

Université de Montréal

Étude des aimants quantiques et supraconducteurs non conventionnels

par
Bobby Prévost

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

Décembre, 2009

© Bobby Prévost, 2009.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Étude des aimants quantiques et supraconducteurs non conventionnels

présenté par:

Bobby Prévost

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

| | |
|--------------------|------------------------|
| Richard Leonelli, | président-rapporteur |
| Andrea D. Bianchi, | directeur de recherche |
| Michel Côté, | membre du jury |

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Une première partie de ce mémoire portera sur l'analyse des états fondamentaux magnétiques de deux composés isolants et magnétiquement frustrés SrDy_2O_4 et SrHo_2O_4 . Une étude de la chaleur spécifique à basse température sous l'effet de champs magnétiques de ces échantillons a été menée afin de détecter la présence de transitions de phases. L'utilisation d'un composé isostructural non magnétique, le SrLu_2O_4 , a permis l'isolement de la composante magnétique à la chaleur spécifique. Les comportements observés sont non conformes avec les transitions magnétiques conventionnelles. De plus, le calcul de l'entropie magnétique ne montre qu'un recouvrement partiel de l'entropie associée à un système d'ions magnétiques.

En second lieu, une analyse des oscillations quantiques de Haas-van Alphen a été effectuée dans le LuCoIn_5 , composé apparenté au supraconducteur à fermions lourds CeCoIn_5 . Les résultats obtenus montrent une topologie de la surface de Fermi très différente comparativement aux CeCoIn_5 et LaCoIn_5 , ayant un comportement beaucoup plus tridimensionnel sans les cylindres caractéristiques présents chez les autres membres de cette famille.

Finalement, le montage d'un système de détection PIXE a permis l'analyse nucléaire d'échantillons afin de déterminer la concentration de chacun des éléments les constituant. L'analyse a été effectuée sur une série d'échantillons $\text{Yb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoIn}_5$ dont le changement de concentration a des effets importants sur les propriétés du système.

Mots clés: État magnétique, Aimant quantique, Fermions lourds, Supraconductivité, PIXE

ABSTRACT

The first part of this thesis consist of the analysis the magnetic ground states of two magnetically frustrated insulator compounds SrDy_2O_4 and SrHo_2O_4 . A study of the low temperature specific heat in magnetic fields has been carried on in order to detect phase transitions. The magnetic contribution to the specific heat has been determined using the isostructural but non magnetic compound SrLu_2O_4 . The observed behaviour does not conform with conventional magnetic phase transitions. Also, the calculated magnetic entropy shows only a partial recovery of the entropy normally associated with magnetic ions in the systems.

In the second study, I measured and analyzed de Haas-van Alphen quantum oscillations in LuCoIn_5 , a compound related to the heavy fermion superconductor CeCoIn_5 . The obtained results show a Fermi surface topology greatly differing from the CeCoIn_5 and LaCoIn_5 , having a much more tridimensional behaviour, compared to the characteristics cylinder exhibited by the other members of this family.

In the last part of my thesis, I'm am describing the set up of a PIXE detection system used for the nuclear analysis of thick samples in order to calculate the concentration of each element present. The analysis has been carried on a series of samples of $\text{Yb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoIn}_5$, where the variation of concentration has major repercussions on the electronic and magnetic properties of the system.

Keywords : Magnetic ground state, Quantum magnet, Heavy fermions, Superconductivity, PIXE

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------------|
| RÉSUMÉ | iii |
| ABSTRACT | iv |
| TABLE DES MATIÈRES | v |
| LISTE DES FIGURES | vii |
| REMERCIEMENTS | x |
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 : ÉTUDE DES AIMANTS QUANTIQUES SrDy₂O₄ ET SrHo₂O₄ | 3 |
| 1.1 Introduction | 3 |
| 1.2 Frustration géométrique | 5 |
| 1.3 Identification expérimentale de la frustration | 8 |
| 1.4 Diffraction de neutrons | 10 |
| 1.5 Chaleur spécifique et entropie | 13 |
| 1.6 Conclusion | 23 |
| CHAPITRE 2 : ÉTUDE DES OSCILLATIONS QUANTIQUES DANS LE LuCoIn₅ | 25 |
| 2.1 Introduction | 25 |
| 2.1.1 Métaux de fermions lourds | 25 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 2.1.2 | Propriété des matériaux 115 | 27 |
| 2.1.3 | Propriétés du CeCoIn_5 | 30 |
| 2.1.4 | Effet du dopage | 32 |
| 2.2 | Oscillations quantiques de Haas-van Alphen | 34 |
| 2.3 | Technique expérimentale | 39 |
| 2.4 | Résultats | 41 |
| 2.4.1 | Dépendance angulaire | 41 |
| 2.4.2 | Masses effectives | 42 |
| 2.4.3 | Comparaison avec le CeCoIn_5 et le LaCoIn_5 | 45 |
| 2.5 | Conclusion | 47 |
| CHAPITRE 3 : DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DE MATÉ- | | |
| RIAUX PAR ANALYSE PIXE | | 49 |
| 3.1 | Introduction | 49 |
| 3.2 | Théorie | 50 |
| 3.3 | Montage expérimental | 51 |
| 3.4 | Calibration | 52 |
| 3.5 | Résultats | 55 |
| 3.6 | Conclusion | 56 |
| CONCLUSION | | 59 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 60 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | États magnétiques fondamentaux selon le niveau de frustration et de désordre. | 4 |
| 1.2 | Structure kagomé avec une interaction antiferromagnétique entre les plus proches voisins causant un phénomène de frustration. | 5 |
| 1.3 | Structures magnétiques frustrées avec interaction antiferromagnétique. . | 6 |
| 1.4 | Illustration de l'équivalence entre le positionnement des atomes d'hydrogène dans la glace et l'alignement des spins sur une structure magnétique formée de tétraèdres. | 7 |
| 1.5 | Comportement de la susceptibilité pour l'identification de la frustration dans un système antiferromagnétique. | 8 |
| 1.6 | Dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $\chi^{-1}(T)$ par mole pour le SrHo_2O_4 et le SrDy_2O_4 | 9 |
| 1.7 | Évolution thermique du patron de diffraction de neutrons du SrHo_2O_4 . . | 11 |
| 1.8 | Structure cristalline et magnétique du SrHo_2O_4 | 12 |
| 1.9 | Chaleur spécifique a basse et haute température de l'échantillon en mettant en évidence les contributions de l'Ag et du SrHo_2O_4 | 14 |
| 1.10 | Comparaisons entre les températures de Debye $\Theta_D(T)$ calculées à partir de chaleurs spécifiques publiées pour le KBr et le Si. | 16 |
| 1.11 | Dépendance thermique de la température de Debye $\Theta_D(T)$ calculée à partir de la chaleur spécifique du composé isostructurel non magnétique SrLu_2O_4 | 17 |

| | |
|---|----|
| 1.12 Contributions magnétiques et structurales à la chaleur spécifique du SrDy ₂ O ₄ et SrHo ₂ O ₄ | 18 |
| 1.13 Dépendance thermique de la chaleur spécifique magnétique $C_{\text{mag}}(T)$ du SrHo ₂ O ₄ sous des champs magnétiques entre 0 et 9 T. | 19 |
| 1.14 Dépendance thermique de la chaleur spécifique magnétique $C_{\text{mag}}(T)$ du SrDy ₂ O ₄ sous des champs magnétiques entre 0 et 9 T. | 19 |
| 1.15 Superposition des courbes de chaleur spécifique à champ nul pour le SrHo ₂ O ₄ et le SrDy ₂ O ₄ , ainsi d'une représentation typique d'une transition antiferromagnétique. | 20 |
| 1.16 Susceptibilité magnétique $\chi(T)$ du SrHo ₂ O ₄ et du SrDy ₂ O ₄ | 21 |
| 1.17 Chaleur spécifique magnétique sur la température $C_{\text{mag}}(T)/T$ pour le SrDy ₂ O ₄ et le SrHo ₂ O ₄ | 22 |
| 1.18 Entropie magnétique du SrDy ₂ O ₄ et du SrHo ₂ O ₄ $S_{\text{mag}}(B, T)$ par mole de Dy ou Ho pour différents champs magnétiques. | 23 |
| 2.1 Diagramme de phase du supraconducteur CeIn ₃ | 27 |
| 2.2 Structure cristalline HoCoGa ₅ | 28 |
| 2.3 Diagramme de phase du CeMIn ₅ pour différentes concentrations de Co, Rh et Ir. | 29 |
| 2.4 Température critique T_c en fonction de c/a à pression ambiante pour les supraconducteurs à fermions lourds CeMIn ₅ (M = Rh, Ir, Co). | 30 |
| 2.5 Phase magnétique (<i>Q-phase</i>) dans le diagramme de phase supraconducteur du CeCoIn ₅ | 31 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.6 | Représentation sous forme de tubes de Landau des états permis dans l'espace réciproque d'un électron libre lorsqu'un champ magnétique est appliqué. | 36 |
| 2.7 | Schématisme d'un couplemètre capacitif. | 41 |
| 2.8 | Oscillations de Haas-van Alphen dans le LuCoIn_5 | 43 |
| 2.9 | Dépendance angulaire des fréquences dHvA mesurées entre les axes cristallographiques [100] et [001] pour le LuCoIn_5 | 44 |
| 2.10 | Ajustement du facteur d'atténuation thermique afin de déterminer la masse effective. | 45 |
| 2.11 | Dépendance angulaire des fréquences dHvA le long entre les axes cristallographiques [100] et [001] pour le CeCoIn_5 , le LuCoIn_5 et le LaCoIn_5 | 46 |
| 2.12 | Surfaces de Fermi du CeCoIn_5 | 47 |
| 3.1 | Principe de base de PIXE. | 50 |
| 3.2 | Schéma du montage expérimental pour la détection des rayons X. | 52 |
| 3.3 | Spectre d'émission rayon X pour des sources de ^{55}Fe et d' ^{241}Am | 53 |
| 3.4 | Ajustement linéaire de l'intensité théorique des pics d'émission de ^{55}Fe et d' ^{241}Am | 53 |
| 3.5 | Spectre PIXE d'un échantillon pur d'AsGa. | 55 |
| 3.6 | Spectre PIXE d'un échantillon $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ avec $x_{\text{nom}} = 0.6$ | 56 |
| 3.7 | Concentration mesurée avec PIXE en fonction de la concentration nominale des échantillons de $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ | 57 |

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, Andrea Bianchi, pour m'avoir donné la possibilité de poursuivre mes études graduées au sein de son tout nouveau groupe de recherche. Ces deux dernières années furent très instructives, agréables et certainement divertissantes.

Je tiens aussi à remercier nos collaborateurs basés en Allemagne, Marek Bartkowiak, Beate Bergk et Oleg Ignatchik, ainsi que Roy Goodrich pour m'avoir initié aux hasards que peuvent procurer les mesures d'oscillations quantiques, et à l'analyse des résultats qui en découlent, Roman Movshovich et Nobuyuki Kurita pour l'emprunt de leur laboratoire à Los Alamos pour les mesures de chaleurs spécifiques et puis Gabriel Seyfarth, Dan Hurt, Cigdem Capan et Zachary Fisk en Californie pour la croissance des échantillons.

Autres remerciements à Sjoerd Roorda et Alain Houdayer pour le partage de leur expertise au laboratoire de faisceaux d'ions et à Xavier Perraton pour tout le soutien technique !

J'aimerais aussi remercier mes collègues de bureau pour m'avoir permis de travailler dans une atmosphère aussi sympathique et imprévisible.

Et finalement, un gros merci à ma famille et mes amis pour leur soutien et leur présence au cours de ces dernières années !

INTRODUCTION

L'introduction de la mécanique et de la statistique quantique dans la première moitié du 20^e siècle a permis l'élaboration du modèle de Sommerfeld, offrant une description des phénomènes observés dans les métaux simples. Lorsque l'on ajoute de faibles interactions à un tel système, comme par exemple les interactions électron-phonon, une phase supraconductrice peut se développer. Il s'agit d'une première phase macroscopique quantique dans laquelle on trouve tous les électrons occupant une même fonction d'onde. Le phénomène de supraconductivité dans un tel système peut être expliqué par la théorie d'interaction electron-phonon développée par Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS).

En augmentant l'ordre des interactions, nous pouvons par exemple introduire une forte interaction coulombienne, qui est à la base de la compréhension du comportement électronique de beaucoup de matériaux. Celle-ci décrit l'interaction entre les électrons d'un système, et se voit responsable d'une grande part de ses propriétés physiques. Dans certains cas, celles-ci seront si importantes qu'ils ne pourront plus être décrits par l'approximation du gaz d'électrons. Ces systèmes fortement interagissant seront communément appelés systèmes d'électrons fortement corrélés.

Ces fortes corrélations électron-électron sont un point central des recherches effectuées en physique de la matière condensée moderne. Au fil des années, l'étude de matériaux de plus en plus complexes a permis l'élaboration de diagrammes de phases riches en phénomènes nouveaux causés par cette forte interaction. La recherche en ce domaine nous pousse donc au delà de l'image conventionnelle des états fondamentaux ordonnés

faiblement interagissant afin d'identifier et comprendre ces nouvelles phases quantiques.

En particulier, ce mémoire traitera de la supraconductivité dans les systèmes de fermions lourds et de systèmes de spins quantiques au sein de matériaux composés de terres-rares. Ce sont là que deux exemples de phénomènes reliés aux fortes corrélations, auxquels nous pouvons également y inclure la supraconductivité à haute température, voire les cuprates et pnictures de fer ou bien les transitions métal-isolant.

Dans un aimant quantique, les phases magnétiques classiques sont entravées par de fortes fluctuations à basses température. Ces fluctuations peuvent provenir d'une faible valeur du spin électronique ou bien d'interactions magnétiques frustrées. Un premier chapitre traitera de l'analyse de mesures de chaleurs spécifiques à basse température des échantillons de SrDy_2O_4 et SrHo_2O_4 , dont la structure cristalline présente une frustration géométrique.

Les systèmes de fermions lourds représentent un cas typique où les fortes interactions ont une conséquence drastique sur ses propriétés physiques. La découverte récente de supraconducteurs appartenant à cette famille, où la supraconductivité côtoie une phase magnétique, a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs similitudes aux supraconducteurs à haute température, autant pour leur diagramme de phase que leur structure. Le deuxième chapitre de ce mémoire présente une étude des oscillations quantiques du LuCoIn_5 , analogue non magnétique au composé parent supraconducteur CeCoIn_5 , afin d'effectuer l'analyse de sa surface de Fermi. Pour terminer, le chapitre final décrira l'analyse des concentrations par l'émissions de rayons X induits par des protons (PIXE) pour des échantillons de $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$, appartenant à cette même famille.

CHAPITRE 1

ÉTUDE DES AIMANTS QUANTIQUES SrDy_2O_4 ET SrHo_2O_4

Ce chapitre porte sur l'étude des états magnétiques des isolants SrDy_2O_4 et SrHo_2O_4 . Il y sera premièrement présenté les divers types d'états magnétiques, suivi d'un survol du phénomène de frustration magnétique. Une présentation des résultats expérimentaux précédemment publiés par Karunadasa *et al.* [1] exposera le problème de la frustration dans ces matériaux. Il sera par la suite mention des mesures expérimentales et analyses de diffractions de neutrons préalablement effectuées par des collaborateurs à l'Institut Paul-Scherrer en Suisse, et finalement de l'analyse des mesures de chaleurs spécifiques à basse température que nous avons effectuées au *Los Alamos National Laboratory*, au Nouveau-Mexique.

1.1 Introduction

L'étude des phénomènes d'ordre et de désordre est une branche importante de la physique statistique moderne. Ainsi, beaucoup d'efforts ont été portés à la compréhension des mécanismes de bases responsables de l'organisation spontanée, ainsi qu'à la nature des transitions de phases. Depuis près d'une trentaine d'années, une attention particulière a été portée aux modèles dits "frustrés". Le terme *frustration* a été introduit en 1977 indépendamment par Toulouse et Vilain [3, 4] lors de leurs études sur la théorie des verres de spin. Il sert à décrire la situation où un spin inclus dans un système ne peut trouver une orientation satisfaisant entièrement toutes les interactions entre les spins voisins. Typiquement, la frustration sera causée par deux phénomènes :

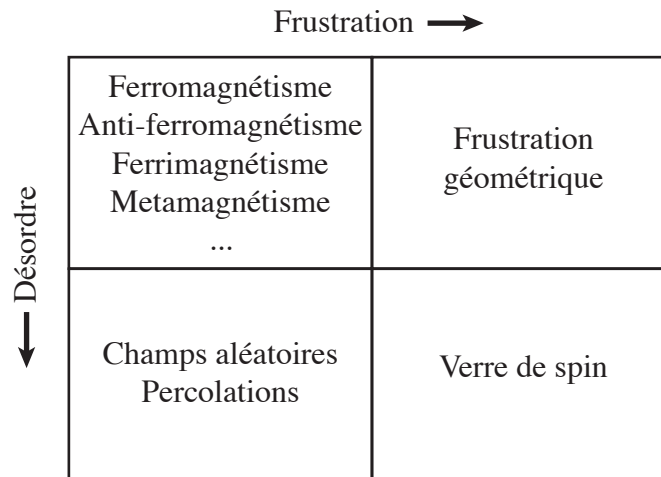


Figure 1.1 – États magnétiques fondamentaux selon le niveau de frustration et de désordre [2].

- Interactions en concurrence, comme dans le cas du verre de spin ;
- La structure cristalline, par exemple triangulaire ou cubique face centrée, avec une interaction antiferromagnétique entre les plus proches voisins.

Les états magnétiques fondamentaux peuvent facilement être classés selon leur degré de désordre et de frustration, comme présentés à la figure 1.1. Dans le coin supérieur gauche, nous avons les interactions classiques complètement expliquées théoriquement, tels le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme ou le ferrimagnétisme. Un cas désordonné, mais non frustré peut être établi par l'insertion de champs magnétiques aléatoires, provenant par exemple d'impuretés magnétiques dans un système normalement ordonné, ou bien par des effets de percolations. Un système à la fois frustré et désordonné sera représenté par les verres de spin (voir la revue de K. Binder et A.P. Young pour plus de détails [5]). Finalement, une classe de matériaux possédera une frustration magnétique, mais tout en ayant ses spins situés sur une maille parfaitement ordonnés. Les systèmes géométriquement frustrés font partie de cette classe.

1.2 Frustration géométrique

Considérons le cas très simple de deux spins. L'énergie d'échange entre les deux est donnée par

$$E_{\text{éch}} = -J(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j). \quad (1.1)$$

Si le terme d'échange J est positif, l'interaction sera ferromagnétique. Si J est négatif, l'interaction sera antiferromagnétique. Dans le cas d'un échange ferromagnétique, tous les spins sont alignés afin de minimiser l'énergie du système. Dans le cas antiferromagnétique, la configuration des spins dépendra de la structure cristalline. Si la structure ne possède pas de formes triangulaires (par exemple réseau carré ou cubique simple), tous les spins seront antiparallèles. Dans le cas où la structure contient des éléments triangulaires, le système ne pourra construire d'états fondamentaux où toutes les inter-

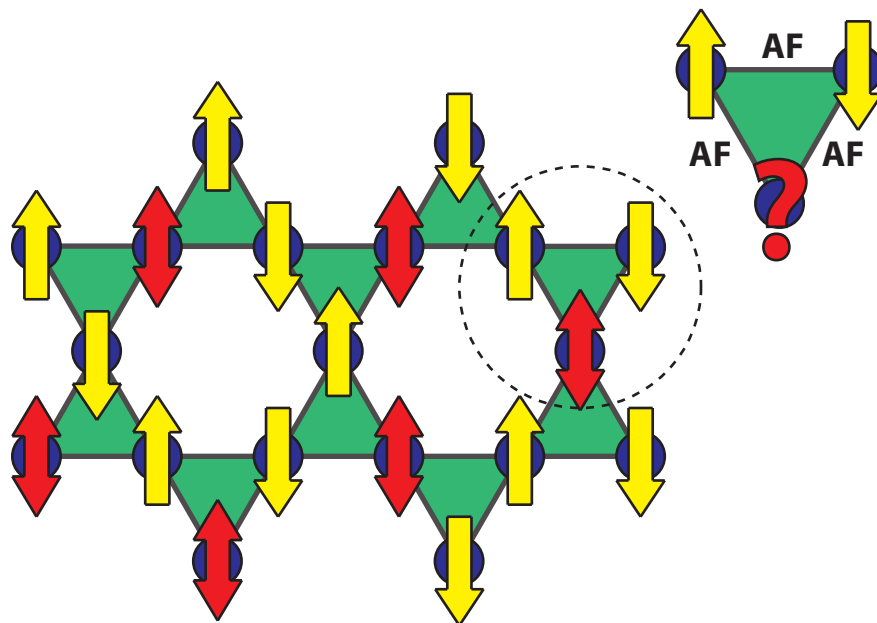


Figure 1.2 – Structure kagomé avec une interaction antiferromagnétique entre les plus proches voisins causant un phénomène de frustration.

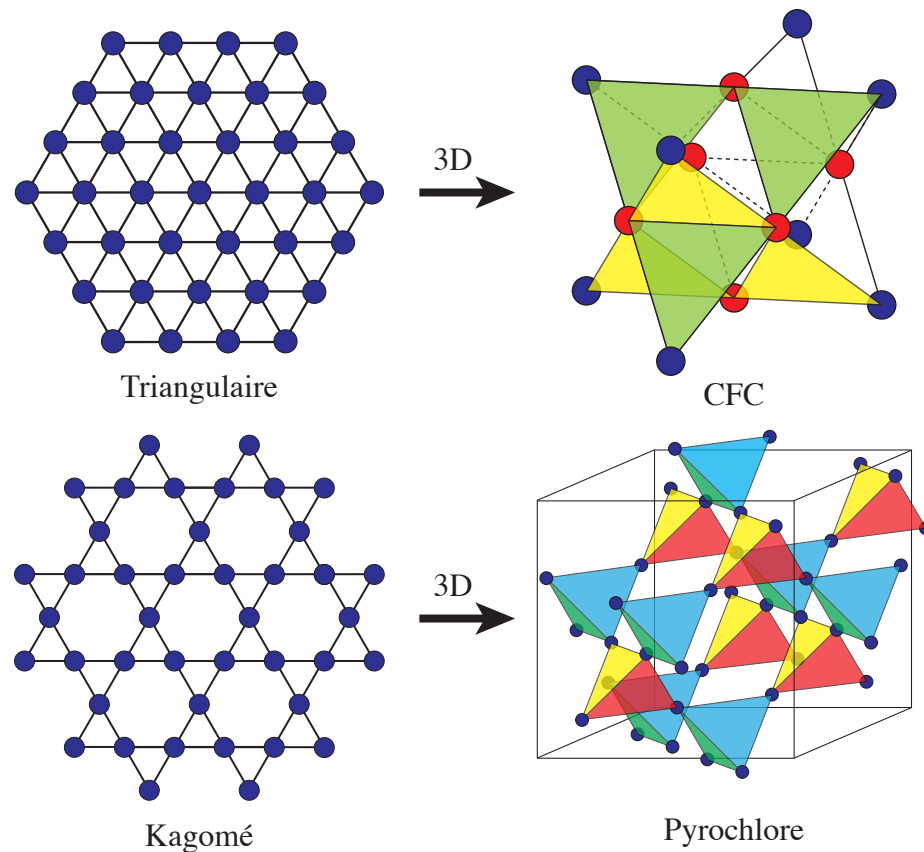


Figure 1.3 – Structures magnétiques frustrées lorsqu’elles sont occupées par des spins avec une interaction antiferromagnétique entre les plus proches voisins. Le haut de la figure présente des réseaux avec des triangles partageant leurs côtés et ceux du bas partagent leurs sommets [2].

actions sont respectées. La figure 1.2 montre l’exemple typique de la structure kagomé formée de triangles partageant leurs sommets. La figure 1.3 contient les quatre exemples classiques de systèmes triangulaires.

Il est possible de généraliser le concept de frustration magnétique et placer ces spins sur une structure tridimensionnelle formée de tétraèdres. L’état fondamental d’un unique tétraèdre formé de spins, montré à la figure 1.4, est caractérisé par deux spins pointant vers l’intérieur du tétraèdre, et les deux autres pointant vers l’extérieur. Cet état fonda-

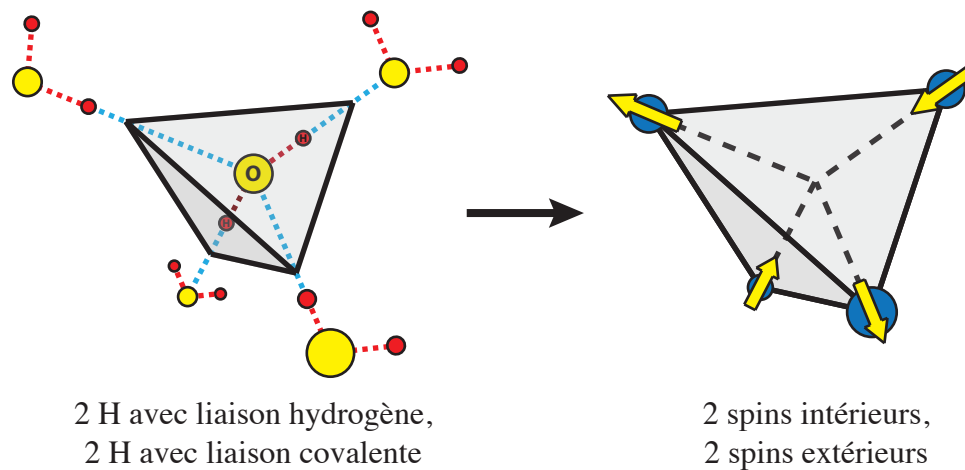


Figure 1.4 – Illustration de l'équivalence entre le positionnement des atomes d'hydrogène dans la glace et l'alignement des spins sur une structure magnétique formée de tétraèdres.

mental, appelé glace de spin (*spin ice*), a été démontré par Harris *et al.* en 1997 [6]. Le terme glace de spin est utilisé car la distribution des spins est similaire aux liaisons des atomes d'hydrogène dans la glace. Ces règles de distributions, énoncées par Bernal et Fowler [7], imposent que deux protons soient près de chaque oxyde, et deux autres éloignés (deux liaisons hydrogènes et deux liaisons covalentes).

Toujours en restant dans l'analogie de la glace, Pauling a démontré qu'en respectant ces règles, la glace allait posséder une entropie finie à température zéro, due au désordre configurationnel intrinsèque au système de protons [8]. Ces 2^{2n} configurations possibles vont ainsi créer une entropie configurationnelle de $S_0 = k_B \ln(\Omega) = Nk_B \ln(3/2)$, venant combler l'écart entre les résultats théoriques et expérimentaux de l'époque [9].

1.3 Identification expérimentale de la frustration

L'identification de transitions de phases dans un antiferroaimant est relativement simple. Il suffit généralement de rechercher les singularités dans la chaleur spécifique $C(T)$ ou bien dans la dérivée thermique du produit entre la susceptibilité et la température $T \cdot \chi(T)$ [10]. Dans la théorie des champs moyens, il est possible d'évaluer la température critique, ainsi que le comportement à haute température [11, 12] :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \quad T \gg T_c, \quad (1.2)$$

où la constante de Curie $C = \mu_B^2 p^2 / 3k_B$, avec μ_B le magnéton de Bohr, $p = g[S(S+1)]^{1/2}$, g le facteur de Landé et θ_{CW} est définie comme étant la température de Curie-Weiss. Une représentation schématique de cette relation se retrouve à la figure 1.5, avec la procédure

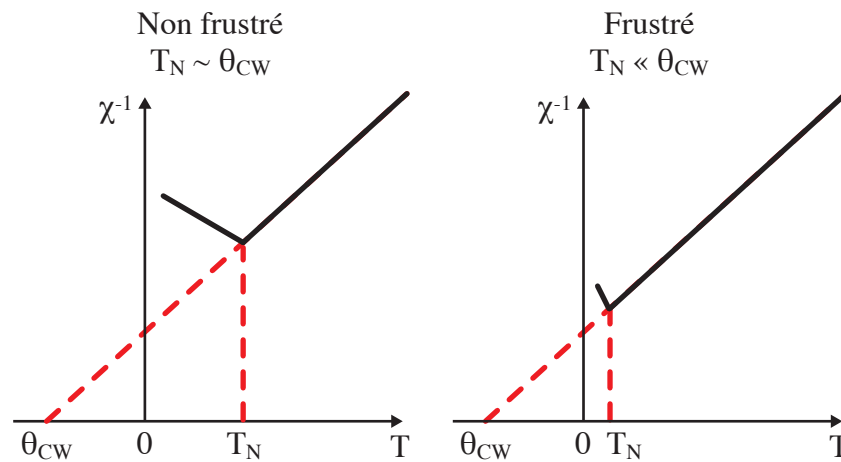


Figure 1.5 – Identification de la frustration dans un système antiferromagnétique. Le côté gauche montre un cas typique de l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} en fonction de la température pour un aimant non frustré où $\theta_{CW} \approx T_N$, la température de transition antiferromagnétique (température de Néel). Le côté droit montre un aimant frustré où $T_N \ll \theta_{CW}$ [2].

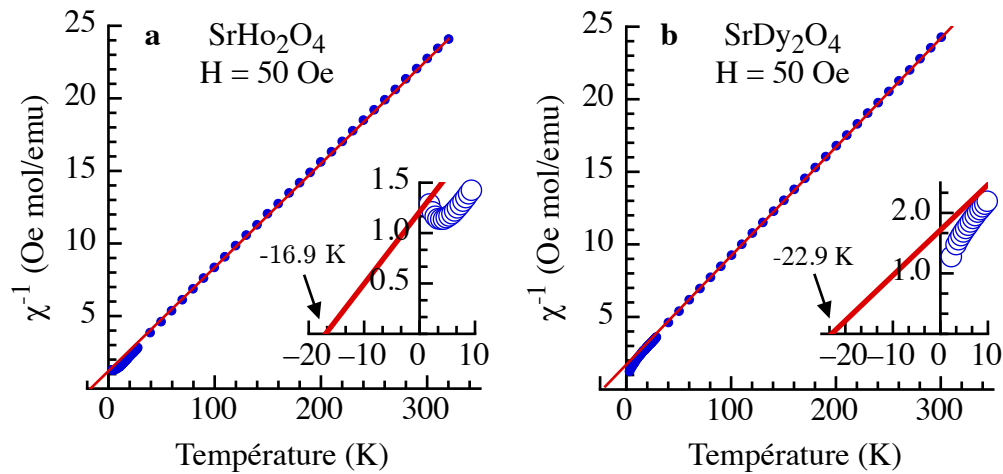


Figure 1.6 – Dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $\chi^{-1}(T)$, en unités électromagnétiques, pour le SrHo_2O_4 (a) et le SrDy_2O_4 (b) entre 320 et 2 K avec un champ magnétique de 50 Oe. Les encarts montrent les détails de $\chi^{-1}(T)$ dans la région des basses températures.

afin de déterminer θ_{CW} . Il s'agit là en principe d'une technique relativement simple pour déterminer la température à laquelle un antiferroaimant s'ordonne, c'est-à-dire de faire un ajustement de la courbe et d'isoler la valeur de θ_{CW} . Bien que cette relation semble particulièrement facile à appliquer, ce n'est normalement pas le cas avec les aimants conventionnels, l'expression en champ moyen de la susceptibilité n'étant valide que pour des températures bien au-delà de la température critique.

Une étude expérimentale sur les matériaux du type SrL_2O_4 a été effectuée en 2005 par Karunadasa *et al.* [1]. Dans cet article, on y présente des résultats de diffraction de neutrons ainsi que des mesures de susceptibilité magnétique. Ces derniers résultats sont repris à la figure 1.6 pour le SrHo_2O_4 et le SrDy_2O_4 . La représentation de l'inverse de la susceptibilité $\chi^{-1}(T)$ montre un changement de pente graduel, sans transition abrupte caractérisant normalement un ordre magnétique, et ce, même en atteignant des températures bien en dessous de θ_{CW} . Ici, la susceptibilité est représentée en unité électroma-

gnétique $\frac{\text{emu}}{\text{mol}\cdot\text{Oe}}$, afin de mettre l'emphase sur le moment de l'ion de terre rare, comparativement avec celui d'un ion libre. Un tel comportement est typique pour les systèmes magnétiquement frustrés [2]. Le SrHo_2O_4 montre une courbure vers le haut à environ 4 K avec $\theta_{\text{CW}} = 16.9$ K. Une faible courbure suggère l'apparition d'une transition magnétique à courte portée. Le cas du SrDy_2O_4 est d'un tout autre intérêt, puisque qu'il présente une faible courbure vers le bas, contrairement aux autres matériaux présentés dans l'article de Karunadasa *et al.*, indiquant la présence d'un comportement paramagnétique.

1.4 Diffraction de neutrons

Une étude de diffraction de neutrons élastiques a été effectuée afin de déterminer la structure magnétique des deux aimants frustrés. Les mesures ont été réalisées par nos collaborateurs à l'Institut Paul-Scherrer, en Suisse, sous la direction du Prof. Michel Kenzelmann. La patron de diffraction obtenue pour le SrHo_2O_4 est présenté sur la figure 1.7. L'apparition de nouveaux pics de Bragg avec la diminution de la température indique que le composé est sujet à un ordre magnétique sous les 700 mK. Avant leurs apparitions, on remarque un large pic associé à un ordre bidimensionnel (*2D-peak*) où les spins sont libres de se positionner sur un plan fixe. Ce dernier fut également observé par Karunadasa *et al.* [1], où ils ont détecté sa présence en dessous de ~ 40 K.

La structure magnétique du SrHo_2O_4 est présentée à la figure 1.8. Dans la cellule unitaire, les atomes magnétiques d'Ho (bleu) sont disposés sur une pseudo forme hexagonale formée de deux plans triangulaires en alternance. Chacun de ces atomes est entouré de six atomes d'O (rouge). Les atomes de Sr (vert) se situent au centre des arrangements

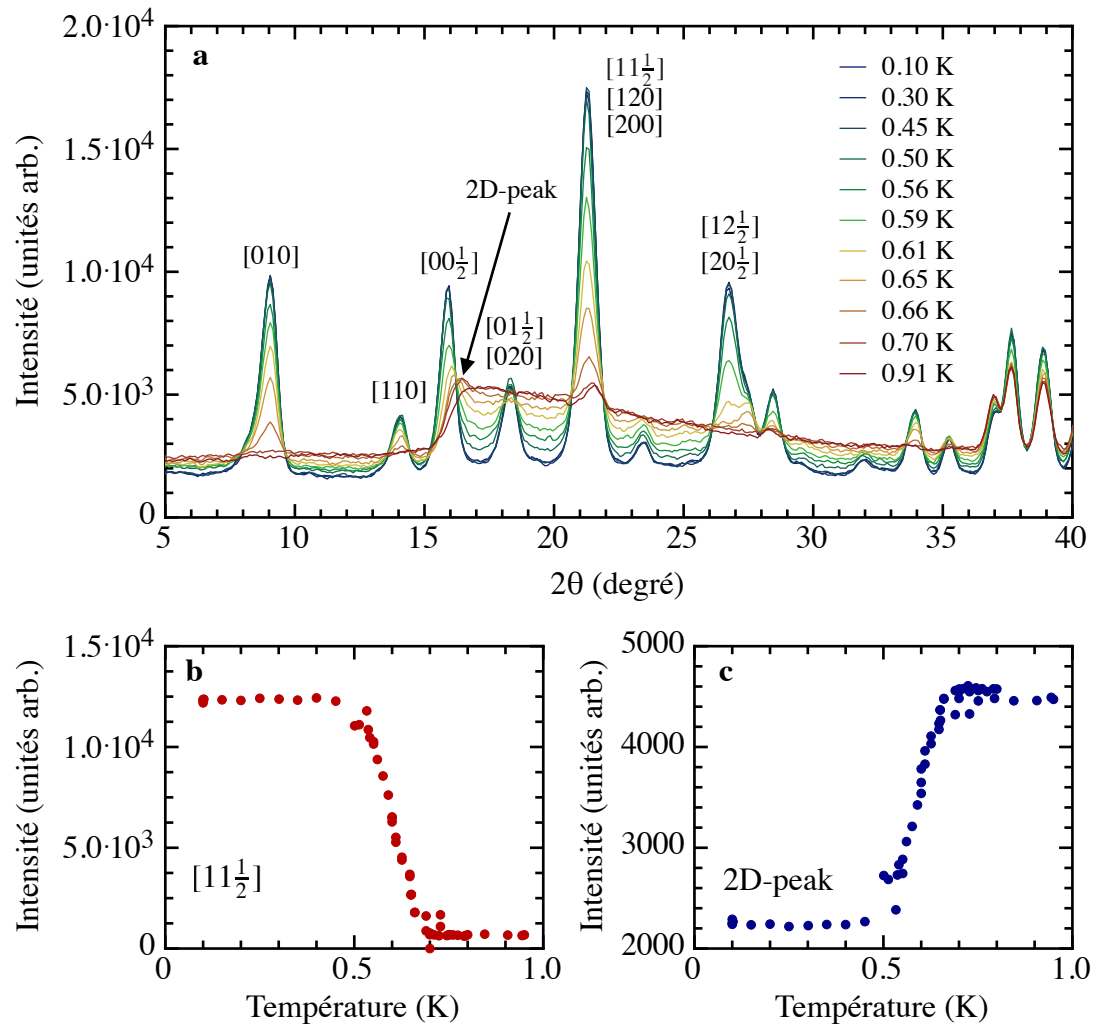


Figure 1.7 – (a) Évolution thermique du patron de diffraction de neutrons du SrHo_2O_4 . (b-c) Dépendance thermique de l'intensité de différents pics magnétiques, montrant l'apparition simultanée de deux paramètres d'ordre et la suppression de l'ordre bidimensionnel, où le spin est toujours mobile, mais sa direction confinée sur un plan.

d'Ho. Deux sites d'Ho sont présents dans la cellule unitaire, différenciés à la fois par leur alignement magnétique et la distance des liens atomiques avec les atomes d'O environnants. Le premier site, Ho_1 , va s'ordonner ferromagnétiquement le long de l'axe b avec un moment magnétique de $7.74(3) \mu_B$, et le second, Ho_2 , antiferromagnétiquement le long de l'axe c avec un moment magnétique de $6.08(3) \mu_B$. Ces deux alignements diffé-

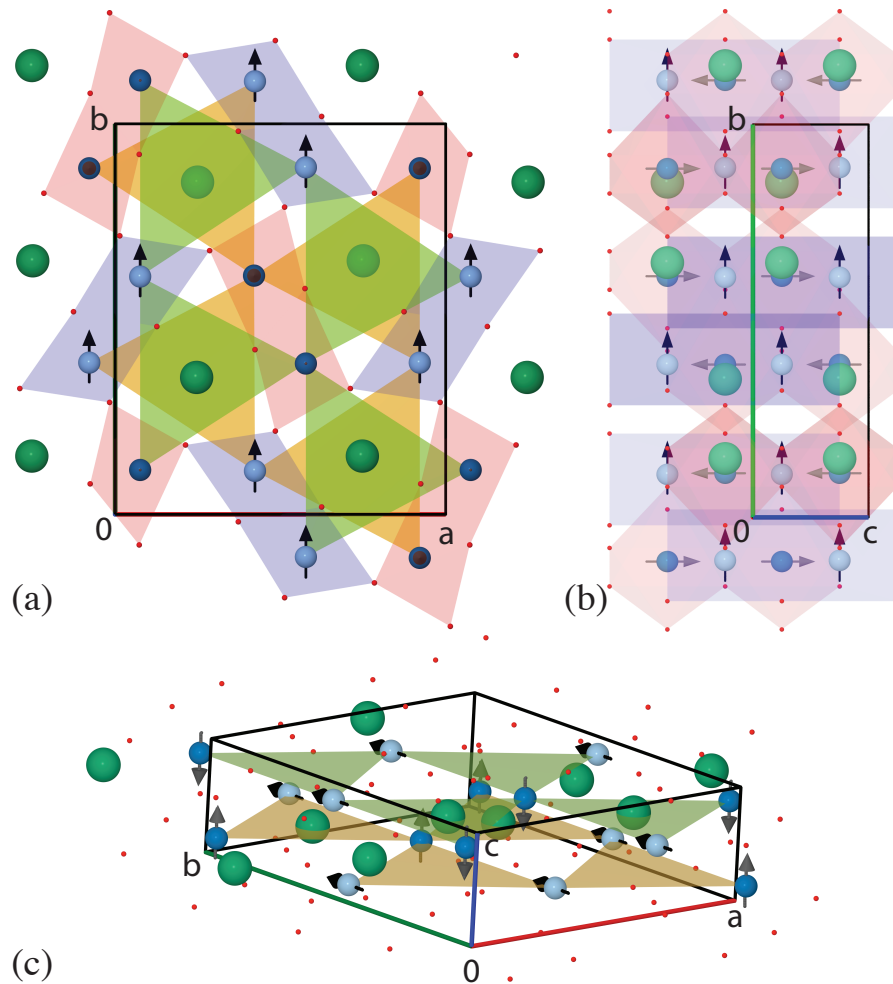


Figure 1.8 – Structure cristalline et magnétique du SrHo₂O₄. Il y a deux sites différents d’Ho avec des ordres différents. Ho₁ s’ordonne ferromagnétiquement le long de l’axe *b* et Ho₂ s’ordonne antiferromagnétiquement sur l’axe *c*. Les moments magnétiques sont respectivement 7.74(3) μ_B et 6.08(3) μ_B . (a-b) La structure est présentée sur deux facettes pour mettre l’emphase sur l’arrangement des moments magnétiques sur le deuxième site. (c) Cette vue montre l’arrangement triangulaire de l’holmium des deux sites dans la cellule unitaire.

rents viennent donc, selon toute vraisemblance, lever le problème de frustration dans le SrHo₂O₄.

1.5 Chaleur spécifique et entropie

Les chaleurs spécifiques du SrHo_2O_4 et SrDy_2O_4 ont été mesurées à basse température à l'aide d'un système de dilution et un *système de mesures de propriétés physiques* (PPMS). Le système de dilution permet d'obtenir des résultats jusqu'à 100 mK alors que le PPMS aura plus de flexibilité à haute température. Les deux systèmes sont équipés d'un aimant supraconducteur permettant d'atteindre des champs magnétiques allant jusqu'à 9 T.

Étant de bons isolants électriques, tout comme thermiques, nos échantillons polycristallins ont été mixés avec une poudre d'Ag pure. Ce mélange ajoutera une bonne conductivité thermique, essentielle à la mesure de la chaleur spécifique. La proportion d'Ag dans le mélange est d'environ 2 : 1. Les poudres ont été mélangées à l'aide d'un mortier, puis comprimées en pilules sous l'effet d'une pression physique intense.

La technique utilisée pour les mesures est celle de l'impulsion de chaleur. Un faible courant électrique, d'une puissance se situant entre $1 \cdot 10^{-8}$ et $1 \cdot 10^{-5}$ W est envoyé sur l'échantillon. La température de l'échantillon est mesurée en temps réel au cours du chauffage, permettant ainsi de mesurer l'écart de température entre la température ambiante et excitée. La chaleur spécifique sera exprimée par de simples relations thermodynamiques :

$$C_{\text{totale}} = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{P \cdot t_{\text{impulsion}}}{dT}, \quad (1.3)$$

où P est la puissance de l'impulsion électrique et $t_{\text{impulsion}}$ est la durée de celle-ci. Les résultats sont la chaleur spécifique absolue de l'échantillon placé sous le cryostat. Afin d'en soustraire la contribution de l'Ag, la chaleur spécifique d'un échantillon d'Ag, com-

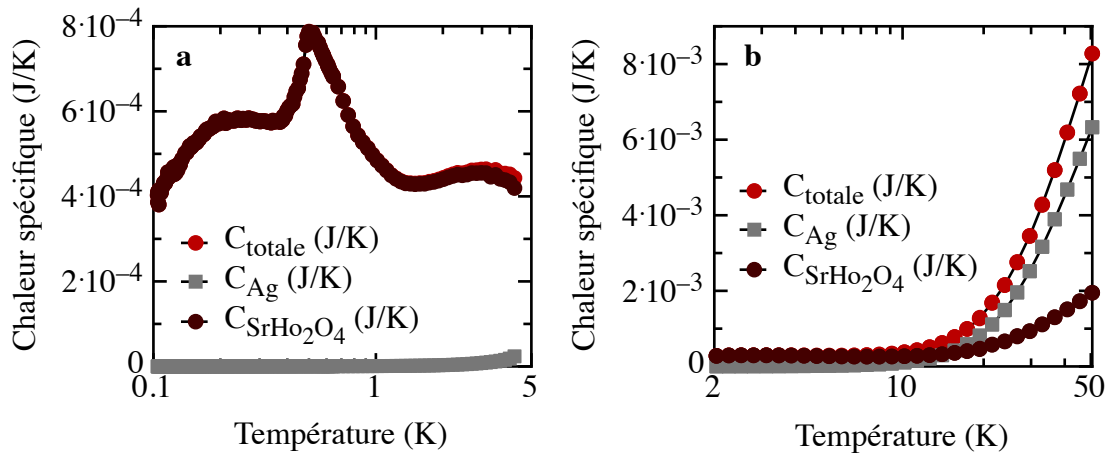


Figure 1.9 – Chaleur spécifique à basse (a) et haute (b) température du SrHo_2O_4 sans l'application de champ magnétique. Les deux mesures ont été faites avec deux échantillons de masses et rapports Ag/ SrHo_2O_4 différents. Chaque graphique montre la contribution en J/K du mélange entre l'échantillon et l'Ag tel que mesurée, la contribution provenant de l'Ag et la différence entre les deux, représentant la valeur de $C(T)$ du SrHo_2O_4 . Les données de (a) ont été prises dans le système de dilution et (b) avec un PPMS.

primé sous forme de pastille de la même façon, sera mesurée. Connaissant la masse de celle-ci, ainsi que les proportions de SrRE_2O_4 et d'argent, nous pouvons en extraire la chaleur spécifique du SrRE_2O_4 :

$$C_{\text{totale}} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] = C_{\text{SrRE}_2\text{O}_4} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] + C_{\text{Ag}} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right], \quad (1.4)$$

$$C_{\text{totale}} \left[\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \right] \cdot m_{\text{totale}} = C_{\text{SrRE}_2\text{O}_4} \left[\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \right] \cdot m_{\text{SrRE}_2\text{O}_4} + C_{\text{Ag}} \left[\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \right] \cdot m_{\text{Ag}}, \quad (1.5)$$

$$\Rightarrow C_{\text{SrRE}_2\text{O}_4} \left[\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \right] = \frac{C_{\text{totale}} \left[\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \right] \cdot m_{\text{totale}} - C_{\text{Ag}} \left[\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \right] \cdot m_{\text{Ag}}}{m_{\text{SrRE}_2\text{O}_4}}. \quad (1.6)$$

Un exemple de cette soustraction est présenté à la figure 1.9. Ce sont les données brutes en J/K pour le SrHo_2O_4 sans l'application de champ magnétique. Comme attendu, la contribution de l'argent à très basse température est beaucoup plus petite que celle du

SrHo_2O_4 . Par contre, à partir d'environ 10 K, sa contribution augmente rapidement, jusqu'à devenir prépondérante.

La chaleur spécifique possède plusieurs composantes. Ici, ce qui nous intéresse est la composante magnétique :

$$C_{\text{totale}} = C_{\text{phonon}} + C_{\text{magnétique}} + C_{\text{nucléaire}}. \quad (1.7)$$

Pour déterminer la composante provenant des phonons, un composé isostructural non magnétique à base de Lu a été utilisé. La chaleur spécifique du SrLu_2O_4 a été mesurée par la même technique. Le Lu étant non magnétique, toute sa chaleur spécifique viendra des phonons. Dans le modèle quantique des cristaux harmoniques de Debye, la chaleur spécifique pour toute température est exprimée à l'aide d'un seul paramètre empirique, la température de Debye $\Theta_D(T)$ [11] :

$$C_V = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D(T)} \right)^3 \int_0^{\Theta_D(T)/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (1.8)$$

Connaissant la chaleur spécifique, il est possible de résoudre numériquement cette équation afin de trouver $\Theta_D(T)$ pour le SrLu_2O_4 . En utilisant la définition propre de la température de Debye en terme de fréquence d'oscillations et le lien entre ces fréquences et la masse des particules, nous pouvons établir que le rapport des températures de Debye de deux composés est inversement proportionnel à la racine carrée de leur masse :

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D, \quad (1.9)$$

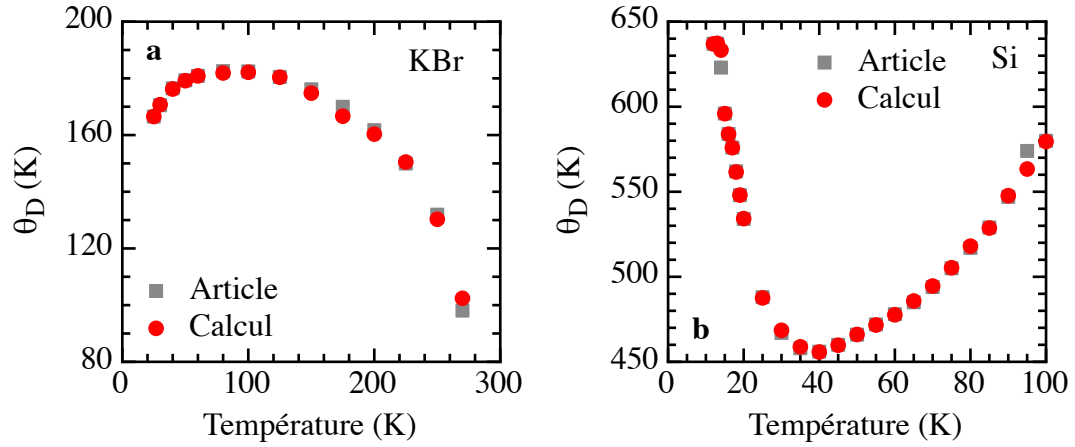


Figure 1.10 – Comparaisons entre les températures de Debye $\Theta_D(T)$ calculées à partir de chaleurs spécifiques publiées dans les références [13] et [14] et leurs valeurs calculées. (a) présente des données pour le KBr [13] et (b) pour le Si [14].

$$\omega_D = \sqrt{\lambda/M^\ddagger}, \quad (1.10)$$

$$\Rightarrow \frac{\Theta_D^{\text{Lu}}}{\Theta_D^{\text{Ho}}} \propto \sqrt{\frac{m_{\text{Ho}}}{m_{\text{Lu}}}}. \quad (1.11)$$

Avec cette équation, nous pouvons déterminer la dépendance thermique de la température de Debye du SrRE_2O_4 , et ainsi réutiliser l'intégrale de la formule 1.8 pour déterminer la contribution des phonons à la chaleur spécifique. Cette méthode fut testée sur des résultats expérimentaux publiés pour un alcalin, KBr, et le Si, tel que vu à la figure 1.10. À partir de données de chaleurs spécifiques publiées, l'intégrale 1.8 a été utilisée afin de reproduire les résultats expérimentaux de températures de Debye pour le KBr [13] et pour le Si [14], calculés à partir des coefficients d'expansion thermique. Les résultats calculés sont présentés dans la figure 1.10 et sont conformes aux résultats expérimentaux.

[‡] λ est un terme représentant les valeurs propres de la matrice dynamique $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ des modes normaux. Voir chapitre 22 de la référence [11] pour plus de détails.

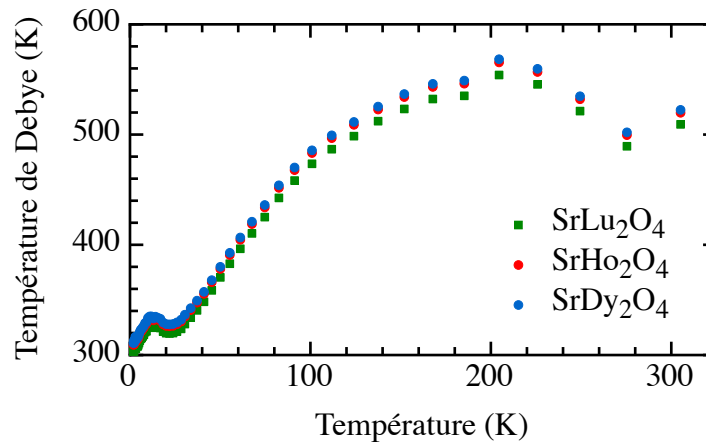


Figure 1.11 – Dépendance thermique de la température de Debye $\Theta_D(T)$ calculée à partir de la chaleur spécifique du composé isostructural non magnétique SrLu_2O_4 . Le calcul pour le SrHo_2O_4 et SrDy_2O_4 est décrit dans le texte.

La figure 1.11 présente les résultats calculés pour le SrLu_2O_4 , ainsi que l'équivalence pour le SrHo_2O_4 et SrDy_2O_4 en se servant de l'équation 1.11 et de leurs masses molaires respectives. Comme on pouvait s'y attendre, les résultats sont très similaires vu la faible différence de masse entre les composés. À l'aide de ces $\Theta_D(T)$, on peut y calculer la chaleur spécifique $C_{\text{phonon}}(T)$. La figure 1.12 contient sur un graphique log-log les mesures de $C_{\text{totale}}(T)$, les composantes provenant des phonons, ainsi que la soustraction entre les deux, nous donnant la contribution magnétique à la chaleur spécifique. On voit que sous 1 K, C_{phonon} est en pratique négligeable. Elle va par la suite croître exponentiellement jusqu'à devenir la contribution principale vers 3 K.

Il est maintenant possible d'établir le comportement complet de la chaleur spécifique magnétique en fonction de la température et du champ magnétique. Les graphiques 1.13 et 1.14 présentent l'ensemble des résultats obtenus jusqu'à 0.08 K et pour des champs magnétiques variant entre 0 et 9 T.

À champ nul, le SrHo_2O_4 présente une fine anomalie à 0.5 K, conforme aux résultats

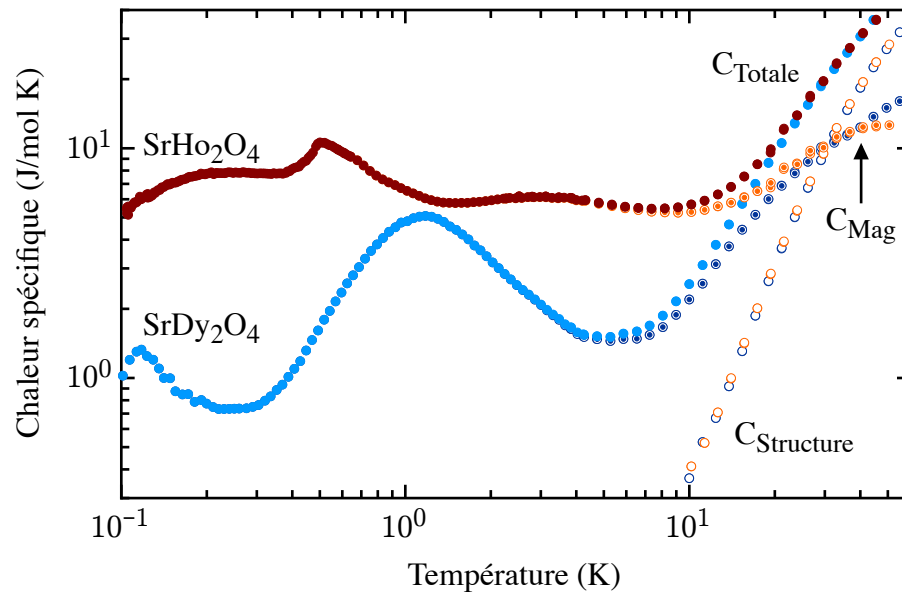


Figure 1.12 – Dépendance thermique de la chaleur spécifique $C(T)$ du SrDy_2O_4 et SrHo_2O_4 . Les symboles pleins représentent la chaleur spécifique totale C_{totale} , les vides la composante provenant de la structure $C_{\text{structure}}$ et les symboles pointillés la composante magnétique $C_{\text{magnétique}}$.

de diffractions de neutrons (figure 1.7), où on observe l'apparition d'un ordre à longue portée. Avec un champ magnétique, l'anomalie disparaît complètement en faveur d'un pic beaucoup plus large centré à 0.35 K. Son amplitude diminue progressivement lorsque le champ magnétique appliqué augmente.

De son côté, le SrDy_2O_4 présente une chaleur spécifique beaucoup plus basse que le SrHo_2O_4 . Il n'y a ici aucun signe d'ordre magnétique à basse température. À champ nul, on remarque un large pic un peu au dessus de 1 K, se déplacement vers des températures plus élevées avec l'augmentation du champ magnétique, jusqu'à complètement disparaître à 5 T.

En comparant les comportements de $C(T)$ à basse température des deux composés, on voit que ceux-ci ne correspondent pas à ceux d'une transition plus conventionnelle

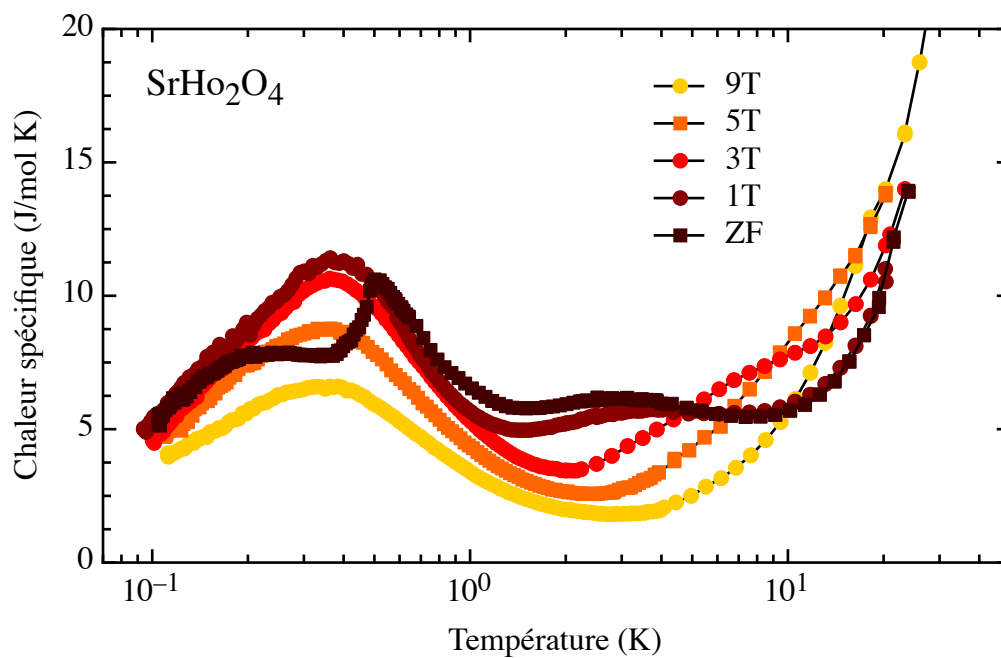


Figure 1.13 – Dépendance thermique de la chaleur spécifique magnétique $C_{\text{mag}}(T)$ du SrHo_2O_4 sous des champs magnétiques entre 0 et 9 T.

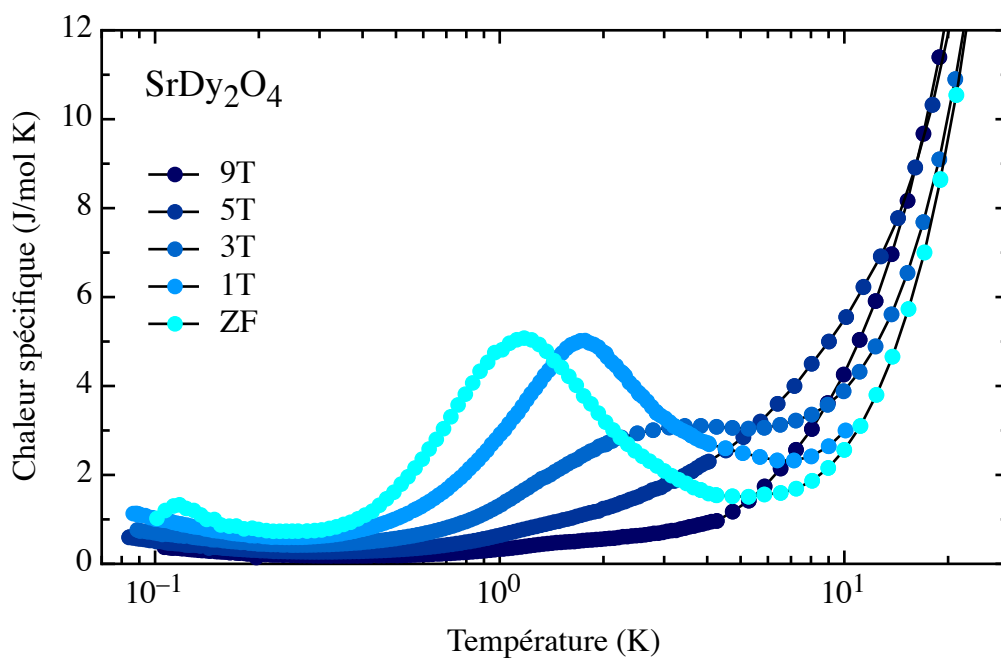


Figure 1.14 – Dépendance thermique de la chaleur spécifique magnétique $C_{\text{mag}}(T)$ du SrDy_2O_4 sous des champs magnétiques entre 0 et 9 T.

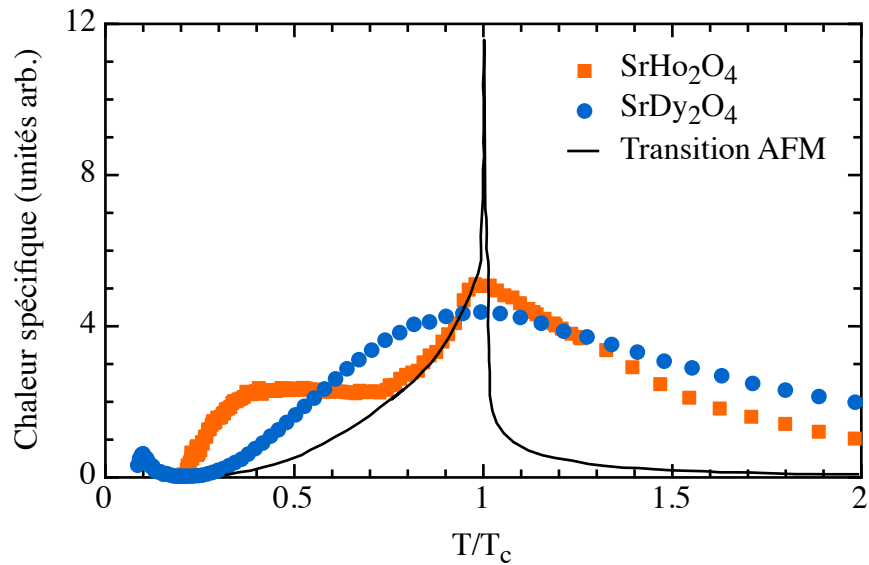


Figure 1.15 – Superposition des courbes de chaleur spécifique à champ nul pour le SrHo_2O_4 et le SrDy_2O_4 , ainsi d’une représentation typique d’une transition antiferromagnétique. La température est normalisée à la température critique afin de mettre en évidence la forme (ou l’absence) de la transition.

tel que l’antiferromagnétisme ou le verre de spin. Une transition antiferromagnétique va normalement présenter un pic très étroit, appelé *transition λ* , en raison de la forme de la courbe [15]. On voit sur le graphique 1.15 une superposition des pics de chaleur spécifique en fonction de T/T_c obtenus expérimentalement avec une transition λ .

Pour ce qui est d’une transition en verre de spin, elle peut être détectée en regardant la température de gélation, déterminée à partir du maximum dans la courbe de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$. Il s’agit du point auquel les spins, généralement dilués dans la structure, sont alignés dans une direction parfaitement aléatoire [5]. Comme mentionné précédemment, ces données ont été mesurées par Karunadasa *et al.* [1] et sont présentées dans la figure 1.16. La susceptibilité magnétique du SrHo_2O_4 montre un maximum 3.9 K, tandis que le SrDy_2O_4 n’en présente aucun. Pour un verre de spin, cette tem-

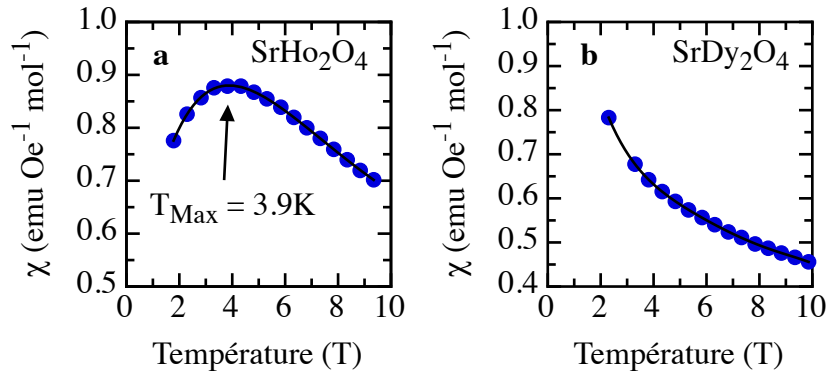


Figure 1.16 – Susceptibilité magnétique $\chi(T)$ du SrHo_2O_4 (a) et du SrDy_2O_4 (b), provenant de la référence [1].

Température correspond typiquement au maximum de la quantité $C_{\text{mag}}(T)/T$ [16]. Sur la figure 1.17, nous voyons que ce maximum est atteint vers 0.5 K, soit près de huit fois moins que la température présentant la valeur maximale de la susceptibilité magnétique, indication que les deux échantillons ne sont pas des verres de spins conventionnels.

À partir de $C_{\text{mag}}(T)$, il est possible de calculer l'entropie magnétique en fonction de la température $S_{\text{mag}}(T)$ en utilisant la relation thermodynamique

$$S_{\text{mag}}(T) = \int_0^T \frac{C_{\text{mag}}(T')}{T'} dT'. \quad (1.12)$$

Il s'agit d'un facteur important pour la détermination du type de transition. Dans les ordres classiques, comme l'antiferromagnétisme, l'entropie $S(T)$ aura atteint sa valeur classique $S_{\text{mag}} = R \ln(2J + 1)$ autour de la température de transition. Cette valeur est associée à un ion magnétique, dans le même ordre que la loi de Dulong-Petit l'est pour des particules classiques. Dans les ordres magnétiques frustrés, l'entropie est récupérée sur une plage de température beaucoup plus grande [15]. L'entropie de ces composés montre

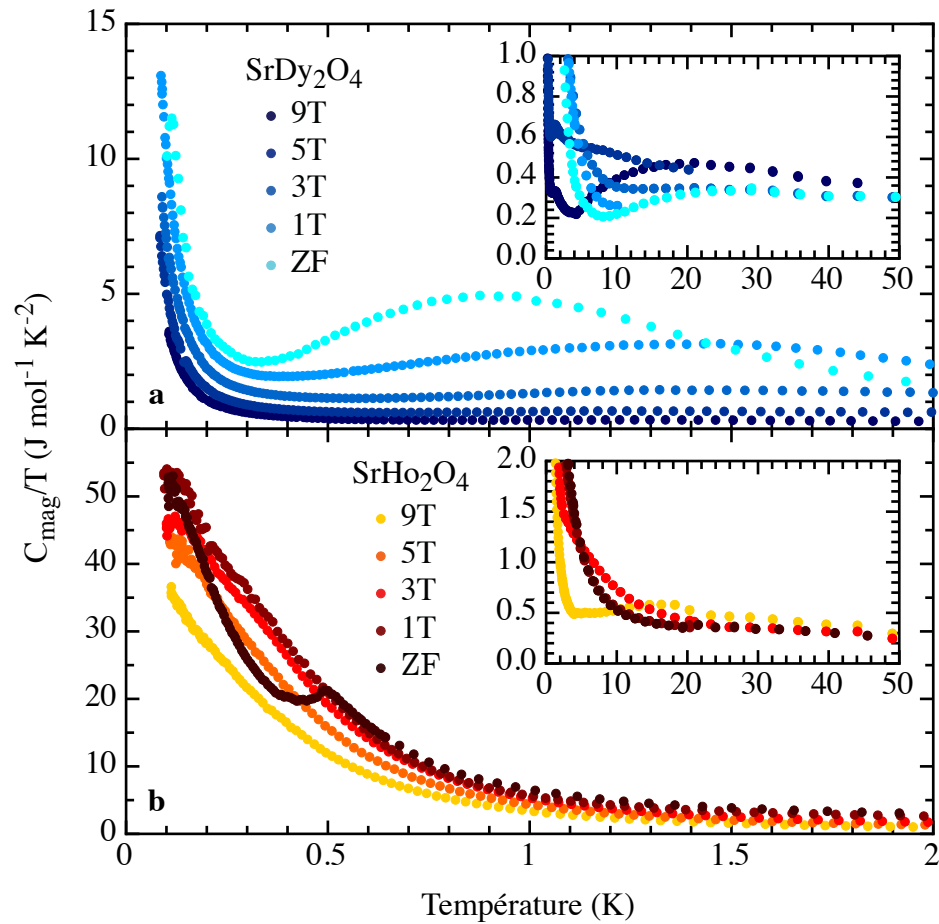


Figure 1.17 – Chaleur spécifique magnétique sur la température $C_{\text{mag}}(T)/T$ pour le SrDy_2O_4 et le SrHo_2O_4 .

quelques résultats intéressants. Premièrement, on note que celle du SrDy_2O_4 est beaucoup plus faible que celle du SrHo_2O_4 . Le SrDy_2O_4 , à champ nul, ne recouvre qu'à peine 20% de l'entropie normalement associée à un ion magnétique, soit $S_{\text{mag}} = R \ln(2J + 1)$. Il est donc difficile de concevoir ce qu'il advient de l'ordre magnétique à basse température pour ce composé. Bien que plus élevée, l'entropie du SrHo_2O_4 ne recouvre qu'environ 75% de sa valeur classique à 30 K, et seulement une part négligeable à la transition se trouvant à 0.5 K.

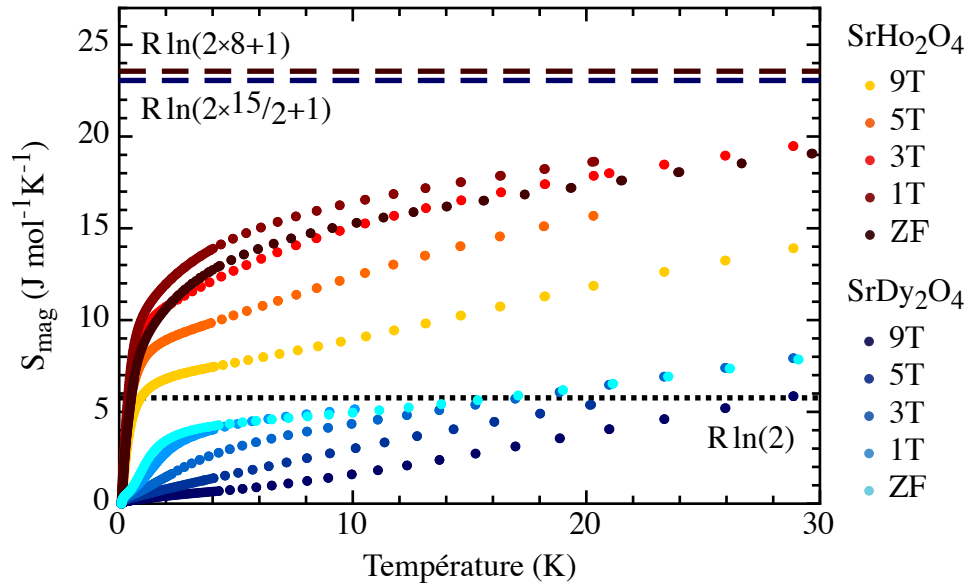


Figure 1.18 – Entropie magnétique du SrDy_2O_4 et du SrHo_2O_4 $S_{\text{mag}}(B, T)$ par mole de Dy ou Ho pour différents champs magnétiques. Les lignes pointillées représentent l'entropie pour un ion magnétique $R \ln(2J + 1)$ avec $J_{\text{Dy}^{+3}} = 15/2$ et $J_{\text{Ho}^{+3}} = 8$.

1.6 Conclusion

La chaleur spécifique des deux isolants SrDy_2O_4 et SrHo_2O_4 a été mesurée pour des températures entre 80 mK et 50 K sous l'effet de champs magnétiques allant jusqu'à 9 T. En utilisant un composé isostructurel non magnétique, le SrLu_2O_4 , la contribution des phonons a pu être calculée en utilisant la relation existant entre leurs températures de Debye et leurs masses. Celles-ci ont été extraites afin d'isoler la chaleur spécifique magnétique.

Une anomalie est détectée à 0.5 K avec le SrHo_2O_4 , conformément aux observations de diffractions de neutrons. Cette anomalie disparaît avec l'application d'un champ magnétique laissant place à un pic beaucoup plus large. Le SrDy_2O_4 ne montre aucun signe d'ordre magnétique avec un large pic peu au-dessus de 1 K se déplaçant à plus haute

température et disparaissant rapidement avec le champ magnétique. Aucun de ces résultats n'est conforme avec une transition conventionnelle, voire l'antiferromagnétisme ou un verre de spin.

L'entropie magnétique a été calculée, montrant des valeurs beaucoup plus basses pour le SrDy_2O_4 , ne recouvrant que 20% de la valeur théoriquement associée à ce système. Le SrHo_2O_4 récupère une quantité négligeable d'entropie à sa température de transition à 0.5 K, pour finalement atteindre un recouvrement partiel de 75%.

Récemment, un groupe de recherche du Royaume-Uni a publié un article sur l'ordre magnétique à basse température d'un matériau de cette famille, le SrEr_2O_4 [17]. En mesurant la chaleur spécifique sur un échantillon monocristalin, ils ont pu déterminer une température de transition magnétique près de 0.75 K, qui fut associée à une transition antiferromagnétique, où seulement un des sites porte un moment magnétique significatif. Les structures magnétiques du SrEr_2O_4 et du SrHo_2O_4 présentent des différences majeures, en grande partie avec l'absence d'ordre bidimensionnelle, ainsi que la nature de l'interaction.

En incluant l'absence d'ordre magnétique dans le SrDy_2O_4 , cette famille de matériaux frustrés possèdent une variété d'ordres magnétiques. L'étude de ces matériaux est présentement poursuivie avec la croissance de monocristaux afin d'effectuer de nouvelles mesures de diffractions de neutrons. De plus, un traitement théorique des patrons de diffractions de neutrons sera effectué afin de déterminer l'influence que porte les champs électriques cristallins sur les niveaux d'énergies, et par conséquent le moment magnétique des terres rares.

CHAPITRE 2

ÉTUDE DES OSCILLATIONS QUANTIQUES DANS LE LuCoIn_5

La première partie de ce chapitre dresse un historique de la recherche dans le domaine des fermions lourds, mettant un accent sur les composés de la famille du CeCoIn_5 . Elle est suivie d'une description de l'origine des oscillations quantiques de Haas-van Alphen et de la théorie de Lifschitz-Kosevich décrivant l'oscillation de l'aimantation sous l'effet d'un champ magnétique. Une dérivation explicite et complète se trouve dans le livre *Magnetic Oscillations in Metals*, écrit par D. Shoenberg [18]. La technique expérimentale servant à la détection de ces oscillations est expliquée, succédée par l'analyse des résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons de LuCoIn_5 . Ces données ont été obtenues au *National High Magnetic Field Laboratory* situé à Tallahassee, en Floride à l'aide d'un aimant résistif de 35 T. Les mesures ont été prises en collaboration avec Marek Bartkowiak, de la *Paul Scherrer Institut*, en Suisse et Roy G. Goodrich, de la *George Washington University*, aux États-Unis. L'analyse fut effectuée ici-même à l'Université de Montréal.

2.1 Introduction

2.1.1 Métaux de fermions lourds

C'est en 1975 que fut découvert le premier système de fermions lourds par Andres, Graebner et Ott [19]. L'étude expérimentale menée sur la chaleur spécifique et la résistivité du CeAl_3 à basse température a révélé des coefficients de chaleur spécifique linéaire

$C = \gamma T$ et en T^2 dans $\rho = AT^2$ significativement plus élevés comparativement à tout ce qui avait pu être mesuré pour un système métallique à l'époque. Quelques années plus tard, en 1979, la découverte du supraconducteur CeCu_2Si_2 à 0.5 K à véritablement ouvert la communauté scientifique sur l'étude de la physique des fermions lourds [20]. Cette expérience a démontré pour la première fois que la supraconductivité peut exister dans un métal où les interactions magnétiques sont très fortes, signe que le couplage électron-phonon n'est pas le seul mécanisme responsable de la supraconductivité.

La recherche de nouveaux supraconducteurs à fermions lourds s'est poursuivie avec la découverte du UBe_{13} [21] et du UPt_3 [22]. Ces matériaux montrent des températures de transitions supraconductrices semblables, ainsi que de très fortes interactions magnétiques. En plus de celles-ci, une étude par diffraction de neutrons sur le UPt_3 montre que ce composé possède un ordre antiferromagnétique avec une température de Néel à 5 K, cessant d'évoluer lorsque l'état supraconducteur se présente [23]. Ces résultats établissent donc un lien entre le magnétisme et la supraconductivité dans le UPt_3 .

Le CeIn_3 est un autre exemple de supraconducteur de fermions lourds dans lequel la supraconductivité apparaît à la frontière d'une phase antiferromagnétique [24]. À pression ambiante, ce composé est antiferromagnétique vers les 10 K, et lorsque sa température de Néel diminue avec l'augmentation de la pression, il entrera dans une phase supraconductrice. Le diagramme de phase présenté à la figure 2.1 pointe en faveur de l'existence d'un état supraconducteur qui se pose à cause du magnétisme, et non en opposition à celui-ci.

Il s'agit en fait du premier composé d'une grande famille pouvant se généraliser par la formule chimique $\text{Ce}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$, où M correspond aux Rh, Ir ou Co. On parle ainsi

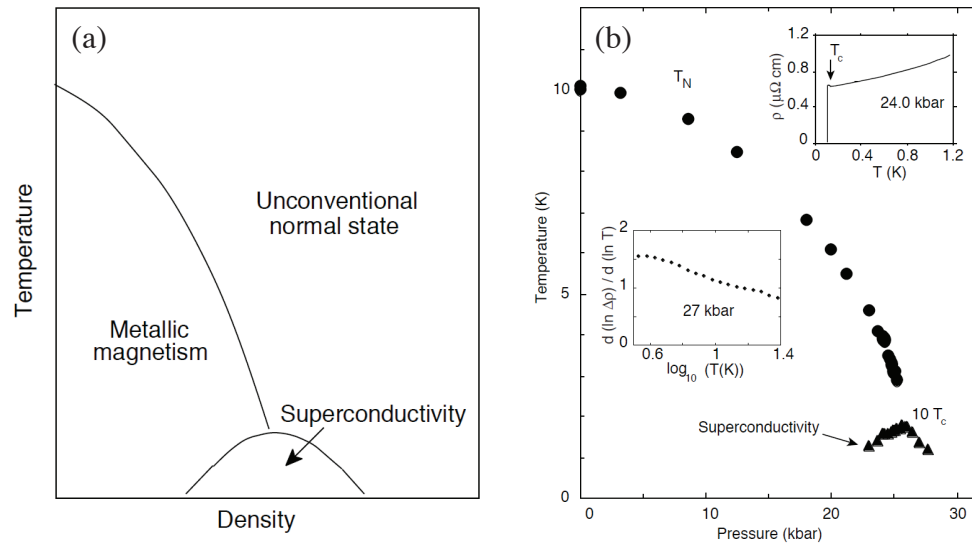


Figure 2.1 – (a) Diagramme de phase température-pression d’un monocristal de haute pureté de CeIn_3 . (b) Diagramme de phase température-densité proposé pour un matériau magnétique dont la supraconductivité est induite par de fortes fluctuations magnétiques à la frontière de la transition magnétique. Figures provenant de la référence [24].

des composés 115 et 218 ($m = 1,2$ et $n = 1$). Ces systèmes de fermions lourds à base de Ce, relié au CeIn_3 démontrent eux aussi des diagrammes de phases complexes faisant intervenir des interactions entre la supraconductivité et le magnétisme [25–27]. Le reste de ce chapitre traitera particulièrement des propriétés du CeCoIn_5 et des influences du dopage au niveau du site de Ce.

2.1.2 Propriété des matériaux 115

Tous les membres de la famille du CeMIn_5 se cristallisent en la structure cristalline HoCoGa_5 (groupe d’espace $P4/mmm$), étant composée de couches successives de CeAl_3 , qui est cubique, et de MIn_2 . Cette structure est présentée sur la figure 2.2.

Chacun des membres des CeMIn_5 est un supraconducteur, que ce soit avec l’ajout de pression ou non. Le CeRhIn_5 est le seul de la famille à ne pas être supraconducteur

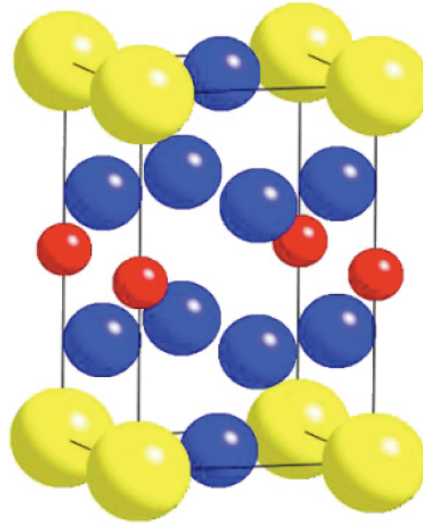


Figure 2.2 – Structure cristalline HoCoGa₅. Les grandes sphères jaunes représentent les terres rares, les sphères bleues le site métallique de l'Indium (dans le cas du REMIn₅) et les petites sphères rouges le site des métaux de transitions (Co/Rh/Ir). Figure provenant de la référence [28].

à pression ambiante, étant supraconducteur à 2.1 K avec une pression de 16.3 kbar [25]. À température ambiante, il s'agit d'un antiferroaimant avec une température de Néel se situant à 3.8 K. Le CeIrIn₅ et le CeCoIn₅ sont quant à eux des supraconducteurs à pression ambiante avec des températures de transitions respectives de 0.4 et 2.3 K. Ce qui nous intéresse est donc de savoir quel mécanisme détermine qu'un membre de la famille des CeMIn₅ est un antiferroaimant et d'autres sont supraconducteurs.

La figure 2.3 montre le diagramme de phase du CeMIn₅ et l'effet de différentes concentrations de Co, Rh et Ir sur le système. Étant isovalent, le paramètre modifié n'est pas le dopage effectif, mais plutôt le couplage magnétique. La substitution du Rh par le l'Ir augmente les corrélations antiferromagnétiques. L'état fondamental du CeRh_{1-x}Ir_xIn₅ évolue de façon continue d'un métal antiferromagnétique vers un supraconducteur ($x > 0.65$). Il est surtout intéressant de noter la plage entre $x = 0.3$ et 0.65

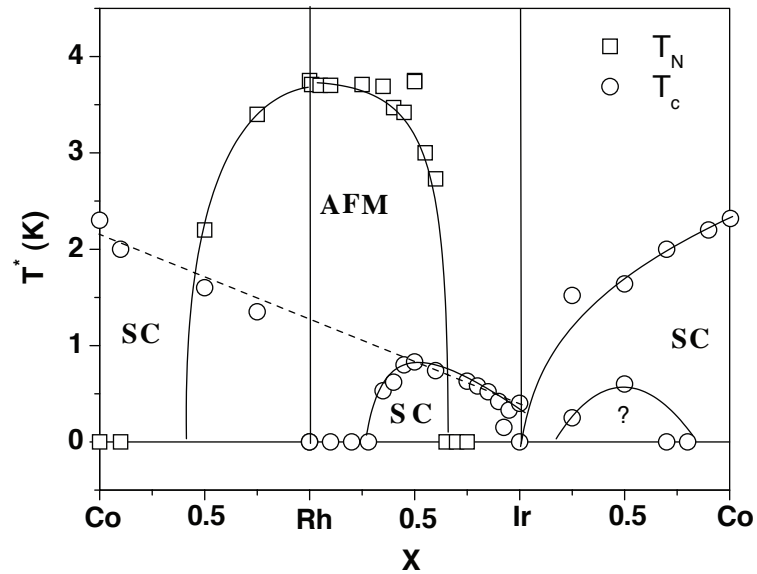


Figure 2.3 – Diagramme de phase du CeMIn_5 pour différentes concentrations de Co, Rh et Ir. Figure provenant de la référence [29].

où deux transitions de phases sont observables. On remarque un comportement similaire avec la substitution de Co par du Rh, où T_c diminue tranquillement jusqu'à ce qu'une deuxième transition de phase apparaisse, entre $x = 0.3$ et 0.75 .

Plusieurs études sur la nature de la supraconductivité dans le CeIrIn_5 et le CeCoIn_5 montrent de fortes évidences sur la non conventionnalité de la supraconductivité (par exemple, voir [30]). Une des principales caractéristiques de la supraconductivité dans le CeMIn_5 est donc la résistance qu'elle possède vis-à-vis le dopage comparativement à d'autres matériaux (voir par exemple la discussion sur le CeCu_2Si_2 dans la référence [31]) Il s'agit de fortes indications pointant dans la direction d'une supraconductivité non conventionnelle.

En regardant plus spécialement la dépendance de T_c en fonction de la proportion entre les terres rares x dans le diagramme de phase 2.3, on remarque une dépendance

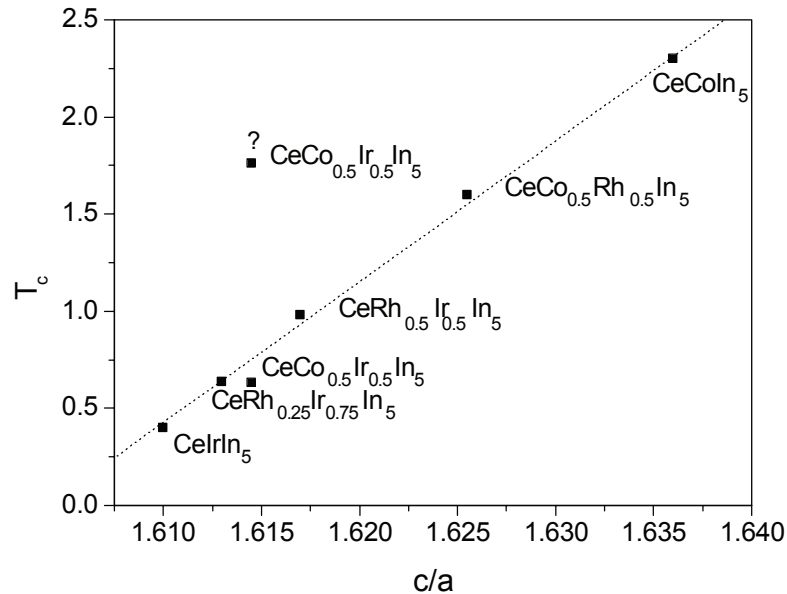


Figure 2.4 – Température critique T_c en fonction de c/a à pression ambiante pour les supraconducteurs à fermions lourds CeMIn_5 ($M = \text{Rh, Ir, Co}$). Figure provenant de la référence [29].

quasi linéaire. De ce fait, en exprimant directement cette température de transition en fonction du ratio c/a à pression ambiante, on voit qu'il existe une très forte corrélation entre ces valeurs dans les composés CeMIn_5 . La figure 2.4 présente une relation linéaire positive entre c/a et T_c .

2.1.3 Propriétés du CeCoIn_5

La récente découverte du supraconducteur à fermions lourds CeCoIn_5 [27] a généré beaucoup d'intérêts. En plus d'être le supraconducteur à fermions lourds présentant la plus grande température critique, on peut y dresser de multiples analogies avec les supraconducteurs à haute température, outre le fait qu'ils partagent la même structure cristalline. Tout comme les cuprates, leur structure est sous forme de couches et la supraconductivité se développe à proximité d'un point quantique critique. De plus, la supra-

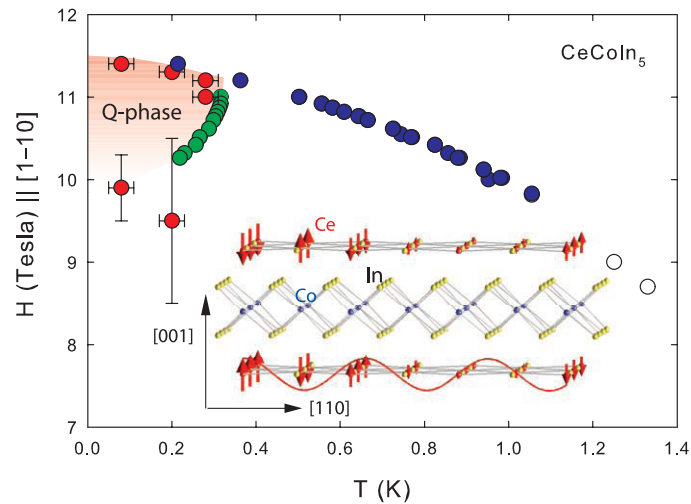


Figure 2.5 – Phase magnétique (*Q-phase*) dans le diagramme de phase supraconducteur du CeCoIn₅. Figure provenant de la référence [32].

conductivité non conventionnelle dans le CeCoIn₅ se développe elle aussi à partir d'un état autre qu'un liquide de Fermi évoluant vers une transition antiferromagnétique [33].

Une autre étude plus récente montre l'apparition d'une phase magnétique (*Q-Phase*) dans le diagramme de phase supraconducteur [32]. On le retrouve sur la figure 2.5 mettant en évidence des transitions de phase supraconductrice de premier (cercles bleus) et de deuxième ordre (cercle vide), ainsi qu'une nouvelle phase magnétique possédant un paramètre d'ordre qui supporte au même moment un ordre magnétique et la supraconductivité à basse température et haut champ magnétique. Des mesures de résonance magnétique nucléaire [34] et de diffraction de neutrons [35] laissent croire à la présence d'un état supraconducteur inhomogène où le condensat porte une impulsion \mathbf{k} non nulle, tel que discuté pour la première fois par Fulde-Ferrel et Larkin-Ovchinnikov (état FFLO) [36, 37].

Un modèle phénoménologique pour la description des états fondamentaux d'un sys-

tème d'ions de Kondo concentrés se trouvant sur une maille a été élaboré par Nakatsuji *et al.* [38]. Il s'agit d'un modèle utilisant une description de deux fluides pouvant être vu comme une condensation partielle du réseau de Kondo (liquide) à l'intérieur d'un fluide de centres de Kondo indépendants (gaz), amenant un nouvel outil dans l'investigation de comportements critiques quantiques et de la supraconductivité dans les systèmes fortement corrélés.

2.1.4 Effet du dopage

La malléabilité des systèmes 115 permet de faire l'investigation de l'effet de différents types de dopage. Dans le cas du CeCoIn_5 , celui-ci aura trois répercussions possibles :

- Altérer la taille de la maille primitive de la structure ;
- Varier le nombre d'électrons ou de trous, sous forme d'ions non magnétiques, dans le système ;
- Ajouter des impuretés magnétiques.

Ces dopages permettent d'obtenir plus d'information sur le comportement de la supraconductivité. L'effet de la substitution avec du Ir ou Rh est assez bien documenté et discuté précédemment avec la modification du ratio c/a , influençant directement le niveau de T_c , tout en pouvant introduire une phase antiferromagnétique.

La substitution de l'In par du Hg ou bien du Cd aura pour effet de créer des défauts locaux faisant rapidement disparaître la supraconductivité au profit d'une phase purement antiferromagnétique [39]. Ce dopage aura aussi un grand effet sur la phase à haut champ et basse température de la figure 2.5 qui sera supprimée avec un infime niveau de

dopage, dû à la réduction de la distance entre les impuretés se rapprochant de la longueur de cohérence supraconductrice [40].

En dopant le système avec du La sur le site du Ce, le nombre d'électrons dans le système sera affecté à la baisse, tout comme le moment magnétique. La brisure des paires selon le modèle d'Abrikosov-Gor'kov explique la suppression de la supraconductivité quand des impuretés magnétiques sont ajoutées à un supraconducteur de type BCS. Ici, le dopage aura plutôt pour effet de diluer les interactions magnétiques mises en cause pour l'explication de la supraconductivité [41]. La supraconductivité sera complètement effacée après un dopage supérieur à 15% [42].

La situation sera tout à fait différente si l'on remplace par exemple l'In par du Sn, où la supraconductivité est très rapidement détruite (3.6%), malgré le fait que très peu d'In se trouve dans le plan de Ce [43]. La raison pour laquelle le remplacement de l'In bouleverse si rapidement les propriétés du CeCoIn₅ est toujours mal comprise et constitue un fait surprenant.

Le cas du dopage avec de l'Yb est particulièrement intéressant pour une toute autre raison. L'Yb est un substituant non magnétique au Ce et est équivalent à un dopage en trou. Dans la structure des 115, les atomes d'Yb sont incorporés comme des ions d'Yb²⁺ non magnétiques qui se positionneront dans la même couche que le Ce. En comptant seulement les électrons de conduction, on peut imaginer une réponse similaire au remplacement l'In par du Hg ou du Cd. Cependant, la supraconductivité reste présente jusqu'à de très forts dopages, allant jusqu'à 80%, tel que présenté à la figure 3.7 [44]. Atteignant des concentrations étonnamment élevés dans le contexte de la théorie d'Abrikosov-Gor'kov, une vérification expérimentale des concentrations d'Yb

dans les échantillons utilisés lors de ces expériences a été effectuée et sera expliquée au chapitre 3 de ce mémoire. Ce type de comportement est une des raisons motivant l'étude du LuCoIn_5 , car le Lu ajoute deux trous à la fois, sans être encombré par la possibilité d'être magnétique, contrairement au cas de l'Yb, où la variante d'ionisation Yb^{3+} possède un moment magnétique. L'étude des surfaces de Fermi se montre donc un bon moyen pour étudier les propriétés électroniques de ce système et de vérifier ce qui les différentie des autres composés 115.

2.2 Oscillations quantiques de Haas-van Alphen

En la présence d'un champ magnétique \mathbf{B} , le mouvement des électrons dans un réseau cristallin peut être considéré comme celui d'un gaz d'électrons libres, déterminé par la force de Lorentz :

$$\mathbf{F} = e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) = \hbar \dot{\mathbf{k}}(t), \quad (2.1)$$

où $\hbar \mathbf{k}$ est le moment cristallin et \mathbf{v} est la vitesse de groupe d'un paquet d'onde d'électrons. L'intégration de l'équation 2.1 par rapport au temps nous donne une relation entre l'espace réel et l'espace des impulsions :

$$\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = -e(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \times \mathbf{B}. \quad (2.2)$$

Ainsi, la projection des orbites \mathbf{r} sur un plan perpendiculaire à \mathbf{B} est une version échelonnée de la trajectoire de \mathbf{k} dans l'espace réciproque par un facteur \hbar/eB . La règle

de quantification de Bohr-Sommerfeld pour un mouvement périodique est

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{q}' = (n + \gamma)2\pi\hbar^\ddagger, \quad (2.3)$$

où n est un entier et γ représente une phase. Cette condition peut être réécrite en terme du flux Φ passant au travers d'une aire $a(\mathbf{r})$ contenue dans l'orbite \mathbf{r} dans l'espace réel :

$$\Phi = Ba(\mathbf{r}) = (n + \gamma)\frac{2\pi\hbar}{e}. \quad (2.4)$$

Utilisant le facteur d'échelle \hbar/eB entre l'espace réel et l'espace des \mathbf{k} , l'aire quantifiée dans cet espace sera

$$a_n(\varepsilon_n, k_{\parallel}) = (n + \gamma)2\pi\frac{Be}{\hbar}. \quad (2.5)$$

Cette dernière équation est connue sous le nom de la relation d'Onsager. Elle montre que l'effet d'un champ magnétique est de contraindre les états permis dans l'espace des \mathbf{k} sur une série de *tubes de Landau* avec une énergie ε_n , comme illustré sur la figure 2.6. La dégénérescence de chaque tube est telle qu'il peut accommoder tout les électrons qui seraient contenus à un champ magnétique nul dans la région annulaire $\Delta A = 2\pi eB/\hbar$ autour de l'orbite. L'aire a_n de l'orbite dans l'espace \mathbf{k} avec un nombre quantique n fixe augmente avec le champ magnétique. Par conséquent, la dégénérescence de chaque niveau de Landau, et donc de l'énergie libre du système, augmente. Lorsque le tube de Landau le plus à l'extérieur coïncide avec une aire extrême $A_{\text{extrême}}$ d'une section de la

[‡]La phase constante γ est une quantité dépendant de l'énergie et du champ magnétique. Pour une bande parabolique, ce terme sera exactement égal à $\frac{1}{2}$, mais en pratique, il va légèrement varier autour de cette valeur. Dans le cas des oscillations dHvA, ces écarts sont de moindres importances, et nous pouvons poser $\gamma = \frac{1}{2}$.

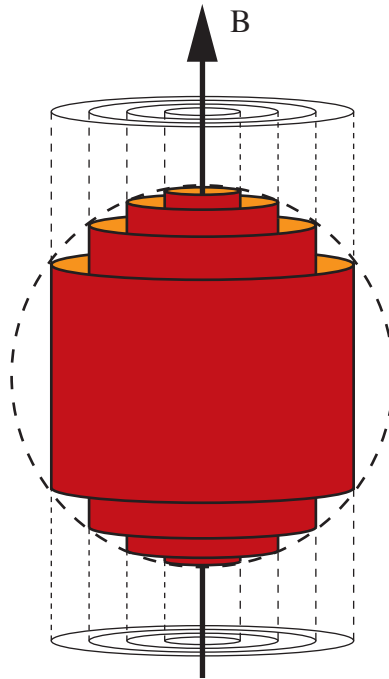


Figure 2.6 – Représentation des états permis dans l'espace réciproque d'un électron libre possédant une surface de Fermi sphérique lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Ces états sont quantifiés par des niveaux de Landau dont les projections créent des tubes de Landau selon la règle de quantification 2.4 [18].

surface de Fermi perpendiculaire à \mathbf{B} , l'énergie libre sera maximale. Une augmentation supplémentaire du champ magnétique va causer une déplétion du tube de Landau et ainsi diminuer l'énergie libre. Le tube avec le numéro quantique $n-1$ est maintenant le tube le plus près de la surface extrême et va faire de nouveau augmenter l'énergie libre jusqu'à un nouveau maximum. Cette coïncidence périodique de la surface de Fermi avec les niveaux de Landau est l'origine de l'effet de Haas-van Alphen (dHvA). Lorsque $a_n = A_{\text{extrême}}$, nous obtenons un maximum, que nous pouvons généraliser avec

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{A_{\text{extrême}}} = \frac{1}{F}. \quad (2.6)$$

Cette expression donne la relation entre la périodicité des oscillations de l'énergie libre, la fréquence de dHvA F et la surface de l'aire extrémale d'une section de la surface de Fermi. Nous obtenons ainsi des informations directes sur la topologie de la surface de Fermi.

Une description quantitative de l'amplitude des oscillations de l'aimantation $M(B)$ pour un système tridimensionnel d'électrons libres est donnée par la formule de Lifshitz-Kosevich. Elle est calculée en prenant la dérivée du potentiel thermodynamique Ω par rapport à \mathbf{B} , en gardant le potentiel chimique μ constant. Pour un système de fermions, Ω est donnée par

$$\Omega = -k_B T \sum_{\varepsilon} \ln \left(1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right) \right), \quad (2.7)$$

où μ est le potentiel chimique et ε l'énergie des électrons.

En utilisant la formule de Poisson, il est possible d'effectuer une sommation sur tous les états d'énergies. Une intégration sur k_z doit être effectuée afin de considérer les contributions de tous les tubes de Landau coupant la surface de Fermi. Pour F/B grand, c'est-à-dire loin de la limite quantique, la contribution d'une aire extrémale à l'aimantation parallèle et perpendiculaire à \mathbf{B} prend la forme

$$M_{\parallel} \propto \sqrt{\frac{B}{|\partial^2 A_i / \partial K_z^2|}} \frac{F}{m^*} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{R_T R_Z R_D}{p^{3/2}} \sin \left[2\pi p \left(\frac{F}{B} - \frac{1}{2} \right) \pm \frac{\pi}{4} \right] \quad (2.8)$$

et

$$M_{\perp} \propto \frac{1}{F} \frac{dF}{d\theta} M_{\parallel}. \quad (2.9)$$

La formule de Lifshitz-Kosevich (2.8) est la somme des composantes harmoniques dont les amplitudes diminuent exponentiellement avec l'ordre de l'harmonique p . La

réduction de l'amplitude de l'oscillation due à la température non nulle (R_T), la diffusion des électrons (R_D) et la division des spins électroniques (R_S) sont aussi incluses. La seconde dérivée de A , courbure de la surface de Fermi à un extremum donné, décrit le changement de $A_{\text{extrémale}}$ parallèle à \mathbf{B} . La masse effective m^* peut être modifiée par les interactions à plusieurs corps des électrons. Ces interactions peuvent être considérées en renormalisant la masse effective de sorte que

$$m^* = (1 + \lambda)m_{\text{bande}}, \text{ où } m_{\text{bande}} = \frac{\hbar^2}{2\pi m_e} \frac{\partial A}{\partial \varepsilon} \quad (2.10)$$

et λ représente le degré d'augmentation. Pour une surface de Fermi plus compliquée, possédant plusieurs aires extrémales, l'aimantation totale sera alors la sommation sur les différentes fréquences F_i avec différents facteurs d'atténuations.

À une température finie, la distribution des états électroniques occupés au niveau de Fermi est étendue sur une plage équivalente à $k_B T$. Ceci va mener à un embrouillement de phase et ainsi à une réduction de l'amplitude oscillatoire par un facteur

$$R_T(p) = \frac{p\alpha \frac{m^* T}{m_e B}}{\sinh p\alpha \frac{m^* T}{m_e B}}, \text{ où } \alpha = \frac{2\pi^2 m_e k_B}{e\hbar} = 14.69 \text{ TK}^{-1}. \quad (2.11)$$

La diffusion des électrons va causer un temps de vie fini aux états, et leurs niveaux d'énergies vont s'élargir selon le principe d'incertitude. Ce facteur de réduction est comparable à celui causé par une hausse de température de la température réelle T à $T + T_D$. Ce terme additionnel est appelé la température de Dingle. Le facteur de réduction en résultant est

$$R_D(p) = \exp\left(-p\alpha \frac{m^* T_D}{m_e B}\right), \text{ avec } T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B \langle \tau \rangle}, \quad (2.12)$$

où $\langle \tau \rangle$ est le temps de vie moyen d'un électron sur une orbite cyclotronique.

Dans un champ magnétique, la dégénérescence du spin est levée. Chaque tube de Landau sera séparé en deux ensembles de niveaux séparés par une énergie $ge\hbar B/2m^*$, où le facteur de Landé g est égal à 2 pour un électron libre. Pour chaque tube passant par la surface de Fermi, il y aura donc deux ensembles de niveaux créant une différence de phase, menant à un facteur de réduction

$$R_S(p) = \cos\left(\frac{\pi}{2}pg\frac{m^*}{m_e}\right). \quad (2.13)$$

La formule de Lifshitz-Kosevich permet, à l'aide de calculs de structures de bandes, de reconstruire la surface de Fermi en examinant le spectre de fréquences en fonction des orientations cristallographiques. À partir de la dépendance thermique de l'amplitude des oscillations pour un champ magnétique donné, il est aussi possible d'extraire la masse effective par un ajustement du facteur de réduction thermique. De plus, en connaissant m^* pour une orbite donnée, on peut obtenir de l'information sur la température de Dingle, c'est-à-dire le temps de vie moyen des électrons.

2.3 Technique expérimentale

Les résultats expérimentaux ont été obtenus au *National High Magnetic Field Laboratory* (NHMFL) situé à Tallahassee, en Floride. Le système utilisé est un aimant résistif permettant d'atteindre un champ magnétique de 35 T. L'utilisation de champs magnétiques élevés est une condition essentielle à l'observation d'oscillations quantiques. Les oscillations dHvA se produisent seulement lorsque les électrons sont en mesure de com-

pléter une orbite sur la surface de Fermi. L'application de forts champs magnétiques permet d'augmenter la fréquence cyclotron $\omega_c = eB/m^*$, et ainsi réduire le temps de vie nécessaire à la complétion d'une orbite. Ceci implique donc que les échantillons utilisés doivent être purs. L'expérience doit aussi se dérouler à basse température afin de diminuer le plus possible l'énergie thermique réduisant l'amplitude des oscillations, tel que mentionné précédemment. Les expériences suivantes ont été réalisées dans un cryostat refroidi à l'He-3 afin d'obtenir de basses températures.

Les résultats présentés ont été obtenus en utilisant la technique du moment de force. Le principe de cette technique est de mesurer les forces et les moments de forces exercés sur un échantillon en présence d'un champ magnétique [45]. La réponse est décrite par les expressions suivantes :

$$F = \mathbf{M} \cdot \frac{d\mathbf{B}}{dz} \quad (2.14)$$

$$\tau = \mathbf{M} \times \mathbf{B}. \quad (2.15)$$

Ces termes sont mesurés capacitivement via le déplacement de l'échantillon dû au moment de force appliqué. Le type de couplemètre utilisé est illustré sur la figure 2.7. Il est constitué de deux plaques, une mobile et l'autre fixe, agissant comme un condensateur. Les deux plaques sont typiquement séparées par quelques dizaines de μm . La plaque mobile est fixée au montage par le biais d'un fin cantilever servant de ressort. L'échantillon est fixé sur la plaque mobile à l'aide d'*Apiezon N-Grease*. Le champ magnétique va donc appliquer un moment de force sur l'échantillon, faisant ainsi varier la distance entre les plaques du condensateur. Cette variation est proportionnelle au torque

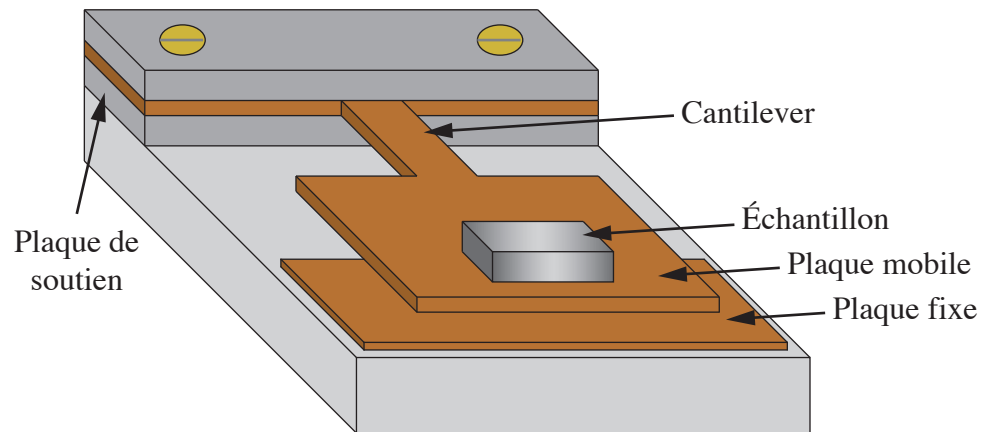


Figure 2.7 – Schématisation d'un couplemètre capacitif

et peut être mesurée avec un pont de capacitance. Le tout est monté sur un support rotatif et directement introduit dans le cryostat, au centre de l'aimant.

2.4 Résultats

2.4.1 Dépendance angulaire

Comme on le voit sur la figure 2.2, les axes cristallographiques du LuCoIn_5 sont à angles droits avec $a = b \neq c$. En utilisant le support rotatif, l'échantillon effectuera une rotation entre les axes a et c . Il est placé sur le port échantillon de sorte que l'axe cristallographique c soit perpendiculaire au champ magnétique, et que l'axe a y soit parallèle. À l'aide du support rotatif, des mesures successives seront prises à différents angles, établissant ainsi une dépendance angulaire des fréquences d'oscillations entre les axes $[100]$ et $[001]$.

La figure 2.8 (a) présente un résultat typique lors de la prise de mesure. Un ajustement polynomial, généralement d'ordre 3 ou 4, permet d'enlever le signal de fond afin de

mettre en évidence les oscillations. Puisque certaines fréquences sont de beaucoup plus faibles amplitudes, il est important d'analyser différentes sections de la courbe pour tenir compte de toutes les surfaces extrémales possibles. Les figures 2.8 (b) et (d) montrent la soustraction du fond pour deux plages de champ magnétique différentes. Un plus petit domaine à haut champ magnétique permet de résoudre des fréquences beaucoup plus élevées et difficiles à détecter.

En compilant toutes ces analyses, la dépendance angulaire complète des fréquences peut être construite, nous donnant ainsi l'information sur la topologie de la surface de Fermi. Le résultat complet est présenté sur la figure 2.9.

Premièrement, ce que l'on remarque sur cette figure est l'absence de symétrie évidente autour de l'axe a ($\theta = 0$), sans doute dû à l'alignement de l'échantillon sur le support. De plus une très grande quantité de fréquences sont observées, rendant difficile le suivi de fréquences appartenant à une orbite spécifique. Une étude théorique sera donc nécessaire afin de consolider la position des branches et leurs positions sur la surface de Fermi.

2.4.2 Masses effectives

Le calcul des masses effectives est effectué directement à partir de l'aimantation (équation 2.8). En observant la dépendance thermique de l'amplitude d'une fréquence donnée pour une plage de champ magnétique fixe, tous les paramètres de $M_{||}$ sont fixes, mis-à-part le coefficient de réduction thermique (équation 2.11). Nous pouvons faire un

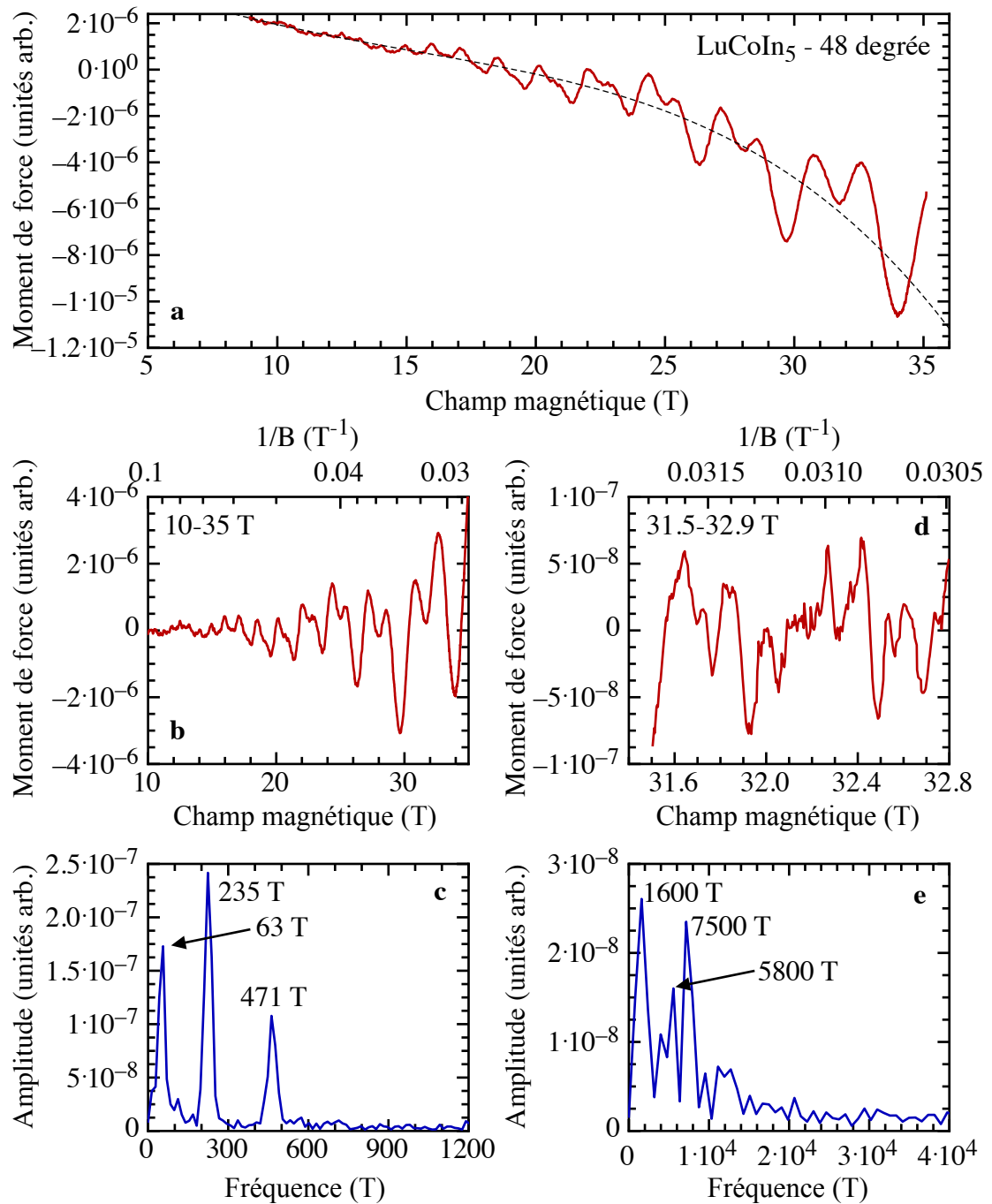


Figure 2.8 – (a) Mesure directe du moment de force. (b) et (d) Soustraction du fond pour deux plages différentes de champs magnétiques. La représentation est fait par rapport à $1/B$, l'échelle en tesla n'étant présente que pour simplifier la visualisation. (c) et (e) Résultats de la FFT pour les plages de 10-35 T et 31.5-32.9 T

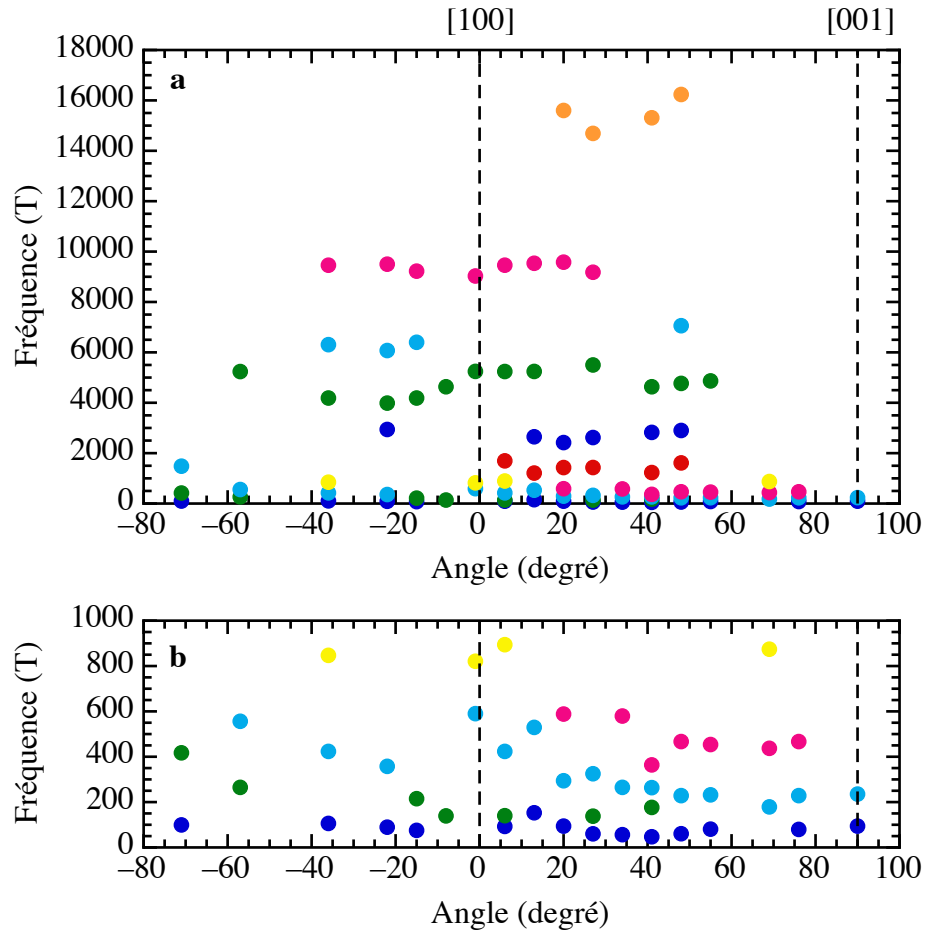


Figure 2.9 – Dépendance angulaire des fréquences dHvA mesurées entre les axes cristallographiques [100] et [001] pour le LuCoIn₅. La figure (a) présente toutes les fréquences observées, alors que la figure (b) met l’emphase sur les nombreuses basses fréquences

ajustement de cette équation en laissant la masse effective comme paramètre libre :

$$A(T) = \frac{a_1 T/B}{\sinh \alpha \frac{m^* T}{m_e B}}, \quad (2.16)$$

où $A(T)$ est l’amplitude de la FFT et a_1 un paramètre libre indépendant de la température.

La figure 2.10 présente le résultat obtenu pour la fréquence se situant à 5200 T, mesurée à un angle de 13 degrés à un champ moyen de 34.75 T. L’ajustement donne une masse

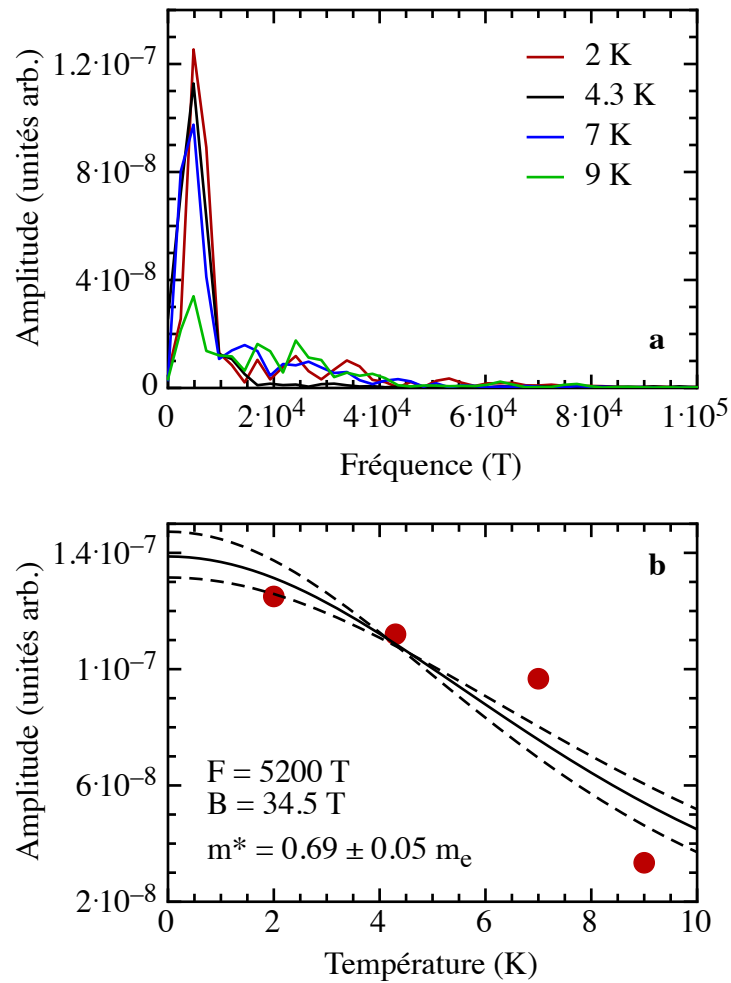


Figure 2.10 – (a) Superposition des FFT pour quatre différentes températures montrant l’atténuation de l’amplitude de la fréquence se situant à 5200 T. (b) Ajustement du facteur d’atténuation thermique afin de déterminer la masse effective associée à cette fréquence.

effective relativement basse de $0.69 \pm 0.05 m_e$.

2.4.3 Comparaison avec le CeCoIn_5 et le LaCoIn_5

Comme il fut abordé plus tôt, les oscillations quantiques et structures de bandes de différents composés 115 ont été étudiées dans le passé. Settai *et al.* [46] ont publié

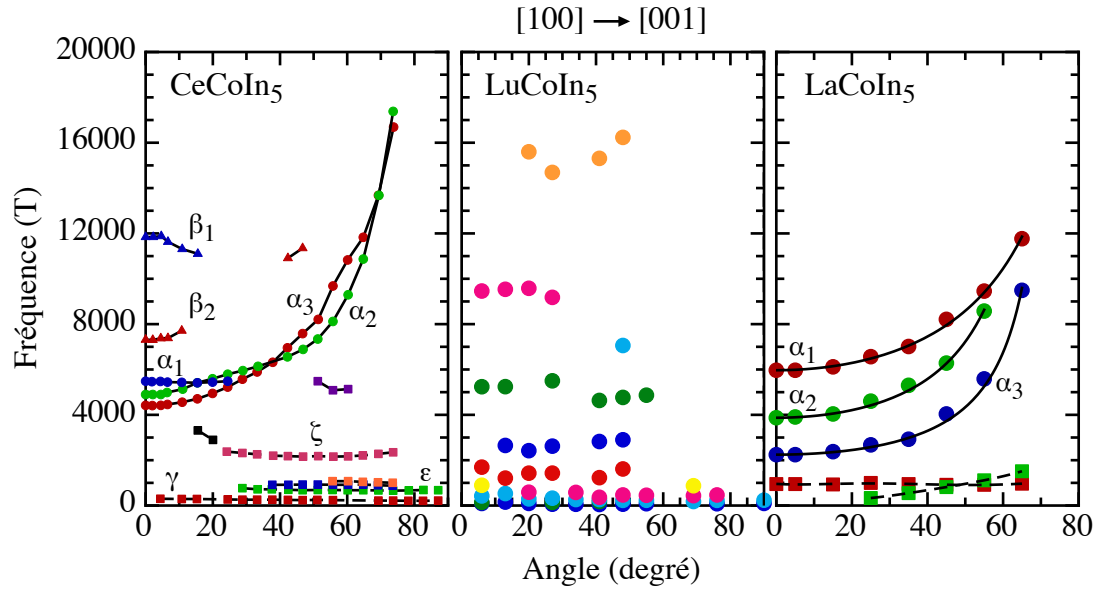


Figure 2.11 – Dépendance angulaire des fréquences dHvA le long entre les axes cristallographiques [100] et [001] pour le CeCoIn_5 [46], le LuCoIn_5 et le LaCoIn_5 [47].

des résultats concernant le CeCoIn_5 , et plus récemment, Hall *et al.* [47] ont réalisé une étude de l'effet dHvA sur le LaMIn_5 , pour $M = \text{Co}, \text{Rh}$ et Ir . La figure 2.11 montre une comparaison directe entre le CeCoIn_5 , le LaCoIn_5 et nos mesures sur le LuCoIn_5 .

Comme on peut le remarquer, les surfaces de Fermi pour le CeCoIn_5 et le LaCoIn_5 ont un caractère cylindrique bidimensionnel très dominant. Ce comportement est observable par la dépendance parabolique en $1/\cos\theta$ des fréquences. En effectuant une rotation de l'échantillon, l'aire comprise dans le cylindre, originalement parallèle au champ magnétique, deviendra elliptique due à l'agrandissement d'un des rayons, proportionnellement à $1/\cos\theta$. Ces cylindres modulés sont représentés par les trois fréquences dénotées par le symbole α , comme présenté dans les calculs de la surface de Fermi effectués par Settai *et al.*, exposée à la figure 2.12. Or, nos résultats ne montrent aucun comportement caractéristique de ce genre, laissant paraître une structure relativement plane,

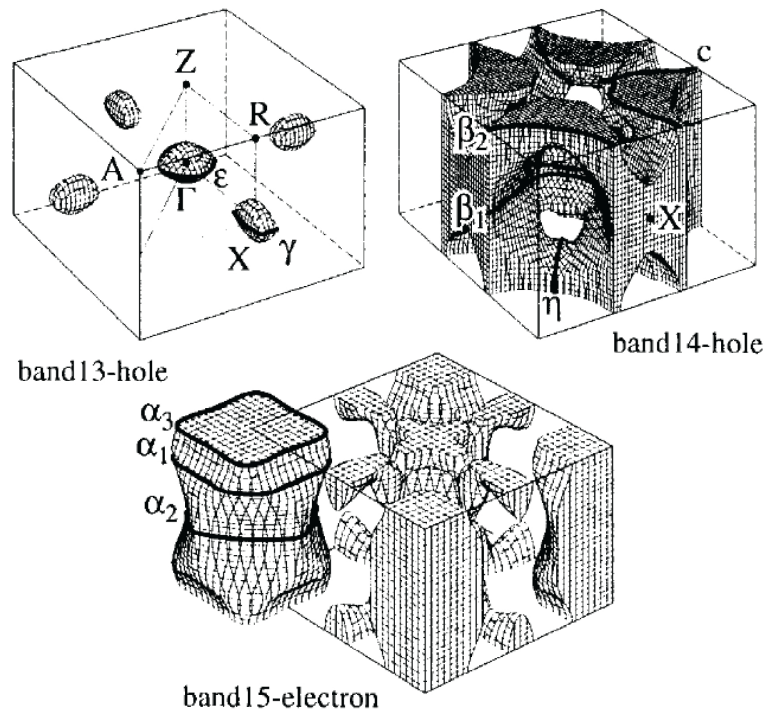


Figure 2.12 – Surfaces de Fermi du CeCoIn_5 calculées par Settai *et al.*. Figures provenant de la référence [46].

montrant un caractère majoritairement tridimensionnel.

2.5 Conclusion

L'étude des oscillations quantiques $dHvA$ sur le LuCoIn_5 , composé associé au supraconducteur CeCoIn_5 , a permis l'élaboration d'une dépendance angulaire des fréquences d'oscillations, donnant de l'information sur la topologie de la surface de Fermi. Les résultats obtenus montrent une structure relativement plane, signe d'une surface de Fermi typiquement tridimensionnelle, sans comportements cylindriques associés aux composés parents CeCoIn_5 et LaCoIn_5 . De plus, un calcul de masse effective montre, dans le cas de la fréquence se situant à 5200 T, une masse effective particulièrement faible de

$0.69 \pm 0.05 m_e$ comparativement à ce qui peut être observé sur le CeCoIn_5 possédant des masses allant jusqu'à 4.3 et 49 m_e .

Des études théoriques plus poussées sur les matériaux LuCoIn_5 et YbCoIn_5 pourraient s'avérer très intéressantes. Ces deux composés peuvent être physiquement considérés comme des analogues en trou au duo CeCoIn_5 et LaCoIn_5 . Pour décrire la théorie associée aux fermions lourds, le modèle de l'effet Kondo est généralement pris comme point de départ. Or, ce modèle affiche une symétrie lors du traitement des électrons et des trous, laissant croire à une équivalence théorique possible entre les systèmes de $(\text{Ce},\text{La})\text{CoIn}_5$ et $(\text{Yb},\text{Lu})\text{CoIn}_5$. Au contraire, comme ces résultats et d'autres travaux déjà effectués sur le YbCoIn_5 le montrent, les deux types de systèmes possèdent des propriétés particulièrement différentes, ne présentant pour l'instant aucunes des caractéristiques intéressantes, particulièrement la coexistence de phases magnétiques et supraconductrices, que l'on retrouve dans le CeCoIn_5 .

CHAPITRE 3

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DE MATÉRIAUX PAR ANALYSE PIXE

Ce chapitre porte sur la mesure de la concentration d'une série d'échantillons de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$, dont la croissance a été effectuée par le groupe de Z. Fisk à la University of California, Irvine. Tel qu'expliqué au chapitre 2, une étude par Capan *et al.* [44] montre que l'introduction d'Yb au sein du système à fermions lourds $CeCoIn_5$ permet une viabilité de la supraconductivité jusqu'à des concentrations d'au moins 80%, anormalement élevée dans le contexte de la théorie d'Abrikosov-Gor'kov. Une vérification expérimentale des concentrations permettra donc de confirmer la valeur des dopages en présence dans les échantillons de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$. Ce chapitre comprend une présentation de la méthode d'analyse PIXE [48], une description du montage expérimental se trouvant au laboratoire René-J.-A.-Lévesque, à l'Université de Montréal, le résumé des calibrations effectuées sur le système et les résultats obtenus.

3.1 Introduction

L'analyse des rayons X induits par des protons (PIXE, acronyme provenant du terme *Proton Induced X-Ray Emission*), est une méthode utilisée pour l'analyse non destructive d'échantillons composés de plusieurs éléments. L'échantillon analysé est irradié par un faisceau de protons accélérés et les rayons X émis lors de la désexcitation des atomes sont analysés à l'aide d'un spectromètre.

C'est en 1970 que Johansson, Akselsson et Johansson [49] ont démontré que la dé-

tection PIXE pouvait s'avérer une méthode hautement sensible pour l'analyse de composés constitués de plusieurs éléments en réalisant une détection simultanée d'éléments de l'ordre de 10^{-12} g.

Cette technique possède deux utilités majeures. Premièrement, elle permet l'identification de la composition atomique d'un échantillon à partir de son spectre d'émission rayon X, ainsi que la détermination de la concentration de ces éléments via l'intensité de ses raies spectrales. En plus de sa sensibilité, cette technique permet l'analyse d'échantillons massifs et irréguliers, tout en étant particulièrement rapide et simple.

3.2 Théorie

Les rayons X sont produits suivant l'excitation des électrons près du noyau par un faisceau de protons. Si cet électron est assez fortement excité, il pourra être éjecté de la couche électronique, en y laissant un espace vacant. Afin que l'atome retrouve son état d'énergie minimale, un électron provenant d'une couche supérieure effectuera une transition vers une couche se trouvant plus près du noyau. Lors de ce processus, sché-

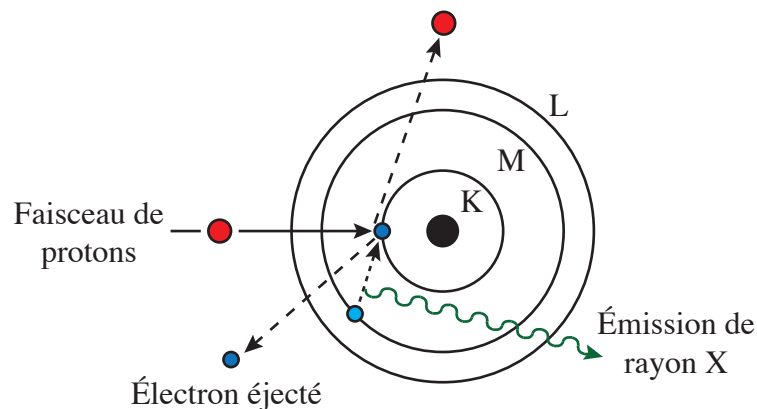


Figure 3.1 – Principe de base de PIXE.

maté sur la figure 3.1, l'électron émettra une radiation dans la gamme des rayons X pour compenser sa perte d'énergie. Puisque les transitions énergétiques entre les différentes couches (K, L, M, etc) sont bien définies, les photons émis auront une énergie caractéristique, propre à chaque atome.

Cependant, l'atome peut retrouver un état stable par l'entremise d'émissions d'électrons d'Auger. Dans ce cas, l'énergie associée avec le rayon X est utilisée pour éjecter un électron appartenant à une couche supérieure. Suivant cet événement, une réorganisation peut s'effectuer et finalement émettre un rayonnement, mais de plus faible intensité vu que la transition s'effectue à des niveaux supérieurs. Cet effet entre en compétition avec l'émission de rayons X et sera décrit par un rendement de fluorescence, déterminant le ratio de l'intensité des rayons X émis dus à une transition particulière et le nombre d'électrons éjectés sur cette couche.

3.3 Montage expérimental

L'accélérateur Tandetron présent à l'Université de Montréal a la capacité de produire un faisceau stable de protons de plusieurs dizaines de nA allant jusqu'à des énergies de 1.7 MeV. Le détecteur de rayons X utilisé est fabriqué par la compagnie *Princeton Gamma-Tech Instruments*. Le détecteur est de type Ge et est équipé d'un préamplificateur, dont la résolution énergétique est de 242 eV à 5.9 keV. Une mince couche de Be est placée à l'entrée, permettant de bloquer le spectre d'éléments légers.

Le détecteur est placé dans une chambre circulaire sous vide telle que schématisée sur la figure 3.2. Il est placé à un angle de 45 degrés par rapport au faisceau et au port échantillon se trouvant au centre de la chambre. Afin de réduire les radiations non dé-

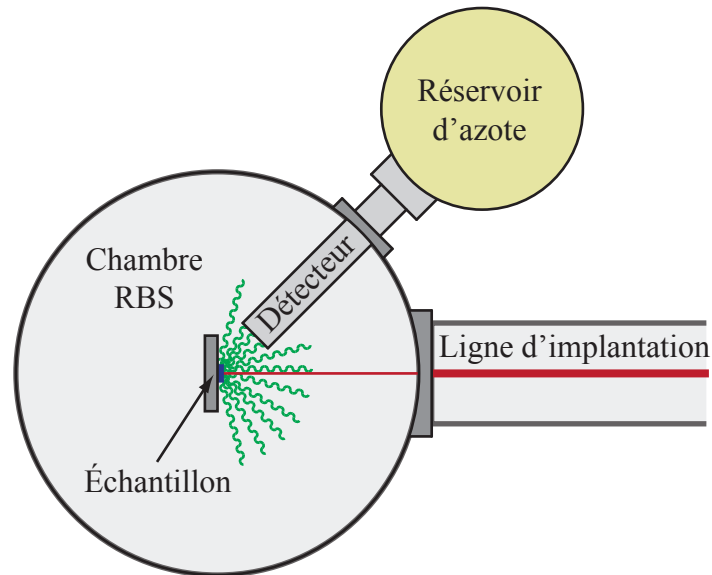


Figure 3.2 – Schéma du montage expérimental pour la détection des rayons X.

sirées, le port échantillon est recouvert d'une mince couche de polyester (mylar) et un collimateur est placé à l'entrée du détecteur

3.4 Calibration

Premièrement, une calibration de l'échelle énergétique du détecteur a été effectuée afin d'établir une relation entre les canaux de détections du convertisseur analogique-numérique et l'énergie. Deux sources radioactives de ^{55}Fe et d' ^{241}Am ont simultanément été placées à proximité du détecteur dans la chambre sous vide. La figure 3.3 présente le spectre de calibration, avec l'identification des raies principales. Les raies supplémentaires de plus basses énergies sont dues à la fluorescence provenant des particules α émises par l' ^{241}Am . En connaissant la valeur énergétique des émissions, un ajustement linéaire est fait entre les canaux et l'énergie, afin d'y obtenir un facteur de conversion. La figure 3.4 montre un parfait ajustement linéaire, montrant la linéarité du détecteur.

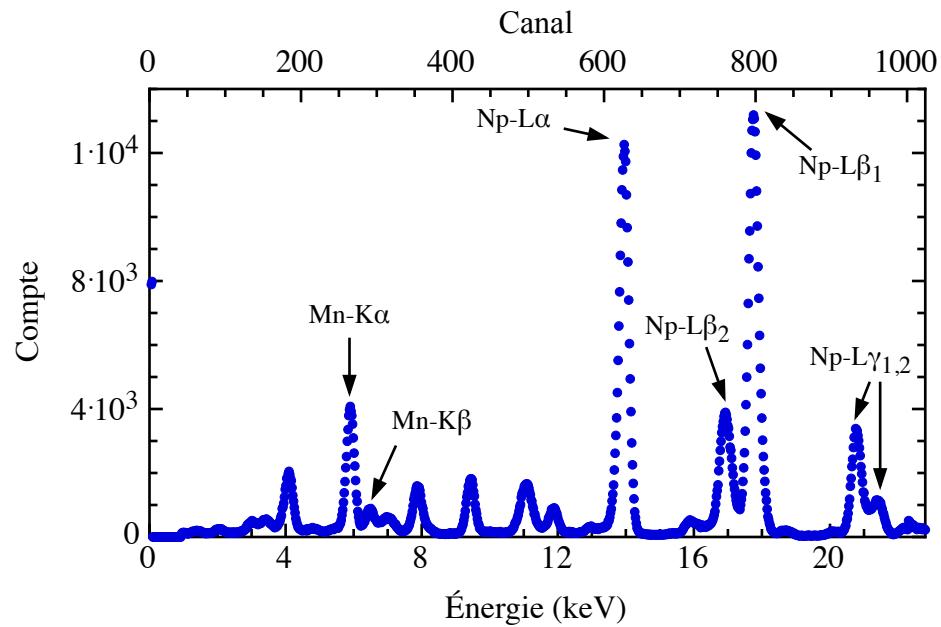
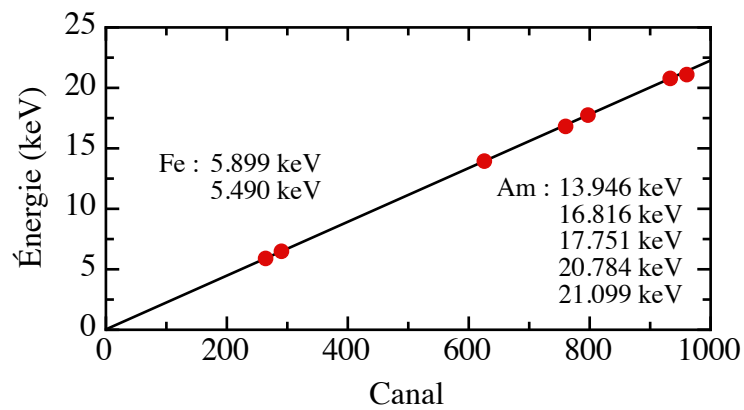


Figure 3.3 – Spectre d'émission rayon X pour des sources de ^{55}Fe et d' ^{241}Am .



$$\text{Energie} = A \cdot \text{Canal} + C$$

$$A = 2.223557e-2 \quad \Delta A = 7.925709e-6$$

$$C = 3.129529e-2 \quad \Delta C = 5.077093e-3$$

Figure 3.4 – Ajustement linéaire de l'intensité théorique des pics d'émission de ^{55}Fe et d' ^{241}Am .

Le logiciel GUPIX (*Guelph PIXE Fitting Code*) développé par Campbell *et al.* [50] est utilisé pour l'analyse des spectres d'échantillons. Ce programme utilise un filtre per-

mettant d'enlever le bruit de fond du spectre, et ensuite d'effectuer une routine d'ajustement non linéaire de la hauteur et largeur des pics afin d'en calculer leurs aires. Connaissant l'énergie initiale des protons, la charge totale de l'exposition, l'épaisseur de l'échantillon, la géométrie du système et sa composition, le programme utilisera les sections efficaces d'ionisation théorique, les rendements de fluorescence rayon X, les coefficients d'atténuation et une plage d'énergie adéquate d'énergie pour évaluer la présence d'éléments, ainsi que sa concentration en PPM.

Un premier test de détection de concentration a été effectué sur un échantillon pur d'AsGa possédant un infime dopage de Si. La mesure a été effectuée avec un faisceau de protons de 0.2 nA possédant une énergie de 1 MeV. La charge totale cumulée fut de 1 μC . Sur la figure on peut observer le spectre amassé ainsi que l'ajustement fait par le logiciel. Les raies d'As et de Ga y sont dominantes, et l'analyse donne des concentrations respectives de 50.7% et 49.3%, impliquant une marge d'erreur d'environ 1% de la calibration du montage.

Le spectre montre une faible raie de Si conformément au très faible dopage, mais aussi des énergies associées au Fe et au Cr, matériaux entrant dans la fabrication de la chambre et du port échantillon. C'est donc dire que malgré l'échantillon d'AsGa mesurant plus de 1 cm^2 , la diffusion du faisceau est assez grande pour atteindre le port échantillon. C'est pour cette raison que pour les mesures suivantes, le port échantillon sera recouvert d'une couche de polyester afin d'éliminer les signaux de Fe et de Cr.

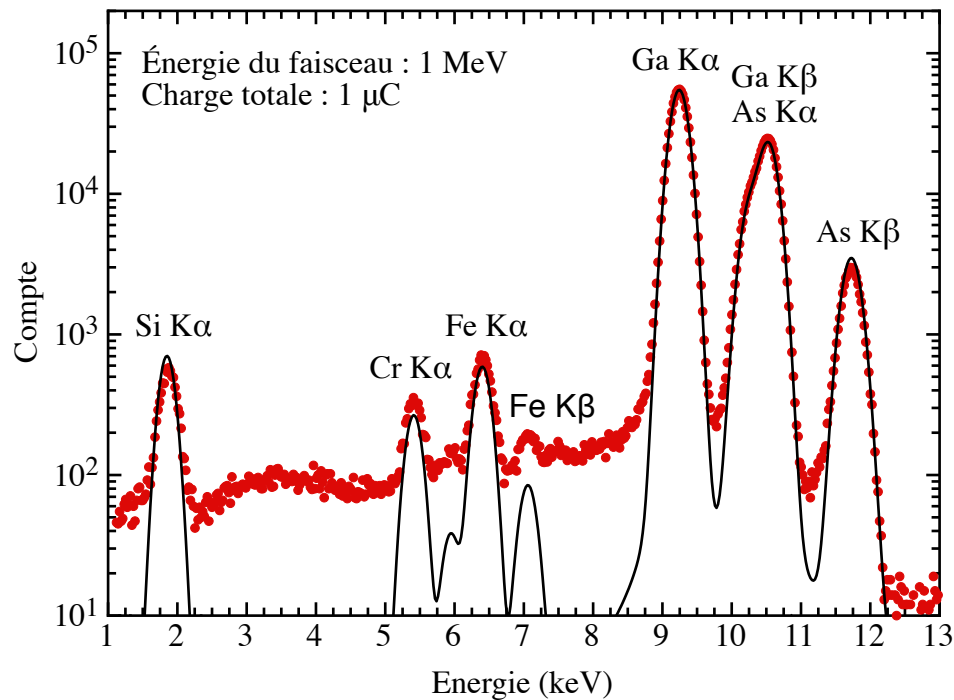


Figure 3.5 – Spectre PIXE d’un échantillon pur d’AsGa. La ligne noire représente l’ajustement fait par le logiciel GUPIX.

3.5 Résultats

Fort des résultats de la calibration, une série d’échantillons a été analysée afin de déterminer la concentration réelle d’Yb dans le $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$, sachant que les concentrations nominales utilisées lors de la croissance des échantillons peuvent être éloignées de la réalité. La figure 3.6 présente un spectre typique. Il s’agit de l’échantillon marqué de la concentration nominale de 60%. Chacune des mesures ont été prises avec un faisceau de protons de 0.1 nA avec une énergie de 1 MeV, collectant une charge totale de $0.5 \mu C$.

L’ensemble des concentrations obtenues à l’aide de PIXE se retrouvent sur la figure 3.7 [44], exprimant la concentration mesurée en fonction de la valeur nominale.

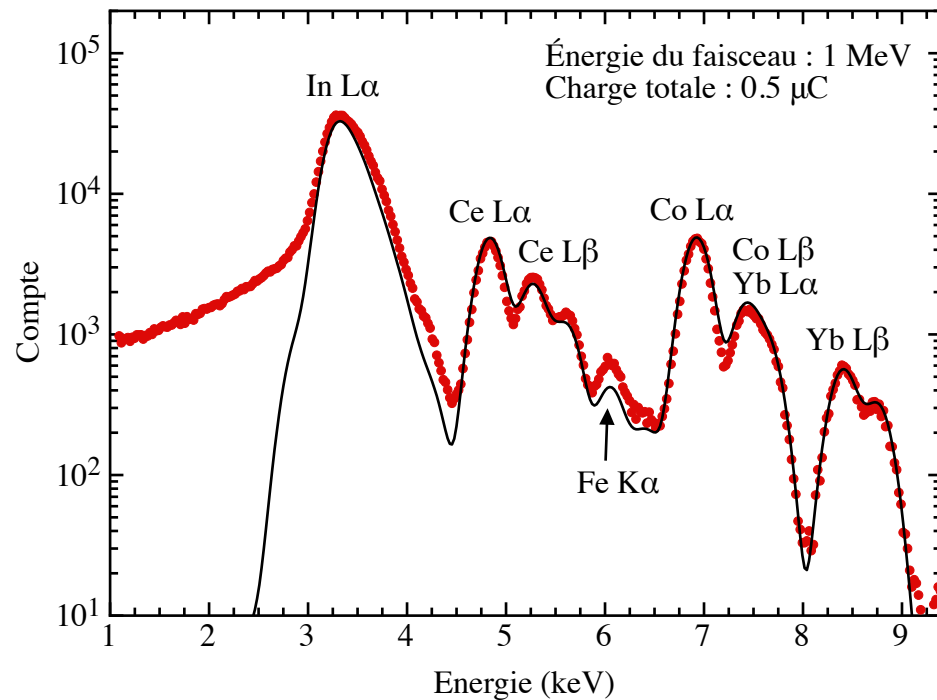


Figure 3.6 – Spectre PIXE d’un échantillon $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ avec $x_{\text{nom}} = 0.6$, calculant une concentration de 51.04%.

On y retrouve notamment la concentration déterminée par analyse dispersive en énergie, dont les résultats sont cohérents avec les mesures prises avec PIXE. On y retrouve aussi des informations sur certains effets créés par le dopage, dont la réduction de la supraconductivité, du volume de la cellule unitaire et du moment effectif de Curie-Weiss. Ces mesures ont été effectuées dans le groupe de Z. Fisk à la University of California, Irvine.

3.6 Conclusion

La mise en place et la calibration d’un système de détection PIXE permettent, à l’aide du logiciel GUPIX, de déterminer la présence d’éléments dans un échantillon et d’en mesurer précisément la concentration. La mesure avec un échantillon pur d’AsGa a

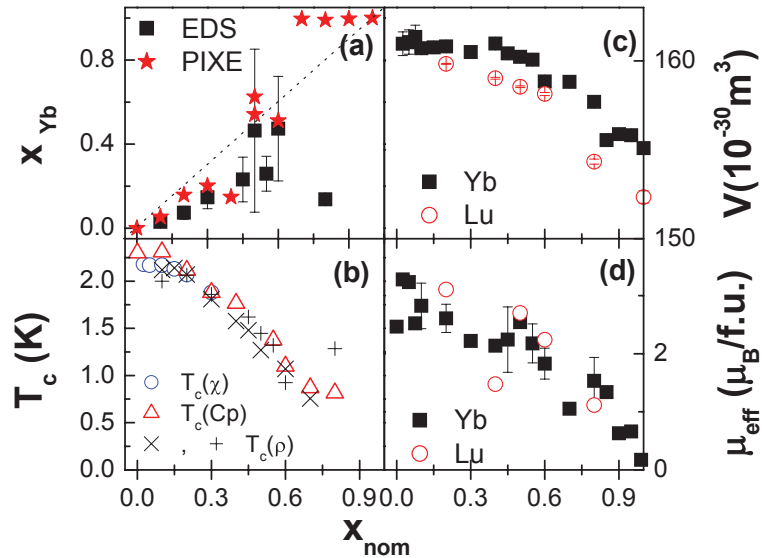


Figure 3.7 – Figure en provenance de la référence [44].(a) Concentrations actuelles des échantillons de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ par rapport aux concentrations nominales, déterminées par PIXE et par analyse dispersive en énergie (EDS – *energy dispersive X-ray spectroscopy*). (b) Température critique T_c des échantillons de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ déterminée par la susceptibilité magnétique, la chaleur spécifique et la résistance électrique. (c) Volume de la cellulaire unitaire en fonction de la concentration pour les échantillons de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ et $Ce_{1-x}Lu_xCoIn_5$ en fonction de la concentration, déterminé par diffraction de rayons X. (d) Moment effectif de Curie-Weiss μ_{eff} en fonction de la concentration pour les échantillons de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ et $Ce_{1-x}Lu_xCoIn_5$, déterminé par la susceptibilité magnétique.

permis de déterminer une concentration de As et Ga de 50.7% et 49.3% respectivement.

Une série de mesures sur un dopage de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ a été par la suite effectuée, permettant de déterminer la concentration d'Yb.

L'importance de connaître avec précision la concentration des terres rares dans un tel système est cruciale vu la variation importante de ses propriétés (voir figure 3.7). Dans ce cas, le dopage en Yb du $CeCoIn_5$ permet une analyse du comportement d'un dopage équivalent en trou de ce supraconducteur à fermions lourds. Puisque le contrôle des concentrations représente un défi énorme lors de la croissance de tels cristaux, PIXE

s'est avéré une technique présentant la sensibilité nécessaire pour corriger les valeurs de dopages nominaux.

Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus par analyse dispersive d'énergie, signe de la confiance envers le montage expérimental. Cependant, un travail de caractérisation plus poussé du détecteur rayons X permettrait une utilisation plus accrue du logiciel GUPIX, augmentant ainsi la qualité des analyses.

CONCLUSION

L'interprétation de ces systèmes, allant au delà de la description standard de la physique au sein des matériaux établie au cours du dernier siècle, laisse beaucoup de portes ouvertes et de travail à effectuer.

Dans le futur, la croissance de nouveaux cristaux ici-même dans le département permettra l'étude plus poussée de composés parents aux supraconducteurs à fermions lourds 115 et des systèmes frustrés de type SrDy_2O_4 . L'installation de nouveaux appareils donnera la possibilité d'effectuer une caractérisation complète des propriétés thermodynamiques et magnétiques afin d'y détecter les transitions de phases intéressantes. À ce moment il sera envisageable de pousser l'expérimentation à un autre niveau avec des techniques de pointes, que ce soit la diffraction de neutrons, de muons (μSR) ou avoir recours à de hauts champs magnétiques.

L'analyse de changements partiels dans la structure électronique de ces matériaux permettra de tracer un portrait plus détaillé des mécanismes responsable des propriétés, que ce soit la supraconductivité où bien de nouveaux états magnétiques, causés par les fortes interactions que l'on retrouve dans ces matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Karunadasa, K. Regan, R. J. Cava, Q. Huang, J. Lynn, B. Ueland, et P. Schiffer. *Phys. Rev. B*, **71**, 144414 (2005).
- [2] A. P. Ramirez. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 453 (1994).
- [3] G. Toulouse. *Communications on Physics*, **2**, 115 (1977).
- [4] J. Villain. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **10**, 1717 (1977).
- [5] K. Binder et A. P. Young. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 801 (1986).
- [6] M. Harris, S. T. Bramwell, D. McMorrow, et T. Zeiske. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2554 (1997).
- [7] J. D. Bernal et R. H. Fowler. *The Journal of Chemical Physics*, **1**, 515 (1933).
- [8] L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2680 (1935).
- [9] W. F. Giaque et J. W. Stout. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1144 (1936).
- [10] M. Fisher. *Philosophical Magazine*, **7**, 1731 (1962).
- [11] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, United-States of America (1976).
- [12] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, United-Kingdom (2001).
- [13] W. Berg et J. Morrison. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **242**, 467 (1957).
- [14] N. Pearlman et P. H. Keesom. *Physical Review*, **88**, 398 (1952).
- [15] L. D. Jongh et A. Miedema. *Advances in Physics*, **50**, 947 (2001).
- [16] M. Chernikov, A. Bernasconi, C. Beeli, A. Schilling, et H. Ott. *Phys. Rev. B*, **48**, 3058 (1993).
- [17] O. A. Petrenko, G. Balakrishnan, N. R. Wilson, S. D. Brion, E. Suard, et L. C. Chapon. *Phys. Rev. B*, **78**, 184410 (2008).
- [18] D. Shoenberg. *Magnetic oscillations in metals*. Cambridge University Press, United-Kingdom (1984).
- [19] K. Andres, J. Graebner, et H. Ott. *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1779 (1975).

- [20] F. Steglich, J. Aarts, C. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, et H. Schäfer. *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1892 (1979).
- [21] H. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, et J. Smith. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1595 (1983).
- [22] G. Stewart, Z. Fisk, J. Willis, et J. Smith. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 679 (1984).
- [23] G. Aeppli, E. Bucher, C. Broholm, J. Kjems, J. Baumann, et J. Hufnagl. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 615 (1988).
- [24] N. Mathur, F. Grosche, S. R. Julian, I. Walker, D. Freye, R. Haselwimmer, et G. G. Lonzarich. *Nature*, **394**, 39 (1998).
- [25] H. Hegger, C. Petrovic, E. G. Moshopoulou, M. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, et J. D. Thompson. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4986 (2000).
- [26] C. Petrovic, R. Movshovich, M. Jaime, P. G. Pagliuso, M. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, et J. D. Thompson. *Europhys Lett*, **53**, 354 (2001).
- [27] C. Petrovic, P. G. Pagliuso, M. Hundley, R. Movshovich, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, et P. Monthoux. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **13**, L337 (2001).
- [28] J. L. Sarrao et J. D. Thompson. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 051013 (2007).
- [29] P. G. Pagliuso, R. Movshovich, A. D. Bianchi, M. Nicklas, N. O. Moreno, J. D. Thompson, M. Hundley, J. L. Sarrao, et Z. Fisk. *Physica B*, **312**, 129 (2002).
- [30] R. Movshovich, M. Jaime, J. D. Thompson, C. Petrovic, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, et J. L. Sarrao. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5152 (2001).
- [31] H. Yuan, F. Grosche, M. Deppe, C. Geibel, G. Sparn, et F. Steglich. *Science*, **302**, 2104 (2003).
- [32] M. Kenzelmann, T. Strassle, C. Niedermayer, M. Sigrist, B. Padmanabhan, M. Zolliker, A. D. Bianchi, R. Movshovich, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, et J. D. Thompson. *Science*, **321**, 1652 (2008).
- [33] V. Sidorov, M. Nicklas, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, Y. Bang, A. Balatsky, et J. D. Thompson. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 157004 (2002).
- [34] N. Curro, B. Simovic, P. Hammel, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, et G. Martins. *Phys. Rev. B*, **64**, 180514 (2001).
- [35] A. D. Bianchi, M. Kenzelmann, L. DeBeer-Schmitt, J. White, E. Forgan, J. Mesot, M. Zolliker, J. Kohlbrecher, R. Movshovich, et E. D. Bauer. *Science*, **319**, 177 (2008).

- [36] P. Fulde et R. Ferrell. Phys. Rev., **135**, A550 (1964).
- [37] A. I. Larkin et Y. N. Ovchinnikov. Soviet Physics JETP, **20**, 762 (1965).
- [38] S. Nakatsuji, D. Pines, et Z. Fisk. Phys. Rev. Lett., **92**, 016401 (2004).
- [39] L. D. Pham, T. Park, S. Maquilon, J. D. Thompson, et Z. Fisk. Phys. Rev. Lett., **97**, 056404 (2006).
- [40] R. Movshovich, Y. Tokiwa, N. Kurita, F. Ronning, E. D. Bauer, A. D. Bianchi, P. Papin, et Z. Fisk. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, **22**, 291 (2009).
- [41] J. Paglione, T. A. Sayles, P.-C. Ho, J. R. Jeffries, et M. B. Maple. Nat Phys, **3**, 703 (2007).
- [42] C. Petrovic, S. L. Bud'ko, V. Kogan, et P. C. Canfield. Phys. Rev. B, **66**, 054534 (2002).
- [43] M. Daniel, E. D. Bauer, S. Han, C. Booth, A. Cornelius, P. G. Pagliuso, et J. L. Sarrao. Phys. Rev. Lett., **95**, 016406 (2005).
- [44] C. Capan, D. Hurt, G. Seyfarth, B. Prevost, S. Roorda, A. D. Bianchi, S. Nakatsuji, et Z. Fisk. arXiv :0912.0046v1, **cond-mat.str-el** (2009).
- [45] J. Brooks, M. Naughton, Y. Ma, P. Chaikin, et R. V. Chamberlin. Rev. Sci. Instrum., **58**, 117 (1987).
- [46] R. Settai, H. Shishido, S. Ikeda, Y. Murakawa, M. Nakashima, D. Aoki, Y. Haga, H. Harima, et Y. Onuki. Journal of Physics : Condensed Matter, **13**, L627 (2001).
- [47] D. Hall, L. Balicas, Z. Fisk, R. G. Goodrich, U. Alver, et J. L. Sarrao. Phys. Rev. B, **79**, 033106 (2009).
- [48] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, et K. G. Malmqvist. John Wiley & Sons (1995).
- [49] T. Johansson, R. Akselsson, et S. A. E. Johansson. Nuclear Instruments and Methods, **84**, 141 (1970).
- [50] J. L. Campbell, W. Maenhaut, E. Bombelka, E. Clayton, K. G. Malmqvist, J. A. Maxwell, J. Pallon, et J. Vandenhaute. Nucl. Instr. and Meth. B, **14**, 204 (1986).