Chemical Properties in CeFeSi-Type Intermetallics". In : *Inorganic chemistry* 58.4, p. 2848-2855.
- WU, S. et al. (2019b). "Incommensurate magnetism near quantum criticality in CeNiAsO". In : *Physical Review Letters* 122.19, p. 197203.
- WU, W. et TREMBLAY, A.M.S. (2015). "d-wave superconductivity in the frustrated two-dimensional periodic Anderson model". In : *Physical Review X* 5.1, p. 011019.
- WU, Y. et al. (2021). "Anisotropic c- f Hybridization in the Ferromagnetic Quantum Critical Metal CeRh<sub>6</sub>Ge<sub>4</sub>". In : *Physical review letters* 126.21, p. 216406.
- XIAO, Y. et al. (2009). "Magnetic order in the CaFe<sub>1-x</sub>CoxAsF (x= 0.00, 0.06, 0.12) superconducting compounds". In : *Physical Review B* 79.6, p. 060504.
- YAMAOKA, H. et al. (2014). "Role of valence fluctuations in the superconductivity of Ce<sub>122</sub> compounds". In : *Physical review letters* 113.8, p. 086403.
- YE, Z.R. et al. (2014). "Extraordinary doping effects on quasiparticle scattering and bandwidth in iron-based superconductors". In : *Physical Review X* 4.3, p. 031041.
- YIN, Z.P. et al. (2014). "Spin dynamics and orbital-antiphase pairing symmetry in iron-based superconductors". In : *Nature Physics* 10.11, p. 845-850.
- YOSIDA, K. (1957). "Magnetic properties of Cu-Mn alloys". In : *Physical Review* 106.5, p. 893.
- YU, Y. et KIVELSON, S.A. (2020). "Phases of frustrated quantum antiferromagnets on the square and triangular lattices". In : *Physical Review B* 101.21, p. 214404.
- YUAN, H.Q. et al. (2006). "Non-Fermi liquid states in the pressurized CeCu<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Gex)<sub>2</sub> system : Two critical points". In : *Physical review letters* 96.4, p. 047008.
- ZAPF, S. et DRESSEL, M. (2016). "Europium-based iron pnictides : a unique laboratory for magnetism, superconductivity and structural effects". In : *Reports on Progress in Physics* 80.1, p. 016501.
- ZHANG, P. et al. (2016). "Disentangling the surface and bulk electronic structures of LaOFeAs". In : *Physical Review B* 94.10, p. 104517.
- ZHANG, Q. et al. (2013). "Magnetic structures and interplay between rare-earth Ce and Fe magnetism in single-crystal CeFeAsO". In : *Physical Review B* 88.17, p. 174517.
- ZHAO, J. et al. (2008). "Structural and magnetic phase diagram of CeFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> and its relation to high-temperature superconductivity". In : *Nature materials* 7.12, p. 953-959.

- 
- ZHENG, C. et HOFFMANN, R. (1986). "Donor-acceptor layer formation and lattice site preference in the solid : the  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  structure". In : *Journal of the American Chemical Society* 108.11, p. 3078-3088.
- ZHU, X. et al. (2009). "Superconductivity in fluoride-arsenide  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAsF}$  compounds". In : *EPL (Europhysics Letters)* 85.1, p. 17011.
- ZLATIĆ, V. et MONNIER, R. (2005). "Theory of the thermoelectricity of intermetallic compounds with Ce or Yb ions". In : *Physical Review B* 71.16, p. 165109.
- ZWICKNAGL, G. et PULST, U. (1993). "CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : Renormalized band structure, quasiparticles and co-operative phenomena". In : *Physica B : Condensed Matter* 186, p. 895-898.