

Université de Montréal

Étude de la phase isolant topologique chez le composé demi-Heusler GdBiPt.

par
Luc Lapointe

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

9 Janvier, 2014

© Luc Lapointe, 2014.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Étude de la phase isolant topologique chez le composé demi-Heusler GdBiPt.

présenté par:

Luc Lapointe

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Michel Côté,	président-rapporteur
Andrea D. Bianchi,	directeur de recherche
Yves Lépine,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Il sera question dans ce mémoire de maîtrise de l'étude d'une nouvelle classification des états solides de la matière appelée isolant topologique. Plus précisément, nous étudierons cette classification chez le composé demi-Heusler GdBiPt. Nous avons principalement cherché à savoir si ce composé ternaire est un isolant topologique antiferromagnétique. Une analyse de la susceptibilité magnétique ainsi que de la chaleur spécifique du matériau montre la présence d'une transition antiferromagnétique à 8.85(3) K. Une mesure d'anisotropie de cette susceptibilité montre que les plans de spins sont ordonnés suivant la direction (1,1,1) et finalement des mesures de résistivité électronique ainsi que de l'effet Hall nous indiquent que nous avons un matériau semimétallique lorsque nous sommes en présence d'antiferromagnétisme. Présentement, les expériences menées ne nous permettent pas d'associer cet état métallique aux états surfaciques issus de l'état d'isolant topologique.

Mots clés: Isolant topologique, Demi-Heusler, GdBiPt, Antiferromagnétisme.

ABSTRACT

In this thesis will be discussed the study of a new way of characterizing state of matter called a topological insulator. We have mainly investigated whether the ternary compound GdBiPt, from the family of half-Heusler compounds, is an antiferromagnetic topological insulator. An analysis of the magnetic susceptibility and the specific heat of the material shows the presence of an antiferromagnetic transition at 8.85(3) K. A measurement of the anisotropy of the susceptibility shows that plan of spins are ordered according to the crystalline direction (1,1,1) and finally, measurements of electronic resistivity and Hall effect indicate that we have a semimetallic material when we are in the presence of antiferromagnetism. At the present, these experiments do not allow us to associate this metallic state with the surface states associated with the topological insulator state of matter.

Keywords : Topological insulator, Half-Heusler, GdBiPt, Antiferromagnetism.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	vii
REMERCIEMENTS	ix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : ÉTUDE DE LA PHASE ANTIFERROMAGNÉTIQUE DU GdBiPt	6
1.1 Croissance et structure cristalline	6
1.2 Ordre antiferromagnétique	9
1.2.1 Susceptibilité magnétique	9
1.2.2 Chaleur spécifique	15
1.3 Anisotropie cristalline	20
1.4 Conclusion : deux critères respectés	24
CHAPITRE 2 : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DU GdBiPt	25
2.1 Résistivité électrique	25
2.2 Effet Hall	35
2.3 Conclusion : le GdBiPt est-il un isolant topologique ?	42

CONCLUSION	44
BIBLIOGRAPHIE	45

LISTE DES FIGURES

1	Illustration de la structure de bande d'un isolant topologique . . .	2
1.1	Structure cristalline du composé demi-Heusler GdBiPt	7
1.2	Profil de chauffage pour une croissance en four traditionnel. . . .	8
1.3	Profil d'intensité d'une diffraction de rayons X sur une poudre de GdBiPt	9
1.4	Susceptibilité magnétique du GdBiPt et ajustement linéaire sur le modèle de Curie-Weiss	13
1.5	$d(\chi \cdot T)/dT$ du GdBiPt montrant la transition antiferromagnétique à $T_N = 8.85(3)$ K	14
1.6	Chaleur spécifique totale et ajustement linéaire des phonons pour le GdBiPt entre 0.4 K et 20 K	16
1.7	Chaleur spécifique magnétique et entropie magnétique du GdBiPt entre 0.4 K et 20 K	19
1.8	Diagramme de phase H-T de l'ordre antiferromagnétique du GdBiPt	20
1.9	Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de l'axe cris- tallographique	21
1.10	Structure magnétique du GdBiPt	23
2.1	Diagramme de bandes d'énergie illustrant l'état isolant, l'état se- miconducteur, l'état métallique et l'état semi-métallique de la ma- tière.	26
2.2	Modèle de Bloch–Grüneisen pour un métal	28

2.3	Résistivité $\rho(T)$ pour le GdBiPt entre 0.4 et 300 K	30
2.4	Conductivité $\sigma(T)$ en régime des hautes températures du GdBiPt avec un modèle $\propto e^{-E_G/2k_B T}$	31
2.5	Conductivité $\sigma(T)$ en régime des basses températures du GdBiPt avec un modèle de Bloch–Grüneisen	33
2.6	Modèle à deux bandes avec densité indépendante de la température.	34
2.7	Résistivité d'un semi-métal extrait de Kuka et. al.	35
2.8	Illustration d'une expérience d'effet Hall.	36
2.9	Magnétorésistivité transverse ρ_{xy} en fonction du champ magné- tique du GdBiPt à 1.8 K et 20 K pour des champs de 1-9 T	39
2.10	Coefficient de Hall R_H et densité de porteur de charges n au-dessous de T_N , $T = 1.8$ K	40
2.11	Coefficient de Hall R_H et densité de porteur de charges n au-dessus de T_N , $T = 20$ K	41
2.12	Coefficient de Hall en fonction de la température $R_H(T)$ pour dif- férents composés de la famille XBiPt	42

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier en premier lieu mon directeur de recherche, Andrea Bianchi, de m'avoir offert l'occasion de poursuivre des études de deuxième cycle en physique dans son laboratoire de croissance et d'analyse de matériaux magnétiques. Il m'a non seulement permis de faire un travail de recherche des plus stimulant, mais m'a aussi permis de poursuivre un rêve de connaissance de ce qui nous entoure dans ce monde.

En second lieu, j'aimerais offrir mes plus sincères remerciements à tous les collaborateurs qui ont travaillé avec nous pour permettre à ces expériences de voir le jour. Un merci au Pr. Joachim Wosnitza et à Kathrin Goetze du Laboratoire de champ magnétique intense de Dresde en Allemagne pour l'aide sur le GdBiPt.

Une mention particulière à tous mes collègues du groupe de recherche (Alexandre, Bobby, Nicolas, Reza et Roger) qui ont teinté ces deux années de recherche d'une folie plus que motivante, rendant le travail à la fois plaisant et enrichissant.

Finalement, un merci du fond du coeur à ma belle Cindy pour son soutien et sa compréhension dans les moments plus difficiles, à Nelly notre tortue qui m'aide à réfléchir quelques fois ainsi que tous les membres de ma famille et amis qui m'ont toujours soutenu à travers cette aventure.

INTRODUCTION

La manière dont l'on classe les matériaux n'a jamais cessé d'évoluer à travers les derniers siècles. Les instruments de recherche étant toujours plus précis et les connaissances toujours grandissantes, le nombre de critères pour étudier un matériau et les classes pouvant le décrire ont eux aussi suivi cette courbe ascendante. Si l'on regarde seulement ce qui s'est fait dans le dernier siècle, on trouve de probants exemples de ces découvertes dans la classification et la compréhension des matériaux. Beaucoup de ces développements ont touché l'état métallique de la matière (l'état supraconducteur [1] expliqué en 1957) ainsi que l'état semiconducteur (tous les développements des semiconducteurs et du silicium dans l'électronique moderne). Cependant, depuis une dizaine d'années, c'est du côté des isolants que l'on trouve cette effervescence marquant une avancée majeure. Un nouvel état de la matière condensée nommé isolant topologique a été prédit et découvert.

Un isolant topologique est un matériau montrant simultanément un état isolant et un état métallique [2]. Dans l'approximation où l'on considère un cristal infini avec un fort couplage spin-orbite, la structure de bande du volume présente une bande interdite en énergie. Si le niveau de Fermi se situe dans cette gamme énergétique défendue, nous aurons un matériau isolant. Cependant, si l'on considère un cristal réel avec des dimensions finies, nous trouvons inévitablement des interfaces matière-vide qui causent l'apparition d'états de surface. Dans un diagramme de bande, ces états sont représentés par des bandes énergétiques traversant la bande interdite présente dans la partie isolante du cristal, tel qu'illustré à la figure 1.

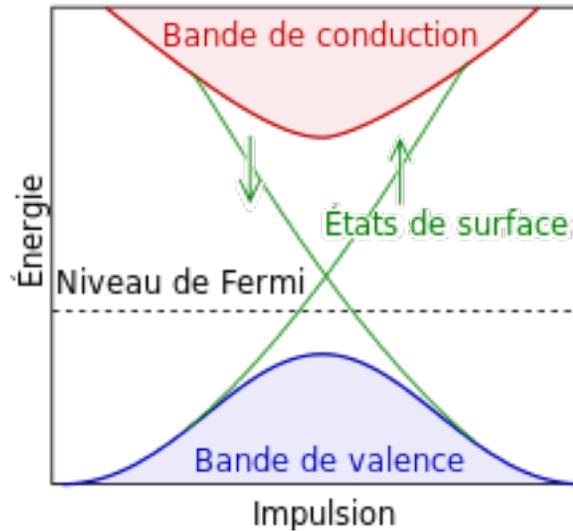


Figure 1 – Illustration de la structure de bande d'un isolant topologique. La bande de conduction est en rouge tandis que la bande de valence du matériau est en bleu. Les bandes surfaciques sont en vert et les flèches représentent le spin "up" ou "down" associé à chaque bande.

Comme ces bandes traversent le niveau de Fermi, elles seront porteuses d'états métalliques. Or, ces bandes surfaciques peuvent aussi se croiser dans le diagramme énergie-impulsion et ce croisement s'appelle un point de Dirac. L'importance de ce point est primordial dans l'existence des états topologiques surfaciques. Il peut y avoir plus d'un croisement entre une ou plusieurs bandes surfaciques pour un matériau. Le nombre de ces point que le niveau de Fermi croisera dictera le comportement du composé. Un nombre pair nous indiquera un comportement isolant traditionnel tandis qu'un nombre impair nous mène vers un état topologique fort.

Or, ce sont ces états qui sont du plus grand intérêt pour la recherche, ayant une polarisation de spin particulière [2] et étant robustes aux défauts du matériau [3][4]. En conséquence, ils sont un excellent moyen de faire avancer la spintronique, l'équivalent de l'électronique pour les spins, ainsi que diverses technologies plus avancées comme

l'ordinateur quantique. Les recherches dans ce nouveau champ de matériau s'orientent donc à la fois pour trouver de nouveaux candidats ayant l'état d'isolant topologique et pour construire des hétérostructures impliquant des isolants topologiques permettant l'interaction avec ces états exotiques dans le but d'étudier et de comprendre leurs propriétés sans pareil.

Depuis l'énoncé théorique prédisant l'existence d'effets quantiques topologiques en deux dimensions dans des puits quantiques de HgTe/CdTe par Bernevig à Stanford en 2006 [5] et leur découverte expérimentale faite l'année suivante [6], la chasse aux composés permettant ces états fut ouverte. Énoncé et découvert en premier en deux dimensions, la généralisation théorique de cet état en trois dimensions apporta encore plus d'effervescence dans le milieu scientifique et le nombre de recherches pour trouver des structures ayant un état topologique tridimensionnel explosa. De la découverte chez le Bi_2Se_3 [7] dans les premiers balbutiements de ce champ de recherche, à la plus récente découverte chez le SmB_6 [8], on ne cesse de chercher de nouveaux candidats dans les familles cristallographiques les plus diverses.

Ce qui nous intéresse dans ce mémoire est un type particulier d'isolant topologique énoncé théoriquement pour la première fois par Mong et. al. [9]. Il s'agit de l'isolant topologique antiferromagnétique, une déclinaison prédite dans l'explosion et le foisonnement des théories sur ce sujet au même titre que l'isolant topologique supraconducteur [10]. Dans un isolant topologique antiferromagnétique c'est le champ interne généré par l'ordre antiferromagnétique qui agit comme couplage spin-orbite effectif pour permettre l'existence des états topologiques [11]. Un composé particulier était ciblé comme candidat potentiel : le GdBiPt . Ce composé ternaire est issu de la famille des Demi-Heuslers,

famille prédite par Lin et. al. [12] comme candidate à l'observation de ces états surfaciques topologiques. Cependant, les travaux de Mong et. al. stipulent que quelques critères doivent être respectés pour que le Gd puisse permettre l'existence des ces états métalliques surfaciques protégés topologiquement.

Tout d'abord, un ordre antiferromagnétique doit pouvoir se former dans le cristal. Non seulement doit-il se former, mais il doit être orienté correctement dans le cristal pour que les états topologiques puissent exister. L'hypothèse que suggère [9] est la suivante : des plans de spins ordonnés ferromagnétiquement (tous les spins d'un même plan sont alignés du même sens) s'alternent d'une manière antiferromagnétique (un plan avec tous les spins vers le haut et ensuite un autre plan avec tous ses spins vers le bas par exemple) selon une direction d'une grande diagonale d'une symétrie cubique, soit par exemple la direction cristalline (1,1,1). La dernière condition à respecter pour le GdBiPt est d'être un isolant dans son volume. L'état d'isolant topologique requiert un couplage spin-orbite assez fort pour ouvrir une barrière interdite d'énergie dans la structure de bandes et avoir un comportement isolant.

Dans ce mémoire, je présenterai mes résultats sur les propriétés magnétique et de transport électronique du GdBiPt dans le but de pouvoir affirmer s'il porte la signature d'un isolant topologique antiferromagnétique. Le premier chapitre s'axera sur l'analyse de l'ordre antiferromagnétique des spins autour de la température de transition puis sur la structure spatiale de cet ordre. Le deuxième chapitre portera sur l'analyse de la résistivité électrique ainsi que de l'effet Hall, puis d'une discussion sur les liens existant entre tous mes résultats et les conditions à respecter pour être un isolant topologique antiferromagnétique. Les mesures d'aimantation ont été faites dans un système SQUID commercial

de Quantum Design avec un aimant de 7 teslas tandis que les mesures de chaleur spécifique, de résistivité et d'effet Hall ont été faites dans un système commercial PPMS de Quantum Design avec un aimant de 9 teslas. L'étude expérimentale en rayons X de la structure cristalline de ce composé a été faite par Nicolas Gauthier alors que les spectres théoriques ont été créés par moi. Le raffinement de la structure magnétique du GdBiPt a été exécutée par Roger Mueller suite à une expérience de diffraction de neutron menée aussi par ce dernier. Tous les cristaux utilisés pour ces diverses mesures et analyses ont été produits par moi-même dans nos installations de croissance cristalline à l'Université de Montréal.

CHAPITRE 1

ÉTUDE DE LA PHASE ANTIFERROMAGNÉTIQUE DU GdBiPt

Dans ce chapitre, il vous sera présenté l'étude du composé demi-Heusler GdBiPt dans le but de montrer s'il peut, oui ou non, porter les caractéristiques d'un isolant topologique. En premier lieu, il sera exposé la structure cristalline du composé et de la méthode de croissance utilisée. Ensuite, une description de l'ordre antiferromagnétique des spins et l'étude de cette dernière à la température de transition sera faite. Il s'en suivra une discussion sur la description spatiale de cet ordre.

1.1 Croissance et structure cristalline

Le GdBiPt est un composé ternaire issu de la famille des demi-Heuslers. Cette classe de matériau est caractérisée par une structure pouvant être vue comme la superposition d'une structure rock-salt et zinc-blend [13]. Cette famille de composés a une structure cubique avec le groupe d'espace no.216 (F-43m) et le composé que nous étudions ici a un paramètre de maille de 6.71 Å [14]. Cette structure est illustrée à la figure 1.1.

Pour la croissance des cristaux, nous avons utilisé la méthode de croissance en flux métallique [15]. Cette méthode consiste à faire fondre les matériaux dans un autre matériau, le flux (par exemple l'indium ou l'étain), généralement en plus grande quantité et ayant une assez basse température de fusion. Cela permet de solubiliser les autres matériaux dans ce flux et d'abaisser leur température de fusion respective. Cela permet l'utilisation de four conventionnel ne pouvant excéder 1200 °C pour faire fondre des éléments chimiques pouvant avoir une température de fusion de l'ordre de 2000 °C (le

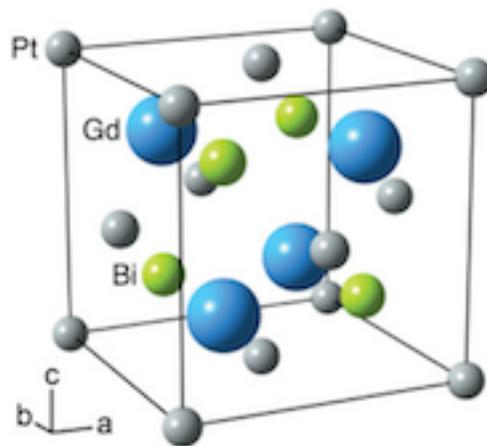


Figure 1.1 – Structure cristalline du composé demi-Heusler GdBiPt extraite de [16].

platine par exemple a une température de fusion de l'ordre de 1800 °C). Quelques grammes de monocristaux de GdBiPt de l'ordre du mm³ ont ainsi été créés en mélangeant des morceaux de gadolinium (99,9 % de pureté) dans un creuset d'alumine (Al₂O₃) à des morceaux de bismuth (99,8 %) et de platine (99,995 %) en respectant une stœchiométrie de 1:15:1 (Gd:Bi:Pt). Notre flux ici est un des éléments du cristal, soit le bismuth. Le creuset a ensuite été scellé dans une ampoule de quartz avec une atmosphère inerte d'argon. Le profil de chauffage utilisé est illustré à la figure 1.2. L'ampoule est chauffée jusqu'à 1150 °C en 12 h faisant une pause de 2 h à 550 °C pour assurer un bon mélange des éléments. L'ampoule est laissée à 1150 °C pour 12 h, puis, à un taux de 5 °C/h, elle est refroidie dans le four jusqu'à 600 °C. Elle est finalement retirée après 12 h à cette température pour être centrifugée et séparer le flux liquide résiduel des cristaux.

Une analyse en rayons X menée par un membre du groupe de recherche, M. Nicolas Gauthier, sur une poudre de ces cristaux dans laquelle du silicium en proportion 1:1 a été ajouté (l'ajout de cet élément chimique permet de corriger efficacement tout décalage de l'échelle 2θ issu d'un mauvais alignement entre le porte-échantillon et le détecteur)

montre que nous avons bel et bien fait croître la bonne structure cristalline.

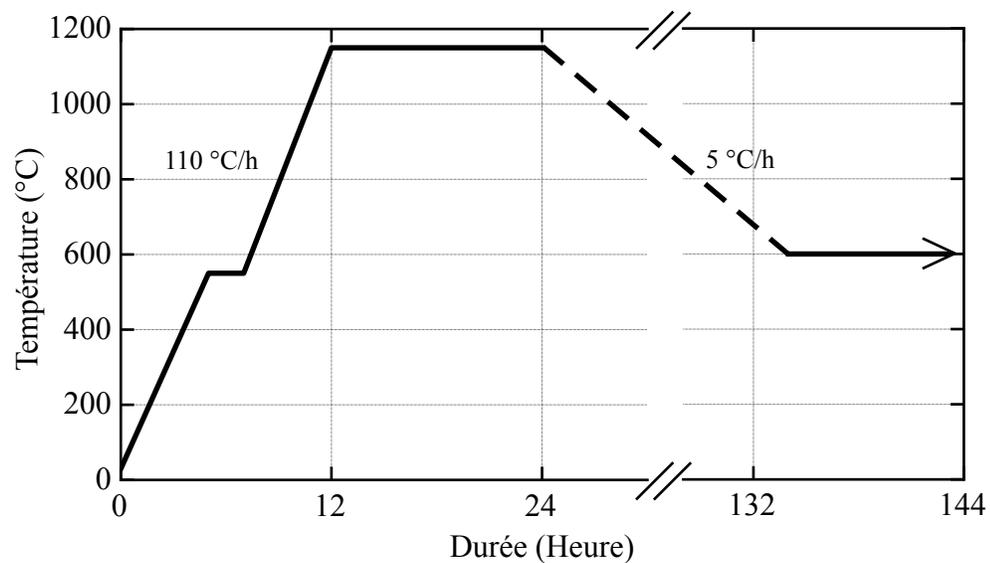


Figure 1.2 – Profil de chauffage pour la croissance en four traditionnel des cristaux de GdBiPt.

La figure 1.3 montre le patron de diffraction expérimental de la poudre de GdBiPt ainsi que les maxima théoriques pour notre cristal, pour le silicium et pour le bismuth. La faible intensité des réflexions du bismuth associé à un bruit de fond pratiquement inexistant et une absence de pics associés à une autre phase autre que le silicium nous indiquent la grande pureté de nos cristaux de GdBiPt. La présence du bismuth dans cette analyse de rayons X est normale dans une certaine proportion, car lors de la séparation du flux des cristaux dans la centrifugeuse, il arrive souvent qu'un peu de flux reste collé, ou mouille, le cristal et s'y solidifie après coup. Si la cristallisation s'est effectuée un peu trop rapidement, des domaines cristallins ont pu se rejoindre et emprisonner du bismuth à l'intérieur de certaines structures pouvant mener à la formation de bulles de bismuth à l'intérieur des cristaux. Ce genre de défaut a été observé dans certains de nos cristaux.

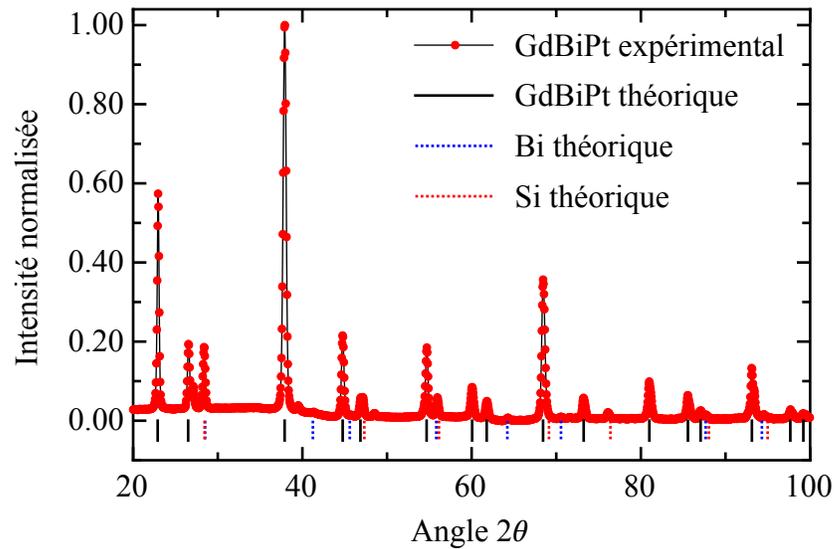


Figure 1.3 – Profil d’intensité d’une diffraction de rayons X sur une poudre de GdBiPt. L’identification des maxima de Si et de Bi est faite par les traits pointillés bleu et rouge, tandis que les maxima associés au GdBiPt le sont avec des traits pleins noirs.

Une attention particulière a donc été portée lors du choix des cristaux et de la coupe de certains d’entre eux pour les mesures de transport électronique et de susceptibilité magnétique. De telles inclusions viendraient à tout coup biaiser les résultats expérimentaux et l’analyse qui en découle.

1.2 Ordre antiferromagnétique

1.2.1 Susceptibilité magnétique

Le spin d’un électron à l’intérieur d’un cristal peut s’orienter d’une manière aléatoire ou ordonnée dans l’espace en fonction des interactions qu’il a avec les spins voisins ou un champ magnétique externe. Considérons en premier lieu le cas où un champ magnétique externe est appliqué sur le cristal.

Sous l'influence d'un champ externe, les spins dans un cristal peut réagir de deux manières différentes dépendent de la présence ou non d'électrons non-pairés. Un électron non-pairé aura un moment magnétique associé à son spin et ce dernier s'alignera avec le champ magnétique externe. Ce phénomène est appelé paramagnétisme. Si, au contraire, tous les électrons sont pairés, aucun spin ne peut s'aligner avec le champ et c'est le mouvement orbital de l'électron autour de l'atome qui aura une influence sur le caractère du matériau [17]. Considérant un mouvement circulaire pour orbite, une variation du flux magnétique à travers cette dernière aura pour effet la création d'un champ magnétique opposé à la variation externe dans le but d'en annuler l'effet. Ce comportement du matériau est appelé diamagnétisme. Ce qui caractérisera et dictera le comportement d'un point de vue macroscopique est ce qu'on appelle la susceptibilité magnétique, χ . Si $\chi > 0$, on a un état paramagnétique au sein du cristal, alors que si $\chi < 0$ on a un état diamagnétique [18][19] :

$$\chi > 0, \text{ paramagnétisme,}$$

$$\chi < 0, \text{ diamagnétisme.}$$

Maintenant, considérons le cas où l'influence externe ressentie par les spins est le champ dipolaire des spins voisins. Dans ce cas, si un spin préfère s'aligner parallèlement à son voisin, on parle d'une interaction ferromagnétique des spins, alors que s'il préfère s'aligner antiparallèlement à son voisin, on dit que l'on est en présence d'une interaction antiferromagnétique des spins. Si nous ramenons cela à une propriété du cristal et à plus grande échelle, on peut décrire l'interaction des spins entre eux par la constante J , appelée constante d'échange [17]. Si la valeur de J est positive, nous aurons une interaction qui privilégiera un ordre ferromagnétique sur l'ensemble d'un domaine, alors que

si sa valeur est négative, une interaction antiferromagnétique sera privilégiée [20][19] :

$$J > 0, \text{ ferromagnétisme,}$$

$$J < 0, \text{ antiferromagnétisme.}$$

D'un point de vue énergétique, on peut aussi exprimer l'énergie d'échange [17] entre deux spins voisins par la relation :

$$H_{\text{éch}} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2). \quad (1.1)$$

Il devient clair avec cela que si deux spins veulent minimiser leur énergie d'interaction, alors pour un $J < 0$ il leur faudra avoir leurs moments magnétiques opposés l'un à l'autre. Avec le même raisonnement, pour un $J > 0$, une énergie minimale sera obtenue si le produit scalaire des moments est positif et maximal.

Les températures de transition auxquelles surviennent les ordres ferromagnétique et antiferromagnétique s'appellent respectivement température de Curie, T_C , et température de Néel, T_N [19]. L'apparition de ces ordres est régie en partie par les ordres de grandeur des énergies des différentes interactions en jeu. L'on retrouve l'énergie d'interaction qui génère l'ordre magnétique versus l'énergie d'excitation thermique, $k_B T$, qui tend à défaire les liens qui ordonnent les spins et à les faire fluctuer aléatoirement ce qui brise l'ordre. Lorsque $k_B T$ est beaucoup plus grand que l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction du matériau, l'ordre ne peut pas apparaître. Seulement lorsque les deux énergies sont comparables, ou si $k_B T$ est plus petit que l'énergie d'interaction, voit-on un ordre se former.

D'un point de vue expérimental, une mesure externe ne permet pas de mesurer pré-

cisément quelle est la position de chaque spin et encore moins sa position par rapport à son voisin. Nous mesurons plutôt une mesure macroscopique, un reflet de ce qui se passe dans le cristal. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, le matériau répond à ce champ en s'aimantant avec une certaine amplitude et une certaine orientation dans l'espace. Cette aimantation macroscopique \mathbf{M} est la somme de tous les moments magnétiques \mathbf{S} des spins s'alignant par rapport au champ par unité de volume et la relation reliant le champ - la cause - à l'aimantation - l'effet - est [18] :

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (1.2)$$

où χ est la susceptibilité discutée précédemment. Dans un cas général, la susceptibilité peut être anisotrope et non-linéaire et doit être représentée sous forme de tenseur. Cependant, pour de faibles champs, à une température fixe et pour un seul axe cristallin, il est possible d'avoir une relation linéaire menant à l'équation 1.2 [19]. Cette linéarité nous permet donc de mesurer l'aimantation et de diviser par le champ appliqué pour trouver directement la susceptibilité magnétique.

Enfin, une transition ne se voit pas nécessairement dans une courbe d'aimantation ou de susceptibilité. Dans un matériau antiferromagnétique, le paramètre d'ordre est l'aimantation. À l'approche de la température de transition, T_N , les fluctuations thermiques subissent une variation en loi de puissance selon une théorie d'échelle. Selon cette théorie qui peut prédire les propriétés thermodynamiques d'un système de spins, il existe pour une transition du deuxième ordre -notre transition antiferromagnétique- une anomalie dans la dérivée $d(\chi \cdot T)/dT$ [21].

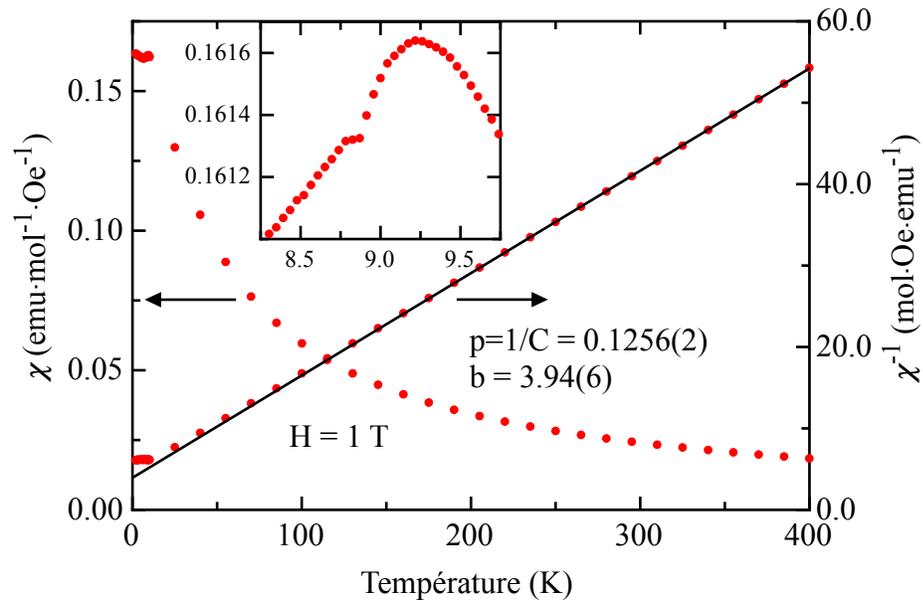


Figure 1.4 – Susceptibilité χ et inverse de la susceptibilité χ^{-1} pour le GdBiPt. L’encart montre la transition antiferromagnétique à $T_N = 8.85(3)$ K. La ligne pleine est un ajustement linéaire du modèle de Curie-Weiss résultant en un $\mu_{eff} = 7.97(4)\mu_B$ et $\theta_{CW} = -31.5(3)$ K. Les mesures de χ ont été faites avec un champ de 1 tesla.

La figure 1.4 montre nos résultats de susceptibilité magnétique et l’inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour un champ de 1 T. On peut y voir sur la courbe de χ ce qui pourrait ressembler à une transition aux environs de 9 K. Le calcul de $d(\chi \cdot T)/dT$ est présenté à la figure 1.5 pour une mesure extrêmement précise dans cette région. L’anomalie est bien visible à sa forme asymptotique et un calcul minutieux nous permet d’extraire la valeur de la température de Néel $T_N = 8.85(3)$ K, en bon accord avec les travaux de [14].

Comme discuté plus tôt dans ce texte, à une température au-dessus de T_N , le matériel sera soit dans un état diamagnétique ou paramagnétique sous un champ appliqué. Or, avec des couches électroniques non-remplies, un moment magnétique net sera présent et un état paramagnétique sera favorisé [19]. Dans notre cristal, l’espèce magnétique

est le Gd et a une configuration électronique $[\text{Xe}]-4f^75d^16s^2$ [17]. Comme le rayon des électrons de la couche f est beaucoup plus petit que ceux des couches s , p ou d [22], le Gd se comportera dans un cristal un ion Gd^{+3} avec 7 électrons non-pairés découlant de

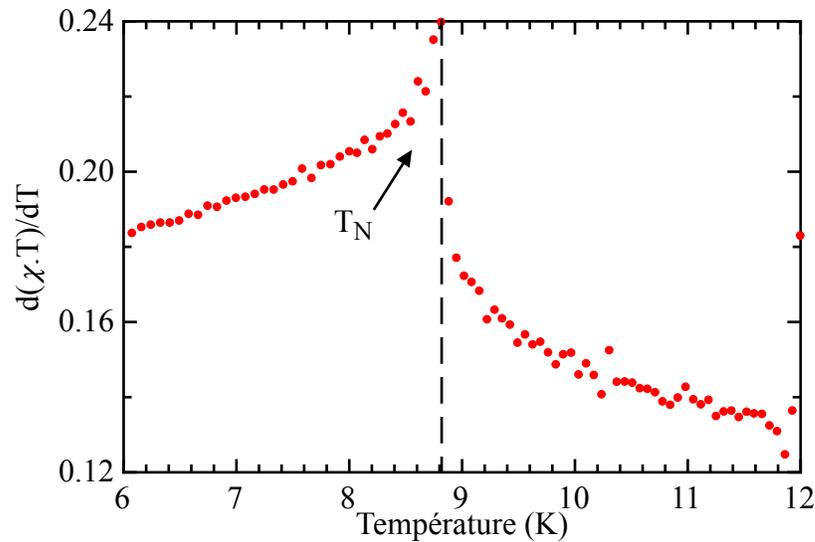


Figure 1.5 – Calcul de la dérivée $d(\chi \cdot T)/dT$ au voisinage de la transition. Le trait pointillé indique l'asymptote à $8.85(3)$ K de la transition antiferromagnétique.

l'ionisation des trois électrons les plus éloignés du noyau : $5d^1$ et $6s^2$. Il reste donc les 7 électrons de la couche f de l'ion, soit un état paramagnétique pour $T > T_N$. Le modèle de Curie-Weiss [19] permet de représenter ce comportement paramagnétique :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{\text{CW}}}, \quad C = \frac{N_A}{3k_B} \mu_B^2 \mu_{\text{eff}}^2 \quad (1.3)$$

où C est appelée la constante de Curie, N_A est le nombre d'Avogadro, μ_B est le magnéton de Bohr, μ_{eff} est le moment magnétique effectif de l'ion considéré, k_B la constante de Boltzmann et θ_{CW} la température de Curie-Weiss. Traditionnellement, on trace χ^{-1} en fonction de T ce qui permet d'avoir une relation linéaire dans le modèle. La pente p de

l'ajustement devient donc inversement proportionnelle à la constante de Curie et nous en arrivons à une relation très simple pour calculer le moment effectif μ_{eff} par magnéton de Bohr μ_B par mole d'ion Gd^{+3} :

$$p = \frac{3k_B}{N_A \mu_B^2 \mu_{eff}^2} \rightarrow \mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2 p}}. \quad (1.4)$$

La pente de notre mesure est $p = 0.1256(2) \text{ mol} \cdot \text{Oe} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{emu}^{-1}$ et nous donne un moment effectif par magnéton de Bohr de 7.97(4) ce qui est, à l'intérieur de l'intervalle de confiance, égal au moment effectif de l'ion libre Gd^{+3} (Les règles de Hund [17] lui prédisant un μ_{eff} de 7.94). Le modèle de Curie-Weiss nous permet aussi d'extraire la quantité $\theta_{CW} = -31.5(3) \text{ K}$ proportionnelle à l'ordonnée à l'origine ($b = 3.94(6) \text{ mol} \cdot \text{Oe} \cdot \text{emu}^{-1}$) de l'ajustement. Lorsque $\theta_{CW} < 0$, nous avons la signature d'une interaction antiferromagnétique entre les spins du réseau cristallin [19], ce que nous cherchons à montrer dans notre premier critère d'isolant topologique. Il est à noter que l'ordre de grandeur de θ_{CW} par rapport à T_N nous indique aussi si un phénomène de frustration magnétique est présent dans la structure du composé. Cette particularité a déjà été discutée dans la littérature [23]. Une mesure d'entropie pourrait nous confirmer ou infirmer la présence de frustration dans le composé.

1.2.2 Chaleur spécifique

Une autre voie pour aller chercher l'information sur les transitions ayant lieu dans le matériau est une mesure de chaleur spécifique. Tout type de transition influençant le comportement de la chaleur spécifique sera visible dans cette mesure. En particulier, une transition de l'état paramagnétique vers un ordre antiferromagnétique sera caractérisée

par une divergence dans la chaleur spécifique à une température donnée [21].

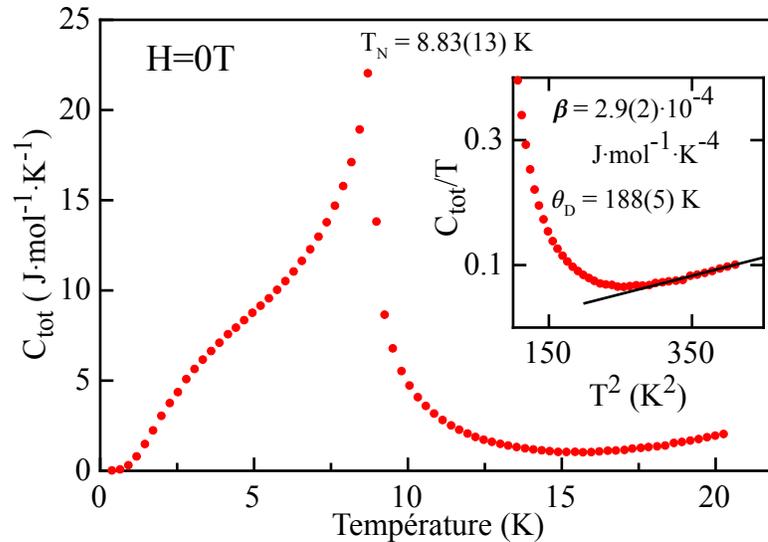


Figure 1.6 – Chaleur spécifique totale du cristal avec une $T_N = 8.83(13)$ K et encart montrant l’ajustement de la contribution des phonons. La température de Debye est $\theta_D = 188(5)$ K.

La figure 1.6 montre une mesure en champ nul du GdBiPt sur l’intervalle de température 0.4 - 20 K. On y voit la signature caractéristique d’une transition associée à un ordre antiferromagnétique. Comme la valeur de la température trouvée ici concorde avec celle de l’aimantation, on peut en conclure que nous avons bel et bien une transition antiferromagnétique à $T_N = 8.85$ K.

La contribution des phonons à la chaleur spécifique totale a été soustraite en supposant le modèle de Debye [20]. En utilisant la limite des basses températures dans ce modèle pour la chaleur spécifique, nous pouvons exprimer la contribution des phonons d’une manière simple :

$$C_{\text{ph}} = \frac{N_A k_B \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \beta T^3 \quad (1.5)$$

avec θ_D la température de Debye. En utilisant C/T en fonction de T^2 , nous obtenons une

linéarisation de l'équation 1.5. La pente trouvée, appelée β , nous permet d'évaluer la température de Debye θ_D qui jouera un rôle dans l'évaluation des propriétés de transport électronique plus loin. Avec $\beta = 2.9(2) \cdot 10^{-4} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-4}$ nous trouvons une température θ_D de 188(5) K. Aucune valeur de la température de Debye pour ce composé n'a été répertoriée dans la littérature. Cependant, elle semble en accord avec d'autres valeurs de la série RBiPt déjà évaluées. Pour les composés YbBiPt, SmBiPt et LaBiPt nous trouvons respectivement dans la littérature des valeurs de 190 K [24], 264 K et 234 K [25]. Il ne nous reste qu'à retirer la contribution électronique en regardant le modèle de Sommerfeld [20] :

$$C_{\text{él}} = \frac{N_A \pi^2 k_B^2}{2\varepsilon_F} T = \gamma T \quad (1.6)$$

pour obtenir à la fin la contribution magnétique à la chaleur spécifique. Le paramètre γ qui intervient dans ce modèle peut être évalué en prenant l'ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire fait pour la contribution des phonons. Nous trouvons une valeur de $\gamma \sim 2 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ extrêmement petite comparée à celle du composé YbBiPt de $8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ [14]. Le coefficient γ de Sommerfeld est relié à la densité de porteurs localisés à l'énergie de Fermi. Cela nous laisse donc croire, comme la valeur est faible, à une faible densité de porteurs pour notre composé. Aussi, cette faible valeur fait en sorte que l'on peut négliger cette contribution et avoir directement la chaleur spécifique magnétique C_{mag} après la soustraction des phonons. En effet, on le voit grâce à la figure 1.6 et l'équation 1.6, la contribution électronique en C/T est une constante, et donc, sur l'échelle en Joule, 2 mJ ne vient pas altérer significativement le comportement magnétique.

Une étude de l'entropie magnétique

$$S_{\text{mag}} = \int_0^T \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT \quad (1.7)$$

a été faite (figure 1.7) pour savoir quel était l'état fondamental associé à cette transition et savoir si un effet de champ cristallin devait être considéré dans l'analyse de nos propriétés. Il apparaît, suite à la soustraction de la contribution des phonons à la chaleur spécifique totale, que les 8 états dégénérés du Gd^{+3} libre ($2J + 1$ états, $J = 7/2$ pour le Gd^{+3}) forment l'état fondamental, puisque l'on récupère 90% de l'entropie qu'auraient perdue les 8 états dégénérés. Il n'y a donc aucun effet de séparation des états lié à un champ cristallin comme on en retrouve dans différents composés de la même série [25]. En plus, cela vient contredire [23] qui amenait l'hypothèse de la frustration magnétique dans le GdBiPt . Dans un système frustré magnétiquement, l'entropie magnétique n'est pas totalement récupérée jusqu'à une température bien au-delà de T_N , ce qui n'est pas le cas ici. Finalement, nous voyons une structure plutôt mal définie sur le graphe de C_{mag} en fonction de T , mais qui se définit mieux une fois que l'on trace C_{mag}/T en fonction de T . Elle semble être centrée autour de 3.3 K. Aucune piste de solution n'a encore été trouvée concernant cette structure qui est aussi présente dans [14], sinon qu'il ne s'agit pas d'une contribution du spin nucléaire à la chaleur spécifique [26].

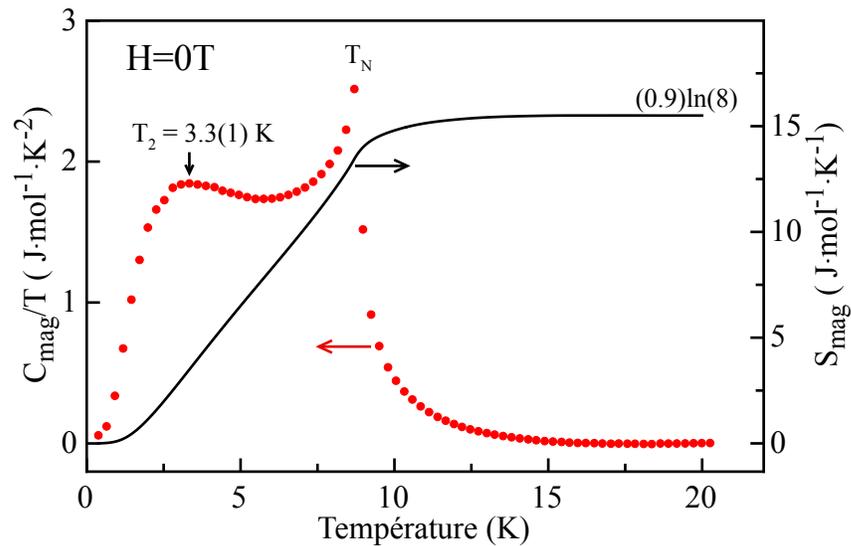


Figure 1.7 – Chaleur spécifique magnétique et entropie magnétique du GdBiPt entre 0.4 et 20 K. Ces mesures ont été faites en champ nul.

Toutes les mesures présentées jusqu'à présent ont été faites en champ constant (1 tesla pour l'aimantation) ou en champ nul pour la chaleur spécifique. En faisant les mêmes mesures plusieurs fois mais avec des champs différents, il est possible de suivre l'évolution de la transition antiferromagnétique en fonction des champs appliqués. Précisément, en faisant cela, nous construisons le diagramme de phase $H - T$ de l'ordre antiferromagnétique du GdBiPt. La figure 1.8 montre les points issus des mesures d'aimantation et de chaleur spécifique. Il n'est pas possible avec nos mesures d'avoir le champ critique de l'ordre puisqu'il se situe au-delà des champs accessibles par nos instruments de mesure. Une expérience dans une autre installation permettant d'atteindre de plus hauts champs magnétiques nous permettrait de combler ce vide. Il est important pour les travaux futurs

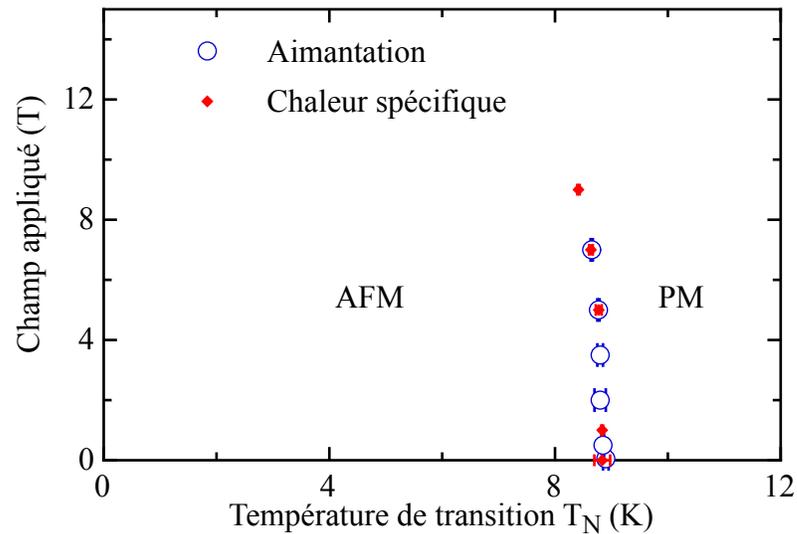


Figure 1.8 – Diagramme de phase H-T du GdBiPt montrant l'ordre antiferromagnétique (AFM) et la phase paramagnétique (PM) pour différentes mesures d'aimantation et chaleur spécifique pour des champs allant jusqu'à 9 teslas.

sur le GdBiPt de bien connaître le diagramme de phase antiferromagnétique, car si nous voulons mener une expérience dans l'état topologique, nous devons connaître les limites à la fois en température et en champ pour ne pas risquer de détruire cet état surfacique topologique en appliquant une perturbation trop élevée.

1.3 Anisotropie cristalline

L'ordre antiferromagnétique des spins du GdBiPt que nous avons trouvé précédemment doit satisfaire à cette condition : les plans de spins doivent s'alterner d'une manière antiferromagnétique selon la direction (1,1,1) du cristal. Cependant, il existe dans un cube 4 grandes diagonales et dans notre système, se référer à la figure 1.1 pour s'en convaincre, il existe une symétrie de rotation de 180° qui fait que seulement deux diagonales sont en réalité inéquivalentes. Les directions (1,1,1) et (-1,-1,1) sont équivalentes

tandis que $(-1,1,1)$ et $(1,-1,1)$ le sont aussi entre elles. Il est à noter évidemment que l'inverse de chaque direction est équivalent. Par exemple, la direction $(1,1,1)$ et $(-1,-1,-1)$ sont les mêmes, la dernière étant simplement le vecteur $(1,1,1)$ orienté dans la direction opposée. La figure 1.9 montre des mesures de susceptibilité magnétique pour les axes cristallins $(1,0,0)$, $(0,1,0)$, $(1,1,0)$ et $(1,1,-1)$. L'axe du deuxième groupe de grande diagonale $(-1,1,1)$ ou $(1,-1,1)$ n'a pas été fait car le cristal utilisé pour cette mesure ne permettait pas un alignement précis selon cette direction.

Normalement, dans les terres rares, un effet de champ cristallin joue un rôle dans l'anisotropie cristalline. Cependant, l'ion Gd^{+3} est pratiquement le seul à n'avoir aucune perturbation du champ cristallin [27]. Nous voyons tout de même dans les résultats exposés à la figure 1.9 une certaine anisotropie de la susceptibilité. En effet, entre la direction $(1,0,0)$ qui montre le signal le plus faible et la direction $(1,1,-1)$ qui montre le

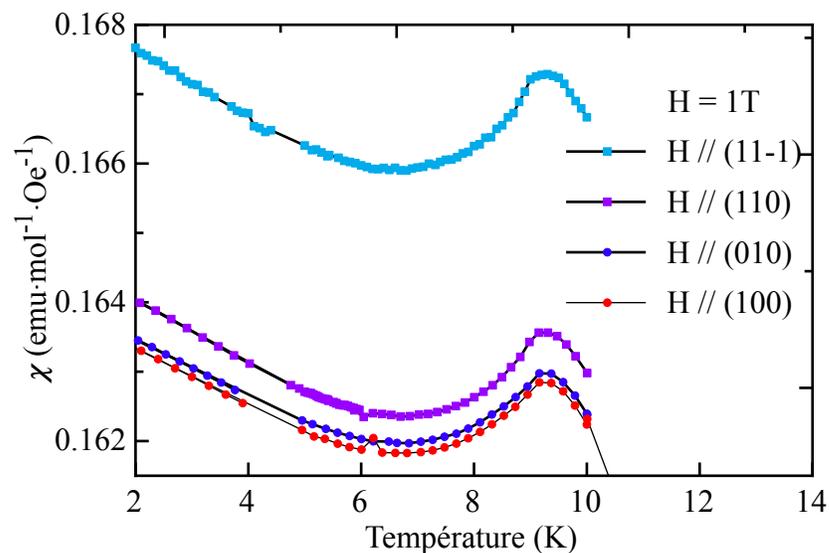


Figure 1.9 – Différentes courbes de χ en fonction de l'axe cristallin parallèle au champ magnétique. Toutes les mesures ont été faites à 1 T.

signal le plus élevé, il y a une augmentation de l'ordre de 2.5%. Suite à un ordre antifer-

romagnétique et avec la présence d'un axe dit facile, la susceptibilité devrait soit retomber à zéro ou tendre vers une constante lorsque $T \rightarrow 0$ K [17]. Nos résultats montrent plutôt une susceptibilité qui décroît jusqu'à environ 7 K puis remonte jusqu'à notre limite en température, 1.8 K. Cette augmentation de la susceptibilité pourrait être due à une contribution provenant des défauts et impuretés du cristal.

Ce n'est certes pas catégorique à la vue de ce résultat, mais voir une polarisation des spins plus importante en un axe précisément sur une diagonale a motivé un collègue au sein de notre groupe de recherche, M. Roger Mueller [28], à pousser plus loin la recherche. Il a effectué des mesures de diffraction élastique de neutrons aux infrastructures de Chalk River en Ontario en collaboration avec l'équipe du professeur Dominic Ryan de l'Université McGill de Montréal. L'expérience avait pour but de déterminer le vecteur de propagation de l'ordre antiferromagnétique dans le cristal, ainsi que sa structure magnétique. La figure 1.10 montre le résultat de leur analyse. On y voit les sites magnétiques de Gd^{+3} en bleu ainsi que les sites de bismuth en jaune et de platine en gris. La position des sites a été modifiée par rapport à la figure 1.1 mais la symétrie cristalline reste la même.

On y voit des plans (triangles bleu et rouge dans la figure 1.10) dans lesquels les spins sont tous alignés dans le même sens, i.e. un ordre ferromagnétique. De plus, ces plans suivent bien la direction (1,1,1) comme le critère le demandait. Finalement, en passant d'un plan à l'autre, la direction des spins s'inverse tel que requis. Tout du critère semble respecté. Cependant, les spins dans chacun de ces plans ne sont pas alignés perpendiculairement au plan, mais plutôt parallèle à celui-ci. Si nous jetons un coup d'oeil à cette structure magnétique en positionnant l'origine dans le coin en bas à gauche selon la

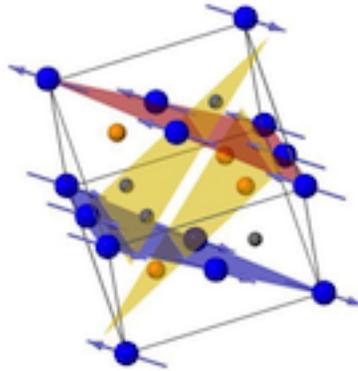


Figure 1.10 – Structure magnétique du GdBiPt telle que calculée par [28]. Les sites bleus représentent la position des ions Gd^{+3} , les jaunes celle du Bi et les gris celle du platine.

figure 1.10, alors nous pouvons définir de nouveaux plans ayant leurs spins perpendiculaires à leur surface. Ces plans sont orientés selon la direction cristalline $(-3/4, 1/4, 1/4)$. Cette dernière peut se décomposer en un vecteur dirigé selon $(-1/2, 0, 0)$ et un autre orienté selon $(-1/4, 1/4, 1/4)$.

Avec les résultats ici démontrés, nous pouvons en conclure que nous avons bien examiné la direction $(1, 1, 1)$ du cristal et nous remarquons dans cet axe que la susceptibilité est plus élevée. Seulement, pour étudier le cas où les spins sont perpendiculaires au plan dans lequel ils sont regroupés, il nous faudrait mesurer l'autre grande diagonale, soit $(-1, 1, 1)$ ou $(1, -1, 1)$.

1.4 Conclusion : deux critères respectés

Nous avons bien démontré deux des critères nécessaires au GdBiPt pour qu'il puisse être un isolant topologique antiferromagnétique. Premièrement, une transition magnétique a été observée à 8.85 K. La signature antiferromagnétique de la transition a été confirmée à la fois par les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique. Cette dernière nous a en plus permis de trouver une faible valeur du coefficient de Sommerfeld nous indiquant une faible densité d'électrons de conduction au niveau de Fermi. Deuxièmement, nous avons trouvé que les spins étaient dans des plans ferromagnétiques et que ces plans alternaient d'une manière antiferromagnétique. Une analyse du vecteur normal de ces plans montre que ces derniers sont bel et bien orientés selon la bonne direction, soit (1,1,1), mais que les vecteurs des spins en soi ne pointaient pas dans cette même direction. Une étude plus approfondie de la structure magnétique et de son groupe d'espace magnétique nous permettrait fort probablement d'en tirer une conclusion finale.

CHAPITRE 2

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DU GdBiPt

Dans ce chapitre, une analyse des propriétés de transport sera détaillée pour tenter de caractériser le comportement isolant, métallique ou semiconducteur de ce composé. Tout d'abord, une étude de la résistivité électronique sera faite et plusieurs modèles seront évalués pour tenter de comprendre le comportement de ce matériau. Par la suite, une mesure d'effet Hall viendra compléter le portrait de l'analyse du comportement hypothétiquement métallique que nous recherchons. Une discussion sur les liens entre l'état topologique et les différents comportements observés terminera ce mémoire.

2.1 Résistivité électrique

Nous allons tout d'abord regarder si le GdBiPt possède bel et bien un comportement isolant dans son volume pour pouvoir être un isolant topologique.

Les matériaux sont souvent classés selon leur capacité à conduire l'électricité. Un composé qui conduit le courant extrêmement bien est appelé un métal (ex. cuivre) et un matériau qui ne conduit pas le courant est appelé un isolant (ex. le verre). Il existe deux autres catégories qui sont quelque peu moins absolues et qui se situent entre les deux premières. Ce sont les semiconducteurs et les semimétaux [20]. Nous pouvons facilement faire le tri et visualiser un classement de ces types de matériaux grâce à la théorie des structures de bande. Dans cette théorie, il existe des bandes d'énergie sur lesquelles peuvent exister des électrons dans l'espace de phase [20]. Un électron de valence lié à son atome est situé sur la bande dite "de valence" tandis qu'un électron de

valence qui a quitté son atome pour participer à la conduction électrique est situé sur la bande dite "de conduction". Ce qui distingue les classifications est la disposition des deux bandes entre elles et le niveau de Fermi du matériau. L'énergie de Fermi représente l'énergie de l'électron le plus énergétique du matériau. Une illustration des bandes est faite à la figure 2.1.

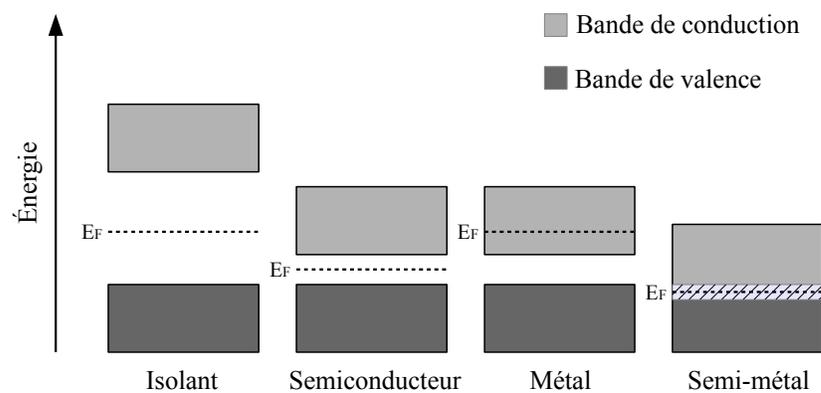


Figure 2.1 – Diagramme de bandes d'énergie illustrant l'état isolant, l'état semiconducteur, l'état métallique et l'état semi-métallique de la matière. E_F est l'énergie de Fermi, l'énergie du dernier électron excité.

Comme illustré sur la figure 2.1, un isolant est un matériau avec un grand saut en énergie entre les 2 bandes [17]. Ce saut est la barrière énergétique. Le matériau métallique a son énergie de Fermi dans la bande de conduction ce qui fait en sorte qu'un électron lié à son atome peut quitter vers un processus de conduction sans que cela lui en coûte en terme d'énergie. Un état intermédiaire entre les deux premiers est le semiconducteur. Ce dernier est un matériau avec une barrière énergétique comme l'isolant entre ses bandes mais qui est beaucoup moins importante et dont l'énergie de Fermi se situe lui aussi entre les bandes. Finalement, il existe une classification appelée semi-métal qui caractérise un matériau ayant un chevauchement des bandes de conduction et de valence [20].

L'une des mesures les plus utiles pour comprendre le comportement métallique, isolant ou semiconducteur d'un matériau est sa résistivité électrique en fonction de la température. Les théories expliquant la dépendance en température des différents régimes électroniques sont bien documentées et nous permettent d'avoir en main plusieurs outils pour tenter de comprendre ce qui se passe avec notre composé [29][30]. Les ordres de grandeur de la résistivité ρ à la température de la pièce pour chaque état est :

- isolant : 10^6 Ohm·cm pour le verre
- métal : 10^{-6} Ohm·cm pour le cuivre
- semiconducteur : s'étend entre l'isolant et le métal : 10^{-4} à 10^3 Ohm·cm.

Si un matériau est de nature métallique, un modèle standard pour décrire la dépendance en température de la résistivité est l'équation de Bloch–Grüneisen [30]. Ce modèle, construit sur l'hypothèse d'une surface de Fermi sphérique, explique le comportement de la résistivité en fonction de la température par la diffusion électronique par les phonons du réseau cristallin. Cependant, en utilisant la règle de Matthiessen [29], cette équation peut être généralisée à une superposition de différents processus de diffusion et d'interaction sous la forme :

$$\rho(T) = \rho(0) + A \left(\frac{T}{\theta_R} \right)^n \int_0^{\frac{\theta_R}{T}} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (2.1)$$

où $\rho(0)$ est la résistivité résiduelle due aux impuretés et défauts dans le cristal, A une constante qui dépend de la vitesse des électrons à la surface de Fermi, θ_R une température caractéristique jouant le même rôle dans la résistivité que la température de Debye dans la chaleur spécifique [29], x un paramètre d'intégration qui est $x = \hbar\omega/k_B T$ et n un indice entier permettant de paramétrer le type d'interaction en jeu qui donne le comportement

de la résistivité :

$n = 5$: résistivité générée par la diffusion électron-phonon

$n = 3$: résistivité générée par la diffusion des bandes s et d

$n = 2$: résistivité générée par l'interaction électron-électron.

Les constantes θ_R et θ_D ont d'ordinaire des valeurs similaires sans toutefois être identiques [29]. La figure suivante montre des données extraites de [31] sur la résistance d'un nanofil d'argent. Le modèle de Bloch–Grüneisen y est ajusté pour $n = 5$ et un encart sur l'erreur entre le modèle et la mesure expérimentale montre comment la résistivité d'un métal est bien décrite par cette formule.

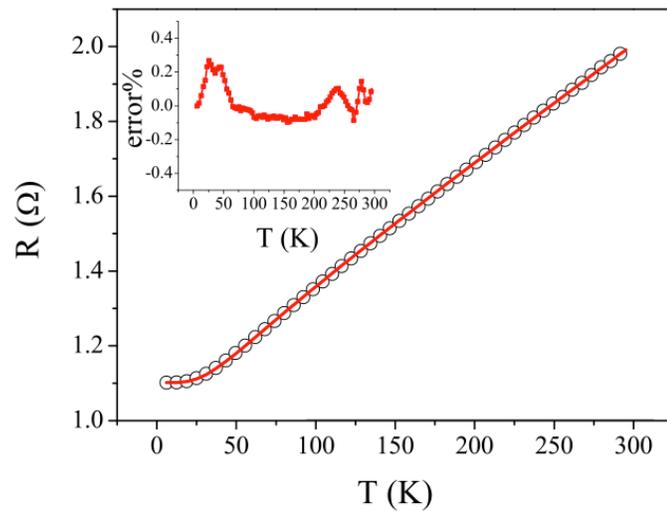


Figure 2.2 – Modèle de Bloch–Grüneisen pour un métal avec une diffusion électron-phonon. Ici données extraites de [31] sur la résistance de nanofil d'argent. L'encart montre la bonne concordance entre le modèle et la mesure expérimentale.

En appliquant un argument de faible et haute température comparativement à θ_R , on arrive à isoler une dépendance en température pour la résistivité d'un métal [30] :

$$T \gg \theta_R, \rho(T) \propto \frac{T}{\theta_R} \quad (2.2)$$

$$T \ll \theta_R, \rho(T) \propto \left(\frac{T}{\theta_R}\right)^5 \quad (2.3)$$

où nous avons seulement exposé le cas de la diffusion électron-phonon ($n = 5$).

Regardons maintenant un modèle tout à fait différent et pensons à notre matériel comme un semiconducteur. Dans ce cas, la dépendance de la résistivité du matériau change complètement. Nous ne sommes plus dans un modèle avec des électrons de conduction libres et une surface de Fermi sphérique, mais plutôt dans un modèle de structure de bande avec une barrière énergétique empêchant les électrons situés dans la bande de valence d'aller peupler la bande de conduction et de générer une certaine conductivité. La dépendance en température de la conductivité, ou la résistivité, d'un semiconducteur va dépendre principalement de l'énergie de la barrière interdite de ce matériau [17][30]. Ce sera une dépendance exponentielle et on aura une expression de la conductivité en fonction de la température $\sigma(T)$ pour un modèle à un porteur de charge de la forme :

$$\sigma(T) \propto n_i \propto e^{\frac{-E_g}{2k_B T}} \quad (2.4)$$

où n_i est la concentration en porteurs pour un semiconducteur intrinsèque et E_g est l'énergie de la barrière du semiconducteur en question. Cette énergie est l'énergie nécessaire à un électron dans la bande de valence pour passer, par excitation thermique, dans la bande de conduction. Il est ensuite très facile de faire le lien entre résistivité ρ et conductivité σ , l'un étant l'inverse de l'autre dans le cas simple d'une résistivité scalaire [17] :

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma(T)}. \quad (2.5)$$

Déjà avec ces deux modèles simples, nous pouvons tenter d'étudier le comportement

de la résistivité du GdBiPt. La mesure de résistivité en température faite dans notre laboratoire est une mesure en 4 points de contact. Un cristal de GdBiPt a été taillé puis poli pour l'amincir jusqu'à une épaisseur de 0.2 mm. La largeur du cristal est de 0.9 mm et sa longueur est de 1.94 mm. Il a été déposé sur son côté large sur une plaque de silicium qui elle-même est fixée à la plateforme de mesure avec du vernis GE varnish. Le contact des fils d'or de la plateforme sur l'échantillon ont été fait avec de la peinture d'argent époxy. La figure 2.3 montre la résistivité en fonction de la température pour notre échantillon de GdBiPt.

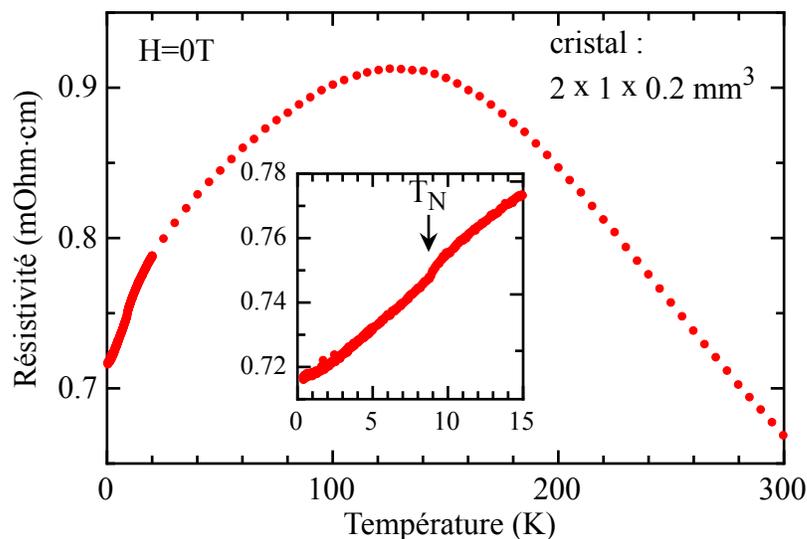


Figure 2.3 – Résistivité $\rho(T)$ du GdBiPt à champ magnétique nul pour une plage de température allant de 0.4 à 300 K. L'encart montre la résistivité à basse température avec T_N .

Nous y voyons une augmentation de la résistivité étendue sur une large plage de température à mesure que l'on refroidit l'échantillon. Cette bosse passe par un maximum aux alentours de 125 K puis la résistivité redescend d'une manière monotone jusqu'aux environs de 9 K. Dans l'encart, on peut y voir qu'à cet endroit la résistivité subit une

petite chute rapide puis reprend une décroissance plutôt linéaire. Cette chute est la signature de la transition antiferromagnétique [25]. Sous la température de transition, T_N , la résistivité chute car les fluctuations des spins sont pratiquement inexistantes une fois ceux-ci ordonnés. Les fluctuations causent une diffusion et donc une résistance de plus au mouvement des électrons. Ce genre de comportement général de la résistivité électrique a été observé dans d'autres composés de la famille X-BiPt (X = lanthanide) [25] en plus d'une famille voisine les X-BiPd [32].

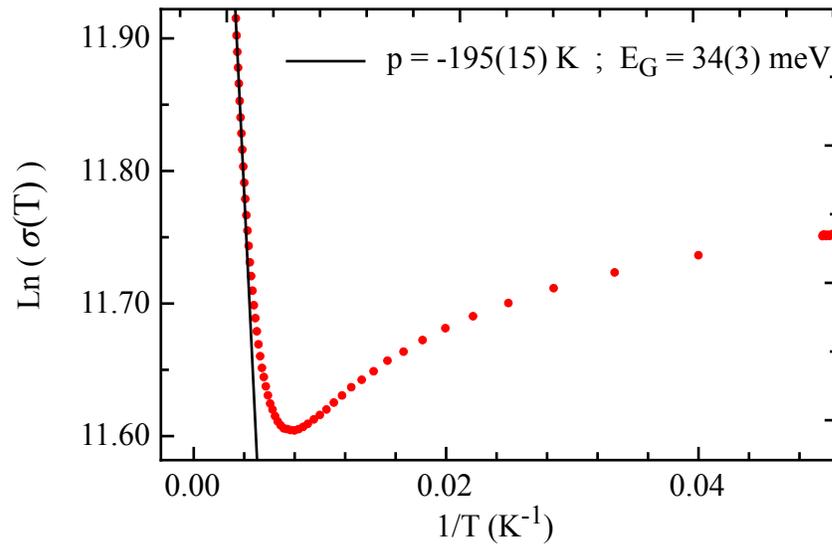


Figure 2.4 – Logarithme de la conductivité $\sigma(T)$ vs T^{-1} du GdBiPt. les données expérimentales sont en rouge et le trait plein noir est un ajustement linéaire du modèle semiconducteur de l'équation 2.4 donnant une barrière énergétique de l'ordre de 34 meV.

La décroissance de $\rho(T)$ en augmentant la température ($T > 125 \text{ K}$) ne cadre pas dans le modèle de Bloch–Grüneisen, car celui-ci prédit une dépendance linéaire avec T à température élevée. Si on trace maintenant le logarithme de la conductivité $\ln(\sigma)$ grâce à l'équation 2.5 en fonction de T^{-1} , nous pouvons vérifier si le modèle d'un semiconducteur ne serait pas plus adéquat comme représentation de ce comportement en ajustant

une droite [33]. La figure 2.4 montre en effet un ajustement linéaire qui prouve qu'à la limite des hautes températures, le GdBiPt semble avoir une conductivité exponentielle avec une bande interdite évaluée à $34(3) \text{ meV}$. Cette valeur est très petite comparée à celles observées normalement pour des semiconducteurs et qui est de l'ordre de 1 eV . En comparaison, un isolant topologique reconnu, le Bi_2Se_3 , possède une bande interdite d'environ 350 meV . Des travaux sur le NdBiPt par Morelli et Canfield [34] montrent que pour le NdBiPt la faible valeur de la barrière est associée à un chevauchement des bandes de conduction et de valence.

Cependant, le comportement semiconducteur du GdBiPt semble s'éteindre assez rapidement à mesure que l'on descend en température. Il commence à y avoir un écart à la droite ajustée autour de 200 K , ce qui n'est pas si loin de notre température de Debye de $188(5) \text{ K}$. Typiquement, une résistivité croissante en fonction de la température sera une caractéristique des métaux comme nous l'indique le modèle de Bloch–Grüneisen. Malgré cela, nous n'avons pas ici un métal parfait, car la dépendance linéaire n'est pas visible. Le comportement de la résistivité sous T_N semble aussi se rapprocher de celui d'un métal comme en fait foi la figure 2.5.

Effectivement, on se rend compte qu'en-deçà de la température de transition antiferromagnétique, la résistivité suit mieux une relation linéaire jusqu'aux environs de 4 K . Puis, en plus basse température, une dépendance en T^2 est le comportement observé. Selon notre modèle de départ pour un métal, ce comportement serait lié à une interaction électron-électron. La transition entre la partie linéaire d'environ 4 à 8 K et la dépendance en T^2 s'effectue autour de 3 K . On se rappelle que lorsque nous avons mesuré la chaleur spécifique, il y avait la présence de la "structure" inexplicée à $T_2 = 3.3 \text{ K}$. Cela

semble être la température où s'exerce un changement de régime entre une diffusion électron-phonon et une diffusion électron-électron.

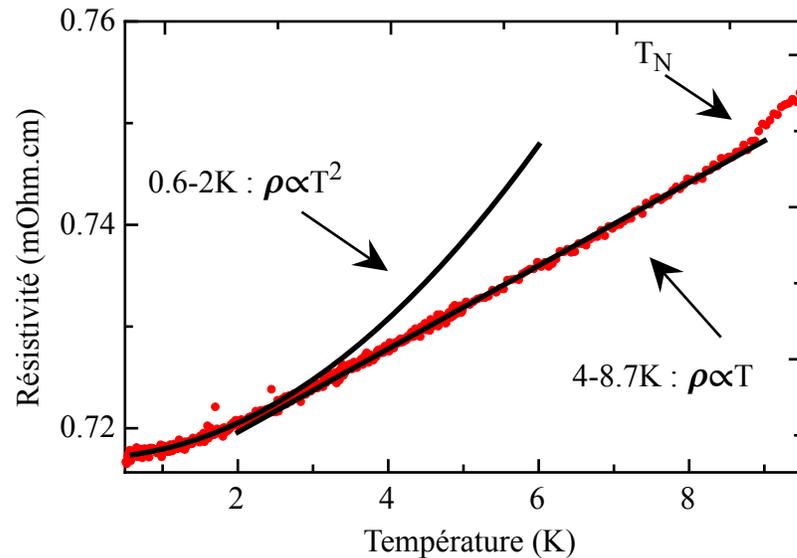


Figure 2.5 – Résistivité $\rho(T)$ du GdBiPt à basse température à champ nul. Pour $T < T_N$, une contribution linéaire et quadratique de $\rho(T)$ est observée.

La zone de transition entre le comportement semiconducteur et métallique a été étudiée chez plusieurs composés similaires au GdBiPt et un modèle simple semble tenir la route pour cette zone de transition sans toutefois offrir une réponse satisfaisante pour les plus basses températures [35][25][32]. Ce modèle est basé sur la structure de bande d'un semiconducteur à bande interdite étroite, mais pour tenir compte de l'état métallique faisant son apparition à basse température, une densité de porteur de charge indépendante de la température est introduite dans le système. Cela ne semble pas suffisant pour décrire parfaitement cet état en basse température. La figure 2.6 montre des données expérimentales avec des ajustements faits par ce modèle extraites de [35].

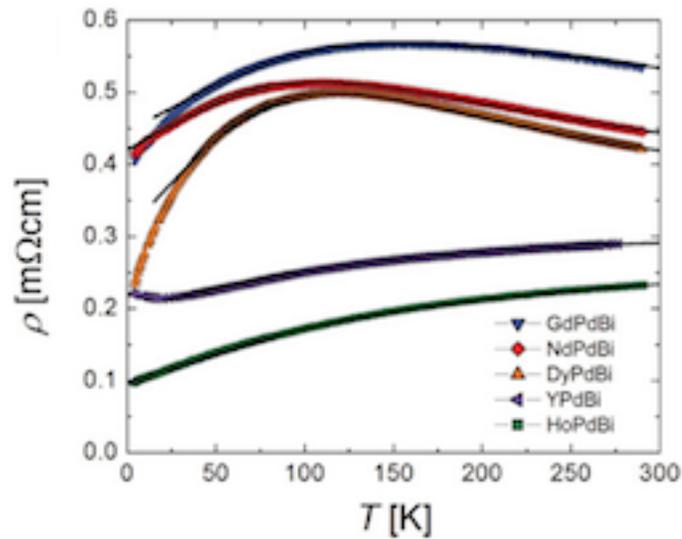


Figure 2.6 – Extraite de [35]. Modèle à deux bandes avec une densité de porteurs résiduelle pour différents composés demi-Heuslers.

Une autre explication possible pour ce comportement à basse température est une description d'un semi-métal basée sur les propriétés du bismuth. Les travaux exécutés par Kuka et. al. en 1978 [36] montrent en effet un comportement quasi identique à celui présenté dans nos mesures entre 0.6 et 8.85 K. La figure 2.7 montre un de leurs résultats expérimentaux. Dans leur modèle, la dépendance quadratique change à une dépendance linéaire à une certaine température T^* à laquelle ils associent un phénomène de relaxation dans la diffusion électron-phonon. Cela pourrait bien expliquer le phénomène à $T_2 = 3.3 K$ dans notre chaleur spécifique. Aussi, leur modèle est basé sur la présence de deux types de porteur de charges : les électrons et les trous. Cela diffère du modèle à un seul porteur de charge utilisé dans notre analyse. L'hypothèse que le GdBiPt puisse être un semi-métal semble être appuyée par ce modèle qui décrit bien le comportement observé dans nos mesures.

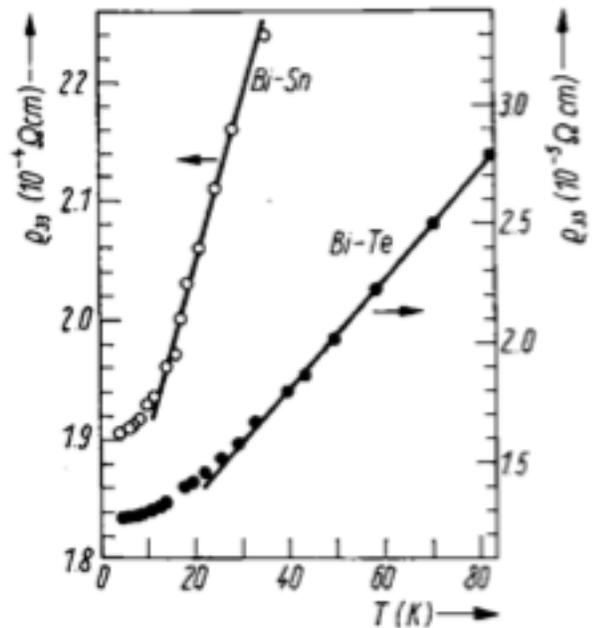


Figure 2.7 – Extraite de [36]. Résultat expérimental montrant la dépendance T^2 et ensuite en T en basse température pour un modèle d'un semi-métal basé sur le bismuth.

2.2 Effet Hall

Pour tenter de corroborer les résultats précédents concernant le comportement semi-métallique en haute température et métallique à basse température, des mesures d'effet Hall ont été menées. Ce type de mesure nous permet de calculer la densité de porteur de charges dans le matériau étudié et de voir son évolution en température. Cette dépendance et son ordre de grandeur devraient venir confirmer ou infirmer les résultats liés à la résistivité électrique. La figure 2.8 illustre une disposition typique d'une expérience d'effet Hall.

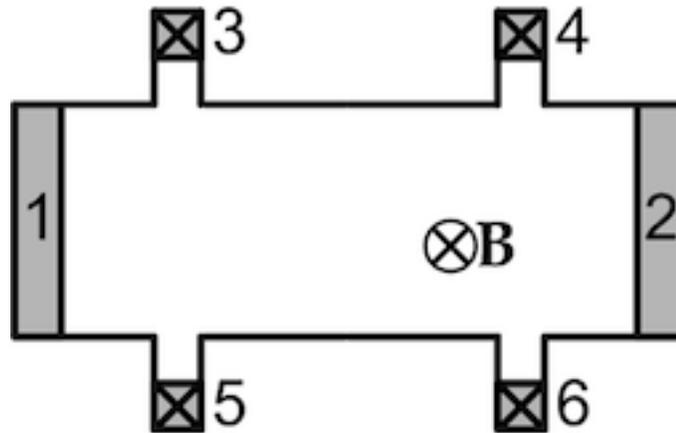


Figure 2.8 – Schéma traditionnel pour une expérience de Hall avec le champ magnétique perpendiculaire au courant appliqué. Le courant voyage de 1 vers 2.

L'effet Hall est un effet apparaissant dans un matériau parcouru par un courant électrique alors qu'il est plongé dans un champ magnétique perpendiculaire au courant et à une surface. D'une manière classique, le courant peut être vu comme des électrons se mouvant dans une certaine direction et, ayant une vitesse non-nulle, subiront une force magnétique. Cette force fera dévier le courant et une accumulation de charge apparaîtra sur chacun des côtés perpendiculaires à la fois au courant et au champ. La différence de potentiel mesurée entre ces côtés chargés peut ensuite être utilisée pour étudier le matériau. Le paramètre propre à chaque matériau qui permet cette analyse est le coefficient de Hall.

D'un point de vue plus mathématique, on peut trouver facilement la relation entre le coefficient de Hall R_H et la densité de porteur. On définit ce coefficient comme étant [20] :

$$R_H = \frac{E_H}{jB}, \quad (2.6)$$

c'est-à-dire l'intensité du champ électrique par unité de champ magnétique appliqué et de courant appliqué. Cela donne un nombre qui est indépendant des paramètres externes appliqués et qui est donc intrinsèque au matériau étudié. Dans cette dernière équation, E_H est le champ électrique généré par l'accumulation de charge de l'effet Hall sur les côtés 3-4 et 5-6 de la figure 2.8 par exemple. Dans une description classique avec un gaz d'électron libre [17], on peut se servir des relations suivantes :

$$j = \frac{ne^2\tau E}{m}, \quad E_H = -\frac{eB\tau}{m}E \quad (2.7)$$

avec n la densité de porteur de charge, e la charge élémentaire, τ le temps entre 2 collisions dans notre modèle classique et m la masse de l'électron. La première provient du modèle de Drude [17] de la relation $\mathbf{E} = \boldsymbol{\sigma}\mathbf{j}$ établie dans notre cadre classique et la seconde vient de la condition d'équilibre des forces magnétique et électrique à l'intérieur du cristal. Avec cela, on peut obtenir une relation simple qui relie le coefficient de Hall, R_H , et la densité de porteur, n , :

$$R_H = \frac{-1}{ne}. \quad (2.8)$$

En mesurant un effet Hall, on mesure en fait la différence de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. De cette différence de potentiel, on peut évaluer une résistivité associée à cet effet, appelée résistivité de Hall, ou résistivité transverse, notée ρ_{xy} . L'indice xy signifie que le courant est appliqué dans la direction x , et la résistivité mesurée selon la direction y . Souvent durant une mesure d'effet Hall, une résistivité longitudinale, notée ρ_{xx} , est aussi mesurée. Cette dernière n'est pas présentée dans ce mémoire. Ces résisti-

vités mesurées sous l'influence d'un champ magnétique H sont appelées magnéto-résistivités. La dépendance en champ magnétique de la magnéto-résistivité transverse pour un métal est dérivée d'un modèle à deux bandes et est quadratique en champ, car dans le modèle d'électrons libres, la résistivité est indépendante du champ magnétique [30]. On a donc une relation de la forme :

$$\rho \propto H^2. \quad (2.9)$$

Pour les mesures d'effet Hall, un échantillon fut coupé à même un plus gros cristal et poli pour être mis sous une forme de bâtonnet. Cette barre de Hall a une longueur de 2.08 mm, une largeur de 0.53 mm et une épaisseur de 0.33 mm. Sept contacts ont été posés dans le but de mesurer à la fois une différence de potentiel transverse à la direction du courant (un effet Hall mesuré à l'aide de 5 contacts) et une différence de potentiel parallèle à l'application du courant. Ces mesures de voltage nous ont permis d'obtenir $\rho_{xy}(H)$ et $\rho_{xx}(H)$ respectivement. Les mesures ont été prises avec un rotateur qui permettait de tourner la plateforme de l'échantillon dans le champ magnétique.

La figure 2.9 montre les résultats de la magnéto-résistivité transverse du GdBiPt pour deux températures, l'un où l'on se situe dans l'ordre antiferromagnétique, soit 1.8 K, et l'autre où l'on se positionne dans l'état paramagnétique à 20 K. Pour des champs appliqués jusqu'à 9 T dans la mesure du haut de la figure 2.9 et 8 T pour celle faite à 20 K, on trouve une dépendance quadratique en champ.

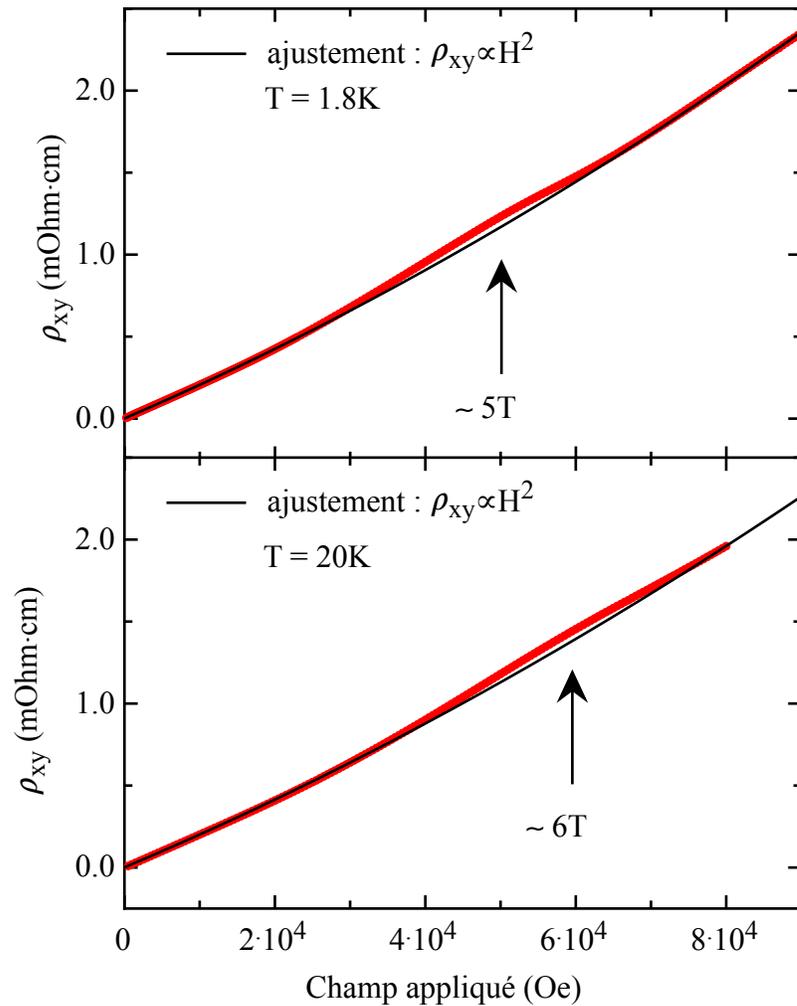


Figure 2.9 – Magnétorésistivité transverse ρ_{xy} en fonction du champ magnétique du GdBiPt à 1.8 K et 20 K pour des champs de 1-9 T.

Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu de ce que l'on sait de la résistivité (voir section précédente). Tant et aussi longtemps que l'on restera sous les 100 K un comportement semi-métallique (modèle à deux types de porteur) est probable. Mise à part la dépendance en H^2 , on voit un léger écart apparaissant vers 5 T pour la mesure à 1.8 K et un peu plus haut en champ, soit au alentour de 6 T, pour la mesure à 20 K.

Les figures 2.10 et 2.11 illustrent les coefficients de Hall calculés à partir des données

de magnétorésistivité de la figure 2.9 avec la relation $\frac{E}{j} = \rho$ (de l'équation 1.14 et modèle de Drude) et $R_H = \frac{\rho}{B}$. Sur cette figure est aussi illustrée la densité de porteur de charges. Dans un modèle à une bande, on y voit que les porteurs de charge sont des électrons. Ensuite, on remarque une augmentation du coefficient R_H suivant une augmentation du champ. On note aussi que la correspondance entre l'augmentation de l'un et de l'autre n'est pas triviale.

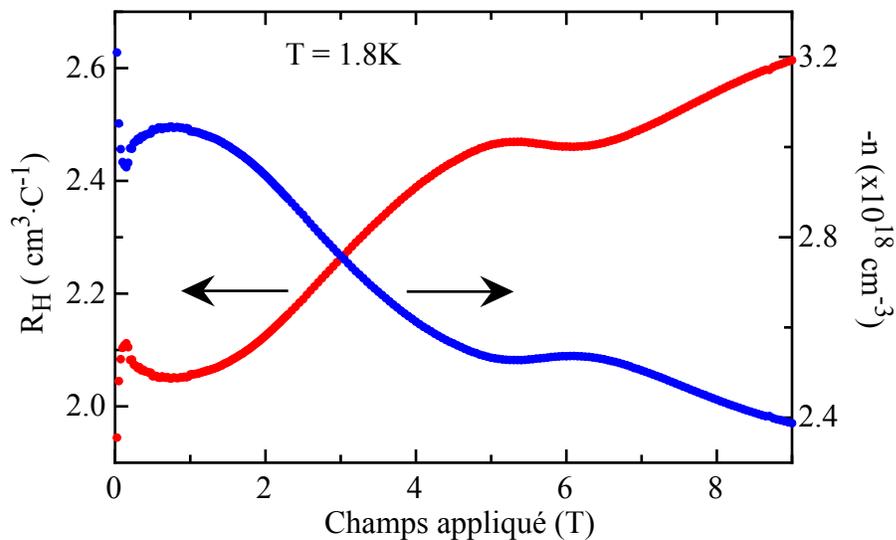


Figure 2.10 – Coefficient de Hall R_H et densité de porteur de charges n au-dessous de T_N , $T = 1.8 \text{ K}$.

On voit beaucoup plus clairement les légers écarts discutés auparavant à 5 T et 6 T pour les courbes à 1.8 K et 20 K respectivement dans la figure 2.10. La différence du comportement entre les deux températures n'était pas visible sur les courbes de magnétorésistivité, mais ici on peut voir clairement que dans la phase antiferromagnétique il y a un saut très abrupt au niveau de la valeur du coefficient à faible champ qui n'est pas présent dans la courbe à 20 K (figure 2.11). Cela semble vouloir montrer que le cristal a soudainement beaucoup plus de porteurs de charges, corroborant toujours l'hypothèse

d'un état métallique à basse température et faible champ.

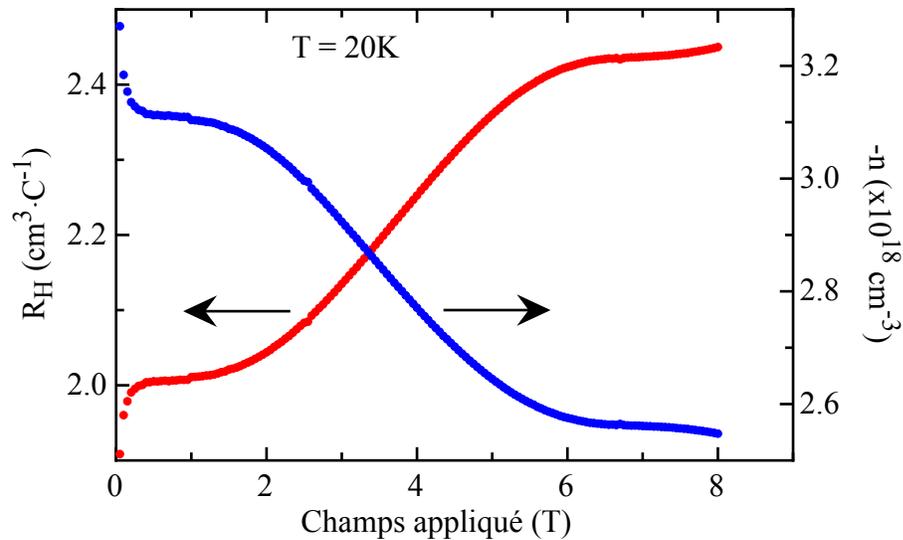


Figure 2.11 – Coefficient de Hall R_H et densité de porteur de charges n au-dessus de T_N , $T = 20$ K.

Cependant, la dépendance du coefficient de Hall R_H en température nous indique plutôt l'inverse de ce que nous avons observé jusqu'à maintenant dans nos mesures de résistivité en fonction de la température et du champ magnétique. Dans la figure 2.12, on retrouve l'évolution en température du coefficient de Hall pour le GdBiPt ainsi que trois autres composés issus de la même famille cristalline. Les données du SmBiPt sont tirées de [25], celles du CeBiPt et du LaBiPt sont tirées des travaux de [37]. On y voit donc un coefficient qui diminue avec une température croissante, ce qui signifie que la densité de porteur de charge est plus faible à basse température qu'elle ne l'est à haute température. Alors comment se fait-il que nos mesures de résistivité nous montrent plutôt qu'à haute température nous avons un état semiconducteur et qu'à basse température nous trouvons plutôt un comportement métallique ?

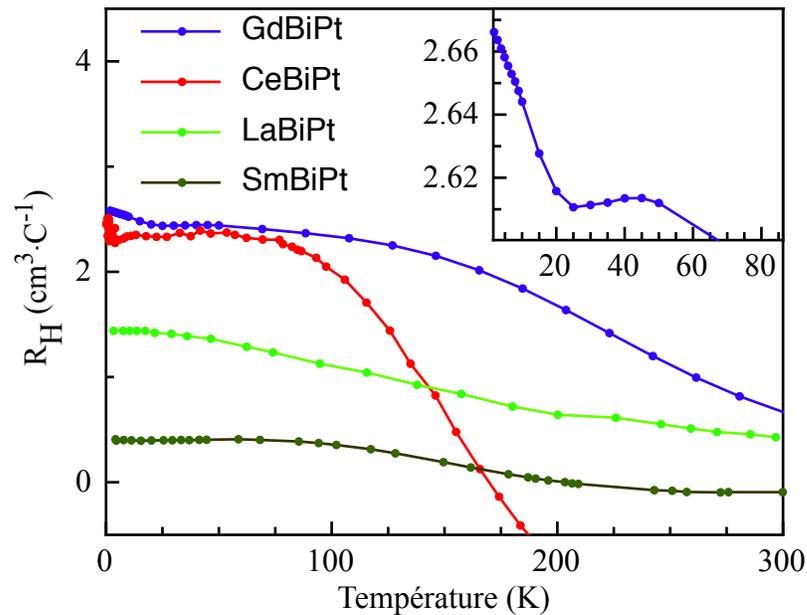


Figure 2.12 – Coefficient de Hall en fonction de la température $R_H(T)$ pour différents composés de la famille XBiPt : SmBiPt, LaBiPt, CeBiPt et GdBiPt.

L'une des explications serait la pertinence du modèle d'électron libre utilisé pour dériver l'équation 2.8. Un modèle différent permettant d'inclure deux types de porteurs serait plus approprié, comme l'indiquent plusieurs preuves accumulées dans les résultats et les modèles caractérisant la résistivité $\rho(T)$ par exemple. Aussi, il n'est pas à exclure une possible contamination de l'échantillon par du bismuth piégé à l'intérieur, ou inséré entre des domaines cristallins invisibles à l'oeil nu.

2.3 Conclusion : le GdBiPt est-il un isolant topologique ?

À la suite des résultats obtenus, il est maintenant temps de voir comment le concept d'isolant topologique s'exprime à travers tout cela. Le seul point qui amène une ombre à l'existence de cet état est le comportement métallique ou isolant à basse température.

Il y a une contradiction claire entre l'état métallique observé à basse température dans la résistivité en fonction de la température et le coefficient de Hall qui augmente lorsque l'on se dirige vers des températures plus basses. Ce dernier phénomène décrit, dans un modèle à un porteur, une diminution de la densité de porteur à mesure que l'on descend en température, ce qui est l'opposé de ce que l'on observe en résistivité.

Si par exemple les données de $R_H(T)$ de la figure 2.12 montre effectivement un coefficient de Hall laissant croire à un état disons plus isolant à basse température qu'il ne l'est à 300 K, et que du point de vue de la résistivité nous voyons une signature métallique, alors peut-être avons-nous un point de départ pour chercher l'état topologique. En effet, si le premier montre des caractéristiques appartenant au volume du matériau tandis que le second montre plutôt une mesure du volume ainsi que de la surface, il y a une possibilité que la signature métallique soit d'origine surfacique.

Cependant, on ne peut pas conclure avoir une preuve ici de l'existence d'un isolant topologique, ni une preuve qu'il ne peut pas exister. Tout cela reste hypothétique alors qu'il nous faudrait effectuer des mesures spécifiques pour isoler un signal surfacique d'un signal provenant du volume de l'échantillon. L'utilisation d'un modèle plus juste et plus complet permettrait peut-être d'avoir aussi un angle de vue différent sur cette contradiction métal-isolant. Nous planifions mener une expérience comme celle faite sur le SmB_6 [38]. Cela nous permettra de différencier un signal provenant des états topologiques d'un signal provenant du volume du composé.

CONCLUSION

Le GdBiPt est un matériau extrêmement intéressant ne serait-ce que par le foisonnement d'effets et d'interactions apparaissant à basse température comme en témoignent les résultats présentés dans ce mémoire. Nous avons étudié les différents critères nécessaires au GdBiPt pour qu'il puisse permettre aux états topologiques surfaciques de subsister. Nous avons tout d'abord montré qu'il existait un ordre antiferromagnétique dans le matériau avec une température de Néel, $T_N = 8.85(3)$ K tel que montré par les mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique. Ensuite, d'autres mesures de susceptibilité faites sur différents axes cristallins ont montré une légère anisotropie, de l'ordre de 2.5 %, montrant la direction cristalline (1,1,-1) comme étant celle ayant la réponse magnétique la plus élevée. Des mesures de diffraction de neutrons ont montré par la suite qu'il existait bel et bien des plans de spins orientés selon cet axe cristallin, mais que l'orientation des spins à même ces plans n'était pas celle recherchée au départ. Finalement, une analyse de l'effet Hall et de la résistivité montre une densité de porteur négative de l'ordre de $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ laissant croire à un comportement semiconducteur avec des électrons comme porteur de charge, hypothèse vérifiée seulement à haute température. Sous 100 K et surtout dans l'état antiferromagnétique, un état métallique à deux types de porteur de charges se développe sans toutefois pouvoir dire si il provient du volume du GdBiPt ou d'un état topologique de surface. Cela dit, une expérience permettant de séparer les signaux provenant d'un possible état topologique et du volume du GdBiPt est en préparation et devrait fournir les résultats nécessaires pour affirmer ou infirmer le fait que le GdBiPt est un isolant topologique antiferromagnétique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, et J. R. Schrieffer. *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957).
- [2] M. Hasan et C. Kane. *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 3045 (2010).
- [3] X.-L. Qi et S.-C. Zhang. *Rev. Mod. Phys.*, **83**, 1057 (2011).
- [4] L. Fu, C. L. Kane, et E. J. Mele. *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007).
- [5] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, et S.-C. Zhang. *Science*, **314**, 1757 (2006).
- [6] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, et S.-C. Zhang. *Science*, **318**, 766 (2007).
- [7] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, et M. Z. Hasan. *Nature Physics*, **5**, 398 (2009).
- [8] M. Dzero, K. Sun, V. Galitski, et P. Coleman. *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010).
- [9] R. Mong, A. Essin, et J. Moore. *Phys. Rev. B*, **81** (2010).
- [10] Y. S. Hor, a. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, et R. J. Cava. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 3 (2010).
- [11] S.-C. Zhang. *Physics*, **1**, 6 (2008).
- [12] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, et M. Z. Hasan. *Nature Materials*, **9**, 546 (2010).
- [13] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, et F. Felser. *Semiconductor Science and Technology*, **27**, 063001 (2012).
- [14] P. C. Canfield, J. D. Thompson, W. P. Beyermann, A. Lacerda, M. F. Hundley, E. Peterson, Z. Fisk, et H. R. Ott. *J. Appl. Phys.*, **70**, 5800 (1991).
- [15] P. Canfield et Z. Fisk. *Philosophical magazine B*, **65**, 1117 (1992).
- [16] A. Kreyssig, M. Kim, J. Kim, D. Pratt, S. Sauerbrei, S. March, G. Tesdall, S. Budd'ko, P. Canfield, R. McQueeney, et A. Goldman. *Phys. Rev. B*, **84**, 1 (2011).
- [17] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning (1976).
- [18] D. J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Pearson (1999).
- [19] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press (2001).
- [20] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley and Sons (1996).

- [21] M. E. Fisher. *Philosophical Magazine*, **7**, 1731 (1962).
- [22] A. Freeman et R. Watson. *Phys. Rev.*, **127**, 2058 (1962).
- [23] S. Khmelevskiy. *Phys. Rev. B*, **86**, 104429 (2012).
- [24] E. D. Mun, S. L. Bud'ko, C. Martin, H. Kim, M. A. Tanatar, J.-H. Park, T. Murphy, G. M. Schmiedeshoff, N. Dilley, R. Prozorov, et C. Canfield. *Phys. Rev. B*, **87**, 075120 (2013).
- [25] M.-S. Kim, T. Sasakawa, et T. Suemitsu. *Journal of Physical Society of Japan*, **70**, 3650 (2001).
- [26] O. V. Lounasmaa et L. J. Sundström. *Phys. Rev.*, **150**, 399 (1966).
- [27] J. Jensen et A. R. Mackintosh. *Rare earth magnetism*. Clarendon Press (1991).
- [28] R. Mueller, L. Lapointe, N. Lee-Hone, D. H. Ryan, A. Bianchi, T. Pereg-Barnea, et R. Flacau. Article en préparation.
- [29] C. Ho, M. W. Ackerman, K. Y. Wu, T. N. Havill, R. H. Bogaard, R. A. Matula, S. G. Oh, et H. M. James. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **12** (1983).
- [30] F. J. Blatt. *Physics of electronic conduction in solids*. McGraw-Hill (1968).
- [31] A. B. Azevêdo et A. K. Raychaudhuri. *Phys. Rev. B*, **74**, 035426 (2006).
- [32] D. Kaczorowski, K. Gofryk, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, et Y. Grin. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **290**, 573 (2005).
- [33] H. Fritzsche. *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 69 (1957).
- [34] D. Morelli, P. Canfield, et P. Drymiotis. *Physical Rev. B*, **53**, 12896 (1996).
- [35] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, et Y. Grin. *Phys. Rev. B*, **84**, 1 (2011).
- [36] G. Kuka, W. Kraak, H.-J. Gollnest, et R. Herrmann. *Phys. Stat. Sol.*, **89**, 547 (1978).
- [37] M. H. Jung, T. Yoshido, S. Kawasaki, T. Pietrus, Y. Bando, T. Suemitsu, M. Sera, et T. Takabatake. *J. Appl. Phys.*, **89**, 7631 (2001).
- [38] S. Wolgast, C. Kurdak, K. Sun, J. W. Allen, D. J. Kim, et Z. Fisk. arXiv 1211 :1504 (2012).