



**HAL**  
open science

## Une autre vue sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

F. Bourdarot

► **To cite this version:**

F. Bourdarot. Une autre vue sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2013. tel-03867272

**HAL Id: tel-03867272**

**<https://hal.science/tel-03867272v1>**

Submitted on 23 Nov 2022

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

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

Université Joseph Fourier - Grenoble

# Habilitation à Diriger des Recherches

*présentée par*

**Frédéric Bourdarot**

Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble

Spécialité physique

**Une autre vue sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.**

soutenue publiquement le 12 novembre 2013

**Jury**

<i>C. Lacroix</i>	<i>présidente</i>
<i>H. Harima</i>	<i>rapporteur</i>
<i>M. Kenzelmann</i>	<i>rapporteur</i>
<i>J.M. Mignot</i>	<i>rapporteur</i>
<i>J. Villain</i>	<i>examineur</i>
<i>R. Ballou</i>	<i>examineur</i>

*Institut de Nanosciences et cryogénie  
Service de Physique Statistique Magnétisme et Supraconductivité  
CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex.*



# Préambule.

Pensée personnelle : Il est bien d'obtenir un résultat, il est encore mieux de le comprendre, mais il faut bien un jour le présenter même si on n'y comprend rien.

"Non seulement Dieu joue aux dés mais il les jette parfois là où on ne peut les voir." Stephen Hawking

Je dédie ce manuscrit à ma femme Sandrine et mes enfants Paola et Nathan : je leurs promets de passer plus de temps avec eux maintenant.

Je tiens à remercier Jacques Villain, Rafik Ballou, Stéphanice Raymond, Louis-Pierre Regnault, Jean-Pierre Sanchez, Jacques Flouquet, Jean-Pascal Brison pour leur aide et les nombreuses discussions lors de la rédaction de ce manuscrit.



# Table des matières

Table des matières	i
<b>1 Introduction.</b>	<b>1</b>
<b>2 Généralités sur les fermions lourds.</b>	<b>3</b>
2.1 Théorie de Landau du liquide de Fermi. . . . .	4
2.1.1 Propriétés thermodynamiques macroscopiques du liquide de Fermi. . . . .	5
2.2 Le réseau Kondo. . . . .	6
2.3 Interaction RKKY et compétition avec l'effet Kondo. . . . .	7
2.4 Onde de densité de spin. . . . .	8
2.5 L'énigme de l'ordre caché dans URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	8
2.6 Les théories de URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	8
<b>3 Généralités sur les composés à base d'uranium.</b>	<b>11</b>
3.1 L'ion libre et le couplage spin-orbite. . . . .	11
3.2 Le champ cristallin. . . . .	12
3.2.1 Calcul du niveau fondamental de l'atome libre U <sup>4+</sup> : couplage L.S (Russell-Saunders) et couplage <i>j-j</i> . . . . .	12
3.2.2 Décomposition du niveau fondamental <sup>3</sup> H <sub>4</sub> de l'uranium U <sup>4+</sup> . . . . .	13
3.2.3 Les multipôles dans URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	13
3.3 Résistivité et chaleur spécifique. . . . .	15
3.3.1 Cas du réseau cristallin. . . . .	16
3.3.2 Cas d'un champ cristallin à trois singulets. . . . .	17
3.3.3 Résistivité et chaleur spécifique dans les systèmes magnétiques. . . . .	18
<b>4 Propriétés magnétiques de composés 4<i>f</i> ou 5<i>f</i> de structure cristallographique I4/<i>mmm</i>.</b>	<b>23</b>
4.1 Détermination des valeurs critiques de <i>a/c</i> et de <i>z</i> . . . . .	23
4.2 Structure et symétrie cristallographique dans URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	24
4.3 Première zone de Brillouin du groupe d'espace I4/ <i>mmm</i> . . . . .	25
4.4 Propriétés magnétiques de la famille (ReAc)T <sub>2</sub> X <sub>2</sub> . . . . .	26
4.5 Chaleur spécifique et résistivité dans URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	26
4.5.1 La référence non magnétique de la chaleur spécifique : ThRu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	26
4.5.2 Chaleur spécifique de URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	28
4.5.3 Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	28
4.5.4 Résistivité dans URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	29
4.6 Conclusion des mesures macroscopiques. . . . .	30
<b>5 Diffusion élastique dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.</b>	<b>31</b>
5.1 Structure nucléaire de URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> par diffraction de rayons X et de neutrons. . . . .	31
5.2 Diffraction neutronique de Larmor (NLD) sur monocristal. . . . .	32
5.3 Etude des structures magnétiques de URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> par diffraction élastique de neutrons. . . . .	33
5.3.1 Détermination de la valeur du moment AF dans la phase ordre caché. . . . .	33
5.3.2 Etude du moment AF en fonction d'un champ magnétique suivant $\vec{c}$ . . . . .	35

5.3.3	Etude du moment AF en fonction de la pression hydrostatique. . . . .	36
5.3.4	Etude du moment AF sous pression hydrostatique en fonction d'un champ magnétique suivant $c$ . . . . .	37
5.3.5	Etude du moment AF en fonction de la contrainte uniaxiale suivant $a$ . . . . .	38
5.4	Mesure de la densité magnétique par neutrons polarisés. . . . .	41
5.5	Conclusion. . . . .	46
<b>6</b>	<b>Etude des excitations magnétiques de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> par diffusion inélastique de neutrons.</b>	<b>47</b>
6.1	Préambule. . . . .	47
6.2	Les phonons. . . . .	48
6.3	Dispersions magnétiques à faibles énergies ( $\leq 8$ meV) étudiées par temps de vol. . . . .	49
6.4	Polarisation des excitations magnétiques et problème du continuum. . . . .	50
6.5	Excitations magnétiques et supraconductivité. . . . .	51
6.6	Etude en température des gaps d'excitation en $Q_0$ et $Q_1$ . . . . .	52
6.6.1	Evolution en $Q_0$ . . . . .	52
6.6.2	Evolution en $Q_1$ . . . . .	54
6.7	Etude en champ magnétique des excitations dans URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	55
6.7.1	Etude en champ magnétique ( $\vec{H} // \mathbf{c}$ ) des gaps d'excitation en $Q_0$ et $Q_1$ à basses températures. . . . .	55
6.7.2	Etude en champ magnétique ( $\vec{H} \perp \mathbf{c}$ ) des gaps d'excitation en $Q_0$ et $Q_1$ à basses températures. . . . .	56
6.8	Etude sous pression et contrainte uniaxiale des excitations magnétiques à basses températures. . . . .	57
6.8.1	Etude sous pression hydrostatique. . . . .	57
6.8.2	Etude des excitations dans la phase antiferromagnétique haute pression. . . . .	59
6.8.3	Etude sous contrainte uniaxiale suivant l'axe $a$ . . . . .	60
6.9	Etude sous pression hydrostatique et champ magnétique suivant l'axe $c$ : ré-entrée de l'ordre caché. . . . .	61
6.10	Conclusions sur les excitations magnétiques. . . . .	62
6.11	Modélisation de la chaleur spécifique et de la résistivité par la dispersion des excitations magnétiques. . . . .	63
6.11.1	Chaleur spécifique. . . . .	63
6.11.2	La résistivité. . . . .	63
<b>7</b>	<b>Discussions, perspectives et projets.</b>	<b>65</b>
7.1	Discussions sur URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	65
7.1.1	Résumé. . . . .	65
7.2	Projets sur URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	70
7.3	Projets sur les composés d'ytterbium. . . . .	72
7.3.1	YbNi <sub>3</sub> Al <sub>9</sub> . . . . .	74
7.3.2	Yb <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Sn <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> . . . . .	75
7.3.3	Yb <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Pb . . . . .	76
7.4	Développement instrumental de la diffraction neutronique de Larmor. . . . .	76
7.4.1	Technique de diffraction neutronique de Larmor. . . . .	76
7.5	Développement d'environnement échantillons. . . . .	78
7.5.1	Etude sous pression et sous contrainte uniaxiale. . . . .	78
7.5.2	Cellule clamp. . . . .	79
7.5.3	Contrainte uniaxiale. . . . .	80
7.6	Conclusion. . . . .	80
<b>A</b>	<b>Opérateurs de Stevens et champ cristallin.</b>	<b>81</b>
A.1	Définition des multipôles et opérateurs de Stevens. . . . .	81
A.2	Concordance entre le couplage L.S et le couplage $j$ - $j$ . . . . .	82

<b>B</b>	<b>Susceptibilité dynamique et relations de dispersion utilisées pour l'analyse de la diffusion inélastique de neutrons.</b>	<b>83</b>
B.1	Les phonons . . . . .	83
B.1.1	Cas $\gamma < 2\omega_0$ . . . . .	84
B.1.2	Cas $\gamma \geq 2\omega_0$ . . . . .	84
B.2	Application à la diffusion neutronique. . . . .	85
B.3	Excitation magnétique. . . . .	85
B.4	Modèle de susceptibilité magnétique des magnons de Jacques Villain. . . . .	86
B.4.1	Application à un ferromagnétique. . . . .	87
B.4.2	Susceptibilité. . . . .	87
B.4.3	Le cas d'URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	88
B.4.4	Propriétés des fonctions de corrélation à la Kubo. . . . .	90
B.4.5	Applications aux neutrons. . . . .	91
B.5	Excitation magnétique dans un système à deux singulets : Modèle de Wang et Cooper. . .	91
B.5.1	Solution du fit de la dispersion magnétique dans URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	92
<b>C</b>	<b>Résistivité et chaleur spécifique pour des systèmes magnétiques avec gap de la dispersion.</b>	<b>93</b>
C.1	Cas ferromagnétique. . . . .	93
C.1.1	Calcul de la chaleur spécifique. . . . .	93
C.1.2	Calcul de la résistivité. . . . .	93
C.2	Cas antiferromagnétique. . . . .	94
C.2.1	Calcul de la chaleur spécifique dans le cas antiferromagnétique. . . . .	94
C.2.2	Calcul de la résistivité dans le cas antiferromagnétique. . . . .	94
<b>D</b>	<b>Contraintes uniaxiales.</b>	<b>95</b>
<b>E</b>	<b>Conditions expérimentales.</b>	<b>97</b>
E.1	Analyse de polarisation . . . . .	97
E.2	Correction des contributions de $\lambda/2$ et $\lambda/3$ sur le moniteur. . . . .	97
E.3	Conditions expérimentales des expériences neutrons. . . . .	98





# Chapitre 1

## Introduction.

En commençant ce manuscrit, je pensais juste reprendre les résultats que j'avais publiés jusque là. Cependant en voulant approfondir et étoffer mes études sur  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ , j'ai revu le problème sous un nouvel angle et modifié certains de mes résultats. J'en ai conclu une interprétation originale sur l'ordre caché de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ .

Ce mémoire n'a pas vocation à reprendre les différents modèles des fermions lourds ou reproduire les équations de la diffusion neutronique, ni de revenir sur toutes les mesures ou les modèles développés autour de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . Je vais juste essayer de faire un mémoire cohérent avec mes résultats, obtenus soit par mesures macroscopiques mais surtout par des mesures de diffusion neutronique.

Pour avoir une idée générale sur les fermions lourds, on peut partir de l'article de revue de Jacques Flouquet, "On the Heavy Fermion Road" [1] ainsi que des nombreuses références de cet article.

Pour les détails des équations de diffusion neutronique utilisées ici, je suggère aux lecteurs de se reporter aux ouvrages suivants :

- Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering de G.L. Squires [2]
- Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter (Volumes 1 et 2) de S.W. Lovesey [3]
- Spin Waves de A.I. Akhiezer, V.G. Bar'Yakhtar et S.V. Peletminskii [4]
- Spin Waves and Magnetic Excitations A.S Borovik-Romanov et S.K. Sinha [5]
- Theory of Dynamical Behaviors of Ferromagnetic Spins [6]

Nous avons juste repris avec Jacques Villain quelques points sur la dépendance en énergie d'une excitation de réseau (phonon) ou magnétique telle que les magnons. Bien que cette dépendance soit développée dans les ouvrages ci-dessus elle est plus ou moins bien utilisée. Pour les détails voir l'annexe B. Il est important de mettre en avant le travail de Jacques Villain qui a établi la fonction de la résonance magnétique amortie (voir l'annexe B.4). Cette fonction considérée jusque là comme phénoménologique et non physique trouve enfin sa place dans l'interprétation des excitations magnétiques et change, comme nous allons le voir, beaucoup de résultats dans  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ .

Bien que  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  soit étudié depuis plus d'un quart de siècle, de nouveaux résultats sont publiés tous les jours ce qui rendra ce document incomplet au bout de quelques mois. Ceci est la recherche fondamentale.

Pour avoir une vue d'ensemble sur les résultats obtenus sur  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ , je propose au lecteur de voir l'article de revue de Mydosh et Oppeneer [7].

Les différentes parties de ce mémoire vont être les suivantes :

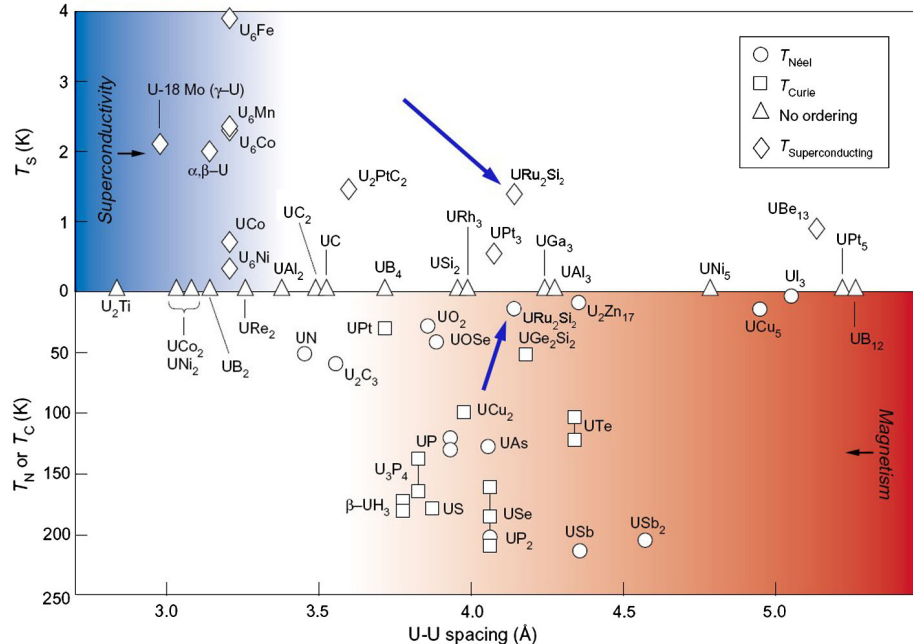
1. Généralités sur les fermions lourds.
2. Généralités sur les composés à base d'uranium.
3. Propriétés magnétiques de composés  $4f$  ou  $5f$  de structure cristallographique  $I4/mmm$ .
4. Diffusion élastique dans  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ .
5. Étude des excitations magnétiques de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  par diffusion inélastique de neutrons.



## Chapitre 2

# Généralités sur les fermions lourds.

Les composés "fermion-lourds" sont généralement formés à partir d'éléments des couches électroniques  $4f$  ou  $5f$  aux électrons plutôt localisés en compétition avec une bande d'électrons de conduction. Le diagramme de Hill dans le cas de l'uranium (U) (voir Fig. 2.1) montre bien la complexité de ces composés, où il existe en plus une compétition entre magnétisme et supraconductivité : une grande distance U-U favorisant plutôt le magnétisme au détriment en général de la supraconductivité favorisée par de faibles distances. On aurait tendance à placer  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  au milieu de ce graphe entre ces deux états. En effet  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  présente non seulement une phase supraconductrice en dessous de  $T_{sc} \simeq 1.5\text{K}$  mais aussi une phase ordonnée : celle-ci n'est pas un ordre magnétique dipolaire mais la fameuse phase cachée "Hidden Order" (HO) dont nous essayons de décrire les propriétés dans ce manuscrit et l'origine possible.



**Figure 2.1** – Diagramme de Hill [8] pour les composés à base d'uranium. Les transitions de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  sont indiquées par les flèches bleues.

L'extension spatiale des fonctions d'onde des électrons  $5f$  est intermédiaire entre celle des composés  $4f$  où l'extension est en général faible donnant un magnétisme de type localisé, et celle des composés  $3d$  où au contraire l'extension est assez importante donnant un magnétisme de type itinérant. Cette dualité va fortement influencer sur les propriétés électroniques et magnétiques des composés  $5f$ . Ceci est plus particulièrement vrai pour les composés à base d'uranium où le caractère itinérant va permettre

d'hybrider plus ou moins intensément les électrons  $5f$  avec les électrons de conduction.

Dans un composé métallique ordinaire, la chaleur spécifique à basse température est décrite par

$$C_v = \gamma T + \beta T^3$$

où  $\gamma$ , appelé coefficient de Sommerfeld, a pour origine les électrons libres dans le métal. Le terme cubique  $\beta = \frac{12N\pi^4 R}{5\Theta_D^3}$  ( $N$  nombre d'atome par maille<sup>1</sup>,  $R = 8.31 \text{ J/mol.K}$ ,  $\Theta_D$  la température de Debye) résulte des vibrations du réseau, mais il peut aussi avoir pour origine des excitations magnétiques. Le coefficient de Sommerfeld pour un gaz d'électrons libres est donné par  $\gamma = \frac{m_e k_F k_B^2}{3\hbar^2}$  (avec  $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  masse de l'électron,  $k_F$  vecteur d'onde de Fermi,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  et  $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  sont respectivement les constantes de Boltzmann et de Planck (à  $2\pi$  près)). Il est de l'ordre de l'unité en  $\text{mJ/molK}^2$  dans un métal normal tel que l'aluminium ou le cuivre. Pour les composés fermions lourds, il peut atteindre des valeurs de quelques  $\text{J/molK}^2$ . Ceci provient de l'interaction qui existe entre les électrons de ces composés qui forment des quasi-particules de masse effective d'au moins trois ordres de grandeur plus lourdes que celle d'un électron de conduction. Ceci est bien décrit dans la théorie du liquide de Fermi (voir paragraphe 2.1).

Les matériaux à fermions lourds ont souvent des états magnétiques et supraconducteurs très particuliers qui coexistent, alors qu'en général l'état supraconducteur conventionnel est détruit par l'ajout d'impuretés magnétiques. On pense que la supraconductivité des fermions lourds existe en raison de fluctuations de spins magnétiques qui mènent à l'appariement de quasi-particules de grande masse effective. Ce mécanisme est fondamentalement différent de celui de la supraconductivité (SC) conventionnelle BCS (décrite par Bardeen, Cooper et Schrieffer [9]). En théorie BCS, les électrons  $s$  des bandes de conduction sont appariés dans des états singulets grâce aux phonons qui créent une interaction attractive entre électrons. L'ajout d'un petit nombre d'impuretés magnétiques à un supraconducteur conventionnel est suffisant pour détruire l'état fondamental SC.

La découverte de composés SC à fermions lourds où coexiste parfois un ordre antiferromagnétique ou ferromagnétique était inattendue au vu de la théorie BCS. Cette supraconductivité appelée non conventionnelle n'est identifiée par son paramètre d'ordre que dans peu d'exemples. La première expérience ouvrant la voie à la supraconductivité non conventionnelle est celle réalisée sur le composé  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . Le cas le plus étudié est celui des composés à haut  $T_c$ .

## 2.1 Théorie de Landau du liquide de Fermi.

Pour comprendre l'état fermion lourd, il est bien de commencer par expliquer le modèle de la théorie de Landau du liquide de Fermi. Il permet de faire une analogie entre un système d'électrons en interaction forte avec un système d'électrons sans interaction aussi nommé système de l'électron libre. Dans le système d'électrons libres, la chaleur spécifique et la susceptibilité sont données par  $C_v = \gamma T$  et  $\chi = \chi_0$  où  $\gamma$  et  $\chi_0$  sont indépendants de la température :  $\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} \rho(\epsilon_F)$ ,  $\chi_0 = \rho(\epsilon_F) \mu_B^2$  où  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$  ( $= 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$ ) est le magnéton de Bohr, avec  $e = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  la charge de l'électron et  $c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ m/s}$  la vitesse de la lumière. Dans le cas d'un gaz d'électrons libres tridimensionnel, la densité d'états au niveau de Fermi est donnée par  $\rho(\epsilon_F) = \frac{m_e k_F}{\hbar^2 \pi^2}$  avec  $k_F = (3\pi^2 \rho_e)^{1/3}$  et  $\rho_e$  nombre d'électrons par unité de volume. Par conséquent, pour des électrons sans interaction, le rapport de Wilson (RW)  $\frac{\pi^2 k_B^2 \chi}{3\mu_B^2 \gamma} = 1$ .

Le succès de la théorie de Landau tient au fait qu'elle a été développée autour du comportement à basse température des excitations de basse énergie, faible devant l'énergie de Fermi. Le raisonnement consiste à imaginer que l'interaction entre particules est établie de façon infiniment lente dans des conditions adiabatiques : les états propres du système sans interaction se transforment progressivement en certains états propres du système avec interactions appelé système de "fermions normaux". Ces excitations peuvent être décrites en termes de quasi-particules avec des masses effectives  $m^*$  beaucoup plus importantes que celles des électrons libres. Cependant, cette quasi-particule n'est définie, en toute rigueur, que sur la surface de Fermi où apparaissent des écarts à la distribution fermionique<sup>2</sup>  $\delta n_k = n_k - n_k^0$ . Il n'y a pas

1. Nous utiliserons dans ce manuscrit le modèle hybride Debye-Einstein pour ajuster les courbes de chaleur spécifique. Il consiste à considérer que seules les trois branches acoustiques de phonon sont dispersives. La température de Debye est alors définie avec  $N=1$

2.  $n_k = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1}$  distribution de Fermi-Dirac où  $\epsilon_k$  est l'énergie de la quasi-particule et  $\mu$  son potentiel chimique

véritablement de sens de définir une distribution de quasi-particules en dehors de cette région et les résultats obtenus dans le cadre de la théorie de Landau seront donc toujours exprimés en fonction de quantités qui restent localisées sur la surface de Fermi.

Soit un système isotrope, après branchement adiabatique des interactions, la fonction de distribution des quasi-particules reste isotrope, donc la surface de Fermi reste sphérique et on peut définir la vitesse de groupe à la surface de Fermi par :

$$v_{k_F} = \frac{\hbar k_F}{m^*}$$

où  $m^*$  est la masse effective de la quasi-particule. Cette masse effective trouve son origine dans l'interaction avec les autres particules. Il faut éviter de la confondre avec la notion de masse effective introduite dans la théorie des bandes d'énergie à un électron qui traduit l'effet du potentiel périodique du réseau sur le mouvement d'un électron indépendant.

Le cadre conceptuel de la théorie de Landau est fondé sur la correspondance entre le gaz parfait d'électrons libres et le liquide de Fermi. Il en découle une similitude évidente entre un système de particules dans le gaz de Fermi et un système de quasi-particules dans le liquide de Fermi. L'un et l'autre obéissent à une statistique de Fermi-Dirac (même distribution dans l'espace des  $k$ ) et sont dans les deux cas, à  $T = 0$ , limités par une surface de Fermi définie de façon précise. Il existe cependant des différences, qui résident essentiellement dans deux faits :

- les quantités comme  $\epsilon_k$  et donc comme  $m^*$  sont maintenant des quantités phénoménologiques définies à partir de la dérivée fonctionnelle première de l'énergie
- nous devons prendre en compte le fait qu'il existe des interactions entre quasi-particules et utiliser des termes d'ordre 2 pour décrire ces interactions dans le développement de la fonctionnelle de l'énergie libre :

$$\epsilon_k = \epsilon_k^0 + \frac{1}{V} \sum_k f(k, k') \delta n_{k'} \quad (3) \quad \text{avec} \quad \epsilon_k^0 = \frac{\hbar^2 k_F}{2m^*} (|\mathbf{k}| - k_F)$$

### 2.1.1 Propriétés thermodynamiques macroscopiques du liquide de Fermi.

A partir de ce modèle on peut en déduire certaines propriétés macroscopiques :

- **Chaleur spécifique**

$$C_v = \frac{m^* k_F}{3\hbar^2} k_B^2 T$$

On remarque que les interactions entre quasi-particules n'affectent pas le fait que la chaleur spécifique soit linéaire en température ni même l'expression pour un système sans interaction du coefficient  $\gamma$  en fonction de la densité d'états au niveau de Fermi  $\rho(\epsilon_F)$ . L'effet des interactions est tout entier compris dans la valeur de  $\rho(\epsilon_F)$ , proportionnelle à la masse effective  $m^*$  des quasi-particules, qui dépend des interactions.

- **Susceptibilité de spin**

$$\chi_P = \frac{m^* k_F}{\pi^2 \hbar^2} \frac{(g\mu_B/2)^2}{1 + F_0^a} h$$

$\chi_P$  n'est pas simplement donnée par la densité d'états, comme pour le système sans interaction, elle est modifiée par l'interaction d'échange  $F_0^a$ , contrairement au cas de la chaleur spécifique.

- **Rapport de Wilson**

$$R_W = \frac{1}{1 + F_0^a}$$

---

3.  $f(k, k')$  ne dépend que de l'orientation relative des spins. Il est formé par deux composantes indépendantes, correspondant aux spins parallèles et antiparallèles  $f_{k,k'}^{\uparrow\uparrow} = f_{k,k'}^s + f_{k,k'}^a$  et  $f_{k,k'}^{\uparrow\downarrow} = f_{k,k'}^s - f_{k,k'}^a$ .  $f_{k,k'}^s$  et  $f_{k,k'}^a$  peuvent être développés en série de polynômes de Legendre dont les coefficients  $f_l^s$  et  $f_l^a$  sont proportionnels à des coefficients sans dimension  $F_l^s$  et  $F_l^a$ .

En comparant la chaleur spécifique et de la susceptibilité de spin, il est possible de déterminer  $F_0^a$ .

- **Rapport des masses**

$$\frac{m^*}{m_e} = 1 + \frac{F_1^s}{3}$$

Ce rapport est obtenu de façon plus compliquée, en partant de la vitesse de groupe et supposant l'invariance du système par transformation de Galilée.

- **Résistivité et rapport de Kadowaki-Woods**

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2$$

où  $\rho_0$  est la résistivité résiduelle due aux impuretés et aux défauts et  $A$  une constante. Le coefficient  $A$  est relié à  $\gamma$  par la relation empirique de Kadowaki-Woods :  $A/\gamma^2 \sim 10\mu\Omega\text{cmK}^2\text{mol}^2\text{J}^{-2}$  [10], en admettant que les fluctuations locales sont dominantes.

### Remarques

L'hypothèse de départ de Landau n'est pas triviale et n'est pas vérifiée dans un certain nombre de problèmes physiques comme :

- le cas d'interactions répulsives trop fortes, qui détruisent la surface de Fermi par une localisation des électrons. Une transition de localisation (de Mott ou de Wigner) aboutit à un état auquel on ne peut arriver de façon perturbative.
- le cas des systèmes de basse dimensionnalité où les fluctuations quantiques invalident l'hypothèse de départ du liquide de Fermi normal. A une dimension, il existe une solution exacte du modèle de Hubbard qui ne rentre pas dans le cadre du modèle de Landau [11]. Les excitations de basse énergie du système sont des excitations collectives de densité de charge et de densité de spin.

## 2.2 Le réseau Kondo.

L'effet Kondo est en fait une conséquence du modèle d'Anderson décrivant l'effet d'une impureté (pas nécessairement magnétique) sur les électrons de conduction. Si on considère une impureté magnétique, l'Hamiltonien d'Anderson s'écrit alors :

$$H_A = \sum_{k\sigma} \left[ \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + V_k (c_{k\sigma}^\dagger f_{k\sigma} + f_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) \right] + \sum_{\sigma} \epsilon_f f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + U f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow} f_{i\uparrow} \quad (2.1)$$

où les opérateurs de création et d'annihilation des électrons de conduction et des électrons  $f$  sont respectivement  $c_{k,\sigma}$ ,  $c_{k,\sigma}^\dagger$ ,  $f_{k,\sigma}$ , et  $f_{k,\sigma}^\dagger$ ,  $\sigma$  étant l'état de spin "up" ou "down". Le premier terme décrit les électrons de conduction d'énergie  $\epsilon_k$  du métal. Le troisième terme décrit l'impureté magnétique  $f$  d'énergie  $\epsilon_f$ . Le deuxième terme décrit l'hybridation entre l'impureté magnétique et la bande de conduction grâce à l'élément de matrice  $V_k$ . Elle autorise une transition des électrons de la bande de conduction sur le site de l'impureté et réciproquement. Ce terme impose une durée de vie finie aux électrons sur le site de l'impureté, ou encore une largeur  $\Delta$  au niveau  $f$  de l'impureté. Cette largeur est obtenue par la règle d'or  $\Delta = \pi |V_k|^2 \rho(\epsilon_F)$  où  $\rho(\epsilon)$  est la densité des électrons de conduction et  $\epsilon_F$  l'énergie de Fermi. Le dernier terme de l'Hamiltonien décrit la répulsion coulombienne  $U$  à payer si deux électrons  $f$  occupent le même site de l'impureté.

Dans le régime Kondo ou limite Kondo, chaque orbitale  $f$  est occupée par un seul électron et dans ce cas la répulsion Coulombienne  $U$  devient le terme décisif permettant la formation de moments locaux si l'énergie de l'impureté se trouve en dessous du niveau de Fermi :  $\Delta \ll (U, \epsilon_f - \epsilon_F)$ . Une correspondance existe entre un potentiel d'hybridation  $V_k$  et l'interaction Kondo  $J_K$  donnée par :  $J_K = -|V_k|^2 \frac{U}{|\epsilon_f|(U-|\epsilon_f|)} < 0$  (Transformation de Schrieffer-Wolff [12]). Le couplage entre l'impureté et la bande de conduction est donc antiferromagnétique, et l'Hamiltonien Kondo est donné par :

$$H = \sum_{k,\sigma=\uparrow,\downarrow} \epsilon_k c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + J_K \vec{s} \cdot \vec{S}$$

Le nouveau terme représente l'énergie de l'interaction Kondo, où la densité locale de spin électronique est couplée antiferromagnétiquement avec le spin de l'impureté.

Si par contre  $\epsilon_f - \epsilon_F \approx \Delta$ , alors les deux configurations  $f^n$  et  $f^{n-1}$  sont quasi-dégénérées ce qui conduit à un régime de valence intermédiaire aussi appelé de fluctuation de valence où la valence de l'atome n'est plus entière. Il est intéressant de noter que les composés à valence intermédiaire ont en général des valeurs de  $\gamma$  de l'ordre de  $100 \text{ mJ.mol}^{-1}\text{K}^{-2}$ , plus faibles que celle des Fermions lourds.

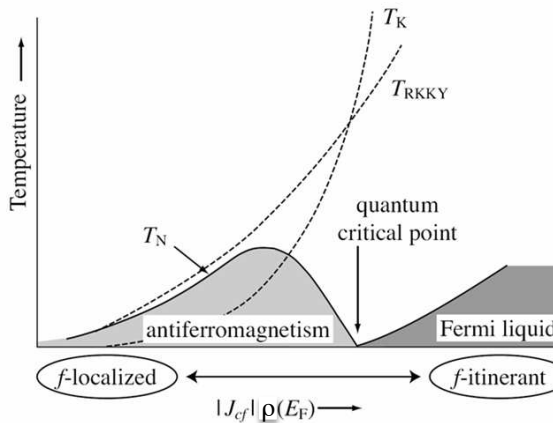
**L'effet Kondo à une impureté :** L'interaction Kondo génère localement un couplage antiferromagnétique entre les électrons de la bande de conduction et le moment magnétique de l'impureté qui induit de fortes corrélations entre les électrons, et conduit à une augmentation de la résistivité lorsque la température diminue. Lorsque le couplage Kondo  $J_K$  est beaucoup plus élevé que les énergies des électrons  $\epsilon_k$ , l'état fondamental du système est caractérisé par la formation d'un état singulet local entre le spin des électrons de la bande de conduction et celui de l'impureté. Les travaux de Anderson ont mis en évidence l'apparition dynamique d'une échelle de température  $T_K$ , reliée à la densité d'états au niveau de Fermi  $\rho(\epsilon_F)$  et à  $D$  demi-largeur de la bande de conduction, par la relation  $T_K \propto D \exp(-1/\rho(\epsilon_F)J_K)$ , la résistivité variant comme  $\rho \propto -\ln(T/T_K)$  et donc diverge à basse température.

**L'effet Kondo à plusieurs impuretés ou réseau Kondo :** Lorsque la densité d'impuretés augmente, des corrélations peuvent apparaître entre les différents systèmes Kondo locaux. On parle alors d'un réseau Kondo où la diffusion sur les impuretés peut devenir cohérente ce qui conduit à des propriétés à basses températures différentes de celle de l'impureté Kondo. Par exemple la résistivité au lieu de diverger à basse température, passe par un maximum puis diminue en dessous d'une température, appelée température de cohérence  $T_{coh}$ , pour donner une loi quadratique :  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$  avec  $A > 0$  et variant comme  $1/T_{K,imp}^2$  où  $T_{K,imp}$  est la température Kondo du réseau d'impuretés quand les interactions intersites sont faibles. La cohérence d'un réseau Kondo peut d'ailleurs conduire à l'apparition d'un "pseudo-gap" dû à la formation de la résonance d'Abrikosov-Suhl située au niveau de Fermi de largeur  $T_{K,imp}$  [13].

## 2.3 Interaction RKKY et compétition avec l'effet Kondo.

L'interaction RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida [14]) est le produit de l'interaction entre les moments locaux via les électrons de conduction qui oscille avec la distance  $r$  :

$$J_{RKKY} = k_B T_{RKKY} = J^2 \frac{m^* V^2 k^2}{2\pi^3 \hbar^2 r^2} \left( -\frac{\cos(2kr)}{2kr} + \frac{\sin(2kr)}{(2kr)^2} \right)$$



**Figure 2.2** – Diagramme de Doniach montrant la compétition entre les énergies Kondo ( $T_K$ ) et l'interaction RKKY ( $T_{RKKY}$ ) en fonction de  $J\rho(\epsilon_F)$  et conduisant soit à un ordre antiferromagnétique ( $T_N$ ) soit à un Liquide de Fermi. Figure extraite de la référence [15].

La compétition entre l'interaction Kondo intra-site, qui a tendance à faire disparaître le magnétisme et l'interaction RKKY inter-site qui favorise l'apparition d'un ordre magnétique, est le principal facteur contribuant au comportement fermions lourds des systèmes à électrons  $f$ . S. Doniach a esquissé un diagramme de phase qualitatif des systèmes à électrons  $f$  en fonction de  $J\rho(\epsilon_F)$ , où  $\rho$  est la densité d'états et  $J$  est le couplage (voir figure 2.2). Lorsque  $J\rho(\epsilon_F)$  est faible, l'énergie gagnée par l'écrantage est faible, donc les moments locaux restent importants, par contre lorsque  $\rho(\epsilon_F)J$  est grand, il n'y a plus de moment localisé. Cela est dû au couplage important entre les électrons de conduction avec les électrons  $f$ , donnant de fortes fluctuations de valence. Entre ces deux régimes, le comportement fermions lourds ou non-liquide de Fermi, la supraconductivité exotique, et le magnétisme "mal compris" peuvent coexister.



**Comportement non-liquide de Fermi** : à proximité du point critique quantique, où disparaît l'ordre magnétique pour donner place à un régime de liquide de Fermi, le système présente souvent de forts écarts par rapport à la théorie du liquide de Fermi. Une explication possible est que cela est dû à de fortes fluctuations de spin ou de valence [16, 17]. Au point critique quantique la température de transition est nulle et, dans un domaine où les fluctuations dominent, le système se retrouve avec un comportement non-liquide de Fermi. Suivant le type et la dimension de l'ordre magnétique, la dépendance

en température de la résistivité  $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$  et la chaleur spécifique  $C(T)/T$  sont données dans le tableau 2.1

**Table 2.1** – Comportement en température de  $C(T)/T$  et  $\rho(T)$  dans le régime non-liquide de Fermi.

		$C/T$	$\rho \sim T^n$
Ferro	3d	$-\ln T$	$T^{5/3}$
	2d	$T^{-1/3}$	
Antiferro	3d	$T^{1/2}$	$T^{3/2}$
	2d	$-\ln T$	$T$

## 2.4 Onde de densité de spin.

L'état d'onde de densité de spin est un état fondamental antiferromagnétique itinérant. Il se produit souvent dans les systèmes à basse dimension ou fortement anisotropes. Le composé le plus représentatif de ce système est le chrome (Cr), où la structure de bande présente des poches d'électrons et de trous avec de nombreux états sur des surfaces parallèles séparées par un vecteur de  $q$  appelé vecteur de "nesting" [18, 19]. Quand cet emboîtement est possible, les électrons et les trous condensent dans l'état d'onde de densité de spin qui peut être soit sinusoïdale soit hélicoïdale. Le gain en énergie du condensat est  $\Delta\rho(\epsilon_F)$  où  $\Delta$  correspond à l'ouverture d'un gap de certaines parties de la surface de Fermi. L'ouverture de ce gap entraîne une perte de la densité de porteurs et donc, d'une part, conduit à l'augmentation de la résistivité en dessous de la température de transition de Néel  $T_N$ , et d'autre part, à une décroissance exponentielle de la résistivité et de la chaleur spécifique lorsque  $T \rightarrow 0$ . Bien que l'état d'onde de densité de spin soit un état fondamental antiferromagnétique, l'anomalie de la résistivité à la transition de phase est différente de celle d'un ordre antiferromagnétique localisé où la résistivité présente un décrochement vers le bas à  $T_N$  avec un caractère exponentiel, et la dérivé de la résistivité est semblable à la chaleur spécifique.

## 2.5 L'énigme de l'ordre caché dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

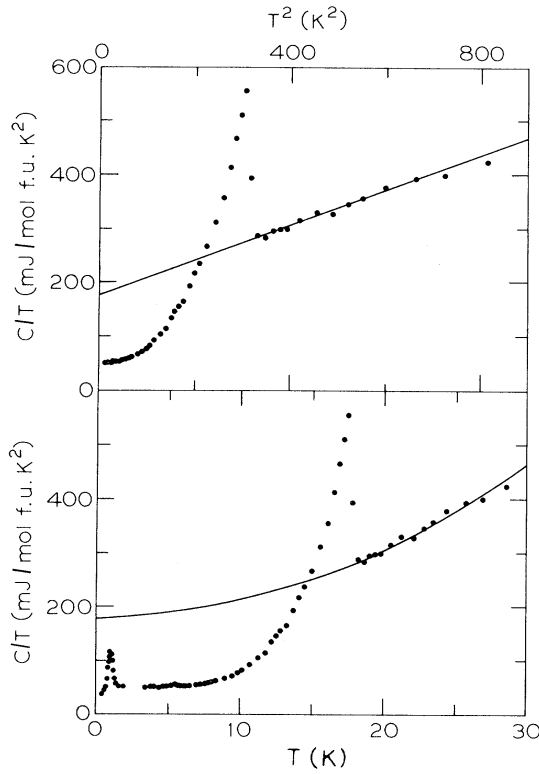
L'histoire de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> commence par les mesures de chaleur spécifique, de susceptibilité et de résistivité réalisées par T.T.M. Plastra en 1985 [20] et 1986 [21]. Ces mesures présentées dans les figures 2.3, 2.4 et 2.5 montrent une transition supraconductrice au-dessus de 1K mais aussi la fameuse transition "ordre caché" à  $T_0 \simeq 18K$ . T.T.M. Plastra en utilisant une loi phénoménologique exponentielle pour ajuster la chaleur spécifique, et la loi d'Andersen [22] pour la résistivité (bien que le modèle d'Andersen s'applique normalement à un système ferromagnétique) a trouvé des gaps en énergie de  $\simeq 115K$  pour la chaleur spécifique et  $\simeq 90K$  et  $\simeq 68K$  pour la résistivité suivant  $a$  et suivant  $c$ . Il en a déduit une ouverture d'un gap partiel au niveau de Fermi avec une importante diminution de porteurs de charge. Il interpréta alors la transition  $T_0$  comme une phase antiferromagnétique de type onde de densité de spin (SDW).

Ce n'est que lorsque C. Broholm réalisa les premières expériences de diffusion de neutrons que l'énigme apparût [23, 24] : aucun ordre magnétique dipolaire statique ne pouvait expliquer un tel saut de chaleur spécifique. Seul, comme on peut le voir sur la figure 2.6, un petit moment antiferromagnétique ordonné de  $0.03\mu_B$  suivant l'axe  $c$  était visible. Par contre C. Broholm détecta de fortes excitations magnétiques longitudinales, surtout marquées en deux points de l'espace réciproque  $Q_0=(1,0,0)$  et  $Q_1=(0.6,0,0)$ , et détermina assez précisément la dispersion (voir figures 2.7, 2.8, et 2.9). De là commença l'énigme :

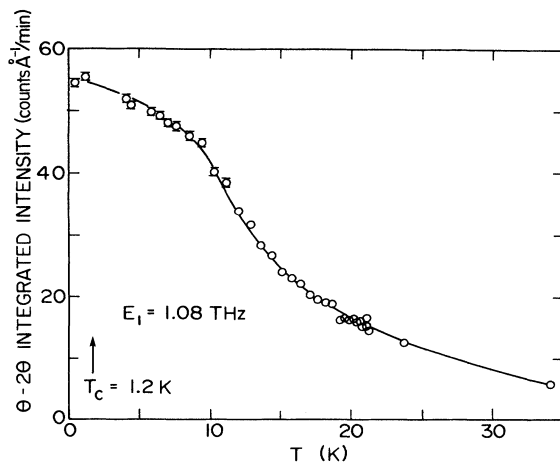
**Si l'ordre n'est pas dipolaire alors qu'est-il ?**

## 2.6 Les théories de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

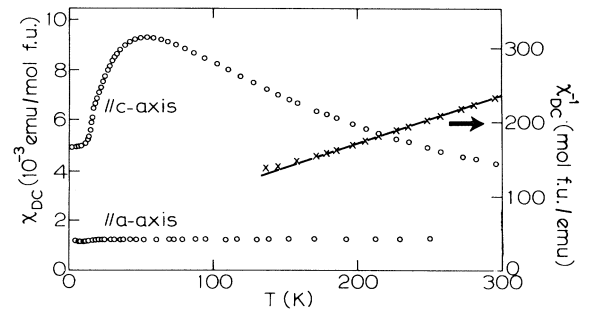
Malgré certains succès de la théorie du liquide de Fermi et du modèle Kondo qui ont réussi à expliquer quelques comportements de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, la physique de l'état ordre caché à 17.5 K et de la supraconductivité



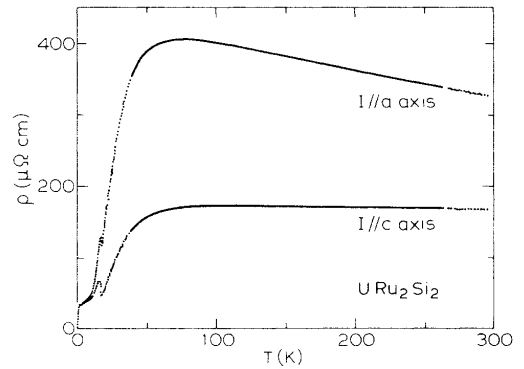
**Figure 2.3** – Mesure de chaleur spécifique extraite de la référence [20].



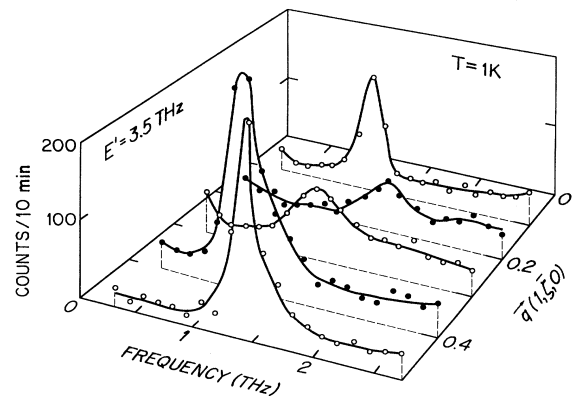
**Figure 2.6** – Dépendance en température de l'intensité intégrée du pic magnétique en  $Q_0=(1,0,0)$  de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> extraite de la référence [24]



**Figure 2.4** – Mesure de susceptibilité extraite de la référence [20].



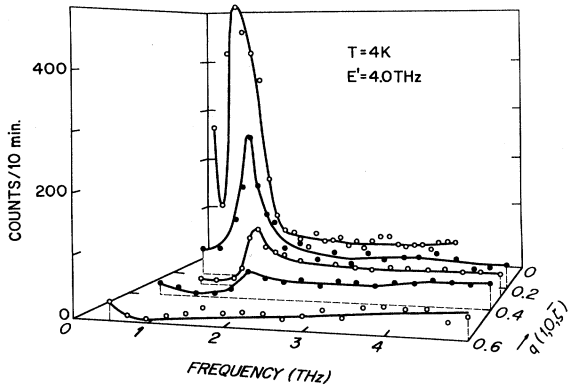
**Figure 2.5** – Mesure de résistivité extraite de la référence [21].



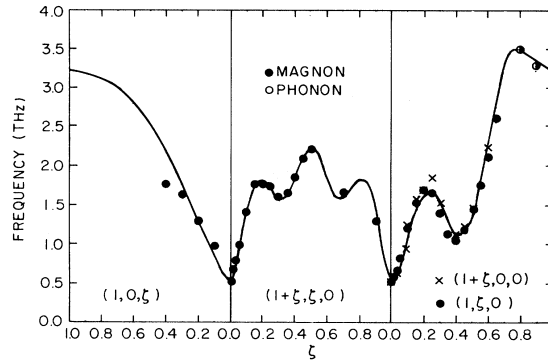
**Figure 2.7** – Spectres en énergie à Q-constant suivant la direction  $[1, \zeta, 0]$  de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> à basse température extrait de la référence [24]

non conventionnelle à 1.2K ne sont pas comprises. Nous allons énumérer quelques théories actuelles qui essaient d'expliquer certains résultats expérimentaux de l'ordre caché. Ces théories peuvent être classées en deux catégories selon les modèles magnétiques localisés ou itinérants. Les modèles théoriques les plus populaires de l'état ordre caché dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> sont :

- (1) ordre antiferromagnétique itinérant [20],



**Figure 2.8** – Spectres en énergie à Q-constant suivant la direction  $[1,0,\bar{\zeta}]$  de  $URu_2Si_2$  à basse température extrait de la référence [24]



**Figure 2.9** – Dispersion des excitations magnétiques dans  $URu_2Si_2$  suivant les directions  $[1,0,\bar{\zeta}]$ ,  $[1+\bar{\zeta},\bar{\zeta},0]$ , et  $[1,\bar{\zeta},0]$  extraite de la référence [24]

- (2) ordre antiferromagnétique dû au couplage entre deux singulets par une intégrale d'échange  $J_z$  [24] :  
Modèle de Wang et Cooper [25, 26],
- (3) double ou triple corrélations de spin [27–29],
- (4) ordre nématique de spin [30],
- (5) onde de densité de spin isotrope [31],
- (6) onde de densité de charges isotropes [32],
- (7) Onde de densité de spin de type- $d$  [33, 34],
- (8) ordre quadripolaire [35],
- (9) ordre octupolaire [36, 37],
- (10) ordre hexadécapolaire [38, 39],
- (11) ordre dotriacontapolaire [40–42],
- (12) antiferromagnétisme orbital [43],
- (13) différents modèles dual localisé-itinérant [32, 44, 45] ou ordre dual caché-onde de densité de spin [46],
- (14) modèle d'ordre en hélice avec séparation de la surface de Fermi [47],
- (15) modèle de liquide de spin modulé [48],
- (16) ordre "hastatique" (ordre d'un mélange de spin entier et demi-entier) [49],
- (17) onde de densité de spin dynamique [50].

Malgré ce nombre impressionnant de théories aucune n'arrive à reproduire intégralement les résultats expérimentaux et en particulier les excitations magnétiques et leurs comportements sous pression ou sous champ magnétique.

Pour apporter un peu de lumière sur ce problème, nous partons de la base en commençant par l'ion libre d'uranium.

## Chapitre 3

# Généralités sur les composés à base d'uranium.

### 3.1 L'ion libre et le couplage spin-orbite.

Pour comprendre les propriétés du magnétisme, nous commencerons par étudier l'état fondamental d'un atome isolé dont la fonction d'onde peut s'écrire

$$\varphi_{n,l,m_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y_{m_l}^l(\theta, \varphi)$$

où  $R_{nl}(r)$  ne dépend que de la distance au noyau et  $Y_{m_l}^l(\theta, \varphi)$  est une harmonique sphérique.  $n$  est le nombre quantique principal (il définit la couche électronique),  $l$  le secondaire<sup>1</sup> (il définit la forme et la symétrie de l'orbitale électronique ( $s, p, d, f, \dots$ )) et  $m_l$  le nombre quantique magnétique qui détermine l'orientation des orbitales dans l'espace. Le nombre d'états possibles pour une couche incomplète  $s, p, d$  ou  $f$ , qui s'écrit  $nl^{n_e}$  où  $n_e$  est le nombre d'électrons sur la couche considérée, est donné par  $C_{2(2l+1)}^{n_e}$ . On voit que lorsque la couche est vide ou pleine il n'y a qu'un seul état possible. Par contre l'état devient dégénéré lorsque la couche est partiellement remplie. Dans le cas de  $U^{3+}$  et  $U^{4+}$ , les couches électroniques incomplètes sont  $5f^3$  et  $5f^2$  donnant  $C_{14}^3=364$  et  $C_{14}^2=91$  états respectivement. On lève partiellement la dégénérescence en considérant les corrélations entre les électrons, en créant des états de même énergie où  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  et où  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$  possèdent des valeurs identiques, avec  $\vec{l}_i$  et  $\vec{s}_i$  les moments d'orbite et de spin de chaque électron. La règle de Hund impose que l'état fondamental est donné d'abord par  $S = S_{max}$  puis  $L = L_{max}$ , cet état étant encore  $(2S+1) \times (2L+1)$  fois dégénéré. L'interaction entre le spin de l'électron et le champ magnétique créé par son déplacement donne le couplage spin-orbite :  $\Lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ .  $\Lambda$  est positif pour les couches incomplètes moins qu'à moitié remplies, et négative pour les couches plus qu'à moitié remplies. Le bon nombre quantique devient alors le moment orbital total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  dont le module est  $J = |L - S|$  pour les couches incomplètes moins qu'à moitié remplies et  $J = L + S$  pour les couches plus qu'à moitié remplies. Pour plus de détail voir l'ouvrage d'A. Herpin "Théorie du Magnétisme" [51].

Lorsque l'atome libre est soumis à un champ magnétique, il y a encore levée de la dégénérescence du niveau grâce à l'effet *Zeeman* dont l'énergie est égale à

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{H} \cdot \vec{M} = -\mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_S \vec{S}) \sim -\mu_B H g_J J$$

où  $g_S = 2$ ,  $g_J = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$  est le facteur de *Landé*. Ceci n'est valable que pour des champs faibles tant qu'il n'y a pas découplage entre  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$ . La variation des niveaux d'énergie sous champ magnétique donne naissance à un moment magnétique résultant  $m = -\frac{\partial E}{\partial H}$ . Pour des champs magnétiques faibles et pour des températures pas trop faibles, la susceptibilité est donnée par la formule de *Van Vleck* :

1. aussi appelé nombre azimutal ou moment angulaire

$$\chi = -\frac{N}{k_B T} \frac{\sum_{\lambda, \mu} (E_1^{(\lambda, \mu)^2} - 2k_B T E_2^{(\lambda, \mu)}) \exp\left(-\frac{E_0^\lambda}{k_B T}\right)}{\sum_{\lambda} \varpi_{\lambda} \exp\left(-\frac{E_0^\lambda}{k_B T}\right)} \quad (3.1)$$

où  $\lambda$  est l'indice du multiplet,  $\mu$  l'indice des différents niveaux du multiplet,  $E_1^{(\lambda, \mu)}$ ,  $E_2^{(\lambda, \mu)}$  la décomposition en puissance de  $H$  de l'énergie de chaque niveau :  $E_{(\lambda, \mu)}(H) = E_0^{(\lambda)} + E_1^{(\lambda, \mu)} H + E_2^{(\lambda, \mu)} H^2 + \dots$ , avec  $E_1^{(\lambda, \mu)} = -\mu_B \langle \lambda, \mu | L_z + 2S_z | \lambda, \mu \rangle$  et  $E_2^{(\lambda, \mu)} = -\mu_B^2 \sum_{\lambda'} \sum_{\mu'} \frac{|\langle \lambda, \mu | L_z + 2S_z | \lambda', \mu' \rangle|^2}{E_{\lambda'} - E_{\lambda}}$  ( $H$  suivant l'axe  $z$ ). La condition

champ magnétique faible et température pas trop faible signifie :  $E_1^{(\lambda, \mu)} H + E_2^{(\lambda, \mu)} H^2 + \dots \ll k_B T$

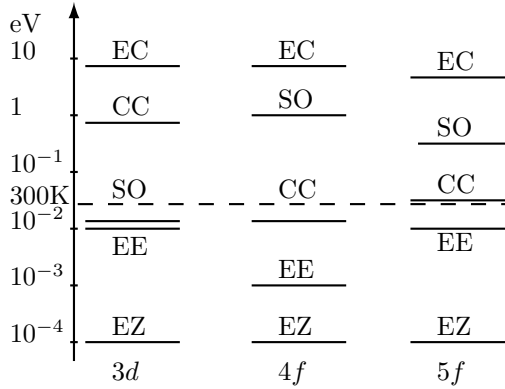
Lorsque la séparation entre les multiplets est grande devant  $k_B T$ , on retrouve la formule de *Langevin* :

$$\chi = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T}$$

## 3.2 Le champ cristallin.

L'interaction due au champ cristallin est d'autant plus importante que la couche incomplète est moins profonde (c.a.d moins écrantée par les électrons des couches externes). C'est pourquoi les effets de cette interaction sont relativement faibles ( $\simeq 100K$ ) pour les Terres-Rares ( $4f$ ) et qu'ils conduisent par contre à un blocage des moments orbitaux pour la couche  $3d$  ( $\simeq 1000K$ ). Comme on peut le voir sur la figure 3.1, les composés d'actinide seront plus proches pour le calcul des niveaux électroniques des composés de Terres-Rares où le bon nombre quantique (sauf exception) est  $\vec{J}$ , que du comportement des composés du groupe de Fer ( $3d$ ). Le rapprochement des énergies de couplage spin-orbite, de champ cristallin et d'échange va cependant compliquer le calcul de la fonction d'onde car il devient difficile d'utiliser le principe de perturbation comme pour des  $4f$ . Par contre, on voit que comme pour les  $4f$ , les  $5f$  ont en général des fonctions d'onde assez éloignées du groupe du fer où les moments orbitaux sont bloqués par le champ

cristallin et ont donc une valeur moyenne nulle.



**Figure 3.1** – Comparaison pour les composés de types  $3d$ ,  $4f$ , et  $5f$  des énergies Zeeman (EZ), échange (EE), spin-orbite (SO), champ-cristallin (CC) et de Coulomb (EC)

**Rappel du théorème de *Kramers*** : dans un système atomique comportant un nombre impair d'électrons, la dégénérescence ne peut pas être totalement levée : tous les niveaux sont dégénérés et l'état fondamental est nécessairement magnétique. Par contre ce théorème ne dit pas si avec un nombre pair d'électrons le système est magnétique ou non : un doublet non-Kramers peut être magnétique.

### 3.2.1 Calcul du niveau fondamental de l'atome libre $U^{4+}$ : couplage L.S (Russell-Saunders) et couplage $j-j$ .

Pour les atomes légers (peu d'électrons), les forces électrostatiques entre les différents électrons sont plus fortes que celles entre le noyau et les électrons. Au contraire pour les atomes lourds, la charge du noyau crée un champ si fort que le couplage spin-orbite est le plus important. Ainsi pour les atomes légers les moments cinétiques de spin des électrons s'additionneront entre eux de même que leurs moments cinétiques orbitaux. On se trouve alors dans le cas d'un couplage L.S (ou de Russell-Saunders). Dans le cas des atomes plus lourds le couplage devient de type  $j-j$ , qui correspond à un couplage individuel de chaque

électron :  $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$ . En pratique, le couplage L.S est le plus couramment utilisé bien que le véritable couplage soit en général intermédiaire entre L-S et  $j-j$ . Dans le cas de l'atome libre  $U^{4+}$ , les calculs du niveau fondamental en utilisant le modèle Russel-Saunders (couplage L.S) montrent qu'il correspond à un mélange de  $\sim 90\% \ ^3H_4(^2) + 10\% \ ^1G_4$ , tandis que le modèle  $j-j$  donne pour le niveau fondamental 96% de  $(5/2, 5/2)_{J=4}$ . Il semble alors que le modèle  $j-j$  soit mieux adapté aux atomes d'uranium. Il existe cependant une concordance (dans le cas idéal) entre ces deux modèles (voir figure A.1 en annexe) montrant que les différences sont en générales négligeables. C'est pour cela que jusqu'à présent très peu de calculs de champ cristallin et de propriétés magnétiques sont analysés en utilisant le modèle  $j-j$ .

### 3.2.2 Décomposition du niveau fondamental $^3H_4$ de l'uranium $U^{4+}$ .

Nous avons limité notre étude à l'Hamiltonien de champ cristallin en couplage Russel-Saunders pour l'ion  $U^{4+}$  sur le niveau fondamental  $^3H_4$ . L'Hamiltonien de champ cristallin pour cet atome en symétrie tétragonale s'écrit :

$$\mathcal{H}_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (3.2)$$

où les opérateurs  $O_l^m$  sont les opérateurs de Stevens, qui peuvent être remplacés par les opérateurs  $J$  ou  $\mathbf{J}^2$ ,  $J_z$ ,  $J_+$ ,  $J_-$ ,  $J_x = \frac{J_+ + J_-}{2}$ ,  $J_y = \frac{J_+ - J_-}{2i}$  voir tableau A.1, et les  $B_l^m$  sont les paramètres de champ cristallin dépendant de la distribution de charges autour de l'ion magnétique de référence :  $B_k^q \propto a_x^q \langle r^k \rangle$ .

Les fonctions d'ondes solutions de l'Hamiltonien 3.2 pour le niveau fondamental  $^3H_4$  de l'ion  $U^{4+}$  se trouvent dans le tableau 3.1. Elles correspondent aux différents niveaux de champ cristallin. On peut regrouper ces fonctions d'ondes en trois groupes : le premier groupe contient seulement les orbitales  $|\pm 4\rangle$  et  $|0\rangle$  donnant trois singulets, le second seulement les orbitales  $|\pm 2\rangle$  donnant deux singulets, et enfin le troisième les orbitales  $|\pm 1\rangle$  et  $|\pm 3\rangle$  donnant deux doublets. On voit que les ordres des niveaux énergétiques sont imposés avec  $E_{\Gamma_{t1}^{(1)}} \leq E_{\Gamma_{t2}} \leq E_{\Gamma_{t1}^{(2)}}$ ,  $E_{\Gamma_{t3}} \leq E_{\Gamma_{t4}}$  et  $E_{\Gamma_{t5}^{(2)}} \leq E_{\Gamma_{t5}^{(1)}}$ . Ce tableau montre aussi l'évolution sous champ magnétique des différents niveaux. Le même traitement serait possible pour  $U^{3+}$ . Cependant  $U^{3+}$  est un ion de Kramers donc le niveau fondamental est nécessairement un doublet. Or comme nous le verrons plus loin dans le chapitre 6, nous avons démontré expérimentalement que le niveau fondamental n'est pas un multiplet. Un autre argument allant dans le même sens est le calcul de bandes électroniques qui indique que l'atome d'uranium possède deux électrons  $f$  localisés et environ 0.7 électrons plutôt délocalisés [41].

Niveau	Multiplicité	$ \Psi\rangle$	Energie	Energie(H)
$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	1	$\frac{\sin(\theta_1)}{\sqrt{2}}( -4\rangle +  4\rangle) + \cos(\theta_1) 0\rangle$	$d - \sqrt{f^2 + k^2}$	$d + \frac{f - 2\sqrt{j} \cos(\frac{\theta + 2p\pi}{3})}{3}$
$ \Gamma_{t2}\rangle$	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}( +4\rangle -  -4\rangle)^{(3)}$	$d + f$	
$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$	1	$\frac{\cos(\theta_1)}{\sqrt{2}}( -4\rangle +  4\rangle) - \sin(\theta_1) 0\rangle$	$d + \sqrt{f^2 + k^2}$	
$ \Gamma_{t3}\rangle$	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}( -2\rangle +  2\rangle)$	$b -  g $	$b - \sqrt{g^2 + (2H)^2}$
$ \Gamma_{t4}\rangle$	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}( +2\rangle -  -2\rangle)$	$b +  g $	$b + \sqrt{g^2 + (2H)^2}$
$ \Gamma_{t5}^{(1)}\rangle$	2	$\sin(\theta_2) \pm 3\rangle + \cos(\theta_2) \mp 1\rangle$	$c + \sqrt{e^2 + h^2}$	$c \pm H + \sqrt{(e \pm 2H)^2 + h^2}$
$ \Gamma_{t5}^{(2)}\rangle$	2	$\cos(\theta_2) \pm 3\rangle - \sin(\theta_2) \mp 1\rangle$	$c - \sqrt{e^2 + h^2}$	$c \pm H - \sqrt{(e \pm 2H)^2 + h^2}$

**Table 3.1** – Décomposition du niveau fondamental  $^3H_4$  de l'uranium  $U^{4+}$  dans un environnement tétragonal.  $p=0$  pour  $|\Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$ ,  $-1$  pour  $|\Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$  et  $1$  pour  $|\Gamma_{t2}\rangle$ ,  $\tan(\theta) = \sqrt{\frac{4j^3 - n^2}{n^2}}$ ,  $j = (2 * f)^2 + 3 * (k^2 + (4H)^2) (\geq 0)$ ,  $n = 2f * (2(2f)^2 + (3k)^2) - 18 * (2f) * (4H)^2$  avec  $4j^3 - n^2 (\geq 0)$ . Les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $h$ , et  $k$  ainsi que les  $\cos(\theta_i)$  et  $\sin(\theta_i)$  sont donnés en fonction des  $B_l^m$  dans le tableau 3.2.

### 3.2.3 Les multipôles dans $URu_2Si_2$ .

Avant tout, il me semble nécessaire d'éclaircir le concept de multipôle "local". Depuis le début du siècle dernier, il a été établi que les atomes pouvaient avoir des moments magnétiques dipolaires et créer

2. cette notation signifie  $2S+1L_J$  avec  $L = \{S, P, D, F, G, H, I, \dots\}$

3. Sous l'action d'un champ magnétique suivant  $z$ , il apparaît dans l'état  $\Gamma_{t2}$  la composante orbitale  $|0\rangle$ .

$a = 28B_2^0 + 840B_4^0 + 5040B_6^0$	$\cos(\theta_1) = \frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \quad \sin(\theta_1) = \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}}$
$b = -8B_2^0 - 660B_4^0 + 27720B_6^0$	
$c = -5B_2^0 - 360B_4^0 - 10080B_6^0$	$\gamma = \frac{-f + \sqrt{f^2 + k^2}}{k} \quad \pi \geq \theta_1 \geq 0$
$d = 4B_2^0 + 960B_4^0 - 10080B_6^0$	
$e = 12B_2^0 - 900B_4^0 - 11340B_6^0$	$\cos(\theta_2) = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + 1}} \quad \sin(\theta_2) = \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + 1}}$
$f = 24B_2^0 - 120B_4^0 + 15120B_6^0$	
$g = -180B_4^4 + 2520B_6^4$	$\alpha = \frac{-e + \sqrt{e^2 + h^2}}{h} \quad \pi \geq \theta_2 \geq 0$
$h = (60B_4^4 - 180B_6^4)\sqrt{7}$	
$k = (24B_4^4 + 720B_6^4)\sqrt{35}$	
$k = (24B_4^4 + 720B_6^4)\sqrt{35}$	

Table 3.2 – Table des coefficients et des cosinus et sinus.

un ordre magnétique. Plus tard, il a été montré qu'en plus de moment magnétique dipolaire, l'atome peut développer des multipôles d'ordre supérieur : quadrupolaire électrique, octupolaire magnétique, hexadécapolaire électrique... Comme nous le voyons, il existe deux types de multipôles locaux : électriques ou magnétiques. Pour des raisons de symétrie, on peut montrer que les multipôles de rang pair sont électriques et de rang impair magnétiques. La différence essentielle entre les multipôles électriques et magnétiques est que les multipôles électriques sont invariant par renversement du temps tandis que pour les magnétiques l'invariance par renversement du temps est brisée. En pratique, on peut voir le quadrupôle électrique et les multipôles électriques d'ordre supérieur comme correspondant à la déviation de la distribution de la charge électrique sphérique. L'octupôle magnétique et les multipôles magnétiques d'ordre supérieur correspondent eux à des courants circulants sur les couches atomiques, mais donnant un champ magnétique externe nul à une distance infinie. Il est connu depuis longtemps que le dipôle magnétique, mais aussi le quadrupôle électrique, peuvent être le paramètre d'ordre du système. Ce n'est que très récemment qu'un ordre octupolaire pur à été découvert dans  $\text{NpO}_2$  [52], alors que jusque là les multipôles de grand indice étaient supposés ne pouvoir être que des paramètres d'ordres secondaires. Il était pensé que les multipôles de grand degré étaient non pertinents car leurs interactions étaient trop faibles par rapport à celle du dipôle. Cette conclusion provient du développement des multipôles en électrodynamique classique. Cependant l'interaction entre multipôles ayant des origines quantiques (interaction transmise par des électrons), elle peut être aussi importante que l'interaction dipolaire [36].

Les multipôles locaux peuvent être décrits avec les opérateurs dipolaires  $J_x, J_y, J_z$  et  $\mathbf{J}^2$ . La représentation de ces multipôles avec les opérateurs dipolaires est donnée dans le tableau A.1 ainsi que leur dénomination. Pour connaître l'influence des multipôles sur les niveaux du champ cristallin de l'ion  $\text{U}^{4+}$ , les éléments de matrice non-nuls entre les différentes fonctions d'onde ont été déterminés. Une valeur moyenne non nulle d'un multipôle peut conduire à un ordre. A partir de l'ordre octupolaire, seuls les éléments de matrices entre les trois singulets  $|\Gamma_{t1}^{(1)}\rangle - |\Gamma_{t2}\rangle - |\Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$  ont été présentés. Les éléments de matrice pour un ordre dipolaire sont donnés dans le tableau 3.3, pour un ordre quadrupolaire 3.4, et pour les ordres octupolaire, hexadécapolaire ou dotriacontapolaire dans les tableaux 3.5.

Seuls les multipôles d'ordre impair : dipolaire, octupolaire et dotriacontapolaire brisent l'invariance par renversement du temps et peuvent être hypothétiquement détectés lors d'une expérience de diffusion neutronique comme l'a démontré R. Shiina [53, 54]. Cependant, en pratique, le neutron est sensible au champ magnétique créé par le multipôle. Un dipôle donne un champ magnétique dans l'espace tandis que pour les multipôles (de rang impair) d'ordre supérieur ce champ est en moyenne nul dans l'espace. La contribution de ces multipôles à  $q=0$  sera donc toujours nulle et il faut alors rechercher leurs contributions à "grand"  $q$ . Le tableau 3.3 montre que les deux doublets  $|\Gamma_{t5}^{(1)}\rangle$  et  $|\Gamma_{t5}^{(2)}\rangle$  bien que n'étant pas des doublets de Kramers peuvent donner un ordre magnétique avec un moment selon  $z$ , ainsi qu'un ordre quadrupolaire  $O_2^0$ . Cependant, n'oublions pas qu'un ordre induit peut apparaître entre deux niveaux liés par une intégrale d'échange non nulle comme l'ont montré Y.L. Wang et B.R. Cooper [25, 26] dans le cas dipolaire.

Pour finir, il est important de noter que chaque ordre multipolaire appartient à une représentation irréductible. Pour le groupe de symétrie  $I4/mmm$ , il y en a dix (voir tableau 3.6) et l'ordre qui apparaît dans une représentation est en général l'ordre de plus petit rang, mais ce n'est pas toujours le cas comme je le montrerai plus loin. Il est aussi intéressant de noter que pour certaines de ces représentations comme

Rk1	$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	$ \Gamma_{t2}\rangle$	$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$	$ \Gamma_{t3}\rangle$	$ \Gamma_{t4}\rangle$	$ \Gamma_{t5}^{(1+)}\rangle$	$ \Gamma_{t5}^{(1-)}\rangle$	$ \Gamma_{t5}^{(2+)}\rangle$	$ \Gamma_{t5}^{(2-)}\rangle$
$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	0	$J_z$	0	0	0	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$
$ \Gamma_{t2}\rangle$	$J_z$	0	$J_z$	0	0	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$
$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$	0	$J_z$	0	0	0	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$
$ \Gamma_{t3}\rangle$	0	0	0	0	$J_z$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$
$ \Gamma_{t4}\rangle$	0	0	0	$J_z$	0	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$
$ \Gamma_{t5}^{(1+)}\rangle$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_z$	0	$J_z$	0
$ \Gamma_{t5}^{(1-)}\rangle$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	0	$J_z$	0	$J_z$
$ \Gamma_{t5}^{(2+)}\rangle$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_z$	0	$J_z$	0
$ \Gamma_{t5}^{(2-)}\rangle$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	$J_{xy}$	0	$J_z$	0	$J_z$

Table 3.3 – Eléments de matrice de rang 1 non nuls (dipolaire magnétique) pour J=4 dans un système tétragonal.

Rk2	$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	$ \Gamma_{t2}\rangle$	$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$	$ \Gamma_{t3}\rangle$	$ \Gamma_{t4}\rangle$	$ \Gamma_{t5}^{(1+)}\rangle$	$ \Gamma_{t5}^{(1-)}\rangle$	$ \Gamma_{t5}^{(2+)}\rangle$	$ \Gamma_{t5}^{(2-)}\rangle$
$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	$O_2^0$	0	$O_2^0$	$O_2^2$	$iO_{xy}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$
$ \Gamma_{t2}\rangle$	0	$O_2^0$	0	$-iO_{xy}$	$O_2^2$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$
$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$	$O_2^0$	0	$O_2^0$	$O_2^2$	$iO_{xy}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$
$ \Gamma_{t3}\rangle$	$O_2^2$	$iO_{xy}$	$O_2^2$	$O_2^0$	0	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$
$ \Gamma_{t4}\rangle$	$-iO_{xy}$	$O_2^2$	$-iO_{xy}$	0	$O_2^0$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$
$ \Gamma_{t5}^{(1+)}\rangle$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_2^0$	$O_2^2, -iO_{xy}$	$O_2^0$	$O_2^2, -iO_{xy}$
$ \Gamma_{t5}^{(1-)}\rangle$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_2^2, iO_{xy}$	$O_2^0$	$O_2^2, iO_{xy}$	$O_2^0$
$ \Gamma_{t5}^{(2+)}\rangle$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_2^0$	$O_2^2, -iO_{xy}$	$O_2^0$	$O_2^2, iO_{xy}$
$ \Gamma_{t5}^{(2-)}\rangle$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, -iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_{zx}, iO_{yz}$	$O_2^2, iO_{xy}$	$O_2^0$	$O_2^2, -iO_{xy}$	$O_2^0$

Table 3.4 – Eléments de matrice de rang 2 non nuls (quadrupolaire électrique) pour J=4 dans un système tétragonal.

Rk3	$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	$ \Gamma_{t2}\rangle$	$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$	Rk4	$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	$ \Gamma_{t2}\rangle$	$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$	Rk5	$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	$ \Gamma_{t2}\rangle$	$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$
$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	0	$T_z^\alpha$	0	$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	$H_0 H_4$	$iH_z^\alpha$	$H_0 H_4$	$ \Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$	0	$D_z^\alpha, D_z^\beta$	$-iD_{s4}$
$ \Gamma_{t2}\rangle$	$T_z^\alpha$	0	$T_z^\alpha$	$ \Gamma_{t2}\rangle$	$-iH_z^\alpha$	$H_0$	$iH_z^\alpha$	$ \Gamma_{t2}\rangle$	$D_z^\alpha, D_z^\beta$	0	$D_z^\alpha, D_z^\beta$
$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$	0	$T_z^\alpha$	0	$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$	$H_0 H_4$	$-iH_z^\alpha$	$H_0 H_4$	$ \Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$	$iD_{s4}$	$D_z^\alpha, D_z^\beta$	0

Table 3.5 – Eléments de matrice de rang 3 (octupolaire magnétique : Rk3), de rang 4 (hexadécapolaire électrique : Rk4) et de rang 5 (dotriacontapolaire magnétique : Rk5) non nuls pour J=4 dans un système tétragonal. Les éléments de transition  $T_{xyz}, T_x^\alpha, T_y^\alpha, T_x^\beta, T_y^\beta, T_z^\beta, H_2, H_x^\alpha, H_y^\alpha, H_x^\beta, H_y^\beta, H_z^\beta, D_{s2}, D_x^\alpha, D_y^\alpha, D_x^\beta, D_y^\beta, D_x^\gamma, D_y^\gamma$ , et  $D_z^\gamma$  n'apparaissent pas pour les trois singulets  $|\Gamma_{t1}^{(1)}\rangle, |\Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$  et  $|\Gamma_{t2}\rangle$ . Pour information les ordres multipolaires sont définis dans le tableau A.1 en fonction des opérateurs  $J$ .

$A_1^-$  et  $A_2^+$  seuls des ordres de grand indice, dotriacontapolaire et hexadécapolaire sont possibles.

### 3.3 Résistivité et chaleur spécifique.

Dans cette partie, nous avons calculé la contribution à la résistivité et à la chaleur spécifique des contributions du réseau, du champ cristallin et des excitations magnétiques de type magnon pour pouvoir les comparer aux mesures. Pour le réseau et le champ cristallin les résultats sont assez généraux. Par contre la contribution d'une excitation antiferromagnétique est originale et elle est différente de celle d'une excitation ferromagnétique.



I4/mmm	E	2C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>2</sup>	2C <sub>2x</sub>	2C <sub>2η</sub>	I	2S <sub>4</sub>	σ <sub>h</sub>	2σ <sub>v</sub>	2σ <sub>d</sub>	Multipôle
A <sub>1g</sub> <sup>+</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R, O <sub>2</sub> <sup>0</sup> , H <sub>0</sub> , H <sub>4</sub>
A <sub>1g</sub> <sup>-</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	D <sub>4s</sub>
A <sub>1u</sub> <sup>+</sup>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A <sub>1u</sub> <sup>-</sup>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A <sub>2g</sub> <sup>+</sup>	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	H <sub>z</sub> <sup>α</sup>
A <sub>2g</sub> <sup>-</sup>	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	J <sub>z</sub> , T <sub>z</sub> <sup>α</sup> , D <sub>z</sub> <sup>α</sup> , D <sub>z</sub> <sup>β</sup>
A <sub>2u</sub> <sup>+</sup>	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
A <sub>2u</sub> <sup>-</sup>	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B <sub>1g</sub> <sup>+</sup>	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	O <sub>2</sub> <sup>2</sup> , H <sub>2</sub>
B <sub>1g</sub> <sup>-</sup>	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	T <sub>xyz</sub> , D <sub>s2</sub>
B <sub>1u</sub> <sup>+</sup>	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B <sub>1u</sub> <sup>-</sup>	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B <sub>2g</sub> <sup>+</sup>	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	O <sub>xy</sub> , H <sub>z</sub> <sup>β</sup>
B <sub>2g</sub> <sup>-</sup>	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	T <sub>z</sub> <sup>β</sup> , D <sub>z</sub> <sup>γ</sup>
B <sub>2u</sub> <sup>+</sup>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B <sub>2u</sub> <sup>-</sup>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	T <sub>z</sub> <sup>β</sup> , D <sub>z</sub> <sup>γ</sup>
E <sub>g</sub> <sup>+</sup>	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	O <sub>yz</sub> , O <sub>zx</sub> , H <sub>x</sub> <sup>α</sup> , H <sub>y</sub> <sup>α</sup> , H <sub>x</sub> <sup>β</sup> , H <sub>y</sub> <sup>β</sup>
E <sub>g</sub> <sup>-</sup>	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	J <sub>x</sub> , J <sub>y</sub> , T <sub>x</sub> <sup>α</sup> , T <sub>y</sub> <sup>α</sup> , T <sub>x</sub> <sup>β</sup> , T <sub>y</sub> <sup>β</sup> , D <sub>x</sub> <sup>α</sup> , D <sub>y</sub> <sup>α</sup> , D <sub>x</sub> <sup>β</sup> , D <sub>y</sub> <sup>β</sup> , D <sub>x</sub> <sup>γ</sup> , D <sub>y</sub> <sup>γ</sup>
E <sub>u</sub> <sup>+</sup>	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	
E <sub>u</sub> <sup>-</sup>	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	

**Table 3.6** – Table de caractères du groupe d'espace I4/mmm pour U<sup>4+</sup> (5f<sup>2</sup>) dans sa configuration électronique <sup>3</sup>H<sub>4</sub>.

### 3.3.1 Cas du réseau cristallin.

#### Résistivité

La résistivité due au réseau cristallin est en général bien décrite par le modèle de Bloch-Grüneisen-Mott de l'interaction électron-phonon :

$$\rho(T) = \rho_0 + 4C \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} - KT^3 \quad (3.3)$$

où  $\rho_0$  est la résistivité résiduelle, le second terme la résistivité créée par la diffusion des électrons sur les phonons et le troisième terme la contribution de Mott due à la diffusion inter-bande *s-d*. Le second terme va donner une puissance en  $T^n$  de  $n=5$  pour  $T < 0.1\Theta_D$  (avec un coefficient de  $480C/\Theta_D^5 \zeta[5]$ <sup>(4)</sup>) à  $n=1$  pour  $T > \Theta_D$  (avec un coefficient  $C/\Theta_D$ ).

#### Chaleur Spécifique

La chaleur spécifique des phonons est en général ajustée par la somme du modèle de Debye pour les phonons acoustiques (pour tenir compte des 3 branches acoustiques dispersifs) et du modèle d'Einstein pour les phonons optiques (pour tenir compte des  $3(N_{at}-1)$  autres branches de phonon peu dispersives). Ceci donne alors comme contribution :

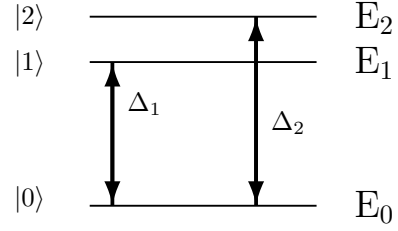
$$C_{ph} = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 dx}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} + R \sum_{i=4}^{3N_{at}} \frac{(\Theta_{E_i}/T)^2}{(e^{\Theta_{E_i}/2T} - e^{-\Theta_{E_i}/2T})^2} \quad (3.4)$$

4.  $\int_0^\infty \frac{x^\nu}{\sinh^2(x/2)} dx = 4\Gamma[\nu+1]\zeta[\nu]$  où  $\Gamma$  est le prolongement de la fonction factorielle à l'ensemble des nombres complexes :

$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ , et  $\zeta$  la fonction Zeta de Riemann telle que  $\zeta(s) = \sum_{k=1}^\infty k^{-s}$ .

3.3.2 Cas d'un champ cristallin à trois singulets.

Le modèle que nous allons utiliser pour  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  est basé sur trois singulets de champ cristallin. Nous allons développer certaines propriétés magnétiques dans ce cas. L'énergie  $\Delta_1$  sépare le fondamental du premier niveau excité et l'énergie  $\Delta_2$  le fondamental du second niveau excité comme présenté figure 3.2. En partant de ce schéma, nous allons déterminer la chaleur spécifique et la susceptibilité.



**Figure 3.2** – Système magnétique à trois niveaux singulets

### Susceptibilité de type Van-Vleck

En partant de l'expression 3.1, la susceptibilité avec un couplage L.S de nos trois singulets avec  $E_n^{(1)} = \mu_B g_J \langle n | J_z | n \rangle = 0$  et  $E_n^{(2)} = (\mu_B g_J)^2 \sum_m \frac{\langle n | J_z | m \rangle^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}$  se simplifie en :

$$\chi = -2N_A \frac{\sum_n E_n^{(2)} \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)} = -2N_A (\mu_B g_J)^2 \frac{E_{0,1}^{(2)} + E_{0,2}^{(2)} + E_{1,2}^{(2)} e^{-E_1^{(0)}/k_B T}}{Z} \quad (3.5)$$

avec  $Z = 1 + e^{-E_1^{(0)}/k_B T} + e^{-E_2^{(0)}/k_B T}$ .

Ces résultats correspondent à un système sans dispersion des niveaux de champ cristallin, c'est à dire avant toutes interactions magnétiques.

### Chaleur spécifique de type Schottky

$$\begin{aligned} C_{Sch} &= R \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\sum_i E_i g_i e^{-E_i/T}}{\sum_i g_i e^{-E_i/T}} \right] \\ &= \frac{R}{T^2} \left[ \frac{\sum_i E_i^2 g_i e^{-E_i/T}}{\sum_i g_i e^{-E_i/T}} - \frac{(\sum_i E_i g_i e^{-E_i/T})^2}{(\sum_i g_i e^{-E_i/T})^2} \right] \\ &= \frac{R}{T^2} \frac{g_0 g_1 \Delta_1^2 e^{-\Delta_1/T} + g_0 g_2 \Delta_2^2 e^{-\Delta_2/T} + g_1 g_2 (\Delta_2 - \Delta_1)^2 e^{-(\Delta_1 + \Delta_2)/T}}{(g_0 + g_1 e^{-\Delta_1/T} + g_2 e^{-\Delta_2/T})^2} \end{aligned} \quad (3.6)$$

### 3.3.3 Résistivité et chaleur spécifique dans les systèmes magnétiques.

#### Dans les liquides de spin

Comme il a été vu dans le chapitre 2, la résistivité des systèmes à électrons fortement corrélés suit la loi phénoménologique :

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 \quad \text{avec } A > 0$$

et la chaleur spécifique est de la forme :

$$C(T) = \gamma T \quad \text{avec } \gamma \simeq \text{cte.}$$

Cependant dans certain cas  $\gamma$  est en fait "faiblement" fonction de la température avec

$$\begin{aligned} \gamma(T) &= \frac{\pi^2 k_B \rho(\epsilon_F)}{3} \left[ 1 + \frac{(\pi k_B T)^2}{2} \left( \frac{7}{5} \frac{\rho''(\epsilon_F)}{\rho(\epsilon_F)} - \left( \frac{\rho'(\epsilon_F)}{\rho(\epsilon_F)} \right)^2 \right) \right] \\ &= \gamma_0 (1 + c_2) \end{aligned} \quad (3.7)$$

où  $\epsilon_F$  est l'énergie du niveau de Fermi à une température  $T$  et  $\rho(\epsilon)$  la densité d'état.  $\epsilon_F$  est donnée approximativement par  $\epsilon_{F_0} - \frac{(\pi k_B T)^2}{6} \frac{\rho'(\epsilon_{F_0})}{\rho(\epsilon_{F_0})}$  où  $\epsilon_{F_0} = \epsilon_F(T = 0)$ . En général  $c_2 > 0$  pour les systèmes à faibles  $\gamma$ , et  $c_2 < 0$  pour les systèmes à grand  $\gamma$ . Ces variations sont généralement faibles jusqu'à 50K (voir M. Shimizu [55]). Cependant dans certains cas comme pour les métaux de transitions, ces corrections peuvent devenir importantes lorsqu'il y a de fortes variations de  $\rho(\epsilon)$ .

### Résistivité et chaleur spécifique dues aux magnons dans des composés ferromagnétiques et antiferromagnétiques

De façon surprenante, les différents articles traitant de la chaleur spécifique ou de la résistivité dans les systèmes avec des excitations ferromagnétiques ou antiferromagnétiques utilisent des formules extrêmement variées [22, 56–58]. J'ai essayé de clarifier ce point. Tout d'abord, je pense qu'aucune des formules utilisées dans le cas de systèmes antiferromagnétiques avec un gap n'est juste. De plus si le système a plusieurs minimums, ce n'est pas nécessairement la contribution du gap de plus faible énergie qui domine la résistivité ou la chaleur spécifique. En d'autres mots la valeur de gap déduite de ces mesures peut correspondre à une moyenne de différents minimums.

#### Cas de la résistivité

La résistivité associée à la diffusion des électrons par les magnons peut être calculée en utilisant la relation 3.9 démontrée par J. Mathon [59] ou B. Coqblin [60]. Cette diffusion peut être expliquée de la façon suivante : deux moments magnétiques localisés interagissant via les électrons de la bande de conduction qui les polarisent : la densité entre les états  $\uparrow$  et les états  $\downarrow$  devient alors différente. Cette interaction est décrite par l'Hamiltonien :

$$H = - \sum_{k',k} \sum_n \Gamma_q \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) \vec{S}_n \cdot \vec{s}_{k',k} \quad (3.8)$$

Elle agit (de façon indirecte) sur l'Hamiltonien d'Heisenberg  $H = \sum_{a,b} J_{ab} \vec{S}_a \cdot \vec{S}_b$  et donc sur les ondes de spin (voir B. Coqblin [60]). La résistivité est alors modifiée par l'interaction entre les électrons de conduction  $s$  et les électrons localisés  $f$ . La résistivité qui en découle est la suivante :

$$\rho = \frac{m_e}{ne^2\tau} = \frac{-\rho_0}{k_F^4 \Gamma_0^2} \int_0^{2k_F} q^3 dq \int \frac{d\Omega_q}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\Gamma_q|^2 (\hbar\omega/(k_B T)) d\omega}{\sinh^2(\hbar\omega/(2k_B T))} \frac{1}{\pi} \sum_{\alpha} \chi''_{\alpha\alpha}(q, \omega) \quad (3.9)$$

où  $\frac{\rho_0}{\Gamma_0^2} = \frac{3N}{2V} \frac{\pi m_e^2}{e^2 \hbar^2 k_F^2}$  et  $\Gamma_q$ , défini dans l'équation 3.8, est l'interaction entre spins des électrons de conduction et spins du moment localisé.

Dans le cas d'un ordre magnétique avec une onde de spin, la susceptibilité magnétique  $\chi''(k, \omega)$  peut être écrite par deux pics de Dirac  $\chi'' = \pi(\delta(\omega - \omega_q) - \delta(\omega + \omega_q))$ . L'équation 3.9 devient alors :

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{k_F^4 \Gamma_0^2} \int_0^{2k_F} q^3 \frac{|\Gamma_q|^2 (\hbar\omega_q/(k_B T)) dq}{\sinh^2(\hbar\omega_q/(2k_B T))} \quad (3.10)$$

Il est alors facile de calculer la contribution à la résistivité d'excitation magnétique sans gap dans le cas isotrope [22] :

- Dans le cas ferromagnétique 3D-isotrope  $\hbar\omega \simeq Dq^2 : |\Gamma_q|^2 \propto cte \rightarrow \rho = \rho_0 \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{k_B T}{Dk_F^2} \right)^2$ .
- Dans le cas antiferromagnétique 3D-isotrope  $\hbar\omega \simeq \sqrt{D'}q : |\Gamma_q|^2 \simeq |\Gamma_0|^2 q/k_F \rightarrow \rho = \rho_0 480\zeta(5) \frac{(k_B T)^5}{(D'k_F^2)^{5/2}}$ .

#### Calculs précédents de la résistivité d'un système ordonné magnétiquement avec une onde de spin avec un gap

- Le cas ferromagnétique a été étudié par Andersen [22]. Il part de la dispersion  $\hbar\omega_q = \Delta + Dq^2$  classique pour une onde de spin ferromagnétique et arrive à l'expression pour la résistivité :

$$\rho \propto T \Delta e^{-\Delta/T} (1 + 2T/\Delta + \frac{1}{2} e^{-\Delta/T} + \dots)$$

- Le cas antiferromagnétique donne lieu à plusieurs formules pour la résistivité. La dispersion de l'onde de spin est donnée par  $\hbar\omega_q = \sqrt{\Delta^2 + D'q^2}$  et la résistivité a été approximée par :

5. L'affirmation de N.H. Andersen [22] que  $|\Gamma_q|^2$  est proportionnel à  $q$  dans le cas antiferromagnétique n'est pas démontrée. La même loi de résistivité en  $T^5$  (généralement admise), a été démontrée par V.S.Lutovinov, M.Yu.Reizer and M.A.Savchenko, (Zh.Eksp.Theor.Fiz.77, 707 (1979)), mais cet article n'existe pas en anglais... il est cependant normal que  $|\Gamma_q|^2$  soit proportionnel à une puissance de  $q$  dans un système antiferromagnétique pour être nul en  $q=0$ . Par contre rien ne prouve que la puissance soit 1/2.

- $\rho \propto \Delta^2 \sqrt{\frac{T}{\Delta}} e^{-\Delta/T} (1 + 2/3(T/\Delta) + 2/15(T/\Delta)^2)$  par Fontes [57]
- $\rho \propto \Delta^5 e^{-\Delta/T} (1/5(T/\Delta)^5 + (T/\Delta)^4 + 5/3(T/\Delta)^3)$  par Jobiliong [58]

Le premier modèle me semble faux car le temps de libre parcours moyen utilisé ne tient pas compte que seuls les électrons rétro-diffusés participent à la résistivité. La seconde expression redonne bien le comportement en  $\rho \propto T^5$  quand  $\Delta \rightarrow 0$ . Hélas, il y a une erreur de calcul dans le changement de variable de l'intégrale [58].

Fontes a aussi donné la contribution de l'onde de spin antiferromagnétique à la chaleur spécifique sans aucune démonstration :

$$C_p(T) = \sqrt{\frac{\Delta T}{\alpha^3}} e^{-\Delta/T} (1 + (39/20)(T/\Delta) + (51/32)(T/\Delta)^2)$$

Nous avons refait ces calculs de résistivité et de chaleur spécifique dans le cas d'onde de spin avec gap. Nous ne donnerons ici que les résultats, le développement du calcul étant fait en annexe C.

### Calcul dans le cas ferromagnétique

En partant de l'équation 3.10 et d'une dispersion (3D-isotrope)  $\hbar\omega_q = \Delta + Dq^2$ , on arrive à la résistivité :

$$\rho_F(T) = 2\rho_0 \left( \frac{k_B T}{Dk_F^2} \right)^2 (2\text{Li}_2[e^{-\Delta/k_B T}] - \frac{\Delta}{k_B T} \log[1 - e^{-\Delta/k_B T}]) \text{ si } \Delta/T > 0 \quad (3.11)$$

où  $\text{Li}_\alpha$  est la fonction polylogarithm (PolyLog)<sup>6</sup>. Le développement en  $e^{-n\Delta/k_B T}$  de cette expression donne :

$$\rho_F(T) \simeq 2\rho_0 e^{-\Delta/k_B T} \frac{k_B T \Delta}{(Dk_F^2)^2} \left[ 1 + \frac{2k_B T}{\Delta} + \frac{e^{-\Delta/k_B T}}{2} \left( 1 + \frac{k_B T}{\Delta} \right) \right]$$

ce qui est la formule d'Andersen. De plus quand le gap  $\Delta$  est nul,  $\rho_F(T) \propto T^2$  (PolyLog[2, 1] =  $\frac{\pi^2}{6}$ ).

### Calcul dans le cas antiferromagnétique

En partant de l'équation 3.10, d'une dispersion (3D-isotrope antiferromagnétique)  $\hbar\omega_q = \sqrt{\Delta^2 + D'q^2}$ , du couplage électron-magnon en  $|\Gamma_q|^2 = |\Gamma_0|^2 q/k_F$  et en supposant que  $\Delta \neq 0$ , on arrive à la résistivité :

$$\rho_{AF}(T) = \frac{12\rho_0 (k_B T)^4 \Delta}{(D'k_F^2)^{5/2}} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \left( \frac{20}{n^2} + \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \right) \frac{\Delta K_0[n\Delta/k_B T]}{nk_B T} + \left( \frac{40}{n^2} + 7 \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \right) \frac{K_1[n\Delta/k_B T]}{n^2} \right] \quad (3.12)$$

La différence avec le cas ferromagnétique est que le développement en  $e^{-n\Delta/k_B T}$  ne donne pas une série convergente. Par contre la limite quand  $\Delta$  tend vers zéro, redonne bien l'expression de la résistivité antiferromagnétique sans gap :  $\rho_0 480\zeta(5) \frac{(k_B T)^5}{(D'k_F^2)^{5/2}}$ .

En pratique le premier terme de la somme donne déjà une erreur inférieure à quelques pour-cents pour toute la gamme en température.

## Chaleur spécifique due aux excitations ferromagnétiques ou antiferromagnétiques

Cette chaleur spécifique est calculée à partir de l'énergie due aux excitations magnétiques donnée par :

$$U = \frac{V}{8\pi^3 N} \iiint \frac{\hbar\omega_q d\vec{q}}{\exp(\hbar\omega_q/k_B T) - 1} = \frac{V}{2\pi^2 N} \int \frac{q^2 \hbar\omega_q dq}{\exp(\hbar\omega_q/k_B T) - 1} \quad (3.13)$$

où  $\hbar\omega_q$  est la dispersion des excitations magnétiques. La chaleur spécifique est donnée par la dérivée de l'énergie de l'excitation par rapport à la température :  $C_m = \frac{dU}{dT}$ . Dans le cas d'excitations magnétiques sans gap (isotropes), la contribution est donnée par :

- dans le cas d'un ferromagnétique 3D-isotrope  $C_F = \frac{15}{32} \zeta(5/2) k_B \frac{V}{N} \left( \frac{k_B T}{\pi D} \right)^{3/2}$
- dans le cas d'un antiferromagnétique 3D-isotrope  $C_{AF} = \frac{2\pi^2}{15} k_B \frac{V}{N} \left( \frac{(k_B T)^3}{D'^{3/2}} \right)$

6. aussi appelée aussi fonction de Jonquière (PolyLog[ $\alpha, x$ ]=Li $_\alpha$ [ $x$ ])

7.  $K_n[z]$  est la fonction de Bessel modifiée de second espèce.

Le calcul de la chaleur spécifique dans le cas d'excitation avec gap a toujours été fait avec de nombreuses approximations, donnant soit un terme principal en  $\sqrt{T} e^{-\Delta/T}$  pour N.H. Andersen [22] dans le cas ferromagnétique et pour M.B. Fontes [57] dans le cas antiferromagnétique, soit un terme principal en  $e^{-\Delta/T}/\sqrt{T}$  pour N.H. Van-Dijk [61], indifféremment dans le cas ferromagnétique ou antiferromagnétique.

### Calcul dans le cas ferromagnétique

Dans le cas ferromagnétique 3D (dispersion en  $\hbar\omega_q = \Delta + Dq^2$ ), la chaleur spécifique est donnée par :

$$C_F = \frac{V}{8N} \frac{k_b}{(D\pi)^{3/2}} \left[ Li_{1/2}[e^{-\Delta/(k_B T)}] \frac{\Delta^2}{\sqrt{k_B T}} + 3Li_{3/2}[e^{-\Delta/(k_B T)}] \Delta (k_B T)^{1/2} + \frac{15}{4} Li_{5/2}[e^{-\Delta/(k_B T)}] (k_B T)^{3/2} \right] \quad (3.14)$$

Lorsque le gap tend vers zéro, on retrouve bien la chaleur spécifique sans gap.

Comme en résistivité un développement en  $e^{-n\Delta/k_B T}$  est encore possible :

$$C_F \simeq \frac{V}{8N} \frac{k_B}{(D\pi)^{3/2}} e^{-\Delta/(k_B T)} \frac{\Delta^2}{\sqrt{k_B T}} \left[ 1 + 3 \frac{k_B T}{\Delta} + \frac{15}{4} \left( \frac{k_B T}{\Delta} \right)^2 + \frac{e^{-\Delta/(k_B T)}}{\sqrt{2}} \left( 1 + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\Delta} + \frac{15}{16} \left( \frac{k_B T}{\Delta} \right)^2 \right) \right] \quad (3.15)$$

Le calcul de la contribution à la chaleur spécifique d'une excitation ferromagnétique peut être aussi réalisé en considérant que le gap dépend de la température avec  $\Delta' = \frac{d\Delta}{dT}$  :

$$C_F = \frac{V}{8N} \frac{k_b}{(D\pi)^{3/2}} \left[ Li_{1/2}[e^{-\Delta/(k_B T)}] \frac{\Delta^2 - T\Delta'}{\sqrt{k_B T}} + \frac{1}{2} Li_{3/2}[e^{-\Delta/(k_B T)}] (k_B T)^{1/2} (6\Delta - T\Delta') + \frac{15}{4} Li_{5/2}[e^{-\Delta/(k_B T)}] (k_B T)^{3/2} \right] \quad (3.16)$$

### Calcul dans le cas antiferromagnétique

Dans le cas antiferromagnétique 3D (dispersion en  $\sqrt{\Delta^2 + D'q^2}$ ) la chaleur spécifique est donnée par :

$$C_{AF} = \frac{V\Delta^3 k_B}{2\pi^2 N D'^{3/2}} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \left( \frac{\Delta}{T} + \frac{12T}{\Delta n^2} \right) K_0[(\Delta n)/k_B T] + \left( \frac{5}{n} + \frac{24T^2}{\Delta^2 n^3} \right) K_1[(\Delta n)/k_B T] \right] \quad (3.17)$$

Lorsque le gap tend vers zéro, on retrouve bien la chaleur spécifique sans gap.

De même si le gap dépend de la température avec  $\Delta' = \frac{d\Delta}{dT}$ , la chaleur spécifique devient :

$$C_{AF} = \frac{V\Delta^3 k_B}{2\pi^2 N D'^{3/2}} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \left( \frac{\Delta}{T} \left( 1 - \frac{T\Delta'}{\Delta} \right) + \frac{12T}{\Delta n^2} \right) K_0[(\Delta n)/k_B T] + \left( \frac{5 - T\Delta'/\Delta}{n} + \frac{24T^2}{\Delta^2 n^3} \right) K_1[(\Delta n)/k_B T] \right] \quad (3.18)$$

Le premier terme de la somme donne déjà une erreur inférieure à quelques pour-cents pour toute la gamme en température. Comme dans le cas de la résistivité, le développement en série  $e^{-n\Delta/k_B T}$  donne des coefficients divergents.

En pratique, ces expressions donnent l'ajustement de la chaleur spécifique et de la résistivité dans le cas de systèmes purement ferromagnétiques ou antiferromagnétiques isotropes et ne présentant qu'un seul minimum de la courbe de dispersion des excitations magnétiques. Dans le cas de plusieurs extremums, les résultats sont à prendre avec précautions et le mieux serait alors de déterminer la chaleur spécifique et la résistivité directement en partant de la courbe de dispersion et de sa variation avec la température.



## Chapitre 4

# Propriétés magnétiques de composés 4*f* ou 5*f* de structure cristallographique I4/*mmm*.

Avant de commencer à étudier les propriétés magnétiques de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, il me semble utile de regarder ces mêmes propriétés magnétiques pour des composés de même structure cristallographique que URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> avec un élément 4*f* ou 5*f* et un métal de transition proche du ruthénium. Les systèmes ternaires de composition MT<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (M = lanthanide ou actinide, T= métal de transition et X = B, Si, P, Ga, Ge, As) cristallisent principalement dans la famille cristallographique de type ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, de groupe d'espace tétragonal centré I4/*mmm* (#139) avec :

M (Th) <b>2(a)</b> :	0 0 0
T (Cr) <b>4(d)</b> :	0 1/2 1/4; 1/2 0 1/4
X (Si) <b>4(e)</b> :	0 0 z; 0 0 $\bar{z}$
+ translation corps centré :	(1/2 1/2 1/2)

où z est en général proche de la valeur 3/8.

Cependant, certains de ces composés cristallisent dans le groupe d'espace tétragonal P4/*mmm* de type CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Enfin, lorsque le rayon de l'atome 5*f* diminue par rapport à celui du métal de transition [62] ( $r_X/r_T < 1.28$ ), il n'est plus possible d'obtenir la stœchiométrie 1-2-2 la structure cristallographique devenant cubique *Im* $\bar{3}m$  de type U<sub>4</sub>Re<sub>7</sub>Si<sub>6</sub>.

### 4.1 Détermination des valeurs critiques de $a/c$ et de $z$ .

La structure ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> peut être interprétée de nombreuses façons (voir figure 4.1) :

- séquence de plans -M-X-T-X-M-X-T... : les familles de plans *M* ou *T* étant équidistantes entre elles par symétrie avec une distance inter-plan de  $c/2$  tandis que les plans X-X deviennent équidistants quand  $z=3/8$  avec une distance inter-plan de  $c/4$

- tétraèdres réguliers formés par tous les atomes X pour  $z=\frac{1}{4} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{a}{c}$

- plus courtes distances M-X et M-T égales quand  $z=\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{1-(2a/c)^2}}{4}$

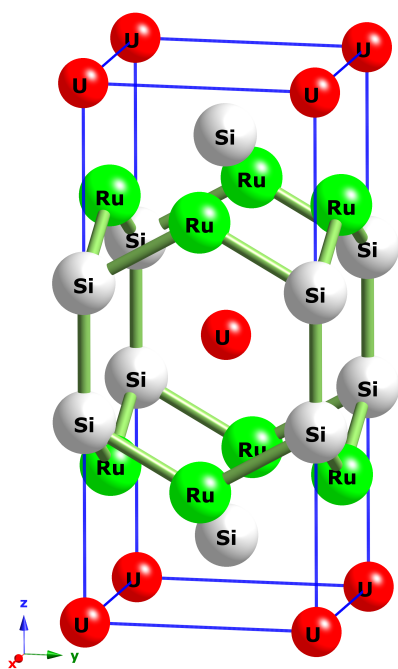
- distances T-X et X-X sur les faces du tétragone égales quand  $z=\frac{7}{12} - \frac{\sqrt{1+3(a/c)^2}}{6}$

Il est remarquable de noter que les deux dernières conditions sont obtenues simultanément quand  $z=3/8$  (équidistance des plans X-X-...) et un rapport  $a/c=\sqrt{3}/4 \sim 0.433$ . Ces valeurs correspondent à une maille très particulière qui donne non seulement de nombreuses distances égales mais aussi des hexagones parfaits sur les faces latérales du tétragone formés par les 6 atomes X-X-T-X-X-T.



## 4.2 Structure et symétrie cristallographique dans $URu_2Si_2$ .

La structure cristallographique tétragonale centrée  $I4/mmm$  de  $URu_2Si_2$ , déterminée pour la première fois en 1985 par G. Cordier [63] (voir figure 4.1 pour les paramètres cristallographiques) possède quelques propriétés remarquables. Le groupe d'espace  $I4/mmm$ , avec les positions de Wyckoff  $2a$ ,  $4d$ , et  $4e$  où se trouvent respectivement U, Ru et Si, a la particularité de pouvoir perdre un ou plusieurs éléments de symétrie tout en conservant la position des atomes [64]. Les nouveaux groupes d'espace ainsi créés perdent la translation  $(1/2, 1/2, 1/2)$  bien que les motifs à l'origine et au centre de la maille restent identiques : une combinaison d'opérateurs de symétrie permet de faire passer chaque atome du motif à l'origine au motif du centre de la maille sans que cette opération corresponde à la véritable translation  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Ces différents groupes d'espace ainsi que les éléments de symétrie aux positions de Wyckoff sont donnés dans le tableau 4.1.



**Figure 4.1** – Structure de  $URu_2Si_2$  avec les atomes d'uranium en rouge, de ruthénium en vert et de silicium en gris.

Structure  $I4/mmm$  (Groupe #139)

Paramètres de maille :

A 300K :

$$a=4.1281(5)\text{Å}, c=9.573(2)\text{Å} \quad z_{Si}=0.371(1)$$

A 25K :

$$a=4.12473(6)\text{Å}, c=9.5578(1)\text{Å} \quad z_{Si}=0.3715(1)$$

U :  $2a$  (0,0,0)

Rayon de  $U^{4+}$  1.14 Å (rayon ionique)

Ru :  $4d$  (0,1/2,1/4) (1/2, 0, 1/4)

Rayon 1.34 Å (état métallique)

Si :  $4e$  (0,0, $z_{Si}$ ) (0,0,- $z_{Si}$ )  $z_{Si} \sim 0.372$

Rayon 1.38 Å (état métallique)

At.	$I4/mmm$	$P4_2/mnm$	$P4_2/nm$	$P4/mnc$	$P4/nnc$
	139	136	134	128	126
U $2a$	$4/mmm$	$m.mm$	$42m$	$4/m..$	422
Ru $4d$	$\bar{4}m2$	$\bar{4}..$	2.22	2.22	$\bar{4}..$
Si $4e$	$4mm$	$2.mm$	$2.mm$	4..	4..

**Table 4.1** – Symétries locales des différents groupes d'espace brisant la translation  $(1/2, 1/2, 1/2)$  mais conservant les positions atomiques de  $URu_2Si_2$ .

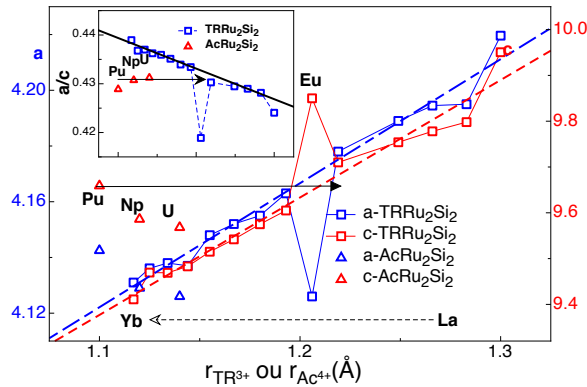
Les atomes de ruthénium (Ru) et silicium (Si) ont des rayons métalliques comparables, de 1.34 et 1.38Å respectivement. Le rayon de l'ion uranium est plus petit, 1.165 ou 1.09Å selon que l'on considère  $U^{3+}$  ou  $U^{4+}$ . Les rayons comparables du Ru et du Si peuvent induire des inversions de sites. Cependant, une étude cristallographique précise [65] a montré que cela ne se produisait pas dans  $CeRu_2Si_2$ . Les distances entre atomes, données dans le tableau 4.2, montrent que  $d_{U-Ru}$  et  $d_{U-Si}$  sont proches : ces atomes forment presque une sphère centrée autour de U. Ceci se comprend car pour  $URu_2Si_2$ ,  $z \sim 0.371$  et  $a/c \sim 0.432$  proches des valeurs critiques  $z=3/8$  et  $a/c = \sqrt{3}/4$ .

Le tableau 4.2 montre également le rapport entre les rayons métalliques du Ru, du Si et le rayon ionique  $U^{4+}$  (en coordinence 4), avec certaines des plus courtes distances interatomiques. Les distances Ru-Si et Si-Si formant l'hexagone des faces montrent un fort recouvrement des orbitales électroniques de ces deux atomes. Cela signifie un transfert électronique du Si et du Ru vers la bande de conduction et que nous avons plutôt à faire à des ions chargés positivement de Ru et Si plutôt qu'à des atomes métalliques. Par contre les distances U-U, U-Ru et U-Si sont telles que le recouvrement des orbitales doit être faible. Cependant avant toute conclusion, il est intéressant de noter que les mêmes taux de recouvrement se retrouvent pour les composés à base d'atomes 4f. Or l'évolution des paramètres de mailles  $a$  et  $c$ , qui diminuent linéairement avec la diminution du rayon atomique de la terre rare, montre

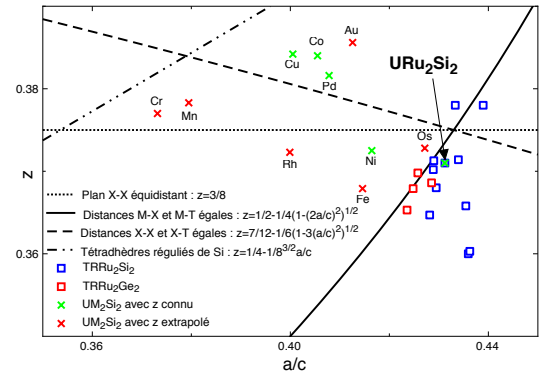
$d_{At_1At_2}$	1 <sup>er</sup> voisin	coordinece	$r_{At_1At_2}/d_{At_1At_2}$	2 <sup>ime</sup> voisin	coordinece	$r_{At_1At_2}/d_{At_1At_2}$
U-U	4.1247	4	0.55	5.5997	8	0.41
U-Ru	3.1564	8	0.79	5.1939	16	0.48
U-Si	3.1665	8	0.80	3.5460	2	0.71
Ru-Ru	2.9166	4	0.92	4.1247	4	0.65
Ru-Si	2.3645	4	1.15	4.1684	4	0.65
Si-Si	2.4660	1	1.12	3.7225	4	0.74

**Table 4.2** – Distances inter-atomiques avec  $a=4.1247 \text{ \AA}$ ,  $c=9.558 \text{ \AA}$  et  $z_{Si}=0.371$ .  $r_{At_1At_2}$  et  $d_{At_1At_2}$  étant la somme des rayons des atomes et la distance entre eux respectivement.

qu'il y a un recouvrement entre les orbitales de la terre rare et du Ru et/ou du Si (voir fig. 4.2). Les composés de la famille  $AcRu_2Si_2$  ont un comportement totalement différent. La variation des paramètres de maille avec la diminution du rayon ionique tétravalent (le même résultat serait obtenu en prenant le rayon ionique trivalent avec une augmentation du rayon tétravalent de  $\sim 0.13 \text{ \AA}$ ) montre que ces composés ont certainement une valence intermédiaire entre tétravalent et trivalent avec un renforcement de la "trivalence" pour les actinides lourds : dans  $PuRu_2Si_2$ , Pu est certainement proche de l'état  $Pu^{3+}$ , alors que  $URu_2Si_2$  est plus proche de l'état  $U^{4+}$  que de  $U^{3+}$ .



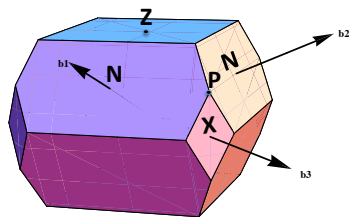
**Figure 4.2** – Evolution des paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et de  $a/c$  en insert pour les composés  $TRRu_2Si_2$  en fonction du rayon ionique  $TR^{3+}$  ou  $Ac^{4+}$ . L'augmentation du rayon de  $0.13 \text{ \AA}$  indiqué par la flèche correspond au passage de  $Ac^{4+}$  à  $Ac^{3+}$ .



**Figure 4.3** – Evolution de  $z$  en fonction de  $a/c$ . Les différentes courbes correspondent à l'égalité de distance entre atomes de différentes espèces (voir texte).

La dépendance de  $z$  en fonction de  $a/c$  (fig. 4.3), nous montre que les éléments de la famille 1-2-2 à base de Ru cherchent à avoir les distances M-X et M-T plutôt égales avec une tendance  $d_{M-X} \leq d_{M-T}$ . D'autre part pour les composés d'uranium les points sont extrêmement dispersés mais avec  $d_{M-X} > d_{M-T}$  sauf pour  $URu_2Si_2$ , qui est le seul composé à base d'uranium de la famille où  $d_{M-X} \leq d_{M-T}$ .

### 4.3 Première zone de Brillouin du groupe d'espace $I4/mmm$ .



**Figure 4.4** – BZ avec ses vecteurs de translation  $(b_1, b_2, b_3)$ .

La structure tétragonale centrée signifie que nous ne travaillons pas dans une maille primitive. Il y a plusieurs façons de définir les vecteurs de base de la maille primitive et nous avons pris la définition de O.V. Kovalev : dans la base tétragonale de norme  $(a, a, c)$ ,  $\vec{a}_1 = (-1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $\vec{a}_2 = (1/2, -1/2, 1/2)$ , et  $\vec{a}_3 = (1/2, 1/2, -1/2)$ . On trouve que les vecteurs de base du réseau réciproque

définis dans la base ( $\vec{a}^*, \vec{a}^*, \vec{c}^*$ ) (avec  $|\vec{a}^*| = 2\pi/a$  et  $|\vec{c}^*| = 2\pi/c$ ) sont :  $\vec{b}_1 = (0, 1, 1)$ ,  $\vec{b}_2 = (1, 0, 1)$ , et  $\vec{b}_3 = (1, 1, 0)$ . Les vecteurs ( $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ) correspondent donc aux vecteurs de translation de la zone de

Brillouin (BZ). Il est important de voir que les vecteurs  $\vec{a}^*=(1,0,0)$  et  $\vec{c}^*=(0,0,1)$  ne sont pas des vecteurs de translation du réseaux réciproque, et que  $(2,0,0)$ ,  $(0,2,0)$ , et  $(0,0,2)$  ne permettent pas de définir tous les nœuds de l'espace réciproque.

## 4.4 Propriétés magnétiques de la famille (ReAc)T<sub>2</sub>X<sub>2</sub>.

Les principales propriétés des composés qui entourent URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> dans le tableau périodique ont été regroupées ci-dessous. Le but était de voir si les composés de terres-rares et d'actinides de la famille cristallographique ThRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> permettent de prédire les propriétés de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Nous avons utilisé des codes de couleurs définis dans la première ligne donnant pour chaque élément, dans les carrés les propriétés magnétiques du composé pur et dans les rectangles, l'influence de la substitution de l'élément sur les températures de transition de l'ordre caché ( $T_0 \simeq 17.8\text{K}$ ) et de la supraconductrice ( $T_{sc} \simeq 1.2\text{K}$ ) de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Pour trouver les références correspondant à ces propriétés regarder les articles de revue [66, 67].

Les propriétés magnétiques des composés à base de terre rares ne nous apprennent pas grand chose sauf que dans tous les cas l'ajout d'une terre rare dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> conduit à une destruction de l'ordre caché et de la supraconductivité. La substitution du ruthénium montre que la structure cristallographique stable n'est pas toujours I/4mmm. De plus la substitution par les éléments isovalents Fe et Os augmente la température de transition  $T_0$  ce qui indique un renforcement de l'ordre caché. Il est aussi frappant que UFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> et UOs<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ne présentent aucun ordre magnétique, menant à un comportement de paramagnétique de Pauli. Une substitution faible en Rh et en Ir conduit à une augmentation de  $T_{sc}$  et une diminution de  $T_0$ . La structure cristallographique I/4mmm est instable quand le silicium est remplacé par un autre élément. Seules deux substitutions à faibles concentrations ont été étudiées jusqu'ici. L'aluminium augmente la température de transition  $T_0$ , alors que la substitution en germanium augmente la température de transition supraconductrice  $T_{sc}$  et diminue  $T_0$ . Ce comportement pour de fortes concentrations de germanium (jusqu'à 10%) semble indiquer que cette substitution est équivalente à une contrainte suivant l'axe  $c$  [68, 69] n'induisant que peu de modifications des électrons au niveau de Fermi. Cette remarque est aussi certainement valable pour les substitution en Fe et Os mais correspondant dans ce cas à une contrainte négative. Pour les substitutions en Rh et Ir, il est difficile de conclure car les impuretés ajoutent des électrons au système dans ce cas.

## 4.5 Chaleur spécifique et résistivité dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

Les premiers résultats et conclusions sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ont été obtenus par l'analyse de la résistivité, de la chaleur spécifique et de la susceptibilité. Nous avons refait ces analyses au vu des nouveaux modèles que nous avons développés dans le cas d'une excitation antiferromagnétique avec un gap. Cette analyse a donc été refaite en utilisant la formule 3.17.

### 4.5.1 La référence non magnétique de la chaleur spécifique : ThRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

Ne possédant pas d'échantillon de ThRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, nous avons ajusté les données de chaleur spécifique publiées par W. Schlabit [70] et par J.A. Janik [71]. Un bon ajustement a été obtenu en utilisant l'équation (3.4) et une contribution électronique  $\gamma=3.9\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , avec comme température de Debye  $\Theta_D \simeq 227\text{K}$  et 4 branches de phonon pour la contribution du modèle d'Einstein ( $\Theta_{op1} \simeq 132\text{K}$ ,  $\Theta_{op2} = \Theta_{op3} \simeq 382\text{K}$ ,  $\Theta_{op4} \simeq 562\text{K}$ ). Ces valeurs, après correction de  $\Theta_D$  due à la différence de masse entre uranium et le thorium ( $\Theta_{DU} = \Theta_{DTh} \sqrt{M_{Th}/M_U} = 224\text{K}$ ) sont en assez bon accord avec les branches de phonon calculées ou mesurées par diffusion neutronique pour URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Avec la première température d'Einstein proche de 140K, l'ajustement peut-être utilisé avec une assez bonne certitude pour URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> jusqu'à cette température.

Langevin paramagn.	Pauli paramagn.	Van-Vleck paramagn.	Ferromagn.	Anti-ferromagn.	Réseau Kondo.	Hidden order.	At $\mu_{sat}/\mu_{eff}$ $T_X/\theta_C$
$T_0 \searrow$	$T_0 \nearrow$	$- T_{sc} \searrow$	$+ T_{sc} \nearrow$				

$\mu_{sat}/\mu_{eff}$  valeur du moment ordonné/effectif,  $T_X/\theta_C$  températures de transitions/de Curie selon que le composé s'ordonne ou non.

Les éléments 4f et 5f : ReAcRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

La	Ce <sup>HF</sup> -/ $2.5\mu_B$ -/ $2.8K$	Pr <sup>I/F</sup> $3.1/3.5\mu_B$ $16/14/47K$	Nd <sup>I/~F</sup> $3.2/3.6\mu_B$ $23/9/29K$	Pm ?	Sm $?/0.5\mu_B$ $7/14K$	Eu $?/4.0\mu_B$ $78/-63K$	Gd <sup>AF/AF</sup> $5.8/8.0\mu_B$ $38/49/40K$
—	—						
	Tb $8.8/10.5\mu_B$ $56/105K$	Dy <sup>I</sup> $9.6/12.1\mu_B$ $29/20K$	Ho <sup>I</sup> $9.6/11.2\mu_B$ $19/12$	Er <sup>I</sup> $8.3/9.1\mu_B$ $6/4$	Tm ? $?/7.38\mu_B$ $\sim 1/-13K$	Yb ?	Lu
Ac ?	Th	Pa ?	U $<1.4/3.5\mu_B$ $18/-65K$	Np <sup>I</sup> $?/3.7\mu_B$ $29/?K$	Pu $?/?\mu_B$ $?/-13K$		
	—			—			

<sup>AF</sup> phase antiferromagnétique, <sup>F</sup> phase ferromagnétique ou <sup>I</sup> phase magnétique incommensurable.

Éléments de type UT<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

Mn $4.2/5.4\mu_B$ $377/388K$	Fe	Co $1.42/4.85\mu_B$ $85/-285K$
	—	
Tc <sup>°</sup>	Ru $<1.4/3.5\mu_B$ $18/-65K$	Rh $?/2.65\mu_B$ $130/-40K$
		+
Re <sup>°</sup>	Os	Ir <sup>*</sup> $0.4/3.6\mu_B$ $6/-271K$
—	—	+

<sup>°</sup> = U<sub>4</sub>T<sub>7</sub>Si<sub>6</sub> Cubique  $Im\bar{3}m$   
\* = UT<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> tétragonal  $P/4mmm$

Éléments de type URu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>

B	C	N
Al	Si $<1.4/3.5\mu_B$ $18/-65K$	P <sup>◊</sup> $?/2.65\mu_B$ $130/-40K$
Ga	Ge <sup>°</sup>	As <sup>°</sup>
	+	

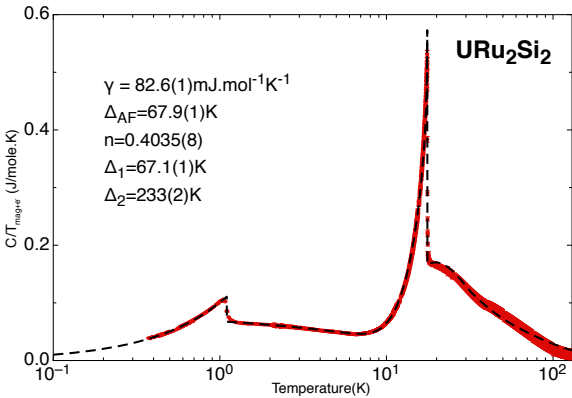
<sup>°</sup> = U<sub>4</sub>T<sub>7</sub>Si<sub>6</sub> Cubique  $Im\bar{3}m$   
<sup>◊</sup> = UT<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> orthorhombique  $Pnma$

### 4.5.2 Chaleur spécifique de $URu_2Si_2$ .

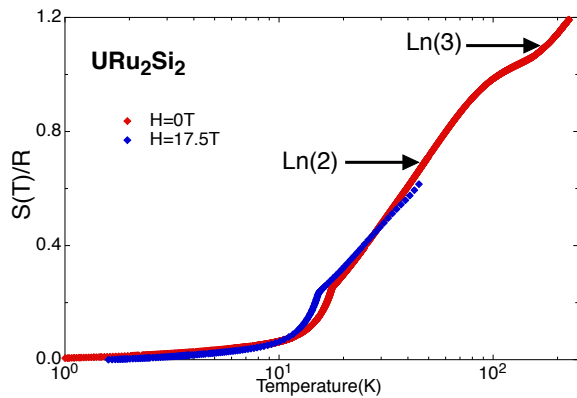
La contribution magnétique et électronique de la chaleur spécifique obtenue en soustrayant la contribution phononique déterminée ci-dessus sans tenir compte du terme électronique  $\gamma$  et en corrigeant  $\Theta_D$ , est montrée figure 4.5. L'ajustement a été réalisé en considérant - la supraconductivité en dessous de  $T_{sc}$  - trois niveaux de champ cristallin électrique au dessus de  $T_0$  - une excitation antiferromagnétique avec gap dont la dépendance en température est de la forme  $\Delta_0(1 - T/T_0)^n$  - une contribution électronique dépendant de la température : la dépendance a été prise en  $\gamma_0(1 - \sqrt{T/T_c})$  qui semble le plus adapté à notre variation en température. Cette dépendance est souvent utilisée pour tenir compte des fluctuations près d'une transition supraconductrice.

En dessous de  $T_0$ , mais au dessus de la transition supraconductrice, l'ajustement donne un gap antiferromagnétique  $\Delta_0=68K$  avec une dépendance en température donnant  $n \simeq 0.40$ . Cette variation en température est surtout valable près de  $T_0$  car à plus basse température la contribution magnétique à la chaleur spécifique devient négligeable : elle est donc assez approximative. Avec ce modèle  $\gamma$  varie fortement :  $\gamma_0=83 \text{ mJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  et la température de coupure  $T_c \simeq 32K$  ne donnant plus à  $T_0$  qu'une contribution divisée par quatre :  $\gamma(T_0) = \gamma_0/4$ . Au dessus de  $T_0$ , l'ajustement est parfait avec 3 niveaux de champ cristallin de même dégénérescence à 67.1K et 233K en plus du niveau fondamental. Ce résultat est en accord avec la courbe d'entropie magnétique figure 4.6 qui montre un plateau vers  $R \cdot \ln(3)$  autour de 150K : l'augmentation de l'entropie à plus haute température provient soit d'une mauvaise approximation des phonons soit des autres niveaux de champ cristallin à plus haute énergie. Avec ces trois niveaux de champ cristallin, la contribution de  $\gamma$  est négligeable ce qui est en accord avec la chaleur spécifique faible vers 150K. On pourrait faire le traitement sans la contribution due au champ cristallin, cependant la faible valeur de chaleur spécifique électronique à 150K est indépendante du traitement. Il semble donc que soit  $\gamma$  est faible dans  $URu_2Si_2$  même au dessus de  $T_0$ , soit il varie rapidement pour devenir négligeable au dessus de 150K. Comme nous le verrons par la suite, la résistivité et surtout les excitations magnétiques indiquent en fait une faible modification de la surface de Fermi en  $T_0$  : seules les excitations en  $Q_0$  apparaissent à  $T_0$  créant un gap sur seulement 10% de la surface de Fermi. Avec ces considérations,  $\gamma_0$  (valeur de gamma dans la phase paramagnétique) de  $URu_2Si_2$  serait entre 25 et 90  $\text{mJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Cette analyse nous montre aussi que le gap antiferromagnétique  $\Delta_0$  (68K) déterminé avec une loi prenant en compte l'antiferromagnétisme est presque deux fois plus faible que le gap déterminé par T.T.M. Plastra, de 115K qui utilisait une loi phénoménologique.



**Figure 4.5** – Contribution à la chaleur spécifique magnétique et électronique dans  $URu_2Si_2$  ajustée par un modèle de 3 niveaux de CEF.



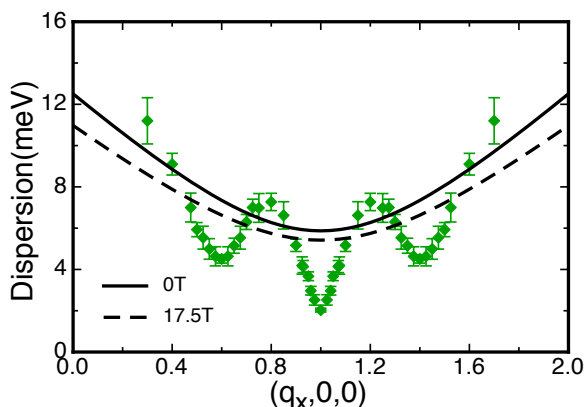
**Figure 4.6** – Entropie magnétique et électronique dans  $URu_2Si_2$  pour  $H=0T$  et  $H=17.5T$ .

### 4.5.3 Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de $URu_2Si_2$ .

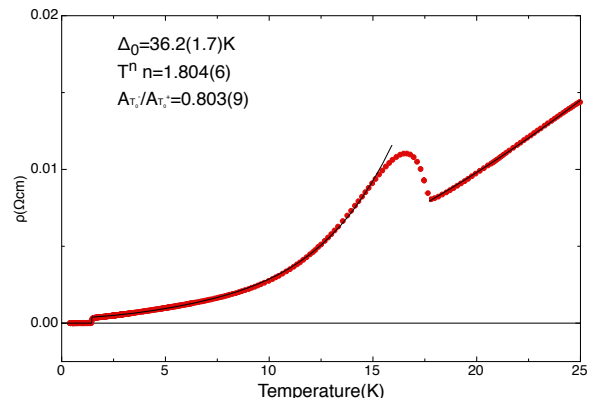
Une nouvelle analyse des mesures de chaleurs spécifiques réalisées sous champ magnétique (appliqué suivant l'axe  $c$ ) jusqu'à 17.5T avec la formule 3.18 montre d'importantes différences avec notre publication [56]. Vu la gamme de température de la mesure, il n'a été possible d'étudier la contribution de la chaleur

spécifique qu'en dessous de  $T_0$ . Les différents ajustements ont permis de montrer que pour les différents champs magnétiques appliqués,  $\gamma_{T_0^-}$  reste constant  $\simeq 40(6)$  mJ.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> alors que  $\gamma(T = 0K)$  semble légèrement diminuer passant de 83 à 66 mJ.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> mais cette valeur n'est pas précise soit à cause de la transition supraconductrice soit parce que nos mesures n'ont pas été réalisées à assez basses températures. La variation de  $T_0$  ainsi que celle de  $D'/\Delta_0^2$  ( $\hbar\omega_q = \sqrt{\Delta_0^2 + D'q^2}$ ) en fonction de  $H$  déduites de la formule 3.18, suivent une loi proche de  $\sqrt{1-h^2}$ . La valeur du gap antiferromagnétique  $\Delta_0 \simeq 68K$  diminue faiblement et linéairement avec le champ  $\partial\Delta/\partial H = -22(3)\mu\text{eV}/T$  avec une variation du gap en fonction de la température quasiment indépendante du champ magnétique ( $n \simeq 0.38$ ). En utilisant le gap et le coefficient  $D'$  ainsi déterminés, nous pouvons tracer une dispersion en  $q$  de l'excitation magnétique antiferromagnétique pour  $H=0T$  et pour  $H=17.5T$  (voir figure 4.7). Ces résultats moyennent seulement assez bien la dispersion déterminée par diffusion inélastique de neutrons ce qui indique que le modèle des excitations magnétiques doit être utilisé avec précaution.

En général, la contribution considérée comme la plus importante pour la chaleur spécifique provient de la partie de la dispersion de plus basse énergie c'est-à-dire autour du gap le plus faible, même s'il y a plusieurs minimums. URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> présente deux minimums principaux en  $Q_0$  et  $Q_1$  et nous montrerons au chapitre 6 que cette idée n'est pas forcément juste.



**Figure 4.7** – Comparaison de la dispersion déterminée par mesure de neutrons avec celle déterminée par chaleur spécifique.



**Figure 4.8** – Ajustement de la résistivité de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> avec un modèle d'excitation antiferromagnétique.

#### 4.5.4 Résistivité dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

La résistivité est donnée par la formule générale  $\rho = \frac{m_e}{n e^2 \tau}$ , où  $\tau$  est le temps moyen entre deux collisions correspondant à différents processus de collisions des électrons de conduction. Dans le chapitre 3, nous avons seulement considéré l'effet d'une excitation antiferromagnétique avec un gap. Cependant la marque de la transition antiferromagnétique est en général une modification de la pente de la résistivité avec une décroissance rapide de la forme  $e^{-\Delta/T}$ , bien que l'exemple donné en référence UR<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ne corresponde pas vraiment à un ordre antiferromagnétique car la maille cristallographique n'est pas modifiée lors de la transition [72]. Ce modèle ne correspond pas à la résistivité de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> qui présente juste en dessous de  $T_0$  une augmentation. Pour expliquer la résistivité de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> il faut considérer une diminution du nombre de porteurs de charge produisant un saut. La combinaison de cet effet avec celui des excitations magnétiques va expliquer la forme particulière de la résistivité juste en dessous de  $T_0$  : saut brutal puis décroissance rapide. La modification du nombre de porteurs de charge se fait sur quelques degrés en dessous de  $T_0$ . Dans cette gamme de température, il faudrait aussi tenir compte de la variation thermique du gap. La somme de tous ces effets est difficilement modélisable, c'est pour cette raison que l'ajustement de la résistivité n'a été fait que pour  $T < 0.8T_0$  où le nombre de porteurs de charges semble constant (voir equation 3.12 et figure 4.8). De plus nous avons aussi tenu compte d'un terme type de Liquide de Fermi en  $\rho_0 + AT^n$ , où  $A$  peut varier à  $T_0$ . Le meilleur ajustement donne  $n \simeq 1.8$  légèrement plus faible que  $n = 2$  attendu dans le cas d'un liquide de Fermi, une diminution de  $A$  de 20% de hautes à

basses températures et un gap  $\Delta_0 \simeq 36\text{K}$ , deux fois plus faible que celui déterminé par chaleur spécifique et trois fois plus faible que celui des approximations habituelles ( $\simeq 100\text{K}$ ). En considérant le rapport de Kadowaki-Woods,  $\gamma$  ne devrait varier que de 10% à la température de transition  $T_0$  (encore faudrait-il que le rapport Kadowaki-Woods soit encore valable à cette température, car normalement ce rapport est vrai quand la température tend vers zéro). Cette variation de  $\gamma$  est en accord avec ce qui a été trouvé en chaleur spécifique.

## 4.6 Conclusion des mesures macroscopiques.

Ces mesures macroscopiques apportent de nouveaux enseignements mais aussi des interrogations. Tout d'abord, la résistivité montre une modification du nombre de porteurs de charge mais cette variation de porteurs n'est peut-être que d'environ 10%. Ensuite, associée à ce nombre de porteurs, la valeur de  $\gamma$  ainsi que son saut à  $T_0$  n'est lui non plus peut-être pas plus grand de quelque  $60 \text{ mJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour la valeur de  $\gamma$  et dix fois moins pour le saut : la plus grande partie du saut étant due à l'ordre et/ou aussi à la variation du champ cristallin comme l'ont montré Y.-L. Wang et B.R. Cooper dans leur modèle d'ordre induit par une interaction d'échange entre deux singulets de champ cristallin [25, 26].

Une autre façon d'analyser ces mesures macroscopiques serait d'exclure toute contribution de champ cristallin. Cela impliquerait une variation en température de  $\gamma$  qui le ferait décroître rapidement pour devenir négligeable à partir de  $150\text{K}$  indiquant de nouvelles modifications de la densité d'état au niveau de Fermi au dessus de  $T_0$  (cela n'est cependant pas à exclure : voir formule 3.7).

Comme pour les excitations magnétiques, la contribution des phonons serait mieux déterminée si au lieu de prendre celle de  $\text{ThRu}_2\text{Si}_2$ , on utilisait les branches de phonons mesurées par diffusion inélastique de neutrons. Cependant nous le verrons dans le chapitre 6, nous sommes encore assez loin d'avoir déterminé toutes ces branches.

## Chapitre 5

# Diffusion élastique dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.<sup>1</sup>

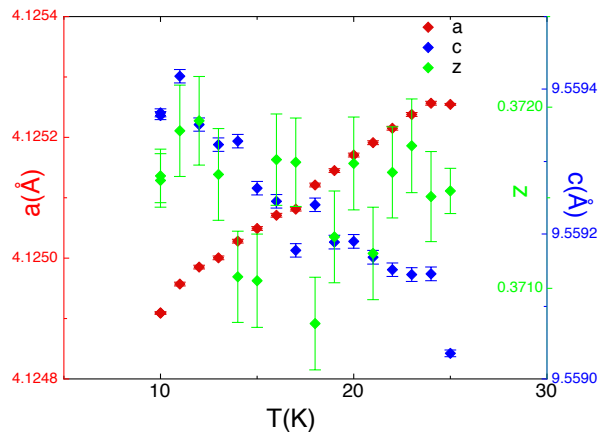
### 5.1 Structure nucléaire de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> par diffraction de rayons X et de neutrons.

De façon surprenante, alors que URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> est l'un des composés le plus étudié parmi les fermion-lourds, ce n'est qu'à la suite à l'étude de H. Harima [64] sur les symétries possibles dans la phase d'ordre caché (perte de la translation (1/2, 1/2, 1/2) sans modification des positions atomiques voir tableau 4.1), que sa structure cristalline a commencé à être étudiée précisément à basse température.

Les mesures rayons X réalisées sur ID31 (CE E.4) sur poudre ont permis d'une part de confirmer qu'aucun pic de structure n'apparaissait dans la phase ordre caché et d'autre part de déterminer la variation des paramètres de maille ainsi que la position du silicium,  $z_{Si}$  entre 10 et 25K (voir figure 5.1). Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents de rayons X [73] et de dilatation thermique [74]. La variation de  $z_{Si}$  ne montre pas d'anomalie à  $T_0$  : il semble constant sur la gamme de température étudiée à  $0.3715 \pm 0.0002$  très proche de la valeur critique de  $0.3737$  où  $d_{U-Ru} = d_{U-Si}$  ( $z_{Si_{crit}} = 1/2 - \sqrt{1 - (2a/c)^2}/4$ ).

L'utilisation d'un capillaire de diamètre 0.4 mm (les plus fins que nous possédions à l'époque) donne lieu à une forte absorption due à la présence d'uranium mais aussi de ruthénium. Le problème pour l'affinement par les rayons X de la structure cristalline n'est pas tant la grande absorption ( $\simeq 96.5\%$ ) que la différence d'absorption entre petits et grands

angles de diffraction donnant des ajustements des facteurs d'agitation thermique (Debye-Waller) et dans une moindre mesure, des taux d'occupation peu fiables. Malgré cela aucune déviation par rapport à la stœchiométrie idéale 1:2:2 n'a été détectée. Bien qu'au dessus et qu'en dessous de la température de transition  $T_0$ , le diagramme de diffraction corresponde bien à la structure cristalline  $I4/mmm$  cela ne signifie pas que la translation (1/2,1/2,1/2) soit conservée comme l'a indiqué H. Harima [64].



**Figure 5.1** – Variation en fonction de la température des paramètres de mailles  $a$  et  $c$  et  $z_{Si}$ .

Les spectres neutrons mesurés à 5K et 30K sur D20 (CE E.4), spectromètre pour poudre à l'ILL, ne nous apprennent pas grand chose de nouveau sur la structure cristalline. Le tableau de résultat 5.1 résume cette expérience réalisée à deux longueurs d'onde  $\lambda=1.36\text{\AA}$  et  $1.86\text{\AA}$ . Les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  sont moins bien déterminés qu'en rayons X sur poudre, cependant leurs variations en températures ainsi que le rapport  $a/c$  qui diminue légèrement quand la température décroît, sont en accord avec les mesures

1. Les différentes conditions expérimentales (CE) de ce chapitre sont résumées dans l'annexe E.



rayons X.  $z_{Si}$  est un peu plus grand que celui trouvé par rayons X de l'ordre de 0.373-0.374 soit la valeur critique aux erreurs expérimentales près. Aucune variation de stœchiométrie (1:2:2) n'est détectable. La seule chose remarquable est la largeur des raies de diffraction plus étroite que celle les poudres utilisées pour déterminer la courbe de résolution instrumentale. La forme des raies obtenue n'étant pas vraiment gaussienne : nous avons été obligés d'ajuster ces raies par la somme de deux lorentziennes. Nous ne pouvons dire si cette forme de raie est due au cristal ou à la résolution instrumentale. Un calcul rapide montre que le seuil de détection d'un ordre magnétique dipolaire est de l'ordre de  $\sim 0.35 - 0.17\mu_B$  bien supérieur au petit moment antiferromagnétique de l'ordre de quelque  $1/100\mu_B$ .

**Table 5.1** – Résultats moyennant les deux longueurs d'onde  $\lambda=1.36\text{\AA}$  et  $1.87\text{\AA}$  de diffraction de neutrons sur D20 sur poudre de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.  $z_{Crit.}$  correspond à la valeur de  $z_{Si}$  telle que  $d_{U-Ru} = d_{U-Si}$ .

T(K)	$a$	$b$	$a/c$	$z_{Si}$	$z_{Crit.}$
5	4.1253(10)	9.564(2)	0.43133(1)	0.3736(7)	0.37355(1)
30	4.1250(10)	9.564(2)	0.43139(1)	0.3735(6)	0.37361(1)

La détermination de la structure cristalline a aussi été réalisée sur le diffractomètre neutronique D23 (CE E.4) avec un mono-cristal de  $1.5*1.5*3.9 \text{ mm}^3$  à 20K (au dessus de  $T_0$ ) (tableau 5.2). Une attention particulière a été portée sur l'extinction car seulement 40% des réflexions ont une extinction inférieure à 50%, environ 50% entre 50 et 75%, et encore 10% une extinction supérieure à 75% : le maximum d'extinction étant de 82%<sup>2</sup>. Ce résultat est important car il n'a jamais été tenu compte de l'extinction pour déterminer la valeur du petit moment magnétique ce qui explique, comme nous le verrons les différences de valeurs trouvées dans la littérature : l'extinction sur un trois-axes froid avec un gros cristal est encore plus grande que ce que l'on vient de déterminer ici. Vu les résultats obtenus sur poudre en diffraction neutronique et rayons X, nous savons que la structure ne va pas subir de grosses modifications de part et d'autre de  $T_0$ . Donc au lieu de redéterminer la structure cristalline en dessous de  $T_0$ , nous avons préféré suivre en température (de 1.6K à 175K) deux raies avec une forte extinction ( $\simeq 75\%$ ), l'une dépendant du paramètre  $z_{Si}$  (4,0,8) l'autre non (4,0,0). Le résultat est sans appel, il n'y a aucune modification des intensités de part et d'autre de la transition  $T_0$ . Ce résultat est conforme à ce qui a été vu sur trois-axes froid. Bien qu'indirect, la non-modification de l'extinction indique qu'il n'y a certainement pas formation de domaines en dessous de la température d'ordre caché, donc que le réseau cristallin reste tétragonal ce qui va à l'encontre des nouveaux résultats indiquant la brisure de l'axe de symétrie d'ordre 4 à  $T_0$  [75, 76].

**Table 5.2** – Résultat de l'affinement de la structure nucléaire sur D23.

$a$	$b$	$a/c$	$z_{Si}$	$z_{Crit.}$
4.1228(10)	9.5674(27)	0.43092(16)	0.37274(13)	0.37320(13)

Cette étude de la structure cristallin de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> confirme aussi qu'il n'y a aucune modification de la symétrie apparente  $I4/mmm$  et que les distances  $d_{U-Si}$  et  $d_{U-Ru}$  sont très proches.

## 5.2 Diffraction neutronique de Larmor (NLD) sur monocristal.

La technique de NLD permet la détermination précise des variations des paramètres cristallins et de leurs distributions, à partir de simples mesures de polarisation des neutrons en fonction de leur phase de Larmor avec une résolution théorique de l'ordre

de  $5 \cdot 10^{-6}$  (Description donnée au chapitre 7.4.1).

Les dilatations thermiques de 10 K à 85 K des paramètres de maille  $a$  et  $c$  ont été déduites des variations en température (croissante) des réflexions de Bragg (2,0,0) et (0,0,4) mesurés sur IN22 en

<sup>2</sup>.  $I_{obs} \propto y_{ext} F_N^2$ , l'extinction étant par définition  $1 - y_{ext}$

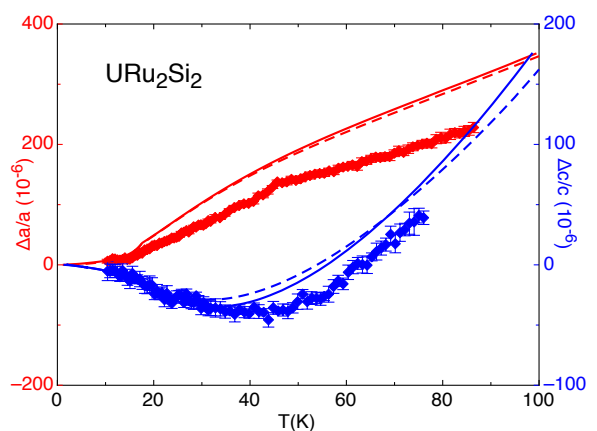
configuration NDL (CE E.4). Comme référence de normalisation, nous avons utilisé la valeur de la dilatation thermique à 10 K donnée par dilatométrie (valeur prise dans la référence [74]). Les résultats sont présentés sur la figure 5.2 et sont comparés à des données de dilatations thermiques obtenues au moyen d'un procédé classique à capacitance (Ref [74]). Les mesures de diffraction de Larmor et les mesures macroscopiques sont qualitativement compatibles : les principales caractéristiques sont vues c'est-à-dire dilatation thermique négative de  $c$  jusqu'à  $T_{coh} \simeq 70K$  et léger changement de pentes suivant les deux directions à  $T_0$ , mais les valeurs absolues diffèrent. Nous n'avons pas d'explication claire à cette contradiction, qui pourrait provenir d'une thermalisation échantillon différente.

La mesure de la polarisation du faisceau final  $P_f(\varphi_0)$  en NLD donne aussi la transformée de Fourier de la distribution de la distance inter-réticulaire  $f(d/d_0)$ . Si la distribution des plans est donnée par une fonction gaussienne, alors la polarisation finale est égale à :

$$\mathbf{P}_f = P_i \cos(\varphi_0) e^{-\left(\frac{\varphi_0 \delta d/d_0}{4\sqrt{\ln(2)}}\right)^2} \quad (5.1)$$

$P_i$  est l'extrapolation de la polarisation à  $\varphi_0 = 0$ ,  $\varphi_0$  étant la phase moyenne totale de précession de Larmor du neutron, et  $\delta d/d_0$  la valeur de la largeur à mi-hauteur de  $f(d/d_0)$ . La polarisation résiduelle normalisée  $[P_f(\varphi_0)/P_i]$  mesurée pour  $\varphi_0 = 8650$  rad à  $T = 2$  K permet de déduire une largeur de distribution des paramètres de maille  $\delta a/a_0 = 4.5(3) \cdot 10^{-4}$  et  $\delta c/c_0 = 4.4(2) \cdot 10^{-4}$ . Ces deux distributions des

paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont à peu près isotropes et indépendantes de la température de  $T=2K$  à  $T=80K$ . Ces valeurs doivent être considérées comme les limites hautes en raison d'effets extrinsèques pouvant dépolariser le faisceau. Pour comparaison, la qualité de notre échantillon est aussi bonne qu'un cristal parfait de silicium de haute qualité. Ces valeurs des distributions de paramètres de maille sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par P.G. Niklowitz [77] (Distribution suivant  $a$  identique et suivant  $c$  deux fois plus petite).



**Figure 5.2** – Dilatations thermiques des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> mesurées par NLD. Les lignes en trait plein et en trait pointillé représentent les résultats de dilatométrie pris à partir de la référence [74] et de résultats non publiés de F. Hardy, respectivement : les couleurs rouge et bleu sont l'une pour l'axe  $a$  et l'autre pour l'axe  $c$ .

## 5.3 Etude des structures magnétiques de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> par diffraction élastique de neutrons.

Ce chapitre va s'intéresser à un point mystérieux de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : l'existence ou non du petit moment antiferromagnétique de quelque  $1/100 \mu_B$  sur l'atome d'uranium.

### 5.3.1 Détermination de la valeur du moment AF dans la phase ordre caché.

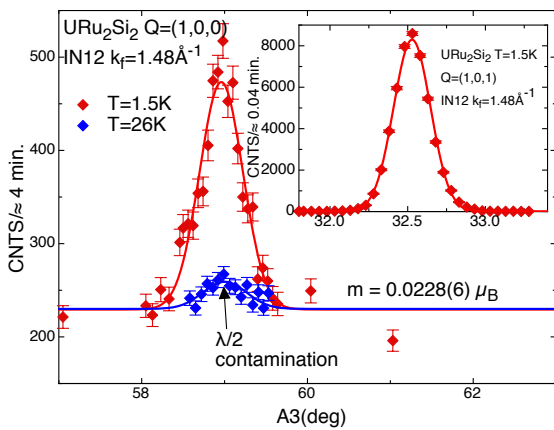
L'étude du petit moment antiferromagnétique en  $Q_0$  a été réalisée de nombreuses fois. De Broholm [23, 24] dans les années 1990 à Niklowitz et Metoki [77, 78] très récemment, avec des valeurs allant de  $0.03 \mu_B$  à  $0.012 \mu_B$ . Nous avons aussi déterminé cette valeur sur un gros cristal sur IN12 (CE E.4), trois-axes froid ( $k = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ ), puis sur IN22 (CE E.4) trois-axes thermique ( $k = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ ) avec un petit cristal dont nous avons auparavant déterminé la structure nucléaire ainsi que l'extinction (sur D23). La valeur du petit moment trouvée sur IN12, est de  $0.0228(6) \mu_B$ , tandis qu'elle est de seulement de  $0.017(1) \mu_B$  sur IN22. Ces valeurs sont déterminées par les données sans correction (figures 5.3 et 5.4, respectivement), et sont surestimées à cause de la très forte extinction que nous allons essayer d'estimer.

Pour déterminer la valeur de ce petit moment AF dans le cas de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> on utilise la formule :

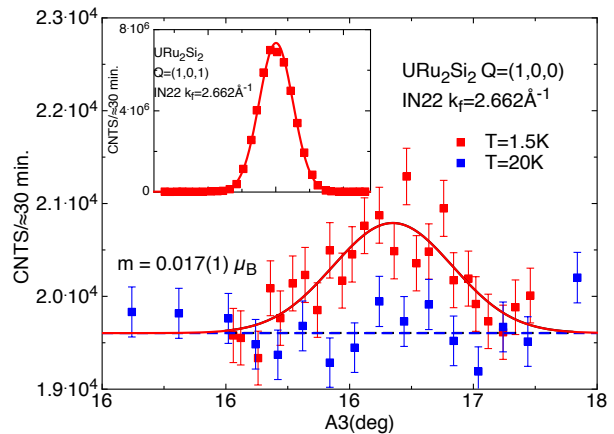
$$m_0 \cdot f \cdot p = \frac{F_N(h, k, l)}{\sqrt{\langle \sin^2 \alpha \rangle}} \sqrt{\frac{I/L_{mag}}{I/L_{nuc}(h, k, l)}} \quad (5.2)$$

où  $p=0.2696 \cdot 10^{-12}$  cm,  $f$  est le facteur de forme magnétique,  $\alpha$  l'angle entre le vecteur de diffusion et la direction du moment magnétique ( $c$  dans le cas de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>) et  $L$  le facteur de Lorentz. Cette formule donne de bons résultats lorsque  $I/L_{mag} \sim I/L_{nuc}(h, k, l)$  ou bien lorsque l'extinction est faible pour les deux intensités. Or comme le montrent les figures 5.3 et 5.4, il y a trois ordres de grandeur entre l'intensité des raies nucléaires les moins intenses et la raie magnétique. L'extinction des raies nucléaires peut être ajustée par l'expression  $I/L_{nuc} \propto y(x)F_N^2(h, k, l)$  où  $y(x) = 1/\sqrt{1+2x}$  avec  $x = \frac{\lambda^3 |F_N|^2 T}{2\sqrt{\pi} V_0^2 \sin(2\theta)\eta}$ ,  $\eta$  étant la mosaïcité du cristal et  $T$  le trajet du faisceau dans le cristal (la formule est normalement valable pour des valeurs de  $x \leq 5$ ). L'extinction de la raie faible (1,0,1) mesurée sur D23 (petit cristal) donne  $y_{pt}(\lambda=1.227\text{\AA}) \sim 0.85$ . Ramené au gros cristal de 1.4 g utilisé sur IN12 (avec  $\lambda=4.25\text{\AA}$ ), on obtient approximativement  $y_{gd}(\lambda=4.25\text{\AA}) \sim 0.25$  (en supposant que la mosaïcité  $\eta$  ne varie pas entre nos cristaux). En tenant compte de cette correction d'extinction, on en déduit une valeur de moment AF d'environ  $0.011 \mu_B$  au lieu de  $0.023 \mu_B$ . Dans le cas IN22, puisque la longueur d'onde et le cristal sont plus petits la correction d'extinction sera moins importante :  $y_{pt}(\lambda=2.36\text{\AA}) \sim 0.636$  ce qui fait passer le moment de 0.017 à  $0.0135 \mu_B$ . La même correction peut être faite sur les mesures de Broholm [24] (cette approximation est grossière car  $x \geq 5$ ), le moment AF passe alors de 0.03 à  $0.012 \mu_B$ . La figure 5.5 représente la surestimation de la valeur du moment en fonction de  $x$ . On voit aussi que les estimations du petit moment antiferromagnétique en utilisant des réflexions nucléaires comme la (2,0,0) ou (0,0,4) qui possèdent des  $x$  de plusieurs centaines n'ont pas de sens.

Considérons maintenant le petit moment de  $0.012(1) \mu_B$  comme extrinsèque venant de défauts ponctuels de la phase antiferromagnétique haute pression avec un moment d'environ  $0.26 \mu_B$ . Cette valeur est diminuée pour tenir compte d'une éventuelle correction d'extinction qui serait au plus de 25%. Il est peu probable que la diminution due à l'extinction soit aussi importante car la mosaïcité est certainement fortement dégradée par la mise sous pression. Le volume de défauts correspondrait alors à 2.5/1000 du volume total, soit 1 atome magnétique dans un volume de  $32500 \text{\AA}^3$  : cette valeur semble faible pour que les domaines magnétiques soient corrélés entre eux.



**Figure 5.3** –  $\omega$ -scan de la raie magnétique  $Q_0=(1,0,0)$  sur IN12. En insert comparaison avec la raie nucléaire faible (1,0,1).



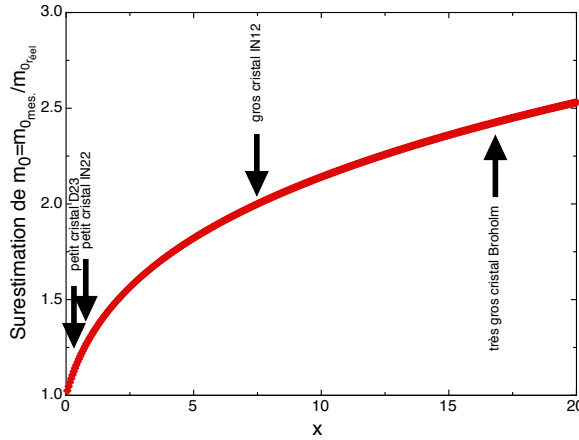
**Figure 5.4** –  $\omega$ -scan de la raie magnétique  $Q_0=(1,0,0)$  sur IN22. En insert comparaison avec la raie nucléaire faible (1,0,1).

En conclusion, il y a en fait très peu de dispersion sur la valeur de  $m_0$  qui est de l'ordre de  $0.012(1) \mu_B$  ce qui semble indiquer que le petit moment antiferromagnétique est une propriété intrinsèque de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

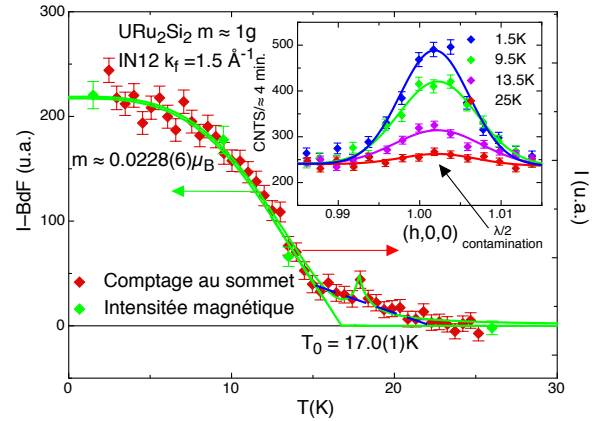
Regardons maintenant l'évolution thermique de ce petit moment antiferromagnétique. La figure 5.6 montre un comptage au sommet du pic magnétique en  $Q_0$  ainsi que quelques intensités intégrées pour

différentes températures. Dans de nombreux articles, la température d'apparition du petit moment est indiquée comme plus basse que  $T_0$  de quelques degrés. A premier abord cela semble exact au vu de notre mesure. La courbe verte de la figure 5.6 représente l'évolution du moment en se basant sur une décroissance linéaire de l'intensité magnétique en fonction de la température entre 10K et 15K : une déviation à cette loi linéaire apparaît en dessous de 15K. Cette déviation est due à la contribution quasi-élastiques des excitations magnétiques en  $Q_0$  à l'approche de  $T_0$  (voir chapitre 6). Les intensités élastiques et inélastiques en  $Q_0$  sont comparables à basses températures. Alors que l'intensité purement élastique (correspondant au pic de Dirac) tend vers zéro quand la température tend vers  $T_0$ , l'excitation inélastique devient quasi-élastique avec une intensité seulement divisée par trois. Ceci rend difficile la détermination exacte de  $T_0$  : dans notre mesure la rupture de la pente est à 15K alors que la véritable température de transition est légèrement plus grande que 17K.

Il est clair cependant que ce petit moment antiferromagnétique n'est pas le paramètre d'ordre : par exemple l'intégrale de la chaleur spécifique magnétique est proportionnelle au moment au carré :  $m_0^2 = 2\chi_M(T_N) \int_0^{T_N} C_M(T)dT$  [79]. Or cette intégrale donnerait une valeur de moment proche de  $0.5 \mu_B$  plus d'un ordre de grandeur plus grand que la valeur du petit moment mesurée. Ce petit moment magnétique correspond à un paramètre d'ordre secondaire avec comme paramètre d'ordre principal le paramètre d'ordre caché. Ceci peut impliquer, comme l'a indiqué N. Shah [80], certaines restrictions sur la symétrie du paramètre d'ordre principal. S'il y a un couplage linéaire entre eux, vu que le petit moment brise l'invariance par renversement du temps alors le paramètre d'ordre caché doit aussi la briser et les deux paramètres d'ordre doivent appartenir à la même représentation irréductible [81]. Si les paramètres d'ordres sont connectés par les carrés de leurs valeurs, alors les températures de transition et les champs critiques de chaque paramètre d'ordre n'ont plus de raison d'être identiques.



**Figure 5.5** – Estimation de la surévaluation du moment antiferromagnétique due à l'extinction en fonction de  $x$  (défini dans le texte).



**Figure 5.6** – Comptage au sommet de la raie magnétique  $Q_0=(1,0,0)$  en fonction de la température (en rouge) et intensités intégrées magnétiques déduites des  $\omega$ -scans en insert (en vert). Les courbes verte et bleu sont juste un guide pour les yeux pour mettre en lumière un rupture de pente pour  $T < T_0$ .

### 5.3.2 Etude du moment AF en fonction d'un champ magnétique suivant $\vec{c}$

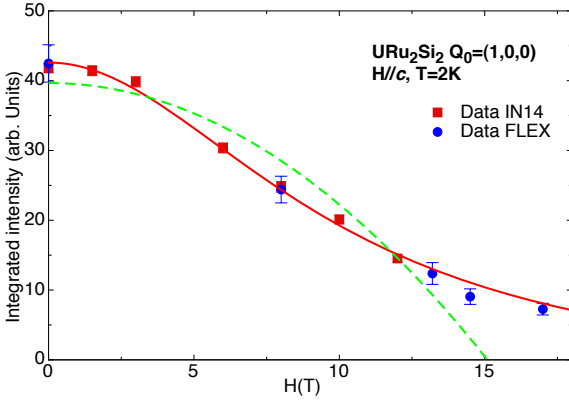
L'évolution en champ magnétique  $H$  suivant l'axe  $c$  du petit moment AF à basse température a été déterminée à partir des  $\omega$ -scans (élastiques) sur FLEX (CE E.4) trois-axes au HMI (figure 5.7). L'intensité magnétique diminue sans aucun élargissement des raies. Cette propriété, déjà remarquée lors d'une précédente expérience jusqu'à 12T sur IN14 (CE E.4) [82] avait donné une longueur de corrélation magnétique de l'ordre de 200 à 300 Å, indépendante du champ magnétique. Ceci indique si on considère le moment comme extrinsèque que l'inhomogénéité ne varie pas avec le champ magnétique sinon la largeur des pics augmenterait. L'évolution de l'intensité intégrée magnétique avec le champ magnétique montre clairement un point d'inflexion, signe d'un comportement non classique (figure 5.7). En partant de la

valeur déterminée sans champ magnétique à basses températures ( $0.012(1) \mu_B$ ), on en déduit un moment de  $0.0056(8) \mu_B$  à  $H=17\text{T}$ . Avec le même raisonnement qu'utilisé sans champ magnétique, on arrive à un impureté magnétique pour plus de 2000 atomes d'uranium. De même en considérant que la taille du domaine magnétique est une sphère de diamètre la longueur de corrélation magnétique ( $\simeq 250 \text{ \AA}$ ), la phase cachée correspondrait à une sphère de  $0.3 \mu\text{m}$  autour de ce domaine. Cette faible concentration d'impuretés et donc le modèle d'impuretés extrinsèques semblent peu probables.

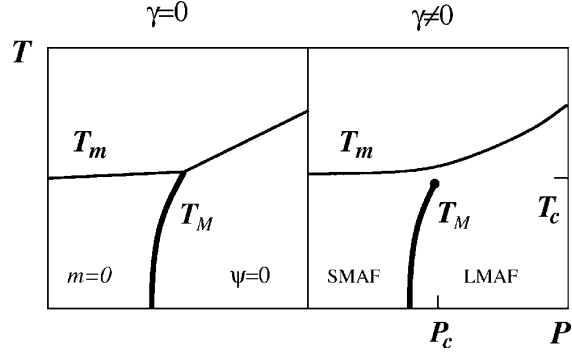
En supposant un couplage linéaire entre l'ordre caché considéré comme l'ordre principal et le moment dipolaire considéré comme ordre secondaire, Shah [80] a développé un modèle où l'évolution en champ et en température de moment AF dipolaire suit la loi :

$$m^2 = m_0^2 \frac{t - (H/H_c)^2}{[1 + \delta(H/H_c)^2]^2} \quad (5.3)$$

avec  $t = 1 - T/T_0$  et  $H_c$  le champ critique de 36 T. Ce modèle reproduit parfaitement l'évolution du petit moment antiferromagnétique en fonction du champ à basses températures avec  $\delta=5.2\pm 0.2$  (figure 5.7).



**Figure 5.7** – Intensité intégrée du pic de Bragg antiferromagnétique  $Q_0=(1,0,0)$  en fonction du champ magnétique. Cercles (carrés) sont les données de FLEX (IN14). Les lignes solides, et traits interrompus correspondent aux ajustements suivant l'équation 5.3 et standard en  $(1-h^2)$ , respectivement.



**Figure 5.8** – Diagramme de phase avec à gauche selon V. Mineev [46] le cas où il n'y a pas de couplage linéaire avec les paramètres d'ordre et à droite avec l'existence du couplage linéaire entre l'ordre caché et le moment dipolaire.

Les implications de ce modèle sont nombreuses :

- le paramètre d'ordre caché et le dipôle magnétique doivent appartenir à la même représentation irréductible  $A_2^-$  (voir tableau 3.6). En plus des ordres multipolaires décrits dans ce tableau, il peut y avoir des ordres originaux comme un autre ordre dipolaire ou des corrélateurs à trois spins (pour plus de détails voir D.F. Agterberg [83]).
- le diagramme de phase sous pression doit présenter la particularité d'avoir un point critique au bout de la ligne de transition du premier ordre  $T_X$  (noté  $T_M$  dans la figure 5.8) mais aussi un mélange des paramètres d'ordre caché et antiferromagnétique de part et d'autre de la ligne de transition du premier ordre (diagramme de phase de droite figure 5.8).

### 5.3.3 Etude du moment AF en fonction de la pression hydrostatique.

Le problème auquel voulait répondre cette étude était de savoir si la ligne de transition du premier ordre entre la phase du paramètre d'ordre caché et la phase antiferromagnétique sous pression hydrostatique se termine par un point critique? Expérimentalement, on ne peut pas répondre à cette question : l'écart entre ce point critique et les lignes de transition du second semble être trop faible s'il existe. De plus, la mise sous pression d'un échantillon implique (généralement) un gradient de pression qui induit un mélange des deux phases près de la ligne de transition du premier ordre. La réponse à ce problème ne se trouve donc pas sur les lignes de transition, mais peut-être dans les phases elles-mêmes.

Notre première étude sous pression a été réalisée dans une cellule hélium-gaz (0.5GPa) permettant d’avoir une pression quasi-hydrostatique de 0.4 GPa à basse température. A cette pression, la valeur du petit moment n’a que faiblement augmenté passant de 0.012 à 0.03  $\mu_B$ . Cette petite valeur de moment ainsi que l’existence de l’excitation en  $Q_0$  et les mesures macroscopiques telles que la chaleur spécifique ou la résistivité [84] indiquent que URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> est encore dans la phase cachée à cette pression. La figure 5.9 montre l’évolution du moment AF en fonction de la température à différentes pressions réalisées soit sur D15 (CE E.4) (diffractomètre élastique à bras levant) ou sur IN22 (trois-axes thermique) (CE E.4). Une forte augmentation du moment apparaît à partir de  $P_x \simeq 0.5$  GPa. Cependant pour les pressions entre  $\sim 0.45$  et  $\sim 0.6$  GPa, la variation du moment avec la température n’a pas un comportement habituel à cause du mélange des deux phases : ordre caché et antiferromagnétique. Les mesures réalisées sur IN22 ont permis de montrer qu’entre la phase antiferromagnétique et la phase paramagnétique (pressions supérieures à  $P_x$ ), persiste la phase ordre caché et ceci jusqu’à la pression  $P^* \simeq 1.2$  GPa. La valeur du petit moment antiferromagnétique bien qu’augmentant légèrement avec la pression ne dépasse jamais quelques centièmes de  $\mu_B$  dans la phase ordre caché.

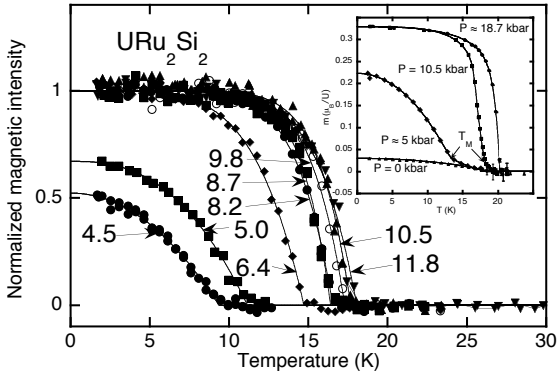
Pour confirmer que l’apparition du grand moment antiferromagnétique sous pression  $M_0$  correspond bien à la transition vue par les mesures macroscopiques, nous avons réalisé simultanément des mesures de diffusion élastique et inélastique de neutrons sur IN12 (CE E.4) et de dilatation thermique à une pression  $P \simeq 0.67$  GPa. La connaissance précise de la localisation dans ce diagramme de phase est un avantage important afin de corroborer à la fois les mesures d’expansion thermique et les expériences de diffusion de neutrons (voir figure 5.10). Alors que la transition est abrupte en dilatation thermique, elle est beaucoup plus large en diffraction neutronique, commençant à la même température que l’anomalie de la dilatation  $\sim 12$  K et s’achevant aux environs de 6 K (voir figure 5.11). L’estimation de  $M_0$  donne  $0.4\mu_B$ , en accord avec les précédents résultats [85–87]. Comme précédemment, une petite intensité magnétique survit au-dessus de  $T_X$  qui décroît linéairement jusqu’à la température à  $T_0$ . Cette dépendance entre  $T_X$  et  $T_0$  est identique à celle trouvée à pression ambiante et l’extrapolation de ce petit moment à  $T = 0$  K est d’environ  $0.025\mu_B$  (après correction de l’extinction). Pour se persuader que la transition est bien du premier ordre, il suffit de regarder l’évolution avec la température des intensités magnétiques pour les pressions entre 0.8 à 1.2 GPa où la pente de la transition  $T_X$  dans le diagramme ( $T, P$ ) devient moins importante. On voit alors que l’augmentation de l’intensité magnétique est caractéristique d’un effet de volume : rapide et linéaire avec la température (voir figure 5.9).

Le diagramme de phase déterminé par la combinaison de différentes mesures macroscopique (figure 5.10) est en accord avec les résultats de diffraction neutronique. Il est cependant difficile de dire s’il y a ou non un point critique à la fin de la ligne de transition  $T_X$ . Par contre, il est intéressant de noter qu’à  $P_X$  l’apparition de la phase antiferromagnétique correspond à la disparition de la supraconductivité.

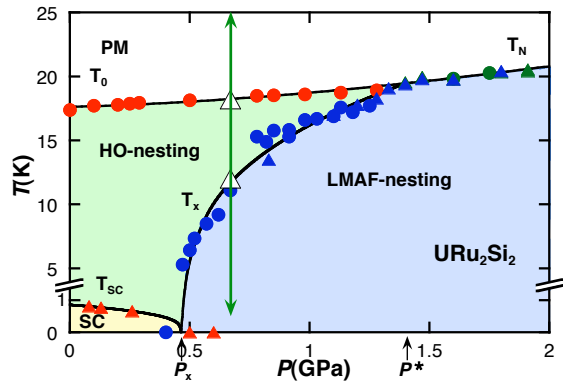
### 5.3.4 Etude du moment AF sous pression hydrostatique en fonction d’un champ magnétique suivant $c$ .

Cette étude a montré que l’ordre AF sous pression n’était pas stable sous l’application d’un champ magnétique orienté suivant l’axe  $c$ . En effet, comme le montre la figure 5.12, l’intensité magnétique élastique mesurée sur IN14 (CE E.4) en  $Q_0$  décroît linéairement à partir d’un champ magnétique  $\simeq 2$  T à basse température pour atteindre vers 12 T une valeur très faible correspondant au petit moment  $m_0$ , quasiment invariante pour des champs allant jusqu’à 14.9 T. Les mesures de susceptibilité sous pression et champ fort montrent qu’aucun ordre ferromagnétique n’apparaît [88]. Ces résultats ont aussi été confirmés par dilatation thermique sous pression et sous champ. La destruction de l’ordre antiferromagnétique au profit de l’ordre caché est surprenante car l’ordre caché est lui-même détruit par l’application d’un champ magnétique supérieur à  $H_c \simeq 36$  T [89]. La comparaison de la forme de l’anomalie mesurée par dilatation thermique selon que l’on est sur une ligne de transition  $T_0, T_N$  ou  $T_X$  confirme que la ligne de transition  $T_X$  est du premier ordre alors que les autres sont du second ordre. Par contre, il est difficile de dire si  $T_X$  joint ou non les autres lignes de transition [90, 91].

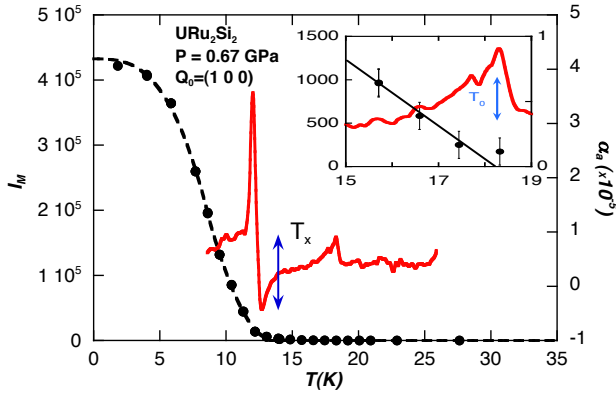
En regroupant toutes ces données, une représentation tridimensionnelle du diagramme de phase en température, champ et pression de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> a été obtenue (figure 5.13). Pour simplifier, ni la phase supraconductrice, ni les différentes phases magnétiques appelées parfois phases ‘nexus’, au delà du champ critique de 36 T n’ont été représentés. Il est intéressant de noter que lorsque l’on vient de la phase



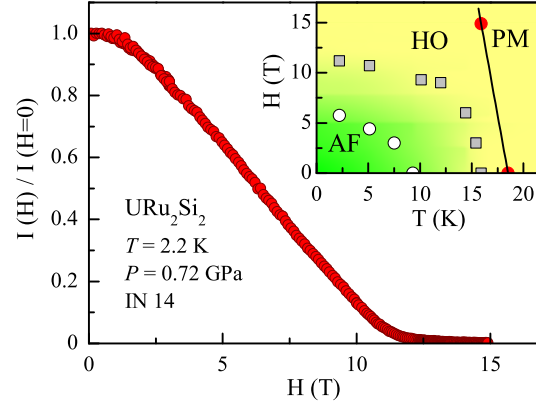
**Figure 5.9** – Evolution thermique de l'intensité magnétique pour différentes pressions sur D15 : sur ce type de diffractomètre il est impossible de voir le petit moment de la phase HO. En Insert, Evolution thermique du moment magnétique mesure sur le triple-axe IN22.



**Figure 5.10** – Diagramme de phase ( $p,T$ ) de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  déterminé à partir des mesures de résistivité (cercles) et chaleur spécifique ac (triangles) [84]. En vert la phase HO, en bleu AF, et en jaune SC. Les lignes de transition  $T_0$  et  $T_N$  sont du second ordre alors que  $T_x$  est du premier. Les triangles ouverts correspondent à la mesure simultanée dilatation thermique-neutron.



**Figure 5.11** – Mesures simultanées de l'intensité magnétique en  $Q_0$  par diffraction neutronique et de la dilatation thermique. En insert zoom de ces deux courbes autour de  $T_0$ .



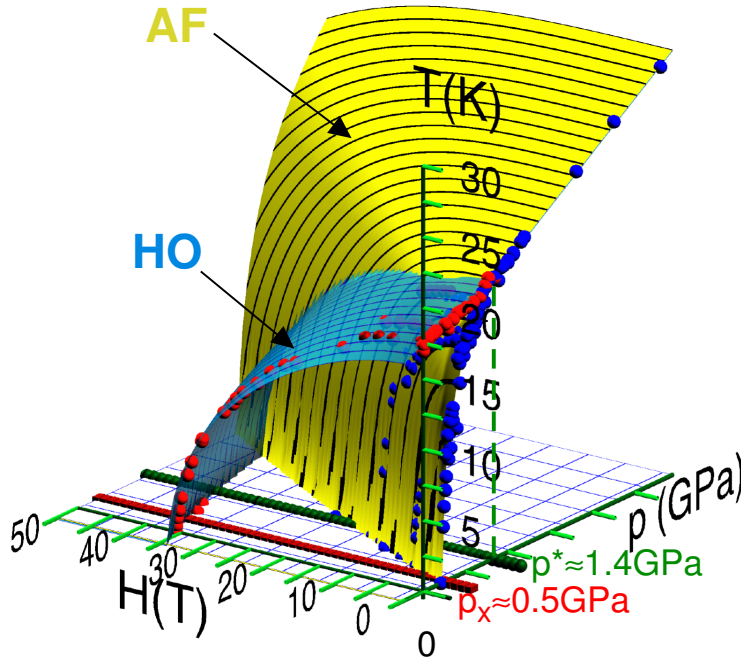
**Figure 5.12** – Evolution de l'intensité magnétique en fonction d'un champ magnétique suivant  $c$  pour  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  sous une pression 0.72GPa. Le gradient de pression donne une évolution linéaire alors que la transition est du premier ordre.

paramagnétique et que l'on rentre soit dans la phase antiferromagnétique haute pression ou dans la phase ordre caché, la transition est du second ordre. Par contre, si l'on part de la phase ordre caché et que l'on va vers la phase antiferromagnétique sous pression ou vers une phase 'nexus' alors la transition est du premier ordre.

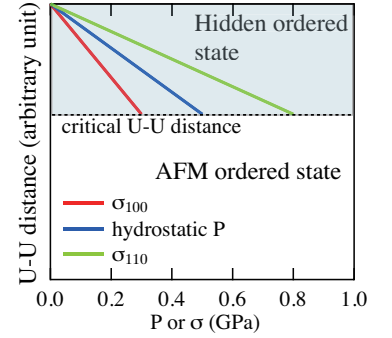
### 5.3.5 Etude du moment AF en fonction de la contrainte uniaxiale suivant $a$ .

Le but de cette expérience était de connaître le paramètre "pertinent" contrôlant la transition de phase entre l'ordre caché et l'ordre AF sous pression. La valeur de ce paramètre "pertinent" doit être théoriquement la même aux pressions critiques qu'elles soient hydrostatique ou contrainte uniaxiale. Cette idée est décrite sur le schéma 5.14. Nous avons mesuré la réponse magnétique par diffraction neutronique de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  sous une contrainte uniaxiale appliquée suivant  $a$  mais aussi la dilatation thermique pour les comparer aux mesures de pressions hydrostatiques [93].

En considérant que le cristal reste dans un régime de déformation élastique, il est possible de calculer



**Figure 5.13** – Diagramme de phase (p,H,T) simplifié ne tenant compte que des phases ordre caché et AF, obtenu par résistivité, chaleur spécifique, dilatation thermique et diffraction de neutrons [84, 90, 92].



**Figure 5.14** – Représentation schématique de la variation du paramètre "pertinent" en fonction de la pression ou des contraintes.

les coefficients de déformation grâce aux constantes élastiques déterminées par mesures ultra-soniques. Les coefficients suivant les directions principales du cristal sont donnés dans l'annexe D. En remarquant que la condition d'égalité de la déformation aux pressions critiques signifie que  $\frac{\partial \hat{\zeta}}{\partial X} X_X = cte$ , avec  $\zeta$  paramètre pertinent,  $\hat{\zeta} = \Delta\zeta/\zeta = \frac{\zeta(X) - \zeta(0)}{\zeta(0)}$  et  $X$  est soit la pression soit la contrainte, on voit que le rapport des pressions critiques correspond à :

$$\frac{P_X}{\sigma_X^a} = \frac{\partial \hat{\zeta}}{\partial \sigma^a} / \frac{\partial \hat{\zeta}}{\partial p} \quad (5.4)$$

Avant de pouvoir appliquer cette formule, il faut s'assurer que les conditions expérimentales correspondent bien à des mesures de contrainte uniaxiale. Cette condition est remplie lorsque les mesures sont réalisées sur des échantillons où le rapport hauteur sur diamètre est supérieur ou égal à deux (Ce point est discuté en annexe D). Cette condition, très restrictive mais nécessaire, montre que jusqu'ici aucune mesure réalisée sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ne correspondait vraiment à des conditions de contrainte uniaxiale. Les précédentes mesures peuvent cependant indiquer les tendances vers quelle phase ordonnée va tendre URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Tous les résultats présentés ici ont été obtenus dans les conditions de contraintes uniaxiales.

Une contrainte uniaxiale a été appliquée le long de l'axe  $a$  sur un monocristal de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> de forme parallélépipédique avec une surface de 12 mm<sup>2</sup> et un axe vertical de 8 mm de longueur, placé sur le trois-axes froid IN12 (CE E.4). L'évolution du pic de diffraction magnétique en fonction de la contrainte (figure 5.15) montre que l'intensité magnétique commence à diverger à partir de 0.25 GPa. En utilisant la définition que la pression critique correspond à un volume de 50% dans la phase AF, nous arrivons, en supposant que le moment dans la phase AF sous contrainte uniaxiale et sous pression hydrostatique soit le même, à une contrainte critique uniaxiale  $\sigma_X^a \simeq 0.33$  GPa (voir figure 5.16). Cette valeur est à comparer à la pression critique hydrostatique de 0.5 GPa. L'insert de la figure 5.15 montre que proche de la ligne de transition  $T_X$ , le petit moment AF dans la phase ordre caché a une valeur critique de l'ordre de  $0.04\mu_B$  : dès que cette valeur est atteinte, URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> transite vers la phase antiferromagnétique sous pression. Avec un rapport des pressions critiques  $\simeq 1.67$  et tenant compte de la formule 5.4, seule la distance  $a$ , distance la plus courte entre deux atomes d'uranium, peut être le paramètre "pertinent". Ce résultat permet de

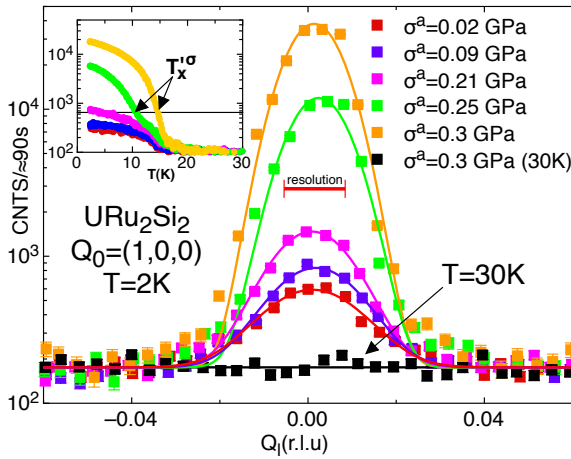


prédire que la contrainte critique suivant l'axe [1,1,0] serait de l'ordre de  $\simeq 0.8$  GPa, c'est-à-dire plus de deux fois plus grande que la contrainte critique suivant  $a$ .

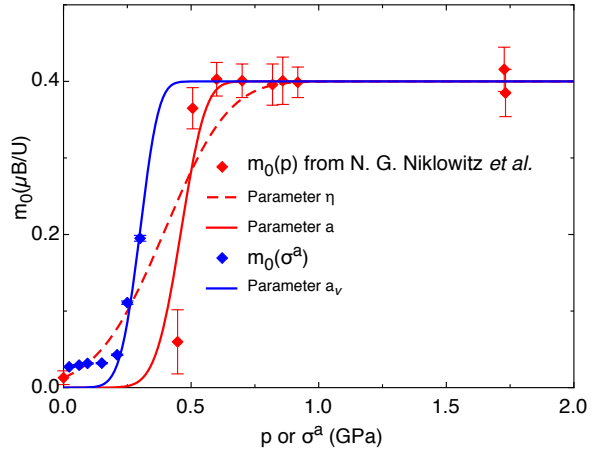
En combinant ces résultats avec ceux de distributions des paramètres de maille, on peut calculer l'évolution du volume antiferromagnétique en fonction de la pression ou de la contrainte. En supposant que seule la phase antiferromagnétique haute pression possède un moment ordonné (c'est-à-dire considérer que le petit moment AF de la phase d'ordre caché est extrinsèque), on trouve dans le cas d'une distribution gaussienne de paramètre de maille un volume AF :

$$\begin{aligned} V_{AF}/V_0 &= \int_{\zeta_X}^{\infty} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\delta\zeta\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{2\sqrt{\ln 2}(\zeta-\zeta(X))}{\delta\zeta}\right)^2} d\zeta \\ &= 1/2 * \operatorname{erfc}\left(\frac{2\sqrt{\ln 2}\frac{\partial\zeta}{\partial X}(X_X - X)}{\delta\zeta/\zeta_0}\right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

où  $V_0$  est le volume total de l'échantillon,  $\zeta_0$  la valeur du paramètre "pertinent"  $\zeta$  à pression ambiante, et **erfc** la fonction complémentaire de la fonction erreur (donnée dans Numpy et Scipy [94]). Cette fonction reproduit parfaitement les sauts aux pressions critiques  $\sigma_X^a = 0.33$  GPa et  $P_X = 0.5$  GPa si  $a$  est pris comme paramètre "pertinent" avec  $\frac{\partial\zeta}{\partial\sigma^a} = -4.4 \cdot 10^{-3}$ ,  $\frac{\partial\zeta}{\partial p} = -2.8 \cdot 10^{-3}$  et  $\delta a/a_0 = 4.5 \cdot 10^{-4}$  (voir figure 5.16). Par contre ce modèle n'explique pas le petit moment antiferromagnétique à pression nulle ce qui encore une fois semble indiquer qu'il est intrinsèque...



**Figure 5.15** – Evolution du pic de Bragg magnétique  $Q_0$  en fonction de  $\sigma^a$  à basse température. En insert, comptage au sommet du pic magnétique  $Q_0$  en fonction de la température.  $T_x^\sigma$  correspond à la transition entre phase caché et phase AF sous pression donnant une valeur critique de  $m_0 \simeq 0.04\mu_B$ .

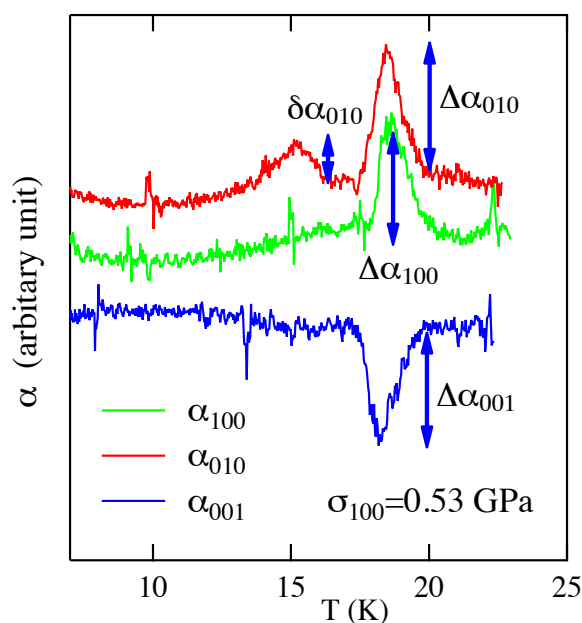


**Figure 5.16** – Evolution du moment magnétique en fonction de la pression ou de la contrainte. Les ajustements en trait plein correspondent au modèle d'une distribution gaussienne avec  $a$  comme paramètre pertinent, en trait interrompu avec  $\eta = c/a$  comme paramètre pertinent et dans le cas seulement de la pression hydrostatique<sup>3</sup>

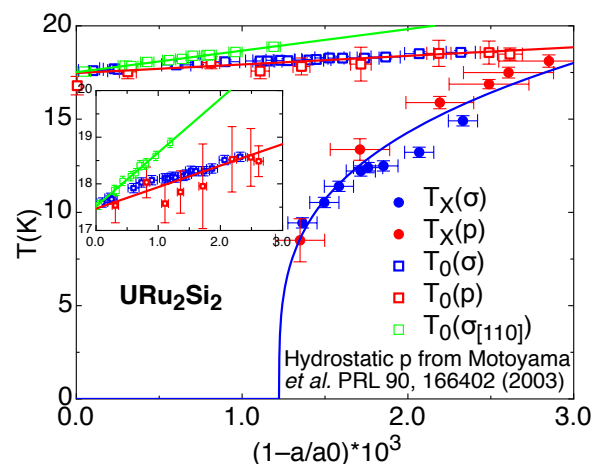
Les résultats de dilatation thermique obtenus sous contrainte uniaxiale suivant  $a$  (voir figure 5.17) sont en accord avec ceux de diffraction neutronique pour la transition ordre caché vers la phase antiferromagnétique. Avec une contrainte suivant la direction [1,1,0], aucune transition vers la phase antiferromagnétique n'a été détectée et ceci jusqu'à une contrainte de 0.6 GPa (contrainte maximale atteinte avant de casser l'échantillon). La contrainte critique suivant [110] est donc supérieure à la pression critique hydrostatique et contrainte critique uniaxiale suivant  $a$  ce qui est attendu avec  $a$  comme paramètre "pertinent". Cependant ces résultats ont apporté de nouveaux renseignements. D'abord dès les basses contraintes il y a une forte augmentation du saut de dilatation thermique à l'apparition de la phase ordre caché. En considérant la relation d'Ehrenfest :  $\frac{dT_0}{dp} = \frac{V_m \Delta\alpha_V}{\Delta(C/T)}$ , on voit que, si le saut de chaleur spécifique n'est pas

3. On suppose ce moment de  $0.4 \mu_B$  pour pouvoir comparer directement nos résultats avec ceux de Niklowitz [77]

fortement modifié, il devrait y avoir une forte augmentation de la température de transition. Ensuite le saut de dilatation thermique à la transition antiferromagnétique n'est visible que suivant le second axe  $a$  perpendiculaire à l'axe  $a$  où est appliquée la contrainte. Ceci semble indiquer que le cristal perd sa symétrie tétragonale dans la phase antiferromagnétique sous contrainte alors qu'il semble la conserver dans la phase ordre caché : les deux anomalies suivant les deux directions de  $a$  sont de même intensité. Surprenant encore est le comportement quasiment identique de la transition  $T_0$  que la contrainte soit appliquée suivant  $[1,0,0]$  ou  $[1,1,0]$ , alors que si  $a$  était aussi le paramètre "pertinent" pour la transition de la phase paramagnétique vers la phase ordre caché, alors la ligne de transition de  $T_0$  pour la contrainte  $[1,1,0]$  devrait être en-dessous de la ligne de transition  $T_0$  de la pression hydrostatique et de la contrainte suivant  $[1,0,0]$ . Le diagramme de phase représenté en fonction du paramètre  $a$  ("pertinent" pour la ligne de transition  $T_X$ ) tracé figure 5.18, résume bien tous ces résultats ; on voit que les lignes de transition  $T_X$  se superposent pour la pression hydrostatique et la contrainte uniaxiale suivant  $a$ . Ceci est aussi vrai pour la ligne de transition  $T_0$  pour la pression hydrostatique et la contrainte suivant  $a$ , cependant cette ligne diffère pour la contrainte suivant la direction  $[1,1,0]$ , indiquant que le paramètre  $a$  n'est plus le paramètre "pertinent". Des expériences de dilatation thermique plus précises en pression hydrostatique semblent nécessaires pour une meilleure détermination des lignes de transition, ce qui permettra peut-être d'identifier le paramètre "pertinent" pour la ligne de transition  $T_0$ . Cette mesure donnerait aussi d'importantes informations sur la symétrie de la phase antiferromagnétique sous pression : savoir si comme semble l'indiquer les mesures sous contrainte la symétrie tétragonale est perdue dans la phase antiferromagnétique sous pression.



**Figure 5.17** – Dilatation thermique suivant les 3 axes pour une contrainte  $\sigma^a=0.53\text{GPa}$ .



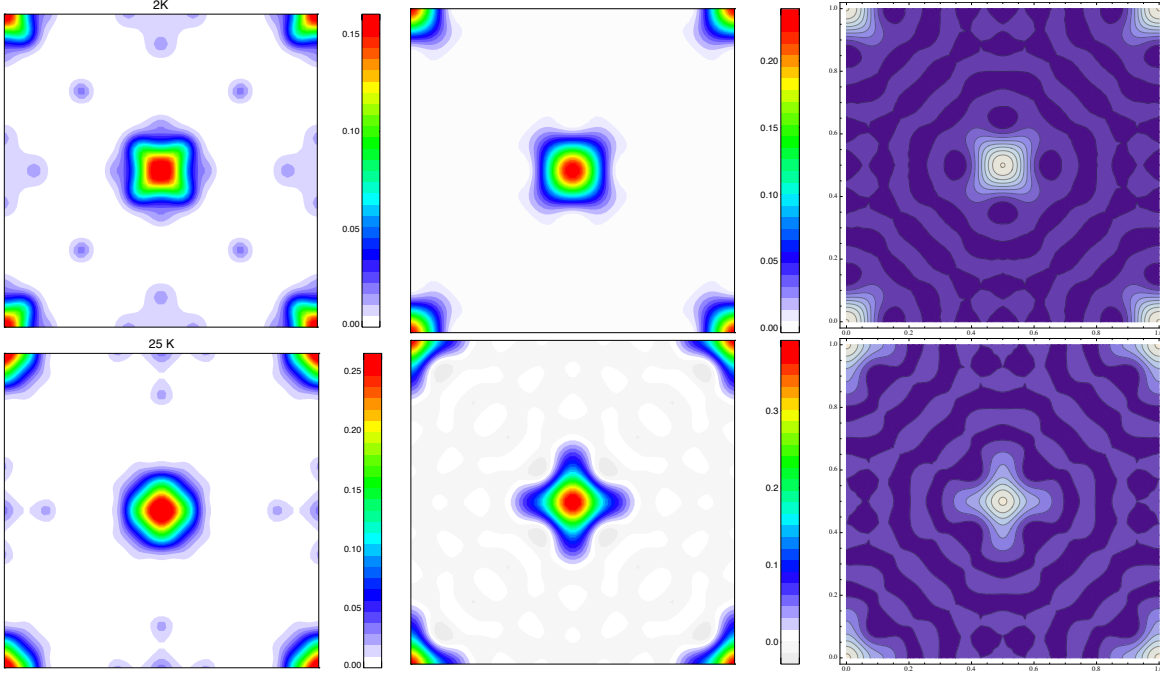
**Figure 5.18** – Diagramme de phase de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  en fonction d'une contrainte uniaxiale suivant  $[1,0,0]$  et  $[1,1,0]$ , et de la pression hydrostatique en fonction du paramètre  $a$ .

## 5.4 Mesure de la densité magnétique par neutrons polarisés.

Cette mesure est peut-être un des points clés pour la compréhension de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . C'est la conclusion à laquelle je suis arrivé après une réanalyse de cette expérience [42].

La distribution d'aimantation induite sur un monocristal de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  sous un champ magnétique de 10T appliqué selon l'axe  $c$ , a été déterminée par diffraction élastique de neutrons polarisés sur D3 (CE E.4). Un subtil changement dans la distribution d'aimantation apparaît entre les cartes d'aimantation de la phase paramagnétique et de la phase ordre caché (figures 5.19). On voit nettement que la distribution

qui a une forme plutôt carrée dans les deux cas tourne de 45° autour de l'axe  $c$ , la diagonale du carré passant de l'axe  $a$  dans la phase paramagnétique, à la direction  $[1,1,0]$  dans la phase ordre caché.



**Figure 5.19** – Figures de la densité d'aimantation reconstruites par la méthode de maximum d'entropie puis projetée suivant l'axe  $c$  dans le plan  $(a, b)$ , en haut T=2K, en bas T=25K soit respectivement en dessous et au dessus de la température de l'ordre caché  $T_0$ .

**Figure 5.20** – En haut : projection de la densité d'aimantation calculée à partir de la fonction d'onde 5.8  $\theta_1=0,998$   $\alpha=0,0165$ ,  $\beta_1=0$ ,  $\beta_2=0$ ,  $\varphi=0$  - En bas : projection de la distribution d'aimantation calculée à partir de la fonction d'onde 5.8  $\theta_1=0,998$   $\alpha=0,0419$ ,  $\beta_1=0$ ,  $\beta_2=0$ ,  $\varphi=\pi/2$ .

**Figure 5.21** – Evaluation de la densité d'aimantation en haut pour T=2K  $\theta_{1BT}=0,659$ ,  $\alpha=0,0165$   $\beta_1=\beta_2=\varphi=0$ , en bas pour T=25K  $\theta_{1HT}=2,704$ ,  $\alpha=0,0419$ ,  $\beta_1=\beta_2=\varphi=0$

Afin d'obtenir une meilleure idée du changement de la distribution d'aimantation sur le site de l'uranium lors de l'apparition de l'ordre caché, le facteur de structure magnétique  $F_M(Q)$  a été calculé pour l'atome d'uranium dans l'état magnétique  $U^{4+}$  (ce choix d'état de valence sera justifié dans le chapitre 6). Dans le groupe d'espace paramagnétique  $I4/mmm$ , supposé être conservé dans l'état ordre caché car nous nous intéressons à l'aimantation ferromagnétique induite, le facteur de forme peut s'écrire :

$$F_M(Q) = (1 + (-1)^{h+k+l}) B(T) \sin^{-2}(\alpha_Q) E_Q \quad (5.6)$$

où  $B(T)$  est un facteur de température et  $\alpha_Q$  l'angle entre le vecteur de diffraction du pic de Bragg  $Q = [h, k, l]$  et l'axe d'aimantation  $c$  (dans le cas de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>).  $E_Q$  est la composante vectorielle du facteur de forme magnétique projetée le long de  $c$ . Elle est calculée à partir des fonctions d'ondes ioniques des ions d'uranium, en utilisant le formalisme d'opérateur tensoriel [95], et peut être écrite sous la forme

$$E_Q = \sum_{K''Q''} Y_{Q''}^{K''}(\hat{Q}) \sum_{K'} \langle j_{K'}(Q) \rangle \mathcal{F}(K''Q''K') \quad (5.7)$$

où  $Y_{Q''}^{K''}(\hat{Q})$  ( $\hat{Q} = Q/||Q||$ ) sont les harmoniques sphériques.  $\langle j_{K'}(Q) \rangle$ , la moyenne radiale des fonctions de Bessel d'ordre  $K$ <sup>(4)</sup>.  $\mathcal{F}(K''Q''K')$  ne dépend que de la partie angulaire de la fonction d'onde. Le

4. Elle ne dépend que de la partie radiale de la fonction d'onde et est calculée pour les ions d'uranium dans leurs différents états de valence à partir de l'hamiltonien de Dirac-Fock relativiste [96].

calcul a été développé par Lovesey [3, 95] et simplifié par Lander et Brun [97] où ils ne considèrent que les multiplets fondamentaux.

Nous supposons ici que la forme de la distribution d'aimantation de l'uranium n'est pas affectée, sauf dans sa partie radiale, par les électrons non appariés de l'uranium avec un caractère itinérant, et que la fonction d'onde aura les mêmes moments angulaires à la surface de Fermi que celle du modèle ionique. D'autre part, l'hybridation possible avec d'autres électrons itinérants du type  $s$  ou  $d$  modifiera  $F_M(Q)$ , essentiellement que pour des valeurs faibles de  $|Q|$ , alors que le changement de forme de la distribution d'aimantation entre la phase ordre caché et l'état paramagnétique est attribué à la modification de  $F_M(Q)$  mesuré à de grandes valeurs de  $|Q|$ .

Le point crucial de notre modélisation a été le choix des fonctions d'onde de base. Le calcul de la structure électronique en théorie de champ moyen dynamique (DMFT) suggère que les états avec le plus de poids au niveau de Fermi correspondent aux singulets de champ électrique cristallin  $\{\Gamma_{t1}^{(1)}, \Gamma_{t2}, \Gamma_{t1}^{(2)}\}$  définis dans le tableau 3.1 (résultat en accord avec les excitations magnétiques). Les autres niveaux sont supposés être à des énergies bien supérieures, ce qui est en accord avec nos mesures de chaleur spécifique dont le premier et le second niveaux excités sont à  $\simeq 70\text{K}$  et  $\simeq 230\text{K}$  respectivement. Je rappelle que selon les calculs du champ cristallin, les niveaux ci-dessus sont donnés dans l'ordre des énergies croissantes.

La fonction d'onde du paramètre d'ordre est décrite comme une combinaison linéaire complexe des fonctions d'ondes de ces trois niveaux :

$$\psi = \cos \alpha \{ \cos \varphi \Gamma_{t1}^{(1)} + \sin \varphi e^{i\beta_1} \Gamma_{t1}^{(2)} \} + \sin \alpha e^{i\beta_2} \Gamma_{t2} \quad (5.8)$$

Cette description est la plus générale que l'on puisse développer à partir des trois fonctions d'onde de base  $\{\Gamma_{t1}^{(1)}, \Gamma_{t1}^{(2)}, \Gamma_{t2}\}$  : elle est normalisée et définie à une phase près, donc quatre paramètres suffisent à la décrire :  $\alpha, \varphi, \beta_1$ , et  $\beta_2$ <sup>(5)</sup>.

Les tableaux 3.3, 3.4, 3.5 des éléments de transition non nuls de nos trois singulets font apparaître des coefficients complexes dans deux cas :  $H_z^\alpha$  et  $D_{s4}$ . C'est pour pouvoir considérer ces multipôles que nous sommes obligés d'écrire la fonction  $\psi$  avec des coefficients complexes. Les valeurs moyennes des opérateurs multipolaires non nuls sont :

$$\frac{\langle \psi | J_z | \psi \rangle}{4} = \frac{\langle \psi | T_z^\alpha | \psi \rangle}{42} = \frac{\langle \psi | D_z^\alpha | \psi \rangle}{210} = \sin(2\alpha) [\cos(\beta_1 - \beta_2) \sin \varphi \cos \theta_1 + \cos \beta_2 \cos \varphi \sin \theta_1]$$

$$\frac{\langle \psi | O_2^0 | \psi \rangle_{PO} \text{ (6)}}{48} = \frac{\langle \psi | H_0 | \psi \rangle_{PO}}{-15} = \cos^2 \alpha \cos \beta_1 \sin 2\varphi \sin 2\theta_1$$

$$\frac{\langle \psi | H_4 | \psi \rangle_{PO}}{105} = \cos^2 \alpha \cos \beta_1 \sin 2\varphi \cos 2\theta_1$$

$$\frac{\langle \psi | H_z^\alpha | \psi \rangle}{-105} = \sin(2\alpha) [\sin(\beta_1 - \beta_2) \sin \varphi \sin \theta_1 + \sin \beta_2 \cos \varphi \cos \theta_1]$$

$$\frac{\langle \psi | D_{s4} | \psi \rangle}{-630} = \cos^2 \alpha \sin \beta_1 \sin 2\varphi$$

$$\frac{\langle \psi | D_z^\beta | \psi \rangle}{-630} = \sin(2\alpha) [\cos(\beta_1 - \beta_2) \sin \varphi \sin \theta_1 - \cos \beta_2 \cos \varphi \cos \theta_1]$$

5. C'est lors de la prise en compte du paramètre  $\beta_1$  que je me suis rendu compte que nous avons choisi le mauvais dotriacontapole dans notre publication [42].

6.  $PO$  signifie que la moyenne est calculée sur les éléments de matrice non diagonaux, les éléments de matrice de la diagonale correspondant au champ cristallin.

D'après H. Kusunose [98], les opérateurs  $O_2^0$ ,  $H_0$  et  $H_4$  appartenant à la représentation  $A_1^+$  (représentation irréductible ne brisant aucun élément de symétrie), ils ne peuvent produire aucun ordre à  $q=0$ . Cependant ils peuvent donner un ordre pour tout autre vecteur en particulier  $Q_0$ . Ces opérateurs correspondent aux opérateurs du champ cristallin électrique; la partie purement champ cristallin correspond aux éléments diagonaux de la matrice, alors que les éléments non-diagonaux vont donner la contribution multipolaire<sup>7</sup>.

Pour trouver une solution, nous avons considéré qu'un seul paramètre d'ordre apparaissait à la transition, les autres devant rester nuls. Au vu de la persistance du petit moment magnétique, nous n'avons pas imposé  $J_z$  nul. En conciliant cette condition avec les cartes de densité d'aimantation, et en utilisant le résultat de H. Kusunose [98] donnant une valeur  $\theta_1=0.998$  comme paramètre de champ cristallin, nous avons trouvé comme solution :

$$\Psi_1^{BT} = \cos \alpha_{BT} \Gamma_{t1}^{(1)} + \sin \alpha_{BT} \Gamma_{t2} \quad (5.9)$$

$$\Psi_1^{HT} = \cos \alpha_{HT} \Gamma_{t1}^{(2)} + \sin \alpha_{HT} \Gamma_{t2} \quad (5.10)$$

A basse température, les valeurs moyennes des opérateurs non nuls avec ou sans champ magnétique pour  $\alpha \neq 0$ ,  $\varphi=0$ ,  $\beta_1=0$ , et  $\beta_2=0$  sont données :

$$\begin{aligned} \frac{\langle \psi | J_z | \psi \rangle}{4} &= \frac{\langle \psi | T_z^\alpha | \psi \rangle}{42} = \frac{\langle \psi | D_z^\alpha | \psi \rangle}{210} = \sin(2\alpha) [\sin \theta_1] \\ \langle \psi | D_z^\beta | \psi \rangle &= 630 \sin(2\alpha) [\cos \theta_1] \end{aligned}$$

A haute température, les valeurs moyennes des opérateurs non nuls avec champ magnétique donné pour  $\alpha \neq 0$ ,  $\varphi=\pi/2$ ,  $\beta_1=0$ , et  $\beta_2=0$  sont données :

$$\begin{aligned} \frac{\langle \psi | J_z | \psi \rangle}{4} &= \frac{\langle \psi | T_z^\alpha | \psi \rangle}{42} = \frac{\langle \psi | D_z^\alpha | \psi \rangle}{210} = \sin(2\alpha) [\cos \theta_1] \\ \langle \psi | D_z^\beta | \psi \rangle &= -630 \sin(2\alpha) [\sin \theta_1] \end{aligned}$$

Alors qu'à haute température et sans champ magnétique :  $\alpha=0$ ,  $\varphi=\pi/2$ ,  $\beta_1=0$ , et  $\beta_2=0$  donc tous les opérateurs sont nuls.

Cette solution représentée figure 5.20 a de nombreux problèmes. En premier lieu, la fonction d'onde  $\Gamma_{t1}^{(2)}$  comme niveau fondamental dans la phase paramagnétique est en contradiction avec les calculs de champ cristallin qui donnent  $\Gamma_{t1}^{(1)}$  comme niveau fondamental suivi de  $\Gamma_{t2}$  et de  $\Gamma_{t1}^{(2)}$ . Cependant selon Haule et Kotliar, l'effet Kondo (ou l'hybridation dynamique) peut inverser l'ordre des niveaux de champ cristallin [99]. Un autre problème plus critique peut-être est que le multipôle qui semble être le paramètre d'ordre principal ne peut de lui-même coupler  $\Gamma_{t1}^{(1)}$  à  $\Gamma_{t1}^{(2)}$  et ne peut donc expliquer la modification de  $\varphi$  de 0 à  $\pi/2$ , seul  $O_2^0$ ,  $H_0$  et  $H_4$  peuvent modifier ce paramètre.

Une autre façon de traiter cette modification de densité d'aimantation est de partir de la conclusion du schéma de champ cristallin avec le niveau  $\Gamma_{t1}^{(1)}$  nécessairement comme niveau fondamental dans la phase paramagnétique. La fonction d'onde est alors décrite avec les paramètres  $\alpha=\beta_1=\beta_2=\varphi=0$ , et les modifications principales vont provenir du champ cristallin. Nous avons alors regardé à quoi le paramètre  $\theta_1$  du champ cristallin correspondait en fonction des variables  $f$  et  $k$  définies dans le tableau 3.2<sup>8</sup>. La figure 5.22 montre comment le paramètre  $\theta_1$  varie avec  $f$  et  $k$ . Il est intéressant de noter que les énergies des niveaux resteront inchangées si  $k$  est changé en  $-k$  (voir tableau 3.1). Il est difficile de dire la même chose pour  $f$  bien que mathématiquement cela soit vrai, mais il faut voir que les paramètres  $d$  et  $f$  sont liés car tous deux dépendent des mêmes paramètres de Stevens  $B_2^0$ ,  $B_4^0$ , et  $B_6^0$ . Ce n'est pas le cas pour  $k$  qui est formé par seulement des paramètres de Stevens  $B_4^4$  et  $B_6^4$ . De façon remarquable, les cartes

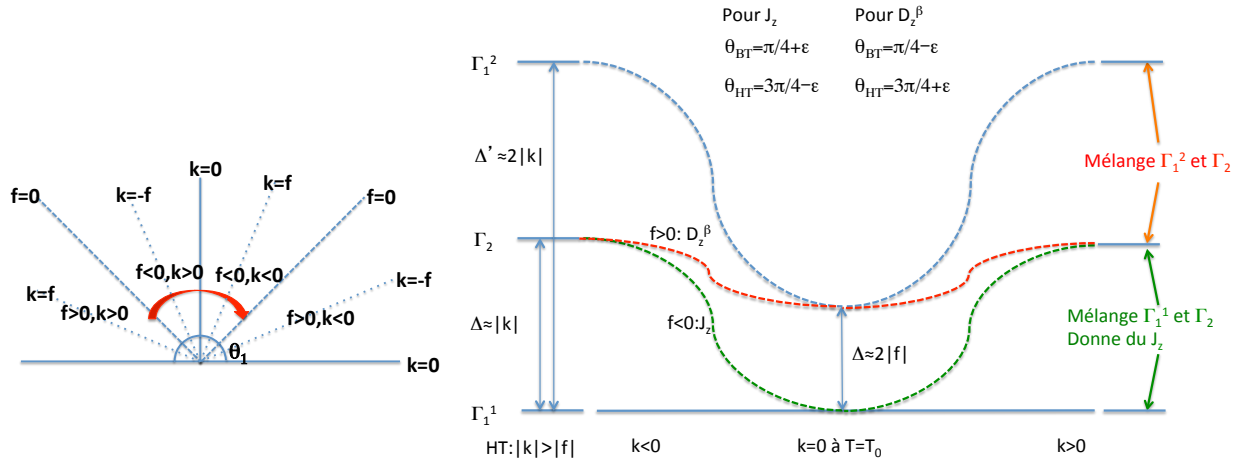
7. On arrive à cette conclusion en calculant la valeur moyenne  $\langle \psi | O_2^0 | \psi \rangle - \cos^2 \alpha \cos^2 \varphi \langle \psi | O_2^0 | \psi \rangle_{\Gamma_1^+} - \cos^2 \alpha \sin^2 \varphi \langle \psi | O_2^0 | \psi \rangle_{\Gamma_2^+} - \sin^2 \varphi \langle \psi | O_2^0 | \psi \rangle_{\Gamma_2}$  où  $\cos^2 \alpha \cos^2 \varphi$ ,  $\cos^2 \alpha \sin^2 \varphi$ , et  $\sin^2 \varphi$  correspondent aux poids de chaque niveau à la fonction d'onde. Cette valeur est à soustraire car elle correspond au champ cristallin.

8. Cette correspondance se fait plus rapidement en remarquant que  $\tan(2\theta_1) = -k/f$ .

de densité d'aimantation peuvent être décrites par un paramètre  $\theta_1$  proche de  $\frac{3\pi}{4}$  pour la phase haute température et  $\theta_1$  proche de  $\frac{\pi}{4}$  pour la phase basse température, avec un  $\alpha$  faiblement différent de zéro qui couple  $\Gamma_{t1}^{(1)}$  et  $\Gamma_{t2}$  afin de donner un signal magnétique dipolaire. Ce saut de  $\theta_1$ , bien que ne correspondant à aucune modification d'énergie des niveaux de champ cristallin car cela se fait en changeant  $k$  en  $-k$ , modifie la densité d'aimantation. On peut alors supposer qu'à la transition  $T_0$ ,  $k$  passe de positif (à haute température) à négatif (à basse température) et modifie ainsi  $\theta_1$ .

La valeur de  $\theta_1$  déterminée par Haule et Kotliar [99] après renormalisation par calcul LDA + DMFT est  $0.23\pi$ , c'est-à-dire  $\pi/4 - \epsilon$ . En fait, comme le montrent les schémas 5.22 et 5.23, la valeur  $\theta_1 = \pi/4(\text{modulo}\pi)$  est critique. Elle correspond au changement de signe de  $f$  : la valeur moyenne des opérateurs  $J_z$  et  $D_z^\beta$  montre que si  $f > 0$ , alors le paramètre d'ordre dotriacontapolaire  $D_z^\beta$  est favorisé par rapport à  $J_z$  et si  $f < 0$ , le moment dipolaire  $J_z$  est alors favorisé par rapport à  $D_z^\beta$ . Il est intéressant de noter que  $J_z$  et  $D_z^\beta$  bien qu'appartenant à la même représentation irréductible ne donnent pas les mêmes moyennes, elles sont en quadrature par rapport au paramètre du champ cristallin  $\theta_1$ . On peut en conclure que selon le modèle de Shah, ils peuvent être paramètres d'ordre primaire et secondaire alternativement dans les deux phases ordre caché et antiferromagnétique.

En pratique, nous avons trouvé que les simulations des cartes de densité d'aimantation qui représentent le mieux les résultats sont obtenues pour des valeurs de  $\theta_1$  avec  $f > 0$ , c'est à dire où le dotriacontapôle  $D_z^\beta$  est favorisé (voir Fig 5.21c) (Nous avons repris les valeurs de  $\alpha$  du premier modèle c'est-à-dire 0.0165 et 0.0419 respectivement pour la phase ordre caché et la phase paramagnétique).



**Figure 5.22** – Correspondance entre le paramètre  $\theta_1$  et les variables  $f$  et  $k$ .

**Figure 5.23** – Modélisation du schéma de champ cristallin dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> en fonction des paramètres  $k$  et  $f$ .  $k$  est supposé changer de signe à  $T_0$ , et  $f$  est supposé être faible par rapport à  $k$  loin de  $T_0$ .

Les modifications de  $\theta_1$  (ou du champ cristallin) peuvent être dues à une modification des positions atomiques (ions chargés) ou à une modification du nombre de porteurs de charge au niveau de la bande de conduction modifiant par là même le potentiel électrostatique. Il est utile de rappeler que URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> à un environnement atomique assez particulier : les paramètres de maille et la position de silicium  $z_{Si}$  donnent des distance U-Ru et U-Si quasiment égales.

Il est facile de voir également que lorsque  $\beta_1 = \beta_2 = 0$  et  $\varphi \simeq 0$ , les valeurs moyennes des multipôles sont faibles sauf ceux appartenant à la représentation irréductible de  $J_z$ . La valeur moyenne de la famille de ces multipôles dépend de la somme de  $\theta_1 + \varphi$ , donc les résultats trouvés ci-dessus pour les valeurs de  $\theta_1$  seront quasiment identiques pour les mêmes valeurs de  $\theta_1 + \varphi$ . Cependant en pratique, il est peu probable que  $\varphi$  devienne fortement différent de 0 : cela signifierait que  $\Gamma_{t1}^{(2)}$  contribuerait fortement au niveau fondamental, alors qu'à haute température il est certainement de nos trois niveaux celui de plus haute énergie.

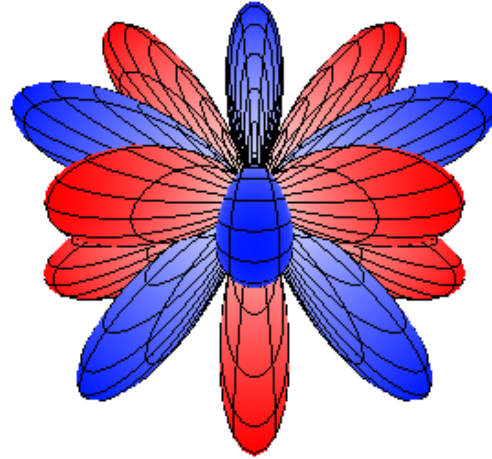
Pour l'instant ce modèle est purement un modèle atomique localisé ne tenant pas compte de l'interaction entre les multipôles qui va créer l'ordre multipolaire. Nous allons essayer d'étudier ces interactions dans le chapitre 6. L'ordre lui-même, s'il est bien dû au dotriacontapôle  $D_z^\beta$  ne peut être étudié par

diffraction neutronique car le facteur de forme d'un multipôle magnétique d'ordre supérieur à deux est non négligeable que pour des valeurs de  $q$  non nulles mais ne donne qu'un faible signal.

## 5.5 Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons montré des résultats peu en accord avec les idées généralement admises sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> :

- Tout d'abord, les cristaux de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> que nous avons étudiés présentent peu de défauts : la distribution des paramètres de maille ainsi que la largeur des raies de poudre en attestent. En corollaire, tout indique que le petit moment antiferromagnétique est intrinsèque : valeur indépendante de l'échantillon, longueur de corrélation indépendante de la valeur du moment sous champ magnétique...
- Le diagramme de phase, avec une phase antiferromagnétique favorisée sous pression mais défavorisée au profit de la phase ordre caché par l'application d'un champ magnétique (selon  $c$ ). Une autre particularité de ce diagramme de phase est que la transition est toujours du second ordre lorsque l'on vient de la phase paramagnétique alors qu'elle est toujours du premier ordre lorsque l'on passe d'une phase ordonnée à une autre. Et enfin l'incompatibilité entre la phase supraconductrice et la phase antiferromagnétique sous pression.
- Le paramètre pertinent pour passer de la phase ordre caché à la phase antiferromagnétique sous pression (ligne de transition  $T_X$ ) est  $a$  : la plus courte distance entre les atomes d'uranium. Mais ce n'est pas, semble-t-il, le paramètre de contrôle pour passer de la phase paramagnétique à la phase ordre caché (ligne de transition  $T_0$ ).
- Le paramètre d'ordre caché semble être le dotriacontapôle  $D_z^\beta$ . L'existence du petit moment antiferromagnétique dans cette phase indique un couplage linéaire entre le paramètre d'ordre principal, le dotriacontapôle  $D_z^\beta$ , et  $J_z$ , le paramètre d'ordre secondaire, ce qui est possible car ils appartiennent à la même représentation irréductible  $A_2^-$ . Les résultats de contrainte uniaxiale semblent indiquer que  $D_z^\beta$  est plus sensible à la perte de l'axe 4, que  $J_z$ . Cela peut se comprendre quand on voit la forme de  $D_z^\beta$  (voir figure 5.24). Ce paramètre d'ordre possède la symétrie d'axe 4 ce qui n'est pas le cas de  $J_z$ . De plus, mathématiquement, on voit facilement que  $D_z^\beta = J_z \cdot H_4$  or  $H_4 = O_4^4$ , ce qui explique pourquoi  $D_z^\beta$  possède la symétrie d'ordre 4, mais aussi pourquoi il est sensible aux opérateurs de Stevens  $O_4^4$  et  $O_6^4$ .



**Figure 5.24** – Dotriacontapôle  $D_z^\beta$ . Merci à Hiro Kusunose pour ce magnifique tracé.

## Chapitre 6

# Etude des excitations magnétiques de $\text{URu}_2\text{Si}_2$ par diffusion inélastique de neutrons.<sup>1</sup>

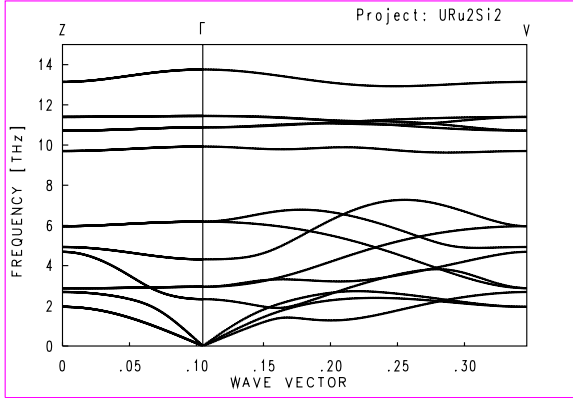
### 6.1 Préambule.

Au vu du nombre d'expériences de diffusion inélastique de neutrons que j'ai réalisées, ce paragraphe aurait dû être le mieux traité de ce manuscrit. Or, lors de sa rédaction, un problème s'est posé. Il existe deux écoles pour traiter les excitations magnétiques. La première école, que j'appellerai des "rigoureux", utilise la formule de l'oscillateur harmonique amorti pour ajuster la susceptibilité magnétique dynamique : d'après eux c'est la seule formule valable car elle a été démontrée pour les phonons, de plus elle semble se justifier à partir du modèle de Lindhard. La seconde école est l'école des phénoménologistes, qui ajustent la susceptibilité dynamique par la somme de deux lorentziennes multipliées par l'énergie (la multiplication par l'énergie rendant la susceptibilité dynamique impaire propriété nécessaire). Ils utilisent cette formule car ils ont remarqué qu'elle donne un meilleur ajustement que la formule de l'oscillateur harmonique amorti. Un autre avantage de cette formule est de tendre vers le modèle de la susceptibilité quasi-élastique magnétique quand le gap d'excitation tend vers zéro. Cependant, cette formule étant fortement décriée, elle n'est que très rarement citée dans la littérature car considérée comme non physique étant donné que l'intégrale en énergie de la susceptibilité diverge. Bien que la formule de l'oscillateur harmonique amorti me posait beaucoup de problème surtout lors de l'amollissement de la résonance, je l'utilisais voulant être le plus "rigoureux" possible. Ce n'est que récemment, après avoir présenté ce problème à Jacques Villain, que la solution mais aussi les problèmes se sont matérialisés : la susceptibilité dynamique des phonons et des excitations magnétiques répondent à des équations de mouvements différentes et n'ont donc pas de raison d'être de la même forme. Jacques Villain a démontré que non seulement la susceptibilité dynamique pour des magnons, mais aussi celle des excitations magnétiques de type longitudinale produites par un champ cristallin, suivaient la formule B.34 des phénoménologistes. Elle sera appelée par la suite résonance magnétique amortie. Une démonstration est développée dans l'annexe B. La différence entre les fonctions d'oscillateur harmonique amortie et de résonance magnétique amortie est négligeable quand l'amortissement est faible par rapport à l'énergie de résonance, les deux fonctions donnant alors deux pics de Dirac :  $\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)$ . Par contre la différence devient non négligeable quand l'amortissement devient important par rapport à l'énergie du phonon ou de la résonance. En conséquence, il faut revoir les études des excitations magnétiques qui ont été publiées jusqu'ici avec le modèle de l'oscillateur harmonique amorti.

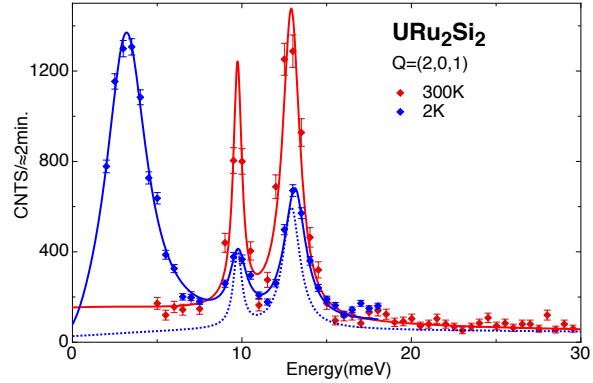
---

1. Les différentes conditions expérimentales (CE) de ce chapitre sont résumées dans l'annexe E.





**Figure 6.1** – Calcul de P. Piekarz des 15 branches de phonons de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . En abscisse le point Z (0) représente  $Q=(0,0,1)$ ;  $\Gamma$  (.10)  $Q=(0,0,0)$ ; V (0.35)  $Q=(1,0,0)$ , équivalent au point Z.



**Figure 6.2** – Spectres de diffusion inélastique de neutrons à  $Q=(2,0,1)$ . Le trait plein rouge correspond à l'ajustement à 300K des phonons. La courbe pointillée bleue correspond au même ajustement modifié du facteur de Bose à 2K. La nouvelle contribution à 2K correspond à l'excitation magnétique.

## 6.2 Les phonons.

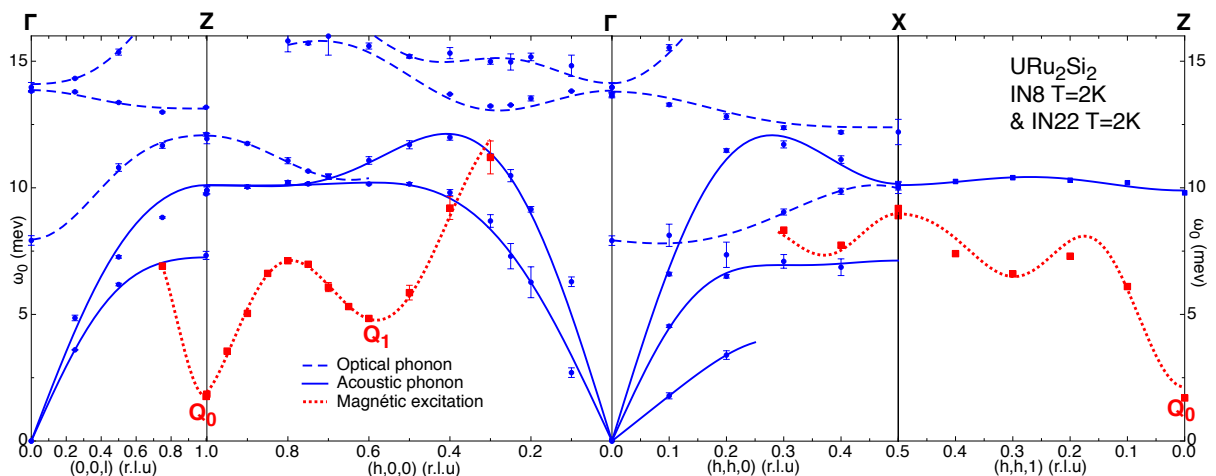
Comme pour la structure cristalline, les phonons n'ont jamais été étudiés jusqu'à ces dernières années dans  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . Nous avons commencé cette étude dans le but de voir si la perte de l'élément de translation  $(1/2, 1/2, 1/2)$  avait une influence sur les phonons et plus particulièrement en bordure de la zone de Brillouin. Cette étude est en cours et je ne montrerai ici que quelques résultats préliminaires.

Le calcul des branches et des intensités des phonons a été réalisé par P. Piekarz par la méthode dite "directe". Cette méthode de calcul peut être retrouvée dans la référence [100]. Les résultats de ce premier modèle sont résumés dans la figure 6.1 où les 15 branches ( $3 \times 5$  atomes) de phonons sont représentées. Ces calculs nous ont permis de savoir où mesurer les phonons les plus intéressants dans l'espace réciproque.

Les mesures réalisées principalement sur IN8 (CE E.5) avec l'échantillon suivant l'orientation  $[h,0,l]$ , ont été faites à quatre températures : 300K, 60K, 30K et 2K. Seules les branches de phonons dans la gamme en énergie (0-16 meV) sont présentées ici pour permettre une comparaison avec la courbe de dispersion magnétique (figure 6.3). Sur IN22, quelques mesures suivant la direction  $[h,k,0]$  ont aussi été réalisées, en partie en neutron polarisé pour différencier la contribution nucléaire ou magnétique de l'excitation. Le but de cette mesure était de vérifier de nouveaux résultats obtenus par N.P. Butch [101], où un amollissement du mode d'un phonon a été observé quand la température passe en dessous de la température de transition  $T_0$ . En plus de ces mesures, nous avons repris de vieux résultats de ma thèse montrant quelques excitations de réseau et magnétiques suivant la direction  $[h,h,1]$ .

Pour voir une modification de la fréquence des phonons, nous avons ajusté les spectres inélastiques à 300K que nous avons ensuite comparé aux spectres à basse température juste en modifiant le facteur de Bose :  $(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}})^{-1}$ . La plupart du temps l'accord obtenu entre les hautes et basses températures est parfait. Par contre, parfois, une nouvelle contribution apparaît, mais elle correspond systématiquement à l'excitation magnétique (voir figure 6.2).

Le résultat principal de cette étude est qu'il n'y a pas de changement marquant de l'énergie des branches de phonons entre la phase paramagnétique et la phase ordre caché. Par contre grâce au flux d'IN8, les excitations magnétiques ont pu être suivies, à basses températures, jusqu'à des valeurs de  $\vec{Q}$  importantes et notamment autour du centre de BZ  $Q=(2,0,0)$  (point  $\Gamma$ ). Alors que l'excitation est très intense en  $(2,6,0,0)$  (point  $Q_1$ ), son intensité diminue rapidement tandis que son énergie augmente quand on se rapproche du centre de la BZ pour complètement disparaître à partir de  $Q=(2,2,0,0)$ . A  $Q = (2,3, 0, 0)$ , le gap d'excitation est estimé à 11.5 meV (voir Fig.6.3). En  $Q = (2,25, 0, 0)$ , le quasi-élastique à 60K nous indique comme pour  $Q = (2,3, 0, 0)$  qu'il y a certainement une excitation magnétique (certainement à plus haute énergie) mais vu la contribution importante de différents phonons à ce vecteur  $Q$ , nous n'avons pas pu déterminer son énergie. Une étude à une position équivalente mais à plus petit



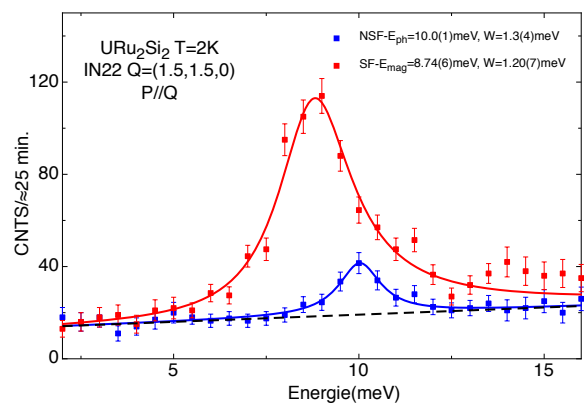
**Figure 6.3** – Dispersions des phonons à 2K. Les lignes sont des guides pour les yeux. Les points rouges correspondent à l'excitation magnétique avec  $Q_0=(0,0,1)$  ou  $(1,0,0)$  et  $Q_1=(0,6,0,0)$  ou  $(0,4,0,1)$ .

vecteur  $Q$  semble nécessaire pour extraire ce signal magnétique. Il semble que la dispersion des excitations magnétiques ne dépasse jamais une énergie de 12-13 meV et qu'elle n'existe pas au centre de zone  $\Gamma$ .

L'amollissement mesuré par N.P. Butch est en fait l'apparition de l'excitation magnétique en  $Q=(0.5, 0.5, 0)$  proche en énergie d'un phonon, comme le confirme la mesure inélastique de neutrons polarisés (voir figure 6.4). En  $X=(0.5, 0.5, 0)$ , la diffusion inélastique polarisée sépare ces deux excitations, l'excitation magnétique se retrouvant dans le canal "spin-flip"(SF) alors que le canal "non spin-flip" (NSF) mesure le phonon. Ces deux contributions expliquent le comportement mesuré par N.P. Butch qui a vu à basse température l'excitation magnétique à  $\simeq 8.8$ meV, alors qu'à haute température grâce à l'effet amplificateur du facteur de Bose, il a mesuré le phonon à une énergie de  $\simeq 10$ meV.

Comme nous le voyons, il existe une différence entre les branches de phonons calculées et mesurées surtout pour les branches acoustiques. Cette différence est d'autant plus navrante qu'elle correspond à la partie la plus importante de la chaleur spécifique : contribution à basse température. Il semble donc nécessaire d'approfondir les calculs en y incorporant par exemple du couplage spin-orbite. De plus, du côté de nos mesures, il manque une branche acoustique polarisée suivant  $c$  selon la direction  $[h, 0, 0]$  ainsi que quelques branches optiques

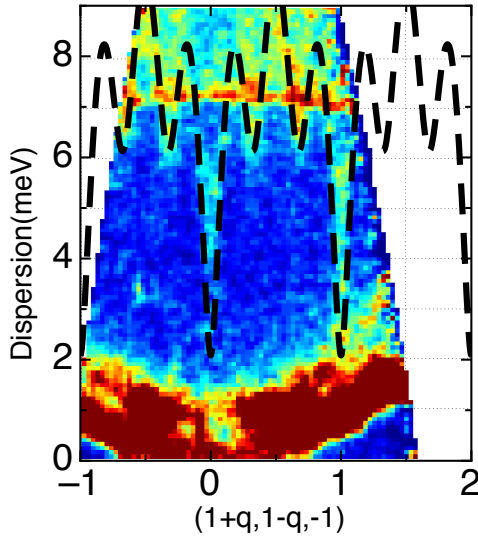
de basse énergie qui ne pouvait pas être mesurées avec l'échantillon collé selon la direction  $[h,0,1]$ .



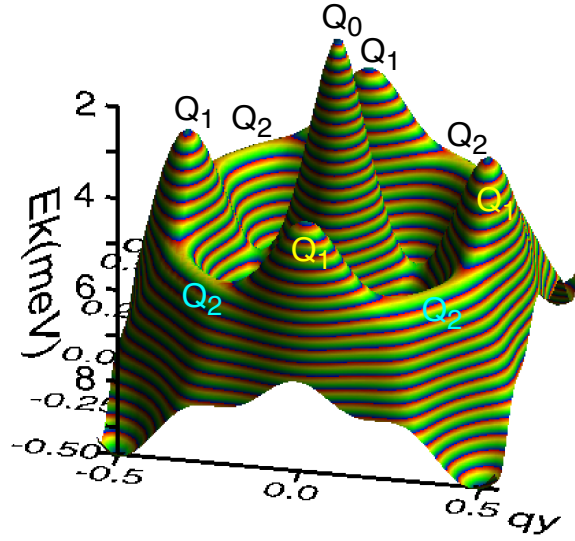
**Figure 6.4** – Spectres inélastiques de neutrons polarisés au point  $X=(0.5,0.5,0)$ . Les points rouge représentent le canal SF et correspondent à l'excitation magnétique, les points bleus au canal NSF et correspondent à un phonon. Les ajustements ont été réalisés avec les modèles de résonance magnétique amortie et d'oscillateur harmonique amorti. La ligne pointillée correspond au bruit de fond.

### 6.3 Dispersions magnétiques à faibles énergies ( $\leq 8$ meV) étudiées par temps de vol.

Les dispersions des excitations ont été étudiées à basses températures ( $T=1.5$ K) sur le temps de vol de l'ILL IN5 (CE E.5). L'orientation du cristal selon les vecteurs du réseau réciproque  $b_1 = (0, 1, 0)$  et  $b_2 =$



**Figure 6.5** – Dispersion de l'excitation magnétique selon une coupe  $[1+q, 1-q, -1]$  de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  à 1.5K. L'ajustement de la dispersion est fait selon le modèle de Wang et Cooper.



**Figure 6.6** – Représentation de la dispersion de l'excitation magnétique dans le plan  $(q_x, q_y, 1)$  obtenue en utilisant les paramètres du modèle de Wang et Cooper. Attention, l'axe des énergies est orienté vers le bas pour les énergies croissantes.

$(1, 0, 1)$  dans le plan équatorial de diffraction, a permis d'avoir la surface du bord de la zone de Brillouin perpendiculaire à  $b_2$  centrée sur le plan équatorial (Voir Fig.4.4). Une légère désorientation de  $b_2$  de  $2.5^\circ$  explique le décalage de certaines réflexions. Nous avons ajusté les dispersions selon le modèle de Wang et Cooper avec sept intégrales d'échange (Le modèle de Wang et Cooper est brièvement développé dans l'annexe B où les valeurs des sept intégrales d'échange se trouvent également). La dispersion magnétique est bien décrite par un gap séparant les deux singulets d'environ 10 meV. Cette valeur est supérieure à la valeur entre les deux premiers niveaux du champs cristallin déterminée par chaleur spécifique qui est d'environ 6 meV, mais comme nous le verrons ultérieurement l'utilisation de ce modèle pour expliquer la dispersion en sa totalité n'est pas des plus judicieux. On voit aussi qu'en plus des minimums en  $Q_0=(0,0,1)$  et  $Q_1=(0.6,0,0)$  (respectivement à 2 meV et 4.3 meV) il existe suivant la direction  $[1+q, 1+q, -1]$  un troisième quasi-minimum en  $Q_2=(0.3,0.3,1)$  à une énergie de  $\simeq 6$  meV (figure 6.5). Cet extremum est qualifié de quasi-minimum à cause de sa forme de selle de cheval comme on peut le voir sur la représentation 6.6 : c'est un minimum suivant  $[h,h,0]$  mais un maximum suivant  $[h,-h,0]$  (plus exactement sur le cercle centré en  $Q_0$  et passant par  $Q_1$  et  $Q_2$ ). Les coupes en énergie constante, figure 6.7, montrent la dépendance en  $q$  de ces minimums ainsi que l'apparition de cercles autour de  $Q_0$  pour des énergies supérieures à 6.5 meV. Ces mesures sont en accord avec les dispersions magnétiques mesurées par trois-axes, cependant la détermination des minimums est moins précise en temps de vol qu'avec un trois-axes qui est aussi plus adapté pour étudier leur évolution en fonction de la température : bien sûr le temps de mesure est incomparablement plus important pour les trois-axes.

## 6.4 Polarisation des excitations magnétiques et problème du continuum.

L'objectif de la mesure de diffusions inélastiques en neutrons polarisés était de déterminer sans ambiguïté la polarisation des résonances magnétiques en  $Q_0$  et  $Q_1$  ainsi que la nature du signal se produisant à énergie plus élevée que la résonance. L'origine de ce signal a souvent été attribuée comme venant de multi-phonons. Cependant, elle pourrait aussi provenir de processus magnétiques comme l'a suggéré C. Broholm [24]. Bien qu'il soit évident que les excitations soient majoritairement longitudinales (aucune résonance détectée en  $Q_0=(0,0,1)$  par exemple), la polarisation de la contribution à haute énergie n'a

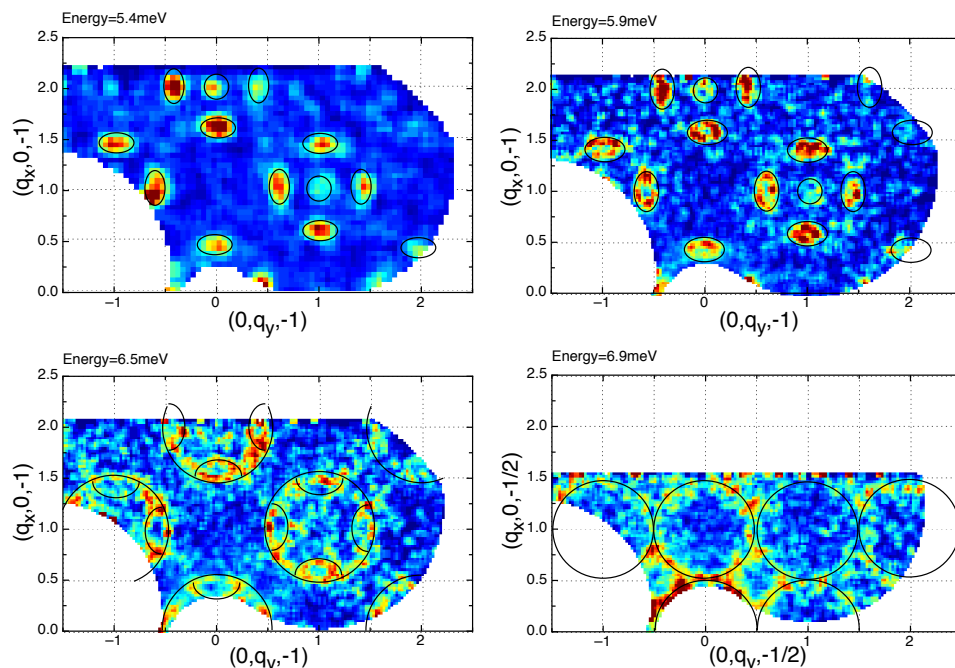


Figure 6.7 – Coupes iso-énergies dans le plan  $(a^*, b^*)$  intégré sur  $0.15$  meV à un  $q_z = -1$  et  $q_z = -1/2$ .

jamais été étudiée. Les spectres inélastiques mesurés sur IN22 (CE E.5) avec des neutrons polarisés en  $Q_0$  et  $Q_1$  montrent que le signal est entièrement longitudinal ( $\chi''_z$ ) : aucun signal magnétique transverse ( $\chi''_y$ ) (figures 6.8 et 6.9)<sup>2</sup>. Les premiers ajustements effectués avec le modèle oscillateur harmonique amorti, montraient deux contributions : une excitation bien définie et un continuum détectable jusqu'à des énergies allant jusqu'à 25-30 meV, qui peut être modélisé par un signal quasi-élastique avec une largeur  $\Gamma$  de 7-8meV.

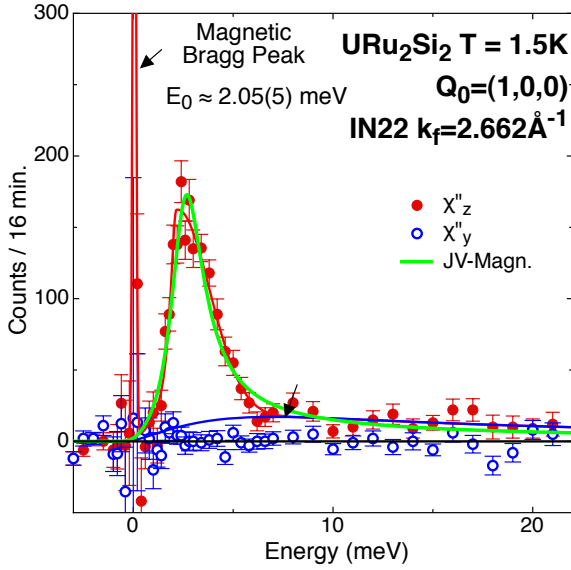
**Réalité du continuum ?** Le modèle de l'oscillateur harmonique amorti utilisé lors des premiers ajustements décroissait en  $1/\omega^3$  et ne pouvait ajuster en même temps l'excitation bien définie et ce large signal à grandes énergies, même en tenant compte d'un effet de résolution instrumentale convoluée avec la dispersion. De là, il a été conclu à une deuxième contribution : le continuum. Cependant la formule de la résonance magnétique amortie permet d'ajuster les courbes en  $Q_0$  et  $Q_1$  sans l'aide de ce continuum (figures 6.8 et 6.9). Les ajustements ne sont évidemment pas parfaits car nous n'avons pas pu tenir compte de l'effet de la résolution (aucun programme d'ajustement tenant compte de la résolution n'existe pour l'instant avec la résonance magnétique amortie), mais ils reproduisent assez bien la contribution à hautes énergies.

En conclusion, le continuum n'est pas justifié avec le modèle des résonances magnétiques amorties qui décroissent en  $1/\omega$  (jusqu'à une fréquence de coupure). Les expériences de diffusion inélastique de neutrons polarisés réalisées à  $Q_0$  et  $Q_1$  montrent sans ambiguïté qu'à basse température (en dessous de  $T_0 = 17.8$  K), la réponse magnétique est exclusivement longitudinale, et que le signal même s'il persiste à de hautes énergies correspond seulement à une excitation magnétique amortie.

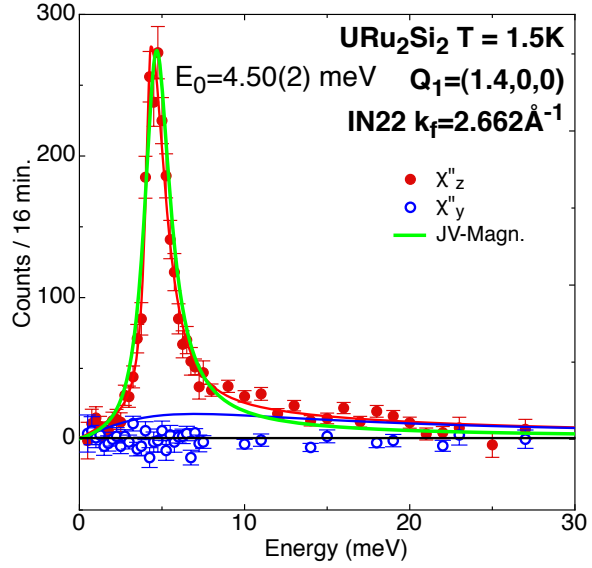
## 6.5 Excitations magnétiques et supraconductivité.

Nous avons mesuré précisément sur IN12 (CE E.5) les excitations en  $Q_0$  et  $Q_1$  dans la phase supraconductrice et regardé leurs évolutions de 400mK jusqu'à 3K. Par mesure de susceptibilité nous avons déterminé la transition supraconductrice  $T_{sc} \simeq 1.2$  K. Le but de cette expérience était de voir s'il y avait de fortes modifications de ces excitations comme dans  $UPd_2Al_3$  [102], ou création d'une nouvelle excita-

2. l'obtention de ce signal  $\chi''$  est expliquée en annexe E



**Figure 6.8** – Mesure en  $Q_0$  de la susceptibilité dynamique longitudinale ( $\chi''_z$ ) et transverse ( $\chi''_y$ ) (non corrigée du facteur de Bose) dans  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . La courbe rouge correspond au modèle de oscillateur harmonique amorti auquel on a ajouté un continuum (courbe bleue), en vert le modèle de résonance magnétique amortie.



**Figure 6.9** – Mesure en  $Q_1$  de la susceptibilité dynamique longitudinale ( $\chi''_z$ ) et transverse ( $\chi''_y$ ) (non corrigée du facteur de Bose) dans  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . La courbe rouge correspond au modèle de oscillateur harmonique amorti auquel on a ajouté un continuum (courbe bleue), en vert le modèle de résonance magnétique amortie.

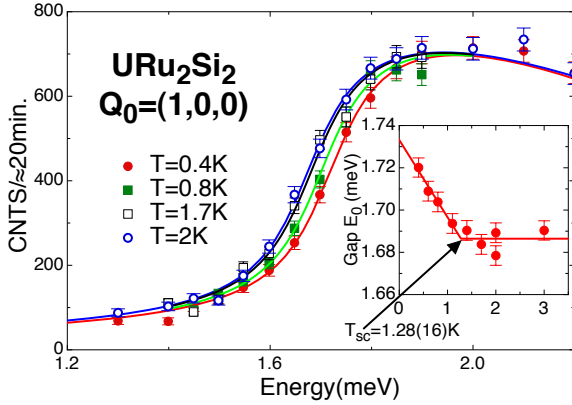
tion comme dans  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [103]. Comme on peut le voir sur la figure 6.10, une augmentation du gap  $E_0$  en  $Q_0$  est mesurée dans la phase supraconductrice. En  $Q_1$ , seul un très faible décalage de l'excitation semble être détecté en dessous de  $T_{sc}$  (voir figure 6.11). Cependant, vu la valeur du gap de cette excitation et sa largeur, ce décalage est inférieur à l'incertitude de la mesure. Ainsi, il semble que seule la résonance en  $Q_0$  joue un rôle majeur pour l'appariement supraconducteur. Même si, bien sûr, ce n'est pas une preuve directe vu que la dynamique de spin des électrons de conduction peut être modifiée à  $T_{sc}$  et induire une modification des excitations magnétiques. Ce changement en énergie peut également affecter, mais avec moins d'effets, les autres vecteurs  $Q$  comme suspectés en  $Q_1$ . Par contre la suppression de l'excitation  $E_0$  dans la phase antiferromagnétique sous pression correspond aussi à la suppression de la phase supraconductrice, ce qui va dans le sens d'une connexion entre la supraconductivité et l'excitation magnétique en  $Q_0$ .

## 6.6 Etude en température des gaps d'excitation en $Q_0$ et $Q_1$ .

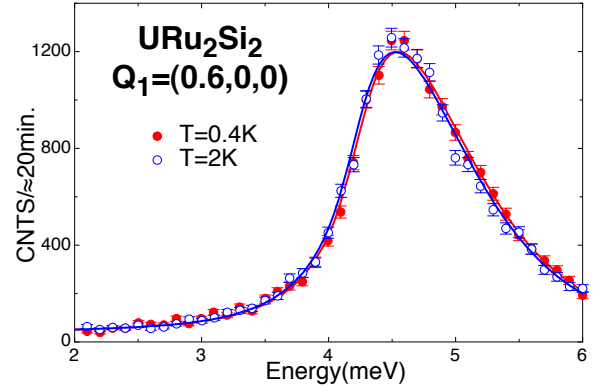
### 6.6.1 Evolution en $Q_0$ .

L'étude de la variation du gap  $E_0$  en fonction de la température a déjà été réalisée par T.E. Mason *et al.* [104] mais sans grande précision et plus important sans ajuster les spectres avec la formule de la résonance magnétique amortie. De leur étude, ils ont conclu que le gap de l'excitation magnétique  $E_0$  suit un modèle correspondant à un état fondamental singulet avec une forte augmentation de la susceptibilité  $\chi(\mathbf{Q}_0, \omega = 0, T)$  à  $T_0$ .

Les spectres inélastiques représentatifs en  $Q_0$  obtenus sur IN12 (CE E.5) en dessous et au dessus de  $T_0$  sont montrés sur les figures 6.12 et 6.13. Comme nous l'avons déjà indiqué, il n'existe pas de programme informatique pouvant convoluer la fonction résonance magnétique amortie avec la résolution instrumentale. Nous avons donc découpé notre étude en deux parties : en dessous de  $T_0$  l'excitation magnétique est suffisamment étroite pour que la résonance puisse être considérée comme un oscillateur harmonique faiblement amorti auquel on ajoute une contribution quasi-élastique pour prendre en compte la décroissance en  $1/\omega$



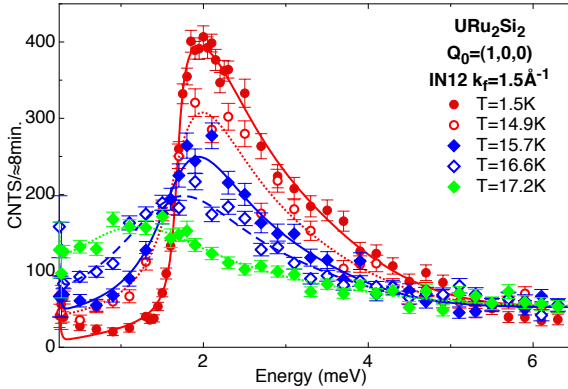
**Figure 6.10** – Spectres de l'excitation magnétique à  $Q_0$  de 1.45 à 1.9 meV pour  $T=0.4, 0.8, 1.7$  et 2 K. En insert, variation du gap avec la température.



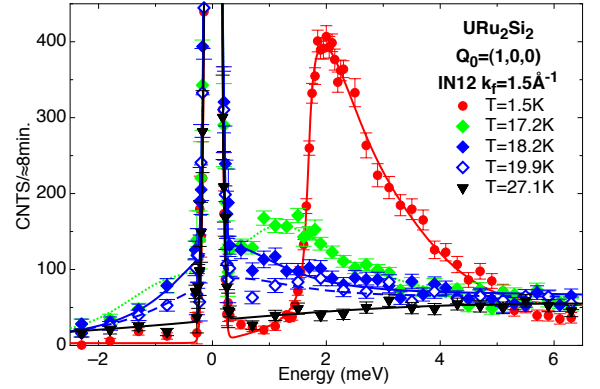
**Figure 6.11** – Spectres de l'excitation magnétique mesurés à  $Q_1$  à 400 mK et 2 K.

de la résonance magnétique amortie (cela nous permet d'utiliser notre modèle de pseudo-déconvolution instrumentale). Pour les températures proches et au dessus de  $T_0$ , nous avons considéré que la résonance magnétique amortie était suffisamment élargie pour être traitée sans déconvolution.

Pour  $T < T_0$  (fig. 6.12), les spectres inélastiques montrent clairement que la largeur  $\gamma_0$  et le gap  $E_0$  changent sensiblement avec la température seulement près de  $T_0$  : le gap  $E_0$  diminue brusquement tandis que la largeur  $\gamma_0$  augmente rapidement (fig. 6.14 et 6.15). A  $T_0$ , nous atteignons le seuil critique où  $E_0 \simeq \gamma_0/2$ , ce qui confirme que nous entrons dans un régime sur-amorti pour les températures supérieures à  $T_0$  (fig. 6.15). Pour  $T > T_0$  (fig.6.13), la réponse magnétique devient quasi-élastique, mais le modèle de résonance magnétique amortie est toujours utilisable donnant une largeur  $\gamma_0$  croissant linéairement.



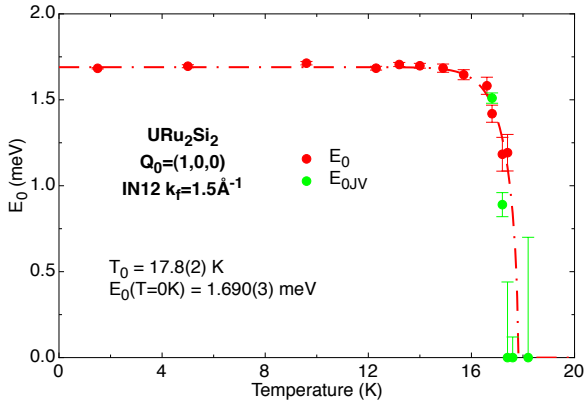
**Figure 6.12** – Spectres de diffusion inélastique de neutrons mesurés à  $Q_0$  pour des température inférieures à  $T_0=17.8$  K.



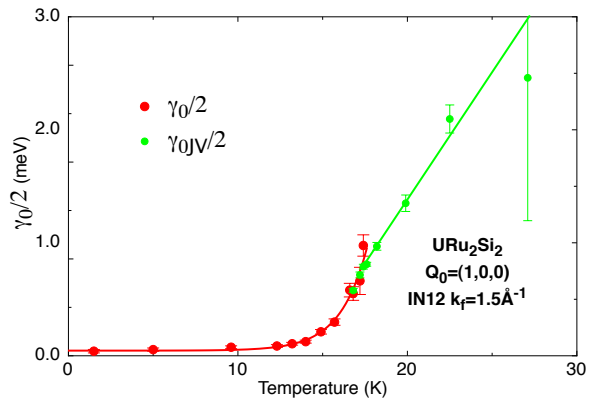
**Figure 6.13** – Spectres de diffusion inélastique de neutrons mesurés à  $Q_0$  pour des température supérieurs à  $T_0=17.8$  K, sauf la référence mesuré à 1.5 K.

La figure 6.19 montre la variation thermique de la susceptibilité magnétique normalisée à  $T_0$   $\chi(\mathbf{Q}_0, \omega = 0, T)$ . Pour  $T < T_0$ , elle est donnée par la somme de l'oscillateur harmonique amorti et de la contribution quasi-élastique (cercles rouges). Pour les températures proches ou au dessus de  $T_0$ , la susceptibilité est donnée par l'ajustement du spectre avec le modèle de la résonance magnétique amortie (cercles verts). La variation en fonction de la température de la susceptibilité montre une saturation à basse température, elle diminue ensuite continûment avec la température, avec un point d'inflexion à  $T_0$ . Contrairement à l'analyse de Mason, aucune divergence notable de  $\chi(\mathbf{Q}_0, \omega = 0, T)$  n'est observée à  $T_0$ .

L'importante incertitude de la susceptibilité  $\chi(\mathbf{Q}_0, \omega = 0, T)$  proche de  $T_0$  (indiqué Fig. 6.19) en utilisant le modèle de l'oscillateur harmonique amorti est due à la faiblesse du signal lors de l'amollissement de résonance à  $T_0$ . Cependant, en comparant avec le modèle de résonance magnétique amortie qui donne



**Figure 6.14** – Evolution du gap en énergie à  $Q_0$  en fonction de la température. En rouge le gap provient du modèle de l'oscillateur harmonique amorti convolué avec la résolution de spectromètre plus un quasi-élastique, en vert du modèle de la résonance magnétique amortie.



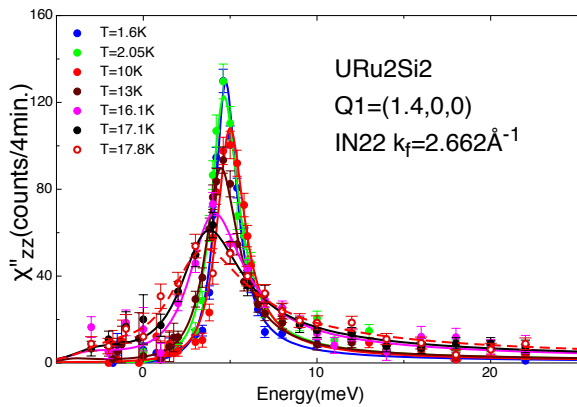
**Figure 6.15** – Evolution de la largeur de l'excitation à  $Q_0$  en fonction de la température. Utilisation des mêmes codes de couleur que dans la figure 6.14.

des résultats très proches, il est évident qu'aucune divergence de  $\chi(\mathbf{Q}_0, \omega = 0, T)$  ne se produit à  $T_0$  comme cela est attendu lors de l'apparition d'un ordre antiferromagnétique classique.

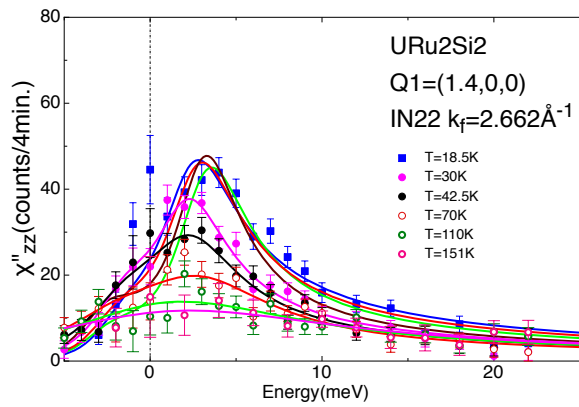
### 6.6.2 Evolution en $Q_1$ .

La même étude du comportement en température a été réalisée au point  $Q_1=(1.4,0,0)$  (point équivalent à  $(0.6,0,0)$  dans la première zone de Brillouin). L'expérience a été réalisée sur le trois-axes thermique IN22 (CE E.5). La différence avec l'étude précédente au vecteur  $Q_0$  est l'utilisation de neutrons polarisés. Celle-ci permet de mesurer la réponse magnétique seule, qui correspond à la susceptibilité non corrigée du facteur de Bose suivant les différents axes<sup>3</sup>. Cette réponse magnétique est uniquement longitudinale (notée  $\chi''_{zz}$ ). Elle est montrée figure 6.16 pour les températures en dessous de  $T_0$  et figure 6.17 quand la température est supérieure à  $T_0$ . Vu la plus faible dispersion qu'en  $Q_0$ , les spectres ont été traités

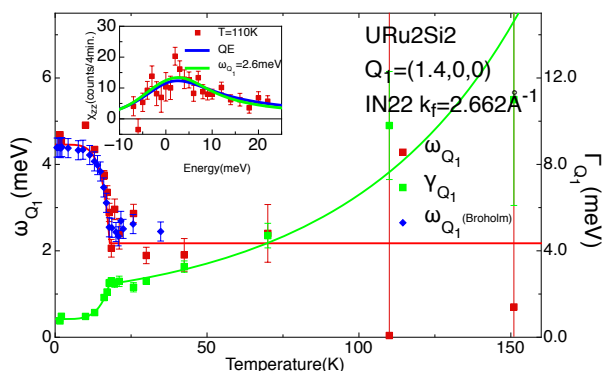
3. Les tableaux de l'annexe E résumant comment à partir d'un état de polarisation du neutron dans le référentiel du spectromètre, on arrive à déterminer la polarisation de l'excitation.



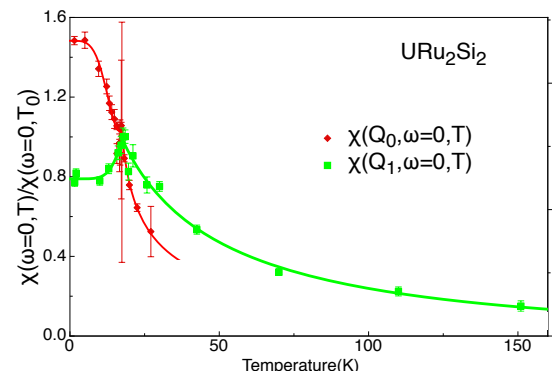
**Figure 6.16** – Susceptibilité dynamique longitudinale de l'excitation magnétique en  $Q_1$  non corrigée du facteur de Bose pour des températures inférieures à  $T_0=17.8\text{K}$ . Les courbes correspondent au modèle de résonance magnétique amortie.



**Figure 6.17** – Susceptibilité dynamique longitudinale de l'excitation magnétique en  $Q_1$  non corrigée du facteur de Bose pour des températures supérieures à  $T_0=17.8\text{K}$ . Les courbes correspondent au modèle de résonance magnétique amortie.



**Figure 6.18** – Dépendance en température du gap en énergie  $E_1$  et de la largeur de l'excitation  $\gamma_1$  en  $Q_1$ .



**Figure 6.19** – Comparaison des susceptibilités statiques  $\chi(\mathbf{Q}_0, \omega = 0, T)$  et  $\chi(\mathbf{Q}_1, \omega = 0, T)$  en  $Q_0$  et  $Q_1$ , normalisé à  $T_0$ .

directement sans correction de la résolution avec le modèle de résonance magnétique amortie, ce qui peut induire une légère erreur à basse température sur la valeur de la largeur  $\gamma_1$ . A la différence des spectres en  $Q_0$ , on voit bien qu'une excitation inélastique persiste au dessus de  $T_0$  et que le signal ne peut être considéré comme quasi-élastique que pour des températures supérieures à 70K (voir figure 6.18). Là encore, nous voyons que lorsque la demi-largeur de l'excitation  $\gamma_1/2$  devient de l'ordre de la valeur du gap  $E_1$ , il devient impossible de dire si le spectre est inélastique ou quasi-élastique (voir insert figure 6.18).

La susceptibilité normalisée à  $T_0$ ,  $\chi(\mathbf{Q}_1, \omega = 0, T)$  présentée figure 6.19 montre un comportement très différent de celui de la susceptibilité en  $Q_0$  avec un léger maximum à  $T_0$  puis variant au dessus de  $T_0$  avec une loi proche de  $1/T^{\frac{1}{\sqrt{2}}}$ . Nous n'avons pas une aussi bonne description de la susceptibilité au point  $Q_0$  en fonction de la température au-dessus de  $T_0$ , mais comme on peut le voir sur la figure 6.19, elle décroît beaucoup plus rapidement que celle en  $Q_1$ . En dessous de  $T_0$ , là encore les deux susceptibilités ont des comportements fortement différents, en  $Q_1$  elle perd près de 20% en intensité, alors qu'en  $Q_0$  elle en gagne près de 50% avec un comportement qui fait penser à la variation en température d'un paramètre d'ordre. Il est aussi important de rappeler qu'à basse température la susceptibilité (non normalisée) en  $Q_1$   $\chi(\mathbf{Q}_1, \omega = 0, T = 0)$  est au moins deux fois plus importante que celle en  $Q_0$   $\chi(\mathbf{Q}_0, \omega = 0, T = 0)$ .

## 6.7 Etude en champ magnétique des excitations dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

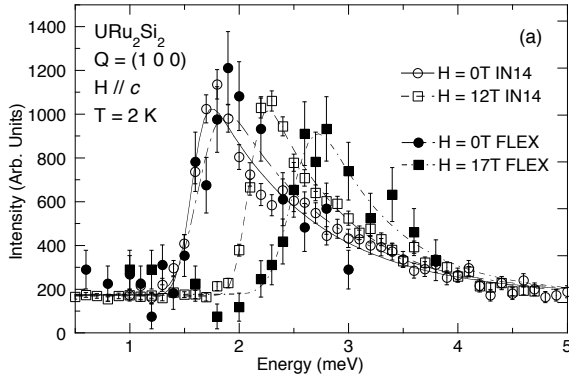
L'application d'un champ magnétique sur un niveau dégénéré peut permettre de lever partiellement cette dégénérescence. L'étude en champ magnétique des excitations de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> est donc essentielle pour connaître l'état de valence de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : l'ion de Kramers  $U^{3+}$  est formé de niveaux au moins deux fois dégénérés, tandis que  $U^{4+}$  dans la symétrie tétragonale est formé de cinq singulets et deux doublets.

### 6.7.1 Etude en champ magnétique ( $\vec{H} // c$ ) des gaps d'excitation en $Q_0$ et $Q_1$ à basses températures.

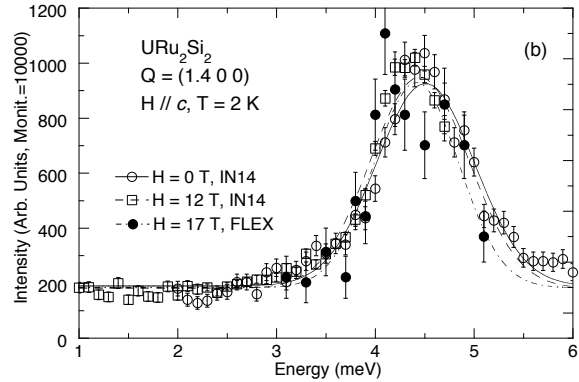
Deux études ont été réalisées en diffusion inélastique de neutrons en champs magnétiques forts appliqués selon l'axe  $c$  [82, 105] : la première a été réalisée avec un mono-cristal de 4.5g orienté suivant l'axe  $c$  vertical, direction du champ magnétique sur les spectromètres trois-axes IN14 (CE E.5) (froid) et IN8 (CE E.5) (thermique) à l'ILL. IN14 a permis une étude en énergie de 0 à 5 meV, tandis que IN8 a permis de mesurer le spectre jusqu'à 15meV. Sur les deux instruments, les données ont été re-

cueillies à 5 K pour différentes valeurs de champ magnétique entre 0 et 12 T. Des mesures complémentaires sous champs magnétiques allant jusqu'à 17 T à basse température ont été obtenues sur le FLEX (CE E.5), spectromètre trois-axes du HMI, grâce à un montage où un échantillon d'environ 1g était entre deux tiges de dysprosium le tout placé dans un champ de 14,5 T obtenu par un cryo-aimant supraconducteur. Ce dispositif permet de "booster" le champ magnétique au niveau de l'échantillon pour





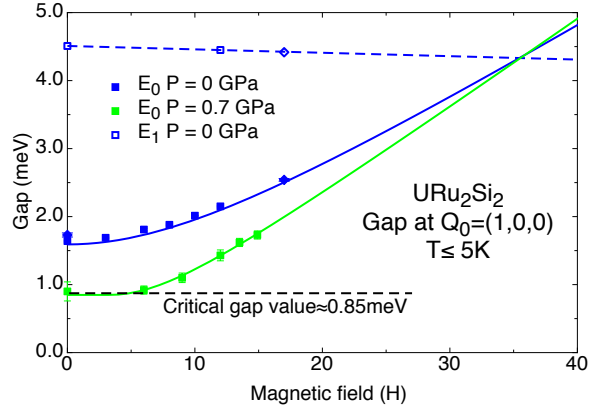
**Figure 6.20** – Spectres de diffusion inélastique de neutrons en  $Q_0$ , réalisés à  $T=2\text{K}$  avec un champ magnétique suivant l'axe  $c$ .



**Figure 6.21** – Spectres de diffusion inélastique de neutrons en  $Q_1$ , réalisés à  $T=2\text{K}$  avec un champ magnétique suivant l'axe  $c$ .

atteindre 17T, champ statique maximum pour des mesures en diffusion inélastique de neutrons.

Les figures 6.20 et 6.21 montrent l'évolution à basses températures des gaps  $E_0$  et  $E_1$  : le gap  $E_0$  de l'excitation à  $Q_0$  augmente en fonction du champ magnétique suivant une loi en  $E_0(H) = E_0(H=0)\sqrt{1+(\alpha H)^2}$  avec  $E_0(H=0)=1.6(1)$  meV et  $\alpha=9.05\times 10^{-2}\text{T}^{-1}$ , le gap en  $Q_1$  semble décroître faiblement et linéairement avec le champ magnétique. Comme le montre la figure 6.22, l'évolution des gaps  $E_0$  et  $E_1$  en fonction du champ magnétique ainsi obtenue semble se croiser à une valeur proche du champ critique  $H_c \simeq 35\text{T}$ . Cependant, le résultat le plus important de ces expériences est le non-splitting des excitations magnétiques que ce soit à  $Q_0$  mais aussi à  $Q_1$  : c'est une première indication que le niveau fondamental et le premier état excité ne semblent pas être des doublets, ce que l'on confirmera par l'étude avec le champ magnétique suivant  $a$ .



**Figure 6.22** – Variation à basse température du gap en énergie  $E_0$  en fonction du champ magnétique pour  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  sans pression (en bleu) et sous pression hydrostatique (en vert).  $E_{0,crit}$  correspond à la valeur minimale de  $E_0$  avant que  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  passe de l'état ordre caché à antiferromagnétique. En pointillés bleus, variation du gap en énergie  $E_1$  sans pression, en fonction d'un champ magnétique suivant l'axe  $c$

### 6.7.2 Etude en champ magnétique ( $\vec{H} \perp c$ ) des gaps d'excitation en $Q_0$ et $Q_1$ à basses températures.

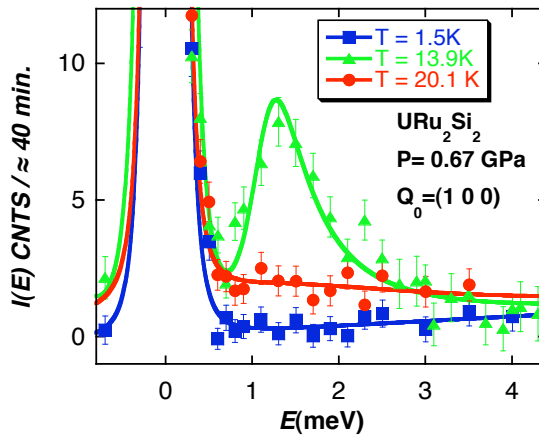
Cette expérience a été réalisée sur IN22 (CE E.5), à basse température avec un champ magnétique de 3.5 T le long de l'axe  $a$ , aussi direction du vecteur de diffusion  $Q$ . Le faisceau incident n'était pas polarisé, seule une analyse de la polarisation du faisceau diffracté a été réalisée. C'est une méthode extrêmement efficace, en effet si un éclatement du niveau fondamental apparaît, un décalage dans l'énergie doit apparaître entre les deux états de polarisation qui correspond à un gain en énergie pour le niveau de polarisation anti-parallèle au champ magnétique et à une perte en énergie de l'autre niveau (pour une description de la technique voir l'article de Lorenzo [106]) : aucun décalage n'a été détecté par ce procédé pour les deux vecteurs  $Q_0$  et  $Q_1$  pour  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ .

De la combinaison de ces deux expériences, qui ne montre aucun dédoublement des excitations, quelle que soit la direction du champ magnétique appliqué, nous pouvons en conclure que le niveau fondamental mais aussi le premier niveau excité sont des singulets. Ce résultat exclut la possibilité, dans l'hypothèse

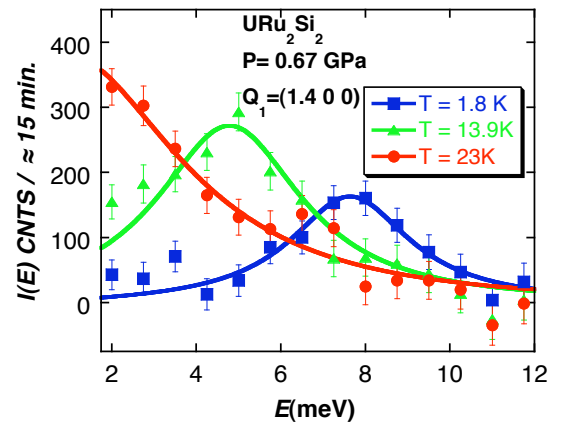
d'un système magnétique localisé, d'avoir un ion  $U^{3+}$ , c'est à dire une configuration électronique  $5f^3$ , mais aussi les doublets  $\Gamma_{t5}^{(1)}$  et  $\Gamma_{t5}^{(2)}$  pour l'ion  $U^{4+}$ . Il ne reste plus comme possibilités que l'un des cinq singulets de l'ion  $U^{4+}$  comme niveau fondamental pour décrire l'ion U de  $URu_2Si_2$ .

## 6.8 Etude sous pression et contrainte uniaxiale des excitations magnétiques à basses températures.

### 6.8.1 Etude sous pression hydrostatique.



**Figure 6.23** – Spectre inélastique de neutrons à  $Q_0$  obtenus sur IN12 à  $P=0.67\text{GPa}$  dans la phase paramagnétique ( $T=20.1\text{K}$ ), dans la phase ordre caché ( $T=13.9\text{K}$ ) et dans la phase antiferromagnétique sous pression ( $T=1.5\text{K}$ ).



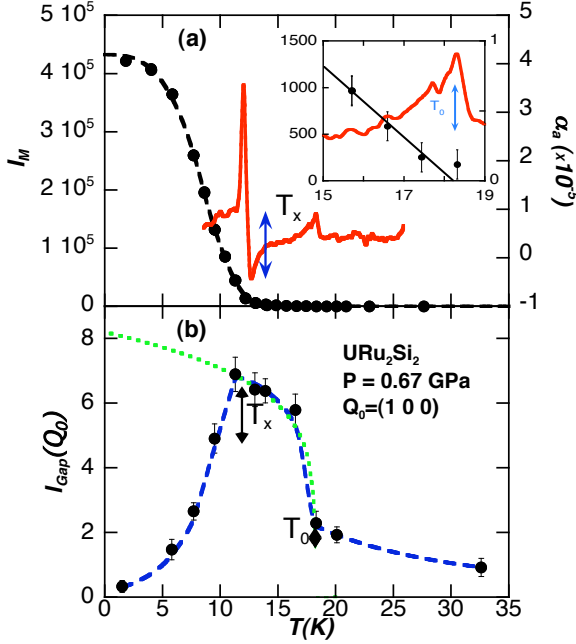
**Figure 6.24** – Spectre inélastique de neutrons à  $Q_1$  obtenus sur IN22 à  $P=0.67\text{GPa}$  dans la phase paramagnétique ( $T=23\text{K}$ ), dans la phase ordre caché ( $T=13.9\text{K}$ ) et dans la phase magnétique sous pression ( $T=1.8\text{K}$ ). Un spectre mesuré en  $Q=(1.3,0,0)$  utilisé comme bruit de fond a été soustrait aux spectres mesurés en  $Q_1$ .

Comme précédemment, les expériences développées ici ont été réalisées sur les spectromètres à trois-axes IN12 (CE E.5) et IN22 (CE E.5). L'expérience la plus marquante sous pression que nous avons réalisée correspond à une mesure où en plus d'installer un échantillon dans une cellule de pression, une jauge de contrainte a été collée sur l'une des surfaces planes clivées perpendiculairement à l'axe  $c$ , ce qui a permis de mesurer simultanément le spectre d'excitation, la valeur du moment ordonné, ainsi que la dilatation thermique suivant l'axe  $a$  de l'échantillon sous pression. Comme nous l'avons indiqué au chapitre 5, les mesures d'expansions thermiques et de diffraction neutronique effectuées à  $P=0.67\text{GPa}$  ont permis de définir les températures de transitions de l'ordre caché  $T_0 = 18.2\text{K}$  et de l'ordre antiferromagnétique sous pression  $T_X = 12.0\text{K}$  (Fig 6.25).

Le signal inélastique en  $Q_0$  mesuré dans les différents régimes de températures est présenté sur la figure 6.23. Dans le régime paramagnétique ( $T = 20.1\text{K}$ ), le signal est faible et fortement amorti. Dans la phase ordre caché à  $T = 13.9\text{K}$ , le spectre inélastique est similaire au spectre mesuré à  $P=0\text{GPa}$  avec un gap en énergie  $E_0$  légèrement plus faible de  $1.25\text{meV}$ . Dans l'état antiferromagnétique ( $T = 1.5\text{K}$ ), aucun signal ni inélastique, ni quasi-élastique n'a pu être détecté.

La figure 6.24 représente l'excitation magnétique au vecteur d'onde  $Q_1$  également dans les trois régimes de températures. Au-dessus de  $T_0$ , le signal est inélastique mais élargi comme dans la phase paramagnétique sans pression. Dans la phase ordre caché, il devient essentiellement inélastique avec un gap en énergie  $E_1 = 5\text{meV}$ . Cette excitation magnétique persiste dans la phase antiferromagnétique mais se décale à plus hautes énergie à  $7.8\text{meV}$ . Ce changement vers des énergies plus élevées s'accompagne comme attendu si le processus induisant cette excitation reste le même, d'une diminution de l'amplitude inélastique (à l'ordre zéro, il est attendu que  $I_{E_1}$  varie comme  $1/E_1$ ).

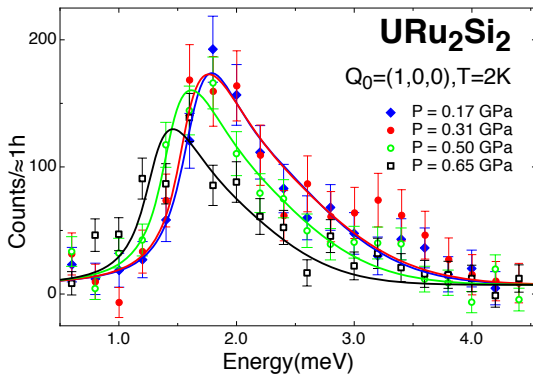
Afin de caractériser précisément la réponse inélastique à  $Q_0$ , nous avons mesuré de nombreux spectres dans la plage de températures allant de 1.5 à 33 K. La figure 6.25(b) montre l'intégration de la susceptibilité dynamique à  $Q_0$ ,  $I_{E_0} = \int_0^{4.5\text{meV}} \chi''(E, Q_0) dE$  où l'excitation magnétique est détectée (Par analogie à pression nulle, nous savons que  $I_{E_0}$  a une variation en température proche de  $\chi(\omega = 0, T)$ ).



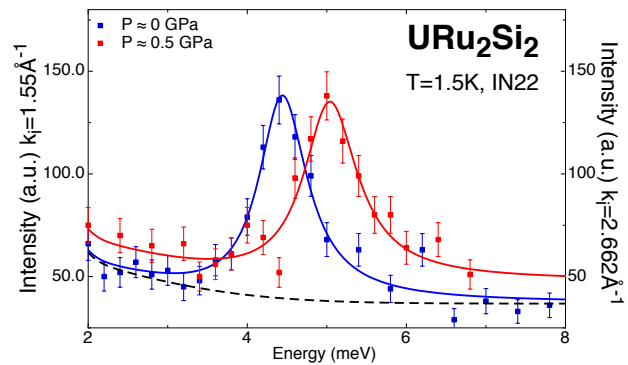
**Figure 6.25** – a) Dépendance en température à  $P=0.67\text{GPa}$  de l'intensité du pic de Bragg magnétique en  $Q_0$  et b) de l'intégration de l'excitation magnétique dans  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . La dilatation thermique en rouge permet de déterminer les températures de transitions  $T_0$  et  $T_X$ . La ligne en traits interrompus verts correspond à l'intégration de l'excitation magnétique sans pression en dessous de  $T_0$ .

La largeur et la position du pic inélastique en  $Q_0$  restent constantes (à la précision de la mesure) au-dessous de  $T_0$  et même à travers  $T_X$ . Dans l'état paramagnétique, le signal fortement amorti augmente progressivement à l'approche de  $T_0$ . A  $T_0$ , l'intensité augmente brusquement. Cette augmentation est très similaire au comportement de la susceptibilité statique en  $Q_0$  trouvé dans l'échantillon à  $P=0$ . Pour  $P=0.67\text{GPa}$ , l'intensité atteint un maximum à  $T_X$ , puis diminue et disparaît lorsque la température tend vers zéro. La susceptibilité disparaît alors que le moment antiferromagnétique se développe en raison de l'effet combiné de la proximité de  $P_X$  et de l'inhomogénéité de la pression (Fig. 6.25(a)). En supposant que  $I_M$  et  $I_{E_0}$  reflètent respectivement la fraction de volume antiferromagnétique et la fraction de volume de la phase ordre caché, nous pouvons affirmer qu'au moins 95% de la phase antiferromagnétique est atteint à 1.5 K pour  $P=0.67\text{GPa}$ .

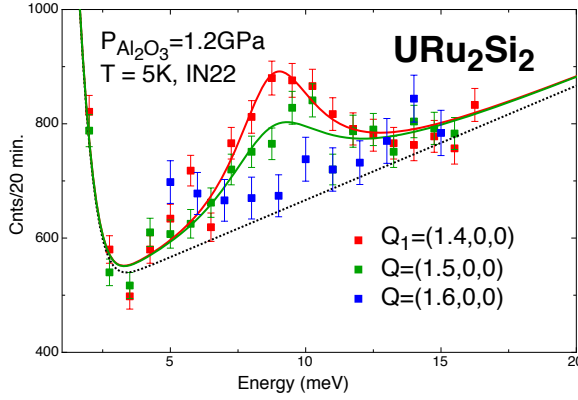
Notre résultat à  $P=0.67\text{GPa}$  montre que la caractéristique principale de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  se produit aussi bien dans la phase ordre caché que dans la phase antiferromagnétique haute pression au vecteur d'onde  $Q_0$ , avec des excitations magnétiques fortes et bien définies dans la phase ordre caché et un important signal magnétique élastique dans l'état antiferromagnétique : les excitations s'effondrant à basse température dans l'état antiferromagnétique. Il est remarquable que cette disparition des excitations à  $P_X$  coïncide avec la disparition de la supraconductivité.



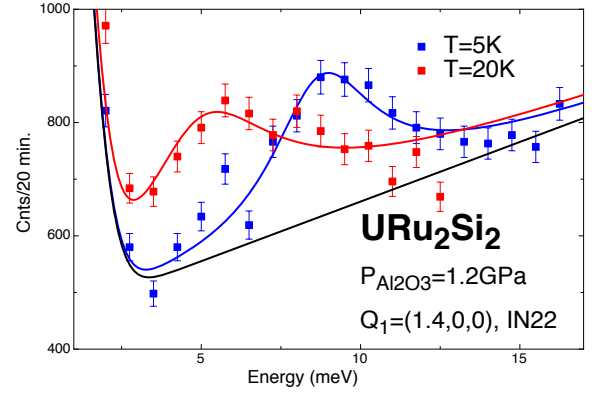
**Figure 6.26** – Spectres inélastiques de neutrons sur  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  en  $Q_0$  pour différentes pressions en dessous de la pression critique  $P_X$ .



**Figure 6.27** – Spectres inélastiques de neutrons sur  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  en  $Q_1$  pour différentes pressions en dessous de la pression critique  $P_X$ .



**Figure 6.28** – Spectres inélastiques de neutrons en  $Q_1$  et proche de  $Q_1$  à  $P=1.2\text{GPa}$ ,  $P_X < P < P^*$ .



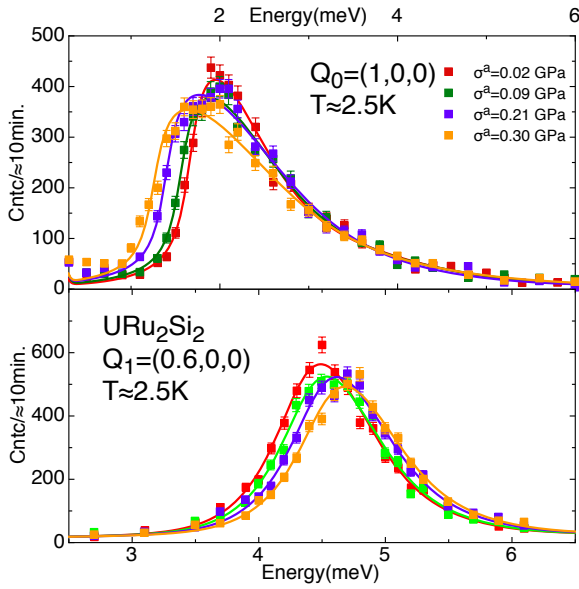
**Figure 6.29** – Spectres inélastiques de neutrons en  $Q_1$  à  $P=1.2\text{GPa}$  pour  $T=5\text{K} < T_0$  et  $T=20\text{K} > T_0$ .

Pour conclure, cette expérience souligne le changement radical dans la réponse de la diffusion inélastique de neutrons à  $Q_0$  précisément à la transition de l'ordre caché à l'ordre l'antiferromagnétique sous pression. La résonance à basse énergie à  $Q_0$  est donc une signature de la phase ordre caché. L'invariance du vecteur d'onde  $Q_0$  dans la phase ordre caché et dans la phase antiferromagnétique AF est fortement appuyée par l'invariance des oscillations quantiques à  $P_X$  et  $P^*$  [107].

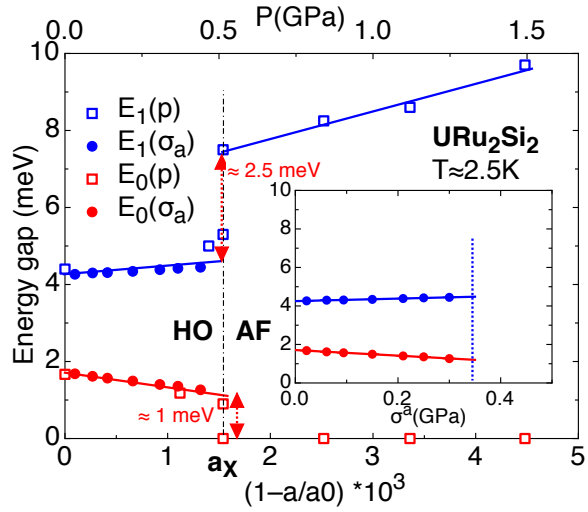
La figure 6.26 montre différents spectres inélastiques au point  $Q_0$  mesurés sur IN12 pour des pressions inférieures à  $P_X$ . On voit une décroissance du gap ainsi que de l'intensité à l'approche de la pression critique  $P_X \simeq 0.5\text{GPa}$ . Cette décroissance de l'intensité est expliquée par une diminution du volume de la phase ordre caché au profit de la phase antiferromagnétique. Le même genre de spectres pour l'excitation en  $Q_1$  montre une augmentation linéaire du gap  $E_1$  avec la pression dans la phase ordre caché (fig. 6.27). Les évolutions des gaps en fonction de la pression ou du paramètre  $a$  (paramètre pertinent pour contrôler la transition entre la phase ordre caché et la phase antiferromagnétique) sont représentées sur la figures 6.31. On voit que ces deux gaps ont des dépendances opposées, comme sous champ magnétique, mais dans le cas du champ magnétique,  $E_0$  croissait et  $E_1$  décroissait.

### 6.8.2 Etude des excitations dans la phase antiferromagnétique haute pression.

Comme nous l'avons vu au chapitre 5, au dessus de la pression critique  $P^* \simeq 1.4\text{GPa}$ ,  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  entre directement de la phase paramagnétique dans la phase antiferromagnétique haute pression. Un spectre inélastique réalisé au vecteur  $Q_1$  à basse température juste au dessus de  $P^*$  ( $P=1.5\text{GPa}$ ) montre que le gap  $E_1$  continue à croître linéairement avec la pression. Les propriétés de la phase antiferromagnétiques de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  sont donc identiques que le passage soit direct de la phase paramagnétique à la phase antiferromagnétique ou bien via la phase ordre caché, bien que la transition devienne du second ordre pour le passage direct c'est-à-dire pour  $P > P^*$ . Il y a une importante modification de l'excitation en  $Q_1$  dans la phase antiferromagnétique sous pression par rapport à cette même excitation dans la phase d'ordre caché : la dispersion suivant la direction  $[h,0,0]$  est beaucoup moins raide et il se peut même que le mode devienne non dispersif (voir figure 6.28). De plus pour les vecteurs  $Q$  décalés de plus de  $\pm 0.15$  r.l.u suivant la direction  $[h,0,0]$ , il n'est plus possible d'observer une excitation magnétique. Cette propriété est assez semblable à ce que l'on voyait déjà dans la phase ordre caché où l'intensité diminuée rapidement quand on s'éloignait de  $Q_1$ . Cependant sachant qu'il n'y a plus d'excitation magnétique dans la phase antiferromagnétique au point  $Q_0$  et que l'excitation en  $Q_1$  est quasiment non dispersive, l'excitation  $E_1$  révèle peut-être son véritable visage : un point de résonance, au moins suivant la direction  $[h,0,0]$ , ou bien un anneau d'excitations : ce résultat reste à vérifier. Ce point est très intéressant car, alors qu'il peut encore persister un doute sur le vecteur de propagation du paramètre d'ordre dans la phase ordre



**Figure 6.30** – Spectres inélastiques de neutrons mesurés sur IN12 en  $Q_0$  (en haut : a), en  $Q_1$  (en bas : b) en fonction de la contrainte uniaxiale suivant  $a$ .



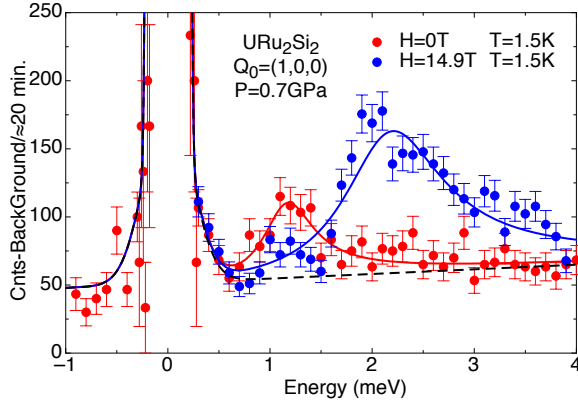
**Figure 6.31** – Evolution des gaps en énergie  $E_0$  et  $E_1$  en fonction de  $a$  et de  $P$ .  $a_x$  correspond à la valeur critique de  $a$  pour la transition du premier ordre entre la phase ordre caché (HO) et la phase antiferromagnétique sous pression (AF). En insert, évolution des gaps en fonction de la contrainte uniaxiale suivant  $a$ .

caché, il est incontestable dans la phase antiferromagnétique que le vecteur d’onde est  $Q_0$  : cela signifie la perte de la translation  $(1/2, 1/2, 1/2)$  donnant un réseau réciproque avec les points  $Q_1=(1.4, 0, 0)$  et  $Q=(1.6, 0, 0)$  équivalents. Alors qu’une excitation existe en  $Q_1$ , aucune excitation en  $Q=(1.6, 0, 0)$  n’a pu être détectée. Cela peut être dû à un facteur de structure de l’excitation faible en  $q=(1.6, 0, 0)$ , mais il semble plutôt que le vecteur  $Q_1$  corresponde à un processus existant déjà dans la phase paramagnétique et qui n’est pas fondamentalement modifié par l’apparition de l’ordre caché ou de l’ordre antiferromagnétique sous pression à basses températures. Les spectres de la figure 6.29 montrent également que, comme sans pression, le gap de l’excitation en  $Q_1$  s’amollit à l’approche de  $T_0$  mais reste inélastique dans la phase paramagnétique.

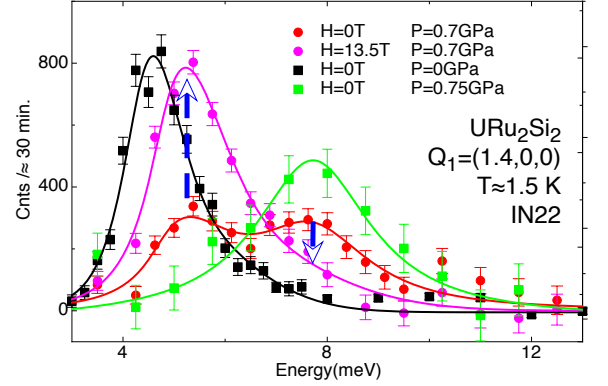
### 6.8.3 Etude sous contrainte uniaxiale suivant l’axe $a$ .

Les mesures sous contrainte uniaxiale suivant  $a$  par diffusion inélastique de neutrons réalisées sur IN12 (CE E.5) à  $Q_0$ , montrent que les variations du gap  $E_0$  et de l’intensité de l’excitation sont faibles en dessous de la contrainte critique, dans la phase ordre caché (voir Fig. 6.30a). Le gap d’énergie  $E_0$  diminue linéairement de 1.68(1) à 1.27(1) meV. La faible modification de l’intensité indique que même pour la plus forte contrainte que nous avons appliquée, l’échantillon demeure principalement dans la phase ordre caché. L’évolution du gap en énergie en fonction de la contrainte est très similaire aux résultats sous pression hydrostatique. En utilisant la valeur de la contrainte critique  $\sigma_X^a = 0.33\text{GPa}$ , déterminée à partir des mesures élastiques de neutrons (voir chapitre 5), nous avons pu déduire que la valeur critique du gap  $E_{0,crit}$  est  $\simeq 1.2\text{meV}$  à  $\sigma_X^a$ , ce qui est pratiquement la même valeur que celle sous pression hydrostatique.

Pour l’excitation en  $Q_1$ , le gap en énergie  $E_1$  augmente légèrement avec contrainte uniaxiale, alors que son intensité diminue légèrement (voir Fig. 6.30(b)). L’augmentation de la valeur du gap de 4.27(1) à 4.48(1)meV est encore proche des résultats obtenus en pression hydrostatique en dessous de la pression critique  $P_X$ . Dans le cas de la pression hydrostatique à la transition ordre caché-antiferromagnétique, l’énergie du gap  $E_1$  saute de  $\simeq 5$  à  $\simeq 8$  meV, mais cette variation de gap peut être différente dans le cas de la contrainte uniaxiale suivant  $a$ . Néanmoins, les évolutions initiales des gaps sous contrainte uniaxiale ou sous pression hydrostatique en dessous des pressions critiques, dans l’état d’ordre caché, sont semblables si on utilise  $a$  comme paramètre pertinent, et donnent la même valeur de gap critique  $E_{0,crit} \simeq 1.2\text{meV}$ . Pour montrer leur similitude, l’évolution des gaps sous pression des excitations  $E_0$  et  $E_1$  a été tracée non seulement en fonction de la pression, mais aussi en fonction du paramètre pertinent  $a$  (plus exactement



**Figure 6.32** – Spectres inélastiques de neutrons mesurés à basse température en  $Q_0$  sur IN14 à  $P=0.7\text{GPa}$ , sans et avec champ magnétique selon  $c$ , de 0 et 14.9T, respectivement.



**Figure 6.33** – Spectres inélastiques de neutron mesurés à basses températures en  $Q_1$  sur IN22 à différentes pressions, avec et sans champ magnétique selon  $c$ . Les courbes en vert et rouge correspondent aux mêmes conditions expérimentales que la figure 6.32

en fonction de  $1-a/a_0$ ). Les gaps se retrouvent alors chacun sur une droite, prouvant une fois encore que le paramètre de maille  $a$  (distance la plus courte entre deux atomes d'uranium) est le paramètre contrôlant le passage de la phase ordre caché à la phase antiferromagnétique sous pression (voir figure 6.31).

## 6.9 Etude sous pression hydrostatique et champ magnétique suivant l'axe $c$ : ré-entrée de l'ordre caché.

La dernière étude des excitations magnétiques par diffusion inélastiques de neutrons présentée ici, a été réalisée en combinant à la fois une pression hydrostatique et un champ magnétique sur IN14 (CE E.5) et IN22 (CE E.5). Le champ magnétique maximal suivant l'axe  $c$  était de 14.9 T, sous une pression fixe d'environ  $P=0.72\text{GPa}$ , c'est-à-dire :  $P_X < P < P^*$ . Les températures des transitions mesurées par dilatation thermique à champ nul donnent  $T_X = 10\text{K}$  et  $T_0 = 18.5\text{K}$  ce qui correspond à une pression légèrement plus faible que celle déterminée dans la cellule par transition supraconductrice du plomb placé près de l'échantillon dans le milieu transmetteur. Nous pensons que cela est dû à l'inhomogénéité de la pression.

La variation en champ magnétique de l'intensité magnétique élastique mesurée au vecteur d'onde  $Q_0$  à basse température ( $T=2.2\text{K}$ ) et  $P=0.72\text{GPa}$  a montré, en raison de la proximité de  $P_X$  et d'un manque d'homogénéité de la pression,<sup>4</sup> un signal loin de celui espéré dans des conditions hydrostatiques parfaites (voir figure 5.12)<sup>5</sup>. Dans ces conditions de pressions expérimentales (non idéales), on peut estimer que 20% de la phase ordre caché persiste dans 80% de la phase antiferromagnétique dominante à cette pression. Cependant, avec un champ magnétique de 14.9 T suivant l'axe  $c$ , la réponse à  $Q_0$  devient caractéristique de la phase ordre caché où l'on retrouve le fort signal inélastique avec un gap en énergie de l'ordre de 2 meV (Fig. 6.32). Le signal magnétique restant à champ nul n'est donc que la conséquence de la fraction résiduelle de 20% de la phase ordre caché. La variation en fonction du champ du gap d'énergie  $E_0$  de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  sous pression est représentée figure 6.22. Les premiers spectres inélastiques en champ ne montrent pas de variation du gap en énergie mais seulement une augmentation de l'intensité de la résonance ce qui est en accord avec un gap critique d'environ  $\simeq 1.0\text{meV}$  et une modification des volumes des phases antiferromagnétique et ordre caché. On ne voit une augmentation du gap seulement à partir d'un champ magnétique de 6T, le gap croissant par la suite selon une loi en  $\sqrt{E_{0,crit} + \alpha(H - H_P)^2}$  pour  $H > H_P = 6\text{T}$ , ce qui est la loi sans pression renormalisée. Le champ magnétique critique qui correspondait au point de croisement de la courbe d'évolution du gap  $E_0$  avec celle du gap  $E_1$ , semble ne pas avoir

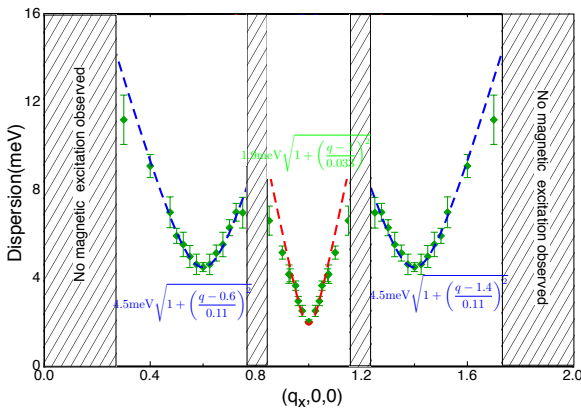
4. probablement dû à la solidification trop rapide du Fluorinert (milieu transmetteur) et l'utilisation d'un monocristal trop grand couvrant plus de 70% de la chambre de pression

5. Dans  $\text{U}(\text{Ru}_{0.98}\text{Rh}_{0.02})_2\text{Si}_2$  où la substitution en rhodium est assez proche d'une pression hydrostatique, nous avons en température et en champ magnétique les caractéristiques d'une transition du premier ordre [108].

changé.

La fraction de volume antiferromagnétique a été confirmée par la mesure de l'excitation au point Q<sub>1</sub> sur le trois-axe thermique IN22 avec et sans champ magnétique. Comme le montre la figure 6.33 pour H=0T, deux gap d'excitation à 5 et 8 meV apparaissent à basse température sur le spectre inélastique, correspondant au mélange de la phase ordre caché et de la phase antiferromagnétique. L'existence de ces deux gaps montre par la même occasion que la transition est bien du premier ordre. Sous champ magnétique fort, seul persiste l'excitation de plus basse énergie, vers 5meV, caractéristique de la phase ordre caché au point Q<sub>1</sub>. Ces différents spectres inélastiques pour différentes valeurs de champs donnent des gaps identiques aux spectres inélastiques pour des pressions de part et d'autre de la pression critique P<sub>X</sub>, comme le montre la figure 6.33. En conclusion, contre toute attente, le champ magnétique favorise la phase ordre caché par rapport à la phase antiferromagnétique sous pression.

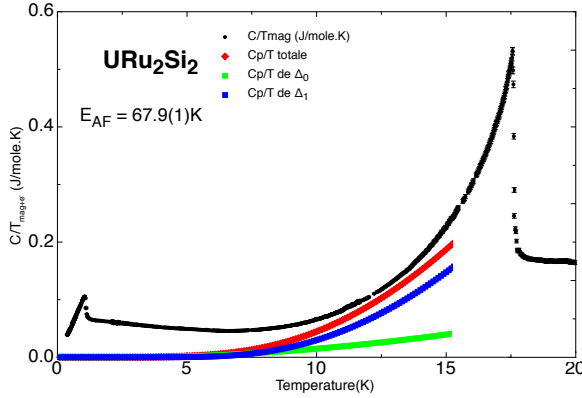
## 6.10 Conclusions sur les excitations magnétiques.



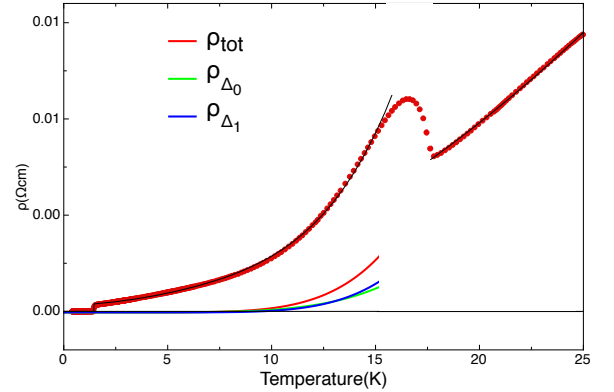
**Figure 6.34** – Nouvelle dispersion de l'excitation magnétique suivant  $[h,0,0]$  à basses températures en tenant compte des conclusions obtenues lors de cette étude. En pointillé, la modélisation des deux dispersions utilisées pour évaluer la chaleur spécifique et la résistivité en dessous de  $T_0$ .

Jusqu'ici, les excitations magnétiques ont été présentées de façon descriptive. L'image que C. Broholm en avait faite où il décrit la dispersion à basse température par un seul mode ajusté avec sept intégrales d'échange (modèle de Wang et Cooper), semble discutable au vu de nos résultats (voir figure 2.9). Déjà C. Broholm perdait rapidement l'intensité des excitations magnétiques lorsqu'il s'éloignait des points Q<sub>0</sub> et Q<sub>1</sub>. Nous avons confirmé la dispersion à basse température à une différence importante près : aucun signal n'a été détecté près du centre de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$ ). Les excitations magnétiques longitudinales ne sont présentes que sur certaines parties de la surface

de la zone de Brillouin paramagnétique, en Q<sub>0</sub>, sur un cercle centré en Q<sub>0</sub> passant par Q<sub>1</sub> et enfin sur la surface en forme de losange perpendiculaire au vecteur  $\vec{b}_3$  (voir figure 4.4) de la zone de Brillouin (cette dernière étant peu étudiée) où elles présentent un maximum dans la dispersion. L'étude en température des points Q<sub>0</sub> et Q<sub>1</sub>, révèle des comportements incompatibles avec une seule excitation : au dessus de  $T_0$ , Q<sub>0</sub> devient quasi-élastique alors que Q<sub>1</sub> reste inélastique ; les réponses de la susceptibilité sont différentes : léger maximum en Q<sub>1</sub> à  $T_0$  alors que Q<sub>0</sub> présente un point d'inflexion et continue à augmenter à basses températures. Les différences continuent sous pression et sous champ magnétique avec la variation des gaps en énergie opposée pour arriver au point clé : au dessus de P<sub>X</sub>, dans la phase antiferromagnétique, disparition de l'excitation en Q<sub>0</sub> alors que l'excitation en Q<sub>1</sub> persiste. Cette persistance confirme que le processus produisant ces deux excitations est différent. Il ne faut cependant pas voir ces excitations comme totalement indépendantes ; la relation des deux gaps semble être montrée par leur évolution semblable en fonction de la température en dessous de  $T_0$ , mais surtout on peut penser que la modification des propriétés magnétiques au dessus de  $T_0$  est due à l'excitation magnétique en Q<sub>1</sub> qui est primordiale pour l'apparition de l'excitation en Q<sub>0</sub>. Pour finir, les excitations dans la phase antiferromagnétique sous pression nous indiquent que bien que la structure magnétique soit tétragonale simple, l'excitation en Q<sub>1</sub> ne semble pas suivre la périodicité de l'ordre magnétique. Ceci va dans le sens d'une dispersion formée de deux modes comme modélisée dans la figure 6.34.



**Figure 6.35** – Modélisation de la chaleur spécifique due aux deux excitation définies dans la figure 6.34 et comparaison à la mesure de la chaleur spécifique de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. La contribution de Q<sub>0</sub> (en vert) est faible par rapport à celle de Q<sub>1</sub> (en bleu) : la courbe rouge est la somme des contributions Q<sub>0</sub> et Q<sub>1</sub>.



**Figure 6.36** – Modélisation de la chaleur résistivité due aux deux excitation définies dans la figure 6.34 et comparaison à la résistivité de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. La contribution de Q<sub>0</sub> (en vert) est faible par rapport à celle de Q<sub>1</sub> (en bleu) : la courbe rouge est la somme des contributions Q<sub>0</sub> et Q<sub>1</sub>.

## 6.11 Modélisation de la chaleur spécifique et de la résistivité par la dispersion des excitations magnétiques.

Maintenant que nous avons une nouvelle image de la dispersion des excitations magnétiques à basses températures et que nous savons que cette (ou ces dispersions) varie peu avec la température jusqu'à 15K, nous pouvons faire une approximation de la contribution de cette dispersion à la résistivité et à la chaleur spécifique. Pour cela, nous allons utiliser nos modèles pour système antiferromagnétique avec gap dans la dispersion, mais en l'appliquant au deux minimums considérés comme indépendants (voir figure 4.7). Cela nous permet d'avoir une idée de la contribution de chacun de ces modes. En pratique, le vecteur d'onde  $Q_1$  présente 4 minimums dans la BZ avec des pentes  $D'$  en moyenne 3 fois plus faibles que celles en  $Q_0$  qui ne présente qu'un seul minimum avec un gap environ trois fois plus faible. La modélisation de la courbe de dispersion magnétique par une somme de ces excitations antiferromagnétiques en  $Q_0$  et en  $Q_1$  (cinq branches d'excitations) est une approximation grossière donnant une idée de la contribution de chaque "gap" : une seule courbe de dispersion est détectée et semble exister dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. De plus, aucune excitation n'a jamais été détectée proche du point  $\Gamma$ , centre de la BZ.

### 6.11.1 Chaleur spécifique.

Pour la chaleur spécifique, on arrive à une contribution en  $Q_1$  presque quatre fois plus importante que celle en  $Q_0$  surtout au plus hautes températures. Ceci indique que les contributions de hautes énergies de la dispersion ne sont pas négligeables. Cependant on voit que la somme des deux contributions est supérieure à la mesure en tenant compte d'un terme  $\gamma$  (figure 6.35). Ceci est certainement dû à la présence d'un maximum sur la courbe de dispersion en  $Q=(1/2,1/2,0)$  rendant l'approximation de la dispersion par une dispersion antiferromagnétique autour de  $Q_1$  inadaptée pour les grandes énergies. Donc pour rendre compte de la chaleur spécifique, il faudrait utiliser la véritable dispersion et ne pas négliger les contributions de hautes énergies. La prépondérance de  $Q_1$  explique en partie la valeur du gap déterminée en prenant notre modèle antiferromagnétique avec un seul gap, ainsi que son évolution en fonction du champ magnétique.

### 6.11.2 La résistivité.

La modélisation de la résistivité par la somme des dispersions des excitations magnétiques en  $Q_0$  et  $Q_1$  a été comme précédemment réalisée jusqu'à 15K. Cette fois-ci on trouve que les contributions de chaque excitation en  $E_0$  et en  $E_1$  sont pratiquement semblables (voir figure 6.36). Ce comportement semble



expliquer pourquoi la valeur du gap déduite du modèle de la résistivité est une moyenne des gaps  $E_0$  et  $E_1$  ( $\simeq 36\text{K}$ ), valeur bien inférieure à celle déduite de la chaleur spécifique. Ceci montre que la résistivité est plus sensible à la partie de basses énergies de la courbe de dispersion et qu'elle donnera des valeurs plus proches de la véritable valeur du gap dans le cas d'un système antiferromagnétique classique.

Grâce à cette modélisation, nous venons de réconcilier les valeurs de gaps déterminées par mesures macroscopiques avec celles de la courbe de dispersion déterminée par diffusion inélastique de neutrons en dessous de  $T_0$ .

# Chapitre 7

## Discussions, perspectives et projets.

### 7.1 Discussions sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

#### 7.1.1 Résumé.

##### La structure nucléaire

La première propriété remarquable de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> est sa structure cristallographique avec une distance uranium-intermétallique légèrement supérieure à la distance uranium-silicium alors que c'est l'inverse pour tous les autres composés de type I4/*mmm* 1-2-2 à base d'uranium. Cette propriété est cependant générale pour les composés de type 1-2-2 à base de ruthénium. Au vu de la quasi-égalité de ces distances, on peut s'interroger sur les implications sur le champ électrique cristallin et si celui-ci ne peut pas être modifié par une possible inversion de ces distances lors du refroidissement ?

La très forte extinction, qui n'est pas surprenante au vu de la faible distribution des paramètres de réseau, est aussi importante dans la phase paramagnétique que dans la phase ordonnée. La non modification de celle-ci à la transition T<sub>0</sub> est un peu surprenante pour un système tétragonal centré supposé perdre sa translation (1/2,1/2,1/2) (devenant ainsi tétragonal simple au dessous de T<sub>0</sub>). Cependant le groupe d'espace I4/*mmm* avec les positions atomiques de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> peut perdre cette translation sans modification des positions atomiques : seules certaines symétries locales des atomes sont perdues. Par contre la non-modification de l'extinction semble indiquer qu'il n'y a pas de transition structurale tétragonale-orthorhombique avec perte de l'axe 4 et formation de domaines.

##### Mesures macroscopiques

Les formules développées dans ce manuscrit ont permis de comprendre, pour la première fois, pourquoi les valeurs des gaps obtenues par résistivité ou chaleur spécifique étaient si différentes des gaps mesurés par diffusion neutronique. Même si en pratique, des nouvelles formules sont valables pour des systèmes antiferromagnétiques, elles ont permis d'obtenir pour la chaleur spécifique et la résistivité des valeurs de gaps plus petites qu'avec les formules d'Andersen (valables pour les systèmes ferromagnétiques). Ces valeurs sont cependant à prendre avec précaution car elles peuvent, comme dans le cas de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, correspondre à la moyenne des différents extremums avec des poids inconnus. En fait, le plus intéressant dans ces mesures est la preuve indéniable, grâce à la résistivité, de l'ouverture d'un gap partiel au niveau de Fermi à T<sub>0</sub>. Par contre il est difficile de savoir avec le comportement de la chaleur spécifique au dessus de T<sub>0</sub> si on a à faire à un système avec un comportement fermion lourd et une forte renormalisation de  $\gamma$  ou seulement à 3 niveaux de champ cristallin : la contribution électronique disparaissant vers 150K dans les deux cas comme attendu dans cette gamme de température.

Avant de décrire les résultats, il est important de rappeler que notre modélisation ne prend pas en compte la variation en température de la dispersion (et donc des gaps) qui commence à varier à partir de 15K. La modélisation de la résistivité dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> montre que la contribution des dispersions des gaps  $E_0$  et  $E_1$  sont très proches pour les températures inférieures à 15K, gamme de température où une approximation est possible car en plus de la faible variation de la dispersion, la résistivité n'est

plus affectée par la modification du nombre de porteurs de charges. Je rappelle que cette modification provient de l'ouverture d'un gap partiel à la surface de Fermi. La valeur du gap pouvant être déduite par l'ajustement de la résistivité est une moyenne entre  $E_0$  et  $E_1$ , soit 36K en accord avec une contribution égale de ces deux gaps.

Pour la chaleur spécifique, on a montré que la contribution du gap en  $Q_1$  est largement dominante sur celle en  $Q_0$ . Ceci explique en partie la valeur du gap trouvée ainsi que son évolution en champ magnétique. Cependant cela montre aussi que les contributions de hautes énergies ne sont pas négligeables, et qu'un bon ajustement nécessiterait de connaître toute la courbe de dispersion. L'ajustement de la chaleur spécifique juste par un modèle d'excitations antiferromagnétiques dans le cas de  $URu_2Si_2$  va donner une valeur de gap sans grande signification pour les excitations.

### Le petit moment magnétique et l'ordre caché

Bien que le petit moment dipolaire antiferromagnétique  $m_0$  ne puisse être le paramètre d'ordre principal, nous avons montré que sa valeur de  $0.012(1) \mu_B/U$  est pratiquement indépendante des différents échantillons ce qui confirme une propriété intrinsèque. Ceci implique que ce petit moment est alors un paramètre d'ordre secondaire : il existe alors un couplage linéaire entre le paramètre d'ordre principal (l'ordre caché) et  $m_0$  qui appartiennent à la même représentation irréductible, ce qui conduit à certaines propriétés démontrées par N. Shah *et al.* [80] sous champ magnétique et trouvées expérimentalement, mais aussi sous pression, démontrées par V. Mineev *et al.* [46] et qui ne sont pas en contradiction avec le diagramme déterminé. La conclusion est que le petit moment magnétique intrinsèque  $m_0$  et le paramètre d'ordre principal appartiennent à la même représentation irréductible  $A_2^-$ . Au vu de la valeur moyenne des quatre opérateurs appartenant à cette représentation en considérant que les niveaux de plus basse énergie sont  $|\Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$ ,  $|\Gamma_{t2}\rangle$ ,  $|\Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$ , le paramètre d'ordre caché, dans un modèle localisé, ne peut être que le dotriacontapôle  $D_z^\beta$ . Cette démonstration est faite en supposant que le paramètre d'ordre principal brise la symétrie par renversement du temps<sup>1</sup> : la dépendance en champ du moment magnétique ne peut être reproduite qu'avec cette hypothèse, mais il faudrait, pour vraiment avaliser ce résultat, montrer que le petit moment  $m_0$  disparaît en même temps que l'ordre caché, ce que nous avons montré pour la température au moins. Le même paramètre d'ordre dotriacontapolaire  $D_z^\beta$  est trouvé par l'analyse des mesures de densité d'aimantation sous champ magnétique avec une analyse différente, mais toujours en considérant que les niveaux de plus basses énergies sont  $|\Gamma_{t1}^{(1)}\rangle$ ,  $|\Gamma_{t2}\rangle$ ,  $|\Gamma_{t1}^{(2)}\rangle$ . Nous avons aussi prouvé que les excitations magnétiques montrent que ni le niveau fondamental, ni le premier niveau excité ne sont des doublets, ce qui montre en passant que l'ion est  $U^{4+}$  dans un modèle magnétique localisé. Pour finir, il est facile de voir que pour avoir des valeurs du dotriacontapôle  $D_z^\beta$  ( $\propto \sin(2\alpha) \cos(\theta_1)$ ) et des excitations magnétiques (longitudinales) ( $\propto \cos(2\alpha) \sin(\theta_1)$ ) simultanément importants avec le petit moment  $m_0$  faible ( $\propto \sin(2\alpha) \sin(\theta_1)$ ) il faut des valeurs  $\theta_1$  du champ cristallin et  $\alpha$  pas trop faibles impliquant l'existence du petit moment. Ce résultat semble contredire certaines mesures de RMN [76,109–113], de NQR [114,115] et de muons [116]. D'abord ces mesures arrivent rarement au même résultats lorsqu'elles sont réalisées sur différents échantillons. Les effets recherchés sont tellement faibles que la moindre impureté magnétique donne plus de signal que la réponse de  $URu_2Si_2$  (voir par exemple sur les résultats de H. Amitsuka sur la période 1999 à 2007 [85]). Le problème principal de ces mesures est qu'elles ne sondent pas directement l'atome magnétique mais son influence sur les autres atomes où à un autre site. Or l'influence magnétique d'un moment dotriacontapolaire doit être assez particulière et surtout elle décroît rapidement pour être nulle à grande distance. Cependant la mesure de la dépendance angulaire de la susceptibilité de S. Kambe [76] est en accord avec le modèle de dotriacontapôle  $D_z^\beta$  couplé avec le dipole  $J_z$ .

### La phase antiferromagnétique induite sous pression

La transition entre la phase ordre caché (que je pense être  $D_z^\beta$ ) et la phase antiferromagnétique ( $J_z$ ) s'explique par la diminution de la plus courte distance entre uranium. Ce résultat a été confirmé par comparaison des pressions critiques (hydrostatique et contrainte uniaxiale suivant  $a$ ). Cependant cette distance ne semble pas être celle qui contrôle la transition de l'état paramagnétique à l'état d'ordre caché.

1. Si on ne considère pas que le paramètre d'ordre principal brise l'invariance par renversement du temps, alors un couplage de type  $\Psi m_0^2$  serait possible. Cependant comme  $m_0$  est déjà du second ordre le couplage interviendrait au 4<sup>ème</sup> ordre, ce qui est extrêmement faible et n'influe pas trop sur le système.

Cette transition mérite encore des études, certainement plus avec des mesures macroscopiques que par des mesures de diffusion neutronique : l'apparition du moment dipolaire à T<sub>0</sub> étant difficilement détectable par cette sonde.

L'idée de base de notre interprétation est une modification du champ électrique cristallin. En général, on ne tient jamais compte de cette modification, du moins à ma connaissance, car la faible modification des paramètres de maille n'implique pas de forte modification de celui-ci. Cependant dans notre cas, les positions relatives des atomes de ruthénium et de silicium peuvent modifier substantiellement ce champ électrique cristallin expliquant ainsi notre modèle. Comme nous l'avons montré dans notre étude du facteur de forme magnétique, la compétition entre ces deux phases correspond à la complémentarité entre  $J_z$  et  $D_z^\beta$  qui sont en quadrature de phase par rapport au paramètre  $\theta_1$  du champ électrique cristallin.

### Les excitations magnétiques dans la phase supraconductrice

En comparaison avec le supraconducteur à fermions lourds UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> [102] où de grandes contributions quasi-élastiques avec de faibles largeurs  $\Gamma$  sont détectées au-dessus de T<sub>sc</sub> à un point "chaud" Q<sub>0</sub>(=(0,0,0.5)), URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> présente seulement de larges excitations pour une gamme de vecteurs Q importante localisée proche du bord de la zone de Brillouin de la phase paramagnétique. Il n'est donc pas surprenant qu'aucune résonance de basse énergie ne puisse être détectée à Q<sub>0</sub> dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> est le seul où une nouvelle résonance magnétique (E<sub>c</sub> ~ 0.35meV) apparaît au point "chaud" dans l'état supraconducteur, et coexiste avec l'excitation magnétique d'une énergie E<sub>0</sub> ~ 1.65meV, qui existe déjà dans l'état antiferromagnétique. Cette nouvelle résonance magnétique commence comme une contribution quasi-élastique de faible largeur  $\Gamma \sim 0.1\text{meV}$  dans l'état antiferromagnétique au dessus de T<sub>sc</sub>, et l'excitation magnétique E<sub>0</sub> est déplacée de 1.5 à 1.65meV en entrant dans la phase supraconductrice [117, 118]. Des modèles théoriques basés sur les excitations magnétiques provenant d'une interaction du champ cristallin et des intégrales d'échange magnétique prédisent une résonance supraconductrice à 0.3 meV et un décalage des excitations magnétiques de 1.5 à 1.65meV à savoir, un changement  $\delta E_0/E_0 \sim 10\%$  pour la température critique T<sub>sc</sub>=1.8 K. Pour URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> le changement reporté  $\delta E_0/E_0 \sim 3\%$  pour le T<sub>sc</sub>=1.4K. Ce faible effet peut être la conséquence d'une valeur de  $\gamma$  plus faible (65 mJ mole<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>) de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> par rapport à celle de UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (110 mJ mole<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>). Une autre preuve du lien de la supraconductivité à la résonance E<sub>0</sub> est la disparition simultanée de la résonance E<sub>0</sub> et la phase supraconductrice quand URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> entre dans la phase antiferromagnétique haute pression (au dessus de P<sub>X</sub>  $\simeq$  0.5GPa).

### Les excitations magnétiques dans la phase ordre caché

Dans notre modèle, les excitations magnétiques en Q<sub>0</sub> correspondent aux fluctuations entre les niveaux  $\Gamma_{t1}^{(1)}$  et  $\Gamma_{t2}$  dont l'intensité est proportionnelle à  $\langle \Gamma_{t1}^{(1)} | J_z | \Gamma_{t2} \rangle \propto \sin(\theta_1)$ . La persistance de l'excitation E<sub>1</sub> à Q<sub>1</sub> dans la phase paramagnétique apparaît corrélée à la persistance d'un gap dans la phase antiferromagnétique sous pression. L'existence de ce gap est certainement nécessaire pour que le système ne finisse pas dans l'état fondamental paramagnétique (certainement comme pour UFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> et UOs<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : ceci donnant un intérêt certain à l'étude de ces composés). L'excitation en Q<sub>1</sub> correspond peut-être au côté itinérant de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, tandis que l'excitation en Q<sub>0</sub> au caractère localisé, dans un modèle dual itinérant-localisé. La perte des porteurs de charges électroniques à T<sub>0</sub> modifie la susceptibilité en Q<sub>0</sub> pour donner naissance à une résonance bien définie et la mise en place de l'ordre caché à longue portée. Q<sub>0</sub> est le vecteur d'onde commandant à la fois l'ordre caché et la phase antiferromagnétique. Le cas hypothétique d'une phase intermédiaire d'onde de densité de spin au vecteur Q<sub>1</sub> à un état antiferromagnétique de vecteur d'onde Q<sub>0</sub> au dessus de P<sub>X</sub>, devrait être accompagné par un changement radical des excitations à Q<sub>1</sub> mais aussi des mesures de transport, ce qui n'est pas observé. Une autre difficulté est de préciser la structure de bande dans les différentes phases en fonction de l'hypothèse de la localisation ou non des électrons 5f pour clarifier les gaps au niveau de la surface de Fermi. Enfin, notre observation d'une résonance spécifique associée à un ordre peut certainement entrer dans la même classe de phénomènes que la résonance observée dans les supraconducteurs non conventionnels [119].

Développons un peu l'idée de dualité localisé-itinérant :

Commençons par Q<sub>1</sub>. A haute température seul ce mode semble exister ou être intense. Je pense que le quasi-gap (il est difficile de dire si ce gap existe au dessus de 70K) doit aussi exister sur une grande gamme de vecteur Q (peut-être même en Q<sub>0</sub>). De la température ambiante et jusque vers 70K, nous avons un

genre de réseau Kondo avec un renforcement des excitations longitudinales localisées sur certains points du réseau réciproque. Le nombre de porteurs de charge diminue avec la température jusqu'à une température de cohérence. La diminution du nombre de porteurs va permettre l'apparition du caractère localisé de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Nous voyons donc à partir de 70K apparaître des fluctuations magnétiques au point Q<sub>0</sub> qui se développent rapidement. De 70K à T<sub>0</sub> ≈ 18K, les deux susceptibilités en Q<sub>0</sub> et Q<sub>1</sub> semblent se développer indépendamment bien qu'en fait la susceptibilité en Q<sub>0</sub> soit amplifiée par la diminution du nombre de porteurs de charge. Je pense que l'effet du champ cristallin est modifié par la modification du nombre de porteurs de charge passant à quasi-localisés alors qu'auparavant, c'est à dire à plus haute température le système était plutôt itinérant : donc la première étape est le passage d'itinérant à quasi-localisé. A T<sub>0</sub>, on entre dans un système encore plus localisé, avec l'apparition de l'ordre. Cependant cette ordre n'étant pas dipolaire, la susceptibilité statique ne diverge pas de façon traditionnelle. En Q<sub>1</sub>, la susceptibilité stagne, mais aucun ordre n'apparaît. Ce qui est remarquable, est la persistance de ce mode dans la phase AF sous pression : il semble devenir un "hot spot" comme dans la phase paramagnétique entre 70K et T<sub>0</sub>. Sous champ magnétique, le mode E<sub>1</sub> tend à devenir le mode de plus basse énergie comme l'indique l'évolution des gaps en fonction du champ magnétique à basses températures. Bien sûr il est impossible d'étudier ces excitations à d'aussi hautes valeurs de champ magnétique, mais les résultats récents en diffraction semblent aller dans cette direction [120].

Passons à l'excitation en Q<sub>0</sub>. Notre étude indique qu'elle n'existe que dans la phase ordre caché. La susceptibilité de ce mode est particulière : on ne trouve pas de divergence à T<sub>0</sub> comme attendu pour la susceptibilité d'un composé antiferromagnétique, mais une augmentation lorsque la température décroît : cela ressemble plus à l'évolution en fonction de la température d'un paramètre d'ordre. La création de ce gap affecte fortement le gap en Q<sub>1</sub>. Dans la phase antiferromagnétique, aucune excitation en Q<sub>0</sub> n'a pu être observée : peut-être cessent-elles d'être longitudinales ou bien sont-elles à plus hautes énergies.

La différence des processus donnant ces deux gaps me fait conclure qu'un seul couplage entre un paramètre d'ordre ne peut reproduire physiquement la courbe de dispersion et que ces deux gaps viennent de processus différents bien que couplés. On a peut-être un couplage entre un processus de magnétisme itinérant et un processus magnétisme localisé conduisant à la courbe de dispersion que l'on trouve à basses températures. Vu que le processus en Q<sub>0</sub> disparaît (ou est fortement atténué) au dessus de T<sub>0</sub>, seul le processus itinérant persiste au dessus de T<sub>0</sub>. C'est peut-être le point faible des nombreuses études réalisées sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> jusqu'ici : les excitations dans la phase paramagnétique. Je pense que les résultats de cette étude devraient être proches de ceux de la phase haute pression. L'étude des excitations dans ces deux phases (paramagnétique et antiferromagnétique sous pression) devrait fournir des renseignements sur les caractéristiques du magnétisme dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

## Conclusion

Le facteur de forme magnétique de l'atome d'uranium montre que nous avons affaire à un système magnétique plutôt localisé : il ressemble plus à celui d'une terre rare qu'à celui du fer, tout au moins c'est la partie la plus localisée qui subit la plus importante modification à la transition entre l'état paramagnétique et la phase d'ordre caché. En partant de l'évolution des excitations magnétiques sous champ, nous sommes arrivés à la conclusion que seuls des singulets pouvaient être le niveau fondamental et le premier niveau excité dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Cela nous oblige à prendre l'ion U<sup>4+</sup> comme atome magnétique. Ce résultat est en accord avec la tendance que donne les paramètres de maille et la comparaison avec les composés de la famille RERu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Cependant il faut mettre un petit bémol, cette comparaison montre surtout que l'on est loin d'un ion U<sup>3+</sup> et que l'on tend vers U<sup>4+</sup>. Les résultats de spectroscopie par photo-émission obtenus au dessus de T<sub>0</sub> trouvent aussi une valence intermédiaire mais avec un caractère plus U<sup>3+</sup> que U<sup>4+</sup> [121]. Ce résultat est en accord avec les calculs de H. Ikeda [41], mais il ressort de ce calcul que URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> à un double comportement : même si la valence calculée est proche de U<sup>3.36+</sup>, il faut voir que la densité se décompose en deux l'une correspondant à environ 2 électrons beaucoup plus localisée que les 0.6 autres électrons.

Nous avons travaillé en couplage Russel-Saunders qui possède des bases de calcul mieux établies. Il semble que les atomes d'uranium soient plus proches d'un couplage  $j$ - $j$  et un calcul semblable à celui de H. Ikeda [41] est en projet. Cependant comme le montre le schéma A.1, les deux bases ne sont pas très différentes. En travaillant dans la base  $|JM\rangle$ , nous avons déduit les fonctions propres du système ainsi que leurs énergies. Nous ne nous sommes intéressés qu'au niveau fondamental et au premier niveau excité

(le second niveau excité a plus été imposé par la solution que par la nécessité de le prendre en compte). Ces deux niveaux de champ cristallin sont en accord avec les derniers modèles de champs cristallins développés par T. Yanagisawa [122], H. Kusunose [98] et il y a longtemps par G.J. Nieuwenhuys [123]. Déjà G.J. Nieuwenhuys prédisait une variation du champ électrique cristallin avec la température. Ses paramètres donnent aussi l'énergie du premier niveau excité à 42K et le second à 170K, des valeurs environs 30% plus faibles que les nôtres, mais donnant un ajustement de la susceptibilité et de l'aimantation trop importante par rapport à celle de la mesure. Nous pouvons en conclure que notre schéma de champ cristallin avec  $\Gamma_{t1}^1 - \Gamma_{t1} - \Gamma_{t1}^2$  et des écarts en énergie de 50K et 200K (les autres niveaux étant à plus de 600K) va non seulement donner un meilleur ajustement de la susceptibilité, de l'aimantation mais aussi de la chaleur spécifique pour des températures supérieures à  $T_\chi \simeq 70$ K. Nieuwenhuys calculait cependant un moment dipolaire assez important de l'ordre de  $2.7\mu_B$ , mais il ne tenait pas compte dans son modèle des contributions de  $B_4^4$  et  $B_6^4$  qui semblent fortement liées à l'ordre caché. Donc en partant d'un modèle très similaire nous avons montré que pour certaine condition de champ cristallin l'ordre principal n'est plus l'ordre dipolaire  $J_z$  mais le dotriacontapôle  $D_z^\beta$ .

En partant d'un Hamiltonien considérant le champ cristallin, l'interaction entre multipôles et le terme Zeeman :

$$H = H_{CEF} - \sum \lambda_{OP} O_i \cdot O_j - g\mu_B J_z H$$

nous arrivons dans notre cas où les paramètres d'ordre à considérer sont  $J_z$  et  $D_z^\beta$  à l'Hamiltonien :

$$H = H_{CEF} - \sum \lambda_{J_z}(q) \sigma_q \sigma_{-q} - \sum \lambda_{D_z^\beta}(q) \zeta_q \zeta_{-q} - \sum \lambda_{cp}(q) / 2 (\sigma_q \zeta_{-q} + \zeta_q \sigma_{-q}) - g\mu_B J_z H$$

les paramètres d'ordre  $J_z$  et  $D_z^\beta$  peuvent être couplés car appartenant à la même représentation irréductible. Cet Hamiltonien avec ce couplage linéaire  $\lambda_{cp}$  entre  $J_z$  et  $D_z^\beta$  permet d'expliquer le petit moment dans la phase ordre caché ainsi que sa variation à basse température en fonction d'un champ magnétique suivant  $c$  et le diagramme de phase sous pression avec la ligne de transition de premier ordre entre les deux états où alternativement le dotriacontapôle  $D_z^\beta$  à basse pression et le dipôle  $J_z$  à haute pression dominant. A la différence de H. Kusunose qui suppose une variation linéaire des intégrales  $\lambda_{J_z}(q)$  et  $\lambda_{D_z^\beta}(q)$  en fonction de la pression, dans notre modèle la pression fait varier le paramètre  $\theta_1$  du champ cristallin et en particulier permet le changement de signe de  $f = 24(B_2^0 - 5B_4^0 + 630B_6^0)$  correspondant alors à cette transition.

Comme tous ceux qui ont essayé de modéliser la courbe de dispersion magnétique, nous avons eu besoin de sept intégrales d'échange. Cependant en utilisant ce modèle, il est facile de montrer que l'intensité de l'excitation magnétique (voir par exemple expression (8) dans référence [24]) varie en première approximation en  $1/\omega_q$  ( $\omega_q$  étant la dispersion magnétique). On voit alors que l'intensité en  $Q_0$  devrait être trois fois plus intense qu'en  $Q_1$  alors qu'elle est deux fois moins intense et qu'au point  $\Gamma$  l'intensité devrait être seulement dix fois plus faible, donc facilement détectable, alors qu'aucun signal magnétique est observé. Nous avons montré qu'en fait le processus donnant l'excitation en  $Q_0$  n'a pas la même origine que le processus donnant l'excitation en  $Q_1$ . Le processus donnant  $Q_0$  peut être déduit de notre Hamiltonien et seules les excitations magnétiques autour de  $Q_0$  peuvent être interprétées par le modèle de Wang et Cooper, avec alternativement  $J_z$  et  $D_z^\beta$  comme paramètre d'ordre principal. Cela n'est pas vrai pour l'excitation en  $Q_1$ . Le processus créant l'excitation  $Q_1$  lui reste à déterminer. Cette excitation apparait pour des températures bien plus hautes que  $T_0$  très certainement autour de  $T_\chi \simeq 70$ K et elle est très certainement indispensable pour l'apparition de l'ordre caché.

Avant de finir, je voudrais expliquer pourquoi j'ai fait peu de comparaison avec les nombreux modèles théoriques développés sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. D'abord, aucun ne prédit le caractère différent des excitations magnétiques qui sont peut-être le point le plus marquant de l'ordre caché. Ensuite la plupart d'entre eux expliquent un effet et arrivent à prédire des propriétés en contradiction avec les autres résultats expérimentaux. Au vu du nombre de théories développées autour de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, environ une centaine, je me suis limité seulement à celles qui ne sont pas en contradiction avec mes résultats expérimentaux ou qui apportent quelque chose à mon interprétation.

## 7.2 Projets sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

Malgré le nombre impressionnant d'expériences déjà réalisées sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, que ce soit en diffusion de neutrons ou autres, il en reste encore beaucoup à réaliser.

### Etudes sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

En premier lieu, pour comprendre l'évolution du magnétisme dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, la détermination des dispersions des excitations magnétiques (si elles existent) sont à réaliser dans les différents régimes de température, c'est-à-dire au dessus de la température de cohérence ( $T_{coh} \simeq 70K$ ), entre  $T_{coh}$  et  $T_0$ , et en dessous de  $T_0$  où quelques éclaircissement doivent encore être apportés autour du point  $X=(1/2,1/2,0)$  maximum de la dispersion. D'après notre modèle, la trace d'un champ électrique cristallin devrait exister dans ces différents régimes. Bien qu'il soit rare de voir un champ cristallin dans les composés à base d'uranium, nous savons déjà qu'un fort signal magnétique existe dans ces différents régimes au point  $Q_1$ . La connaissance de ces excitations serait d'un intérêt important pour les différents modèles théoriques. Elle montrerait aussi quel vecteur  $Q$  contrôle l'évolution du magnétisme dans ces régimes loin de la phase ordre caché où  $Q_0$  est le vecteur d'onde de l'ordre.

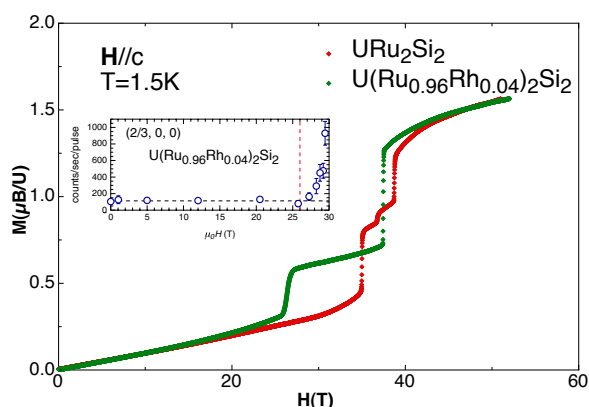
Grâce à de récents progrès dans le domaine des champs magnétiques pulsés, il est aujourd'hui envisageable de déterminer les phases magnétiques apparaissant à des champs critiques supérieurs à 30T. C'est ce que nous avons réalisé pour  $U(Ru_{0.96}Rh_{0.04})_2Si_2$  où une phase ferrimagnétique avec le vecteur d'onde  $k=(2/3,0,0)$  a été déterminée [120]. Bien que la phase ferrimagnétique attendue dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> doit être légèrement différente (réponse de l'aimantation proche du champ critique différentes pour ces deux composés voir figure 7.1), le vecteur de propagation devrait être proche de  $Q_1$  comme dans  $U(Ru_{0.96}Rh_{0.04})_2Si_2$ . Avec la nouvelle génération de bobines pour champs pulsés, il sera possible d'obtenir des champs magnétiques d'environ 40T avec des pulses plus long (10ms au lieu de 1ms), rendant la détermination de l'ordre ferrimagnétique au dessus de  $H_c$  dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> un objectif à portée de main. Ce résultat est important car cette nouvelle phase permettrait de connaître quelles sont les intégrales d'échange en compétition dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

A basses températures, il reste aussi à finir l'étude sous contrainte uniaxiale suivant la direction  $a$  dans la phase antiferromagnétique. Cette étude a un grand intérêt à cause de la brisure de symétrie induite par cette contrainte : orthorhombique dans la phase paramagnétique. Les résultats de dilatation thermique semblent indiquer que URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> essaie de retrouver la symétrie tétragonale dans la phase ordre caché (anomalie suivant toutes les directions). Par contre la phase antiferromagnétique haute pression à plus basse température, où seul un des axe  $a$  présente une anomalie sur les mesures de dilatation thermique, indique que de nouveau le cristal retrouve une symétrie orthorhombique. L'étude des excitations magnétiques sous contraintes par diffusion inélastique de neutrons est un défi important comme l'a été l'expérience où l'on a mesuré simultanément la diffusion inélastique de neutron et la dilatation thermique. En effet, avec des cristaux devant répondre au critère de contrainte uniaxiale ( $h/d > 2$ ), la limite de rupture de l'échantillon est vite atteinte. De plus, comme sous pression, la meilleur façon de procéder serait de réaliser simultanément une mesure de diffusion neutronique et une mesure de dilatation thermique permettant ainsi de savoir dans quelle phase se trouve l'échantillon. Vu la perte de l'axe quatre, il est fort probable que les gaps  $E_1$  suivant les différents axes  $a$  soient affectés différemment. Pour pouvoir vérifier ces résultats, il faudrait aussi bien installer la cellule de contrainte verticalement que horizontalement ce qui est aujourd'hui inenvisageable avec des cellules de plus de 10 centimètres de long. La diminution de la taille de la cellule pourrait rendre cette mesure possible.

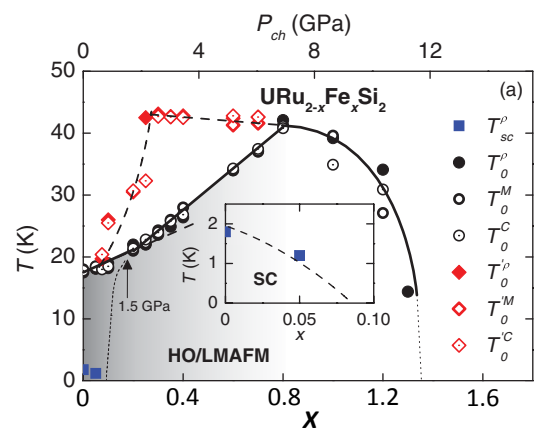
Comme nous le développerons à la fin de ce chapitre, l'amélioration de l'environnement échantillon est important. Ces améliorations permettront d'entrevoir des perspectives de mesures et d'études inimaginables il y a à peine cinq ans, comme la détermination d'une phase magnétique par neutron à près de 40T, la détermination d'ordre magnétique ainsi que l'étude de leurs excitations à plus de 2 GPa, et la réalisation de mesures sous contraintes "vraiment" uniaxiales.

### Etude de $U(Ru_{1-x}Fe_x)_2Si_2$ .

Dans la finalité de la compréhension de l'ordre caché, un composé a particulièrement attiré mon attention :  $U(Ru_{1-x}Fe_x)_2Si_2$ . Comme l'ont montré les récentes mesures de transports et thermodyna-



**Figure 7.1** – Comparaison des aimantations dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> et U(Ru<sub>0.96</sub>Rh<sub>0.04</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> à basse température et avec la champ magnétique suivant l’axe *c*. En insert, évolution du pic de Bragg magnétique en  $k=(2/3,0,0)$ .



**Figure 7.2** – Diagramme de phase de U(Ru<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> extrait de la référence [124]. Différence de notation :  $x=X/2$ .

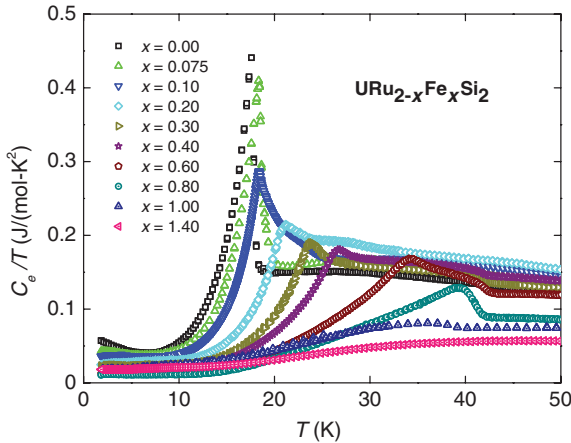
miques réalisées par N. Kanchanavatee [124], ce dopage en fer fait émerger un diagramme de phase tout à fait exceptionnel. La figure 7.2 montre que lorsque l’on commence à introduire du fer dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, la température de la transition paramagnétique-ordre caché augmente avec en parallèle la disparition de la supraconductivité. Ceci est en accord avec un effet de pression : le fer est isovalent (pour sa couche extérieure) au ruthénium. Sa substitution devrait être donc équivalente à une pression chimique. Cependant, dès la disparition de la supraconductivité, qui correspond normalement à la pression critique  $P_X$ , une nouvelle transition apparaît au dessus de la phase ordre caché, alors que la transition (difficilement détectable, il faut le rappeler) entre l’ordre caché et la phase antiferromagnétique sous pression n’est pas détectée. Cette nouvelle phase affecte la mesure de chaleur spécifique (figure 7.3) et la mesure de résistivité (figure 7.4) en réduisant fortement les anomalies thermodynamiques de la phase ordre caché (en supposant que c’est encore elle qui est juste en dessous de cette nouvelle phase). La ligne de transition vers la phase ordre caché (mais ne venant plus de l’état paramagnétique) présente encore de façon surprenante une modification de pente pour une concentration  $x \simeq 0.125$ , qui indiquait la pression critique  $P^*$ , c’est-à-dire le passage direct de la phase paramagnétique vers la phase antiferromagnétique avec disparition complète de la phase ordre caché. La température de transition de la nouvelle phase haute température augmente fortement entre ces deux pseudo-pressions critiques. Alors que la ligne de transition de phase vers l’ordre caché présente des anomalies ressemblant fortement à celles que l’on avait avec URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> sous pression hydrostatique, la nouvelle ligne de transition haute température est difficilement détectable par les mesures thermodynamiques et cela jusqu’à  $x \simeq 0.125$ . A partir de cette concentration en fer, cette ligne de transition n’augmente plus en température, alors que la seconde ligne de transition vers la phase antiferromagnétique augmente plus rapidement toujours de façon semblable aux mesures sous pression hydrostatique. A partir de cette concentration les deux anomalies sont facilement détectables par mesures thermodynamiques. A la concentration  $x \simeq 0.4$ , les deux transitions se joignent, seule la phase antiferromagnétique basse température persiste et les anomalies deviennent moins marquées. L’unique phase magnétique disparaît rapidement vers une concentration  $x \simeq 0.65$ . On peut peut-être parler d’un point critique quantique, cette disparition de tout ordre fait penser à la disparition de l’ordre pour U(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> avec une concentration en rhodium de l’ordre de 3-4%. Pour les concentrations riches en fer, on retrouve un système non-magnétique comme pour UFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> composé de type paramagnétique de Pauli.

Cette nouvelle phase partant de basse concentration en fer et jusqu’à  $x \simeq 0.4$  est très surprenante car elle se trouve au-dessus de la ligne de transition ordre caché - ordre antiferromagnétique sous pression qui elle est exactement semblable à celle mesurée dans le composé pur sous pression hydrostatique. La question évidente qui vient à l’esprit est : aurions-nous manqué cette phase ?

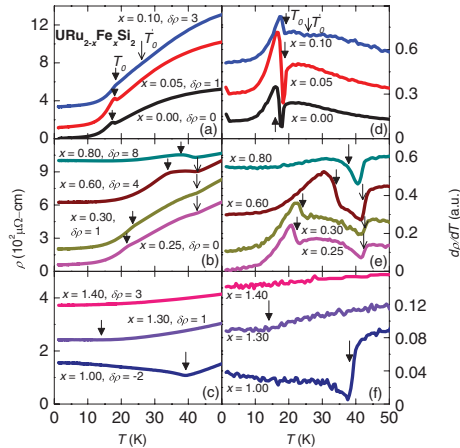
Il est intéressant de rappeler que les calculs de bandes électroniques réalisés par L.M. Sandratskii [125,



126] montraient déjà le caractère exceptionnel de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  et de  $\text{UFe}_2\text{Si}_2$ . D'après ces calculs  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  est proche de l'instabilité magnétique-non-magnétique, bien que calculé non-magnétique, mais qu'une légère variation de volume peut le faire basculer à magnétique : ces calculs sont très proches de ceux réalisés plus récemment par P.M. Openner [127]. Ce qui est encore plus étonnant est la conclusion des calculs de L.M. Sandratskii sur  $\text{UFe}_2\text{Si}_2$  : "l'état non-magnétique de  $\text{UFe}_2\text{Si}_2$  est accidentel et n'aurait jamais pu être prédit sans un calcul de la structure de bande". En effet les calculs montrent une forte diminution de la densité d'états au niveau de Fermi due à l'hybridation entre l'uranium et le fer, mais aussi entre l'uranium et le silicium. Le même effet se retrouve dans  $\text{UOs}_2\text{Si}_2$  mais de façon moins impressionnante. En fait  $\text{UFe}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ , et  $\text{UOs}_2\text{Si}_2$  sont les premiers éléments des familles  $3d$ ,  $4d$  et  $5d$  où l'augmentation de l'hybridation  $d-f$  est telle qu'elle commence sensiblement à affecter les états localisés  $5f$  de l'uranium faisant apparaître une multitude d'accidents dans la densité d'états. Cette augmentation de l'hybridation est due au rapprochement de ces niveaux. Cependant cette hybridation est moins importante que pour les éléments intermétalliques plus légers comme pour les composés à base de manganèse ou de chrome  $\text{UCr}_2\text{Si}_2$  et  $\text{UMn}_2\text{Si}_2$ . La conséquence est de positionner le niveau de Fermi proche d'un minimum de densité d'états des électrons  $f$ . Ces calculs de densité d'états de  $\text{UFe}_2\text{Si}_2$  montrant une disparition de la densité d'états au niveau de Fermi sont peut-être une opportunité pour l'étude du magnétisme des composés à base d'uranium. Toute modification même légère devrait, comme le montre le diagramme de phase  $\text{U}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}_2$ , avoir des conséquences drastiques sur les propriétés magnétiques. On comprend alors mieux la richesse de ce diagramme de phase et on peut sûrement attendre la même chose sur  $\text{UFe}_2\text{Si}_2$  avec la pression, le champ magnétique, ou encore la substitution par un élément  $3d$  plus léger comme le manganèse ou plus lourd comme le cobalt avec retour d'un ordre magnétique.



**Figure 7.3** – Chaleur spécifique pour différentes concentrations de  $\text{U}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}_2$ .



**Figure 7.4** – Résistivité pour différentes concentrations de  $\text{U}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}_2$ .

### 7.3 Projets sur les composés d'ytterbium.

L'une des principales motivations pour l'étude des systèmes à fermions lourds est que la transition de phase entre états fondamentaux magnétiques et non-magnétiques peut être relativement facilement atteinte en ajustant les interactions en compétition avec la pression. De nombreuses études sur les systèmes à base de cérium montrent que quand un point critique quantique magnétique (QCP) est approché de cette façon, plusieurs phénomènes nouveaux sont trouvés, incluant une déviation par rapport à la théorie du liquide de Fermi pour les termes électroniques de la résistivité et de la chaleur spécifique, et de façon plus spectaculaire, supraconductivité non conventionnelle. La comparaison entre cérium et ytterbium est une voie particulièrement prometteuse pour résoudre les détails des comportements complexes trouvés. Aussi bien le cérium que l'ytterbium sont caractérisés par un ion oscillant entre un état magnétique trivalent, et un état non-magnétique correspondant à une couche  $4f^0$  vide pour le cérium, et un état plein ( $4f^{14}$ ) pour l'ytterbium. Dans les deux cas, la pression tend à augmenter la délocalisation des électrons  $4f$ , entraînant

ainsi le cérium vers un état non-magnétique ( $4f^0$ ), alors que la pression sur l'ytterbium favorisera l'ion magnétique  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ). Ainsi l'ytterbium est souvent considéré comme l'équivalent «trou» du cérium. Comme l'ont souligné J. Flouquet et H. Harima dans leur article [128], il existe cependant des différences importantes entre le cérium et l'ytterbium, à savoir la localisation plus profonde des électrons  $4f$  pour l'ytterbium menant à une largeur plus étroite du niveau  $4f$  et un plus fort couplage spin-orbite que dans le cérium. Ceci conduit à une hiérarchie différente des échelles d'énergies pertinentes, permettant la formation de l'état fermion lourd pour un éventail beaucoup plus large de valence dans le cas de l'ytterbium que dans celui du cérium.

L'intérêt pour les systèmes d'ytterbium a récemment été renforcé par la découverte de plusieurs nouveaux composés présentant un comportement particulier tel que le fermion lourd supraconducteur  $\text{YbAlB}_4$ , ou le comportement "électron extrêmement lourd" de  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  et des systèmes connexes. Jusqu'à présent cependant, la description générale des diagrammes de phases à base d'ytterbium comme image miroir de ceux du cérium avec la pression favorisant l'état magnétique est en général assez bien respectée. Un autre système à base d'ytterbium récemment découvert,  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$ , a suscité un intérêt considérable dans un premier temps suite à un rapport initial indiquant que pour ce système antiferromagnétiquement ordonné, la pression provoquait une diminution de la température de Néel, ouvrant la possibilité de peut-être atteindre un point critique quantique entre un état magnétique et un état non-magnétique comme dans les systèmes de cérium.

La façon dont la pression agit sur la température d'ordre dans les systèmes de fermion lourd peut généralement être comprise par le diagramme de Doniach (voir figure 2.2). L'état fondamental d'un système de réseau Kondo dépend de la force relative de deux phénomènes concurrents, l'effet Kondo, qui à cause d'un écrantage des moments locaux par les électrons de conduction, favorise un état non-magnétique, et l'interaction RKKY qui donne le couplage entre moments adjacents à travers les électrons de conduction et favorise un ordre magnétique. Ces deux effets dépendent du couplage  $J$  entre le moment local et les électrons de conduction, mais avec des dépendances différentes;  $T_{RKKY} \sim J^2$ , et  $T_K \sim \exp(-1/J)$ . Pour de faibles valeurs de  $J$ , l'échange RKKY est dominant et le système est magnétique. Pour des valeurs intermédiaires de  $J$ ,  $T_{RKKY}$  et  $T_K$  sont comparables, un ordre magnétique peut se produire avec des moments de plus en plus réduits. Le magnétisme est supprimé avec une augmentation supplémentaire de  $J$ . Le couplage  $J$  est proportionnel à  $\Delta/|\epsilon_f - E_F|$ , où  $\Delta$  est la largeur du niveau de  $4f$ ,  $\epsilon_f$  et  $E_F$  sont respectivement les énergies de la bande  $4f$  et de Fermi. Pour les systèmes de cérium, l'énergie du niveau  $4f^1$  augmente se déplaçant vers l'énergie de Fermi et diminuant ainsi  $|\epsilon_f - E_F|$ . Comme  $\Delta$  est généralement augmenté par la pression, ces deux effets se combinent pour entraîner le système vers une augmentation de  $J$  dans le schéma de Doniach, conduisant à la suppression de l'ordre magnétique, même si la valence du cérium peut encore être proche de l'ion magnétique  $\text{Ce}^{3+}$ . Pour l'ytterbium, la pression va encore augmenter l'énergie du niveau  $4f$  mais  $\epsilon_f$  est maintenant l'énergie du trou  $4f$  situé au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$ .  $|\epsilon_f - E_F|$  va donc augmenter avec la pression, conduisant à une diminution de  $J$  du système dans le schéma Doniach, et ainsi induire un ordre magnétique. Toutefois, pour l'ytterbium,  $\Delta$  va aussi augmenter avec la pression. Ainsi, les termes formant  $J$  peuvent être en compétition, conduisant à un effet de pression moins efficace dans les systèmes d'ytterbium que dans ceux de cérium.  $\epsilon_f$  est fortement liée à la valence de l'ytterbium, donc si le changement de valence de l'ytterbium avec la pression est faible,  $J$  peut varier très peu avec la pression, diminuer ou même augmenter.

Un autre intérêt des composés fermions lourds est la possibilité pour certaines géométries cristallines de pouvoir avoir une compétition entre frustration et effet Kondo. Ces deux effets peuvent être modifiés par l'application de contraintes extérieures comme la pression, la contrainte uniaxiale, le champ magnétique ou en faisant croître des solutions solides avec un substituant si possible isovalent. La frustration des interactions d'échange est présente dans la plus part des composés de terres-rares et d'actinides à cause soit de la compétition d'interactions de type RKKY de longue portée, soit de la géométrie du réseau, soit des deux. Habituellement la frustration empêche l'apparition d'un ordre magnétique en diminuant la température d'ordre, voire dans le cas d'une importante frustration, elle donne un état fondamental singulet. Dans le cas de fermions lourds, un état fondamental non-magnétique peut être stabilisé à basse température par l'effet Kondo ou par la frustration des interactions d'échange. Si l'effet Kondo domine, les orbitales  $f$  sont fortement couplées aux électrons de conduction et cela forme un liquide de Fermi avec des quasi-particules lourdes. Au contraire, si la frustration est importante (et l'effet Kondo faible), les électrons  $f$  vont former un liquide de spin découplé des électrons de conduction. Cette compétition a

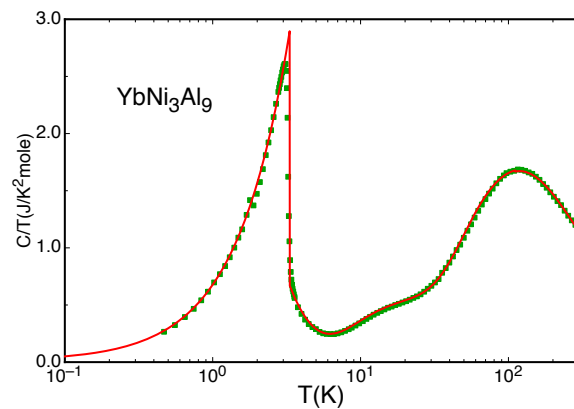
été récemment étudiée théoriquement dans un réseau de Shastry-Sutherland où la frustration donne une phase "valence bond solid" (état de dimère d'atome magnétique formant un singulet (de spin nul)) [129].

Nous allons maintenant voir quelques composés où ces différentes propriétés peuvent apparaître.

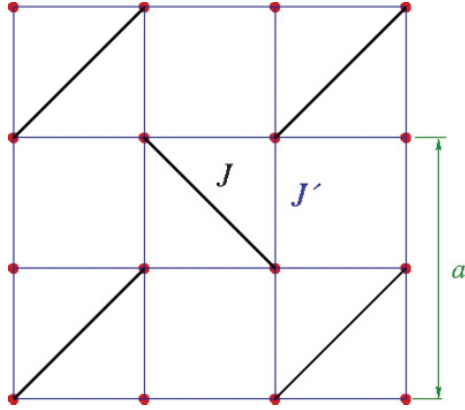
### 7.3.1 YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>

Parmi tous les composés d'ytterbium, une famille suscite particulièrement mon intérêt. Il s'agit de YbNi<sub>3</sub>X<sub>9</sub> avec (X=Al,Ga). Alors que YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> est un composé paramagnétique de Pauli jusqu'à base température [130], le composé YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> [131, 132], isovalent de YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> s'ordonne magnétiquement à 3.2K (voir figure 7.5). Les premières mesures thermodynamiques sur YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> ont montré que sous pression la température de la transition magnétique diminuait pouvant induire à haute pression un point critique quantique. Cependant des récentes expériences semblent indiquer que si ce point existe il va apparaître pour des pressions supérieures à 10GPa, et même selon K. Matsubayashi (résultats non publiés) un ordre ferromagnétique apparaîtrait à partir d'une pression de 9Gpa. Ce résultat indiquerait des variations du couplage  $J$  non monotone avec la pression. Si la pression pour induire ces transitions est trop importante, la substitution peut être la clef à notre problème. En effet, des mesures de valence ont montré qu'alors que la valence de l'ion ytterbium dans YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> est très proche de 3 pour toute la gamme en température ( $\sim 2.97$  selon Y. Utsumi [130]), YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> est un composé à valence intermédiaire dont la valence varie de 2.59 à 2.43 de 300K à 22K [130]. La faible variation des paramètres de maille quand on passe du composé à base d'aluminium à celui à base de gallium et la croissance assez facile de gros cristaux de YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>, nous permet d'espérer l'obtention d'un diagramme de phase de la solution solide extrêmement intéressant. Mais l'intérêt de YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> ne s'arrête pas là. Le groupe d'espace de la famille YbNi<sub>3</sub>X<sub>9</sub> est R32, groupe non-centrosymétrique ne possédant que des rotations propres, ce qui permet d'avoir en théorie une structure chirale avec les deux énantiomères. Nous avons récemment déterminé le vecteur d'onde  $k=(0,0,0.8)$  de la structure magnétique de YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>, et vérifié que cette structure forme une hélice chirale de  $1.2\mu_B/\text{Yb}$  avec dans notre cas un énantiomère quasiment pur. Ceci permet de dire que YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> fait parti de la petite famille de systèmes magnétiques monochirals où l'ordre magnétique est contrôlé par des interactions ferromagnétiques, un champ cristallin faible ainsi que par une interaction d'échange

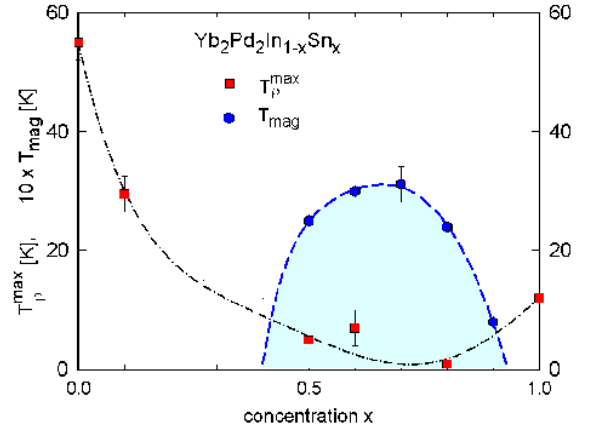
asymétrique de type Dzaloshinskii-Moriya. L'avantage que pourrait avoir la famille YbNi<sub>3</sub>X<sub>9</sub> sur les composés comme MnSi [133], Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S [134], FeGe [135], NdFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [136], et Ba<sub>3</sub>NbFe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> [137] par exemple, est l'ajustement de l'interaction magnétique avec la substitution de l'aluminium par du gallium. De plus le rapport  $k/a_0 \simeq D/J$  où  $D$  est l'interaction de Dzaloshinskii-Moriya montre que  $D$  est du même ordre de grandeur que  $J$  ( $D/J \simeq 1/4$ ) alors qu'habituellement ce rapport est un à deux ordres de grandeur plus faible. Une rapide expérience de diffusion inélastique de neutron, a montré aussi que YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> présente des niveaux de champ cristallin de basses énergies, avec une onde de spin apparaissant en dessous de  $T_N$  et correspondant certainement à un mode de Goldstone sans gap comme dans Cr<sub>1/3</sub>NbS<sub>2</sub> [138]. La faible valeur de  $J$ , compatible avec le rapport des températures d'ordre entre Cr<sub>1/3</sub>NbS<sub>2</sub> et YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>, montre que nous ne sommes pas loin d'un point critique quantique qui devrait être facilement atteignable par la substitution au gallium. Le terme d'interaction Dzaloshinskii-Moriya non négligeable permet de penser que ce point critique quantique sera affecté par cette interaction.



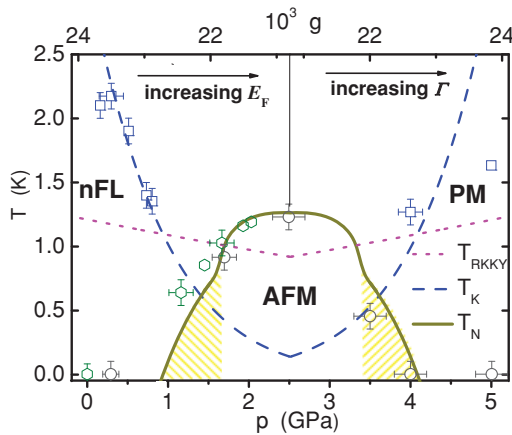
**Figure 7.5** – Chaleur spécifique de YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> avec une contribution du réseau vers 100K, du CEF avec un premier gap de 4K et un second de 45K,  $T_N \simeq 3.2\text{K}$  et  $\gamma=25 \text{ mJ/Mol/K}^2$ .

7.3.2  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x$ 

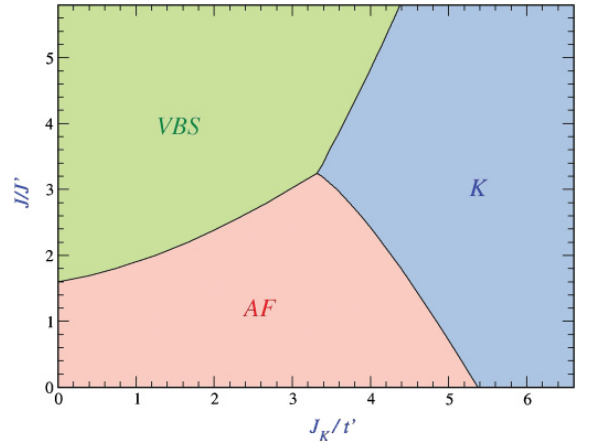
**Figure 7.6** – Réseau de Shastry-Sutherland.  $J$  et  $J'$  sont les interactions suivant respectivement la diagonale et le côté du carré.



**Figure 7.7** – Diagramme de phase de  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x$  [139].



**Figure 7.8** – Diagramme de phase expérimental et théorique de  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$  et l'évolution de  $T_K$  et  $T_{RKKY}$  sous pression [140].



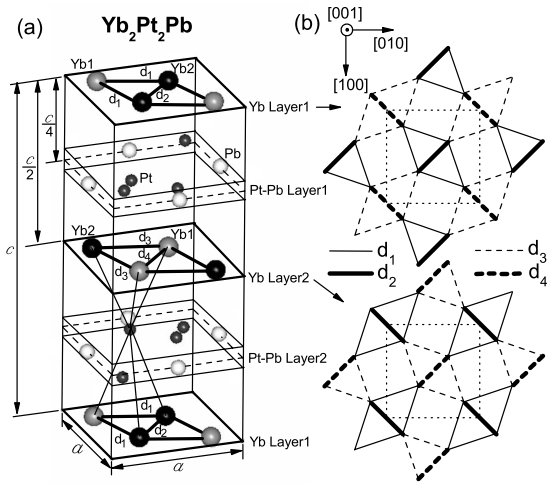
**Figure 7.9** – Diagramme de phase dans le cas d'une compétition entre réseau Shastry-Sutherland et interaction Kondo. (Voir la référence [129]).

La famille  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x$  cristallise dans la structure tétragonale  $P4/mbm$  de type  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  comme la plupart des composés de la série  $\text{R}_2\text{T}_2\text{M}$  ( $\text{R}$  = terre rare ou actinide,  $\text{T}$  = métal de transition,  $\text{M}$  =  $\text{Cd}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Sn}$  et  $\text{Pb}$ ). Cette structure est formée de plan d'atomes d'ytterbium formant un réseau carré de dimension  $a/2$ , avec les cotés non alignés avec les axes principaux du tétragone. Ces plans d'ytterbium sont entourés de plans formés des atomes de palladium et de sélénium ou indium. Les plans d'ytterbium peuvent être vus comme un réseau de Shastry-Sutherland où l'interaction la plus importante se fait via la diagonale des carrés comme indiqué sur la figure 7.6. Le magnétisme de ce composé rentre dans la problématique de la compétition Kondo-frustrés. En effet, alors que  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$  et  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{In}$  sont non-magnétiques, le diagramme de phase de la solution solide présente un dôme antiferromagnétique atteignant 3K pour des valeurs de concentration  $x$  comprises entre 0.5 et 0.9 (voir figure 7.7). Ce même dôme se retrouve sur le diagramme de phase de  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$  sous pression (voir figure 7.8).

Deux modèles sont proposés pour expliquer ce comportement. Le premier modèle correspond à une frustration due au réseau de Shastry-Sutherland. Dans ce cas les intégrales d'échange  $J'$  et  $J$  définies dans la figure 7.6 sont en compétition avec le couplage d'échange de Kondo. B.H. Bernhard *et al.* [129] ont

montré que le système passe de Kondo à une phase antiferromagnétique puis à une phase de "valence bond solid" sous pression (voir fig. 7.9). La réponse magnétique donnée par diffusion neutronique de ces différents états devrait être fortement différente : ondes de spin dans le cas antiferromagnétique, liquide de Fermi dans l'état Kondo et excitations entre niveaux singulet-triplet dans l'état VBS. Le second modèle, comme on peut le voir sur la figure 7.8, correspond à une forte modification de la température Kondo ( $T_K$ ) alors que la température  $T_{RKKY}$  reste pratiquement inchangée. La diminution de  $T_K$  serait dans un premier temps due à une augmentation de l'écart entre le niveau  $f$  et le niveau de Fermi. L'augmentation dans un second temps proviendrait de l'élargissement de la largeur de bande  $4f$  de l'ytterbium [140]. Si la fabrication de monocristaux de solutions solides d'assez grande dimension n'est pas toujours aisée, nous espérons pouvoir mesurer les excitations magnétiques sur  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$  pour des pressions hydrostatiques jusqu'à 2GPa comme nous le verrons plus loin.

### 7.3.3 $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$



**Figure 7.10** – Structure cristallographique de  $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$  avec  $d_2 < d_1 < d_4 < d_3$  distances entre atomes d'ytterbium.

Ce composé cristallise dans la structure tétragonale  $P4_2/mnm$  de type  $\text{U}_2\text{Pt}_2\text{Sn}$ , comme on peut le voir sur la structure cristalline 7.10. A la différence de la structure de  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$ , les atomes de

platine et de plomb sont chacun dans un plan formant une couche. Les ytterbium, bien que dans le même plan, occupent deux sites cristallographiques distincts mais de même symétrie. La structure cristallographique montre un réseau de Shastry-Sutherland modifié, les deux dimères d'ytterbium n'étant plus tout à fait équivalents. Ce composé est formé dans sa phase paramagnétique d'un singulet comme état fondamental et d'un triplet à une énergie de 0.4meV. C'est un état VBS qui s'ordonne antiferromagnétiquement vers 2K, dans une structure quasi-bidimensionnelle. Sous un champ magnétique de 1.23T, l'ordre disparaît à un point critique quantique antiferromagnétique. Les fortes variations sous champ magnétique des valeurs du coefficient  $\gamma$  de Sommerfeld, passant de 300mJ/molK<sup>2</sup> à 600 au point critique quantique, puis à 30 pour des champs magnétiques supérieures à 3T (champ correspondant à la saturation du moment) indiquent que l'effet Kondo joue un rôle important dans l'apparition de l'ordre de ce composé frustré. On voit l'intérêt d'étudier ce composé où l'effet Kondo et la frustration sont en compétition et sont facilement modifiables par l'action d'un champ magnétique.

## 7.4 Développement instrumental de la diffraction neutronique de Larmor.

Cette nouvelle technique apporte une information jamais obtenue auparavant par une expérience à base de neutrons : la dilatation thermique et la distribution des paramètres de maille d'un échantillon. Nous espérons non seulement l'utiliser sur des échantillons massiques que nous étudions habituellement, mais aussi de voir s'il est possible d'étendre cette méthode sur des composés multicouches voir sur des couches minces.

### 7.4.1 Technique de diffraction neutronique de Larmor.

La diffraction neutronique de Larmor (NLD) est une technique très puissante présentée il y a seulement une décennie par Rekveldt [141]. Comme en diffraction de neutrons spin-écho classique, le principe du

NLD est d'exploiter la précession de Larmor des spins des neutrons dans des régions bien définies de champ magnétique pour mesurer la longueur d'onde de ceux-ci avec une grande précision (Encodage de Larmor). L'objectif est de s'affranchir du compromis entre l'intensité et la précision, pour obtenir une mesure de diffraction de haute résolution tout en travaillant avec une collimation très modeste. Cette technique de NLD permet la détermination précise des paramètres cristallins et de leurs distributions, à partir de la mesure de la polarisation des neutrons en fonction de la phase de Larmor des neutrons.

Le faisceau incident est polarisé et le champ est, dans la pratique, simulé par des paires de 'flippers' de spin radio-fréquence (RFSFs) séparées par une région magnétiquement neutre (méthode bootstrap décrite dans la référence [142]). Ces dispositifs sont constitués d'une bobine rectangulaire produisant un champ vertical statique  $\vec{B}_0$  et contenant aussi une bobine génératrice d'un champ oscillant plus faible dans le plan horizontal à une fréquence  $\omega_{rf} = \gamma_n B_0$  (condition de résonance où  $\gamma_n$  est le rapport gyromagnétique des neutrons). La longueur de la région de précession est définie comme quatre fois la distance entre la première et la deuxième RFSF dans chaque bras du spectromètre, respectivement,  $L_i$  et  $L_f$  (configuration bootstrap) (voir Figure 7.11). L'encodage de Larmor est utilisé pour effectuer de la diffraction à haute résolution grâce à la symétrie de la loi de Bragg, qui sélectionne la longueur d'onde des neutrons pour une distance inter-réticulaire  $d$  particulier. Par conséquent, la phase totale de Larmor, à savoir l'angle de rotation du spin du neutron, est définie comme  $\varphi = \omega_{rf} 4 (L_i + L_f) m_n / h d \sin(\theta_B)$  et est mesurée par la projection sur l'axe de quantification de l'analyseur d'Heusler ( $m_n$  est la masse de neutrons et  $h$  la constante de Planck). La rotation des RFSFs est telle que leurs faces sont parallèles aux plans de diffraction en sorte que cette dernière relation est satisfaite pour toutes longueurs d'onde dans la bande passante du faisceau entrant. On obtient finalement l'égalité très simple  $\delta\varphi/\varphi_0 = \delta d/d_0$  où les variables indexées sont les valeurs de référence. L'avantage de cette méthode est que la haute résolution est obtenue avec une faible collimation du faisceau vu que la distance inter-réticulaire donne la même phase pour tous les neutrons.

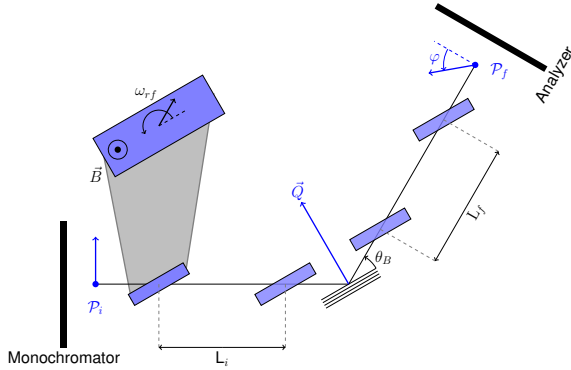
Une autre conséquence de la relation linéaire entre la phase de Larmor  $\varphi$  et le paramètre de maille  $d$  est que la polarisation du faisceau final  $P_f(\varphi_0)$  donne la transformée de Fourier de la fonction de distribution de la distance inter-réticulaire  $f(d/d_0)$ . Si la distribution des plans est donnée par une fonction gaussienne, alors la polarisation finale est égale à :

$$\mathbf{P}_f = P_i \cos(\varphi_0) e^{-\left(\frac{\varphi_0 \delta d / d_0}{4\sqrt{\ln(2)}}\right)^2} \quad (7.1)$$

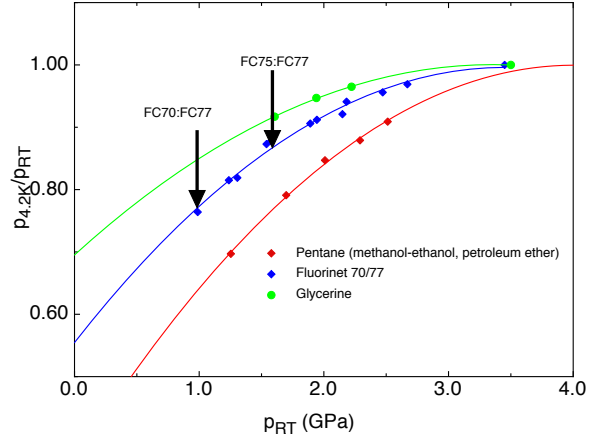
$P_i$  est l'extrapolation de la polarisation à  $\varphi_0 = 0$ ,  $\varphi_0$  est la phase totale de Larmor correspondant à la longueur d'onde moyenne des neutrons, et  $\delta d/d_0$  est la valeur à la largeur à mi-hauteur de la distribution  $f(d/d_0)$ . Dans la pratique, les résultats n'ont pas encore la précision attendue de  $5 \cdot 10^{-6}$ .

Nous avons démontré qu'alors que la divergence horizontale n'avait que peu d'effets sur la polarisation du faisceau diffracté, il n'en est pas de même de la divergence verticale. En corrigeant cet effet, nous pensons améliorer nos résultats de plus d'un ordre de grandeur et atteindre des résolutions de la variation et de la distribution des paramètres de maille de l'ordre de  $10^{-5}$ . Cette résolution permettrait d'avoir des résultats comparables à ceux obtenus par dilatation thermique classique, mais avec un échantillon de forme quelconque. Elle permettrait aussi de déterminer facilement et précisément les distributions des paramètres de maille qui sont obtenus aujourd'hui par des expériences longues et compliquées de rayons X. Ces études sont de plus en plus demandées. En effet, il existe un lien étroit entre les propriétés physiques et mécaniques d'un matériau et sa microstructure. Dans un matériau cristallin, ce terme de microstructure regroupe essentiellement deux types d'imperfections cristallines : la taille finie des cristallites et les distorsions réticulaires. Ces dernières peuvent provenir de la présence de dislocations, de lacunes, d'un gradient de composition.... Elles se traduisent par la variation des distances inter-réticulaires et donc des paramètres de maille à l'intérieur d'un cristallite. La diffraction des Rayons X est jusqu'ici le seul outil pour la caractérisation microstructurale. L'analyse de l'évolution de la forme de différents pics de diffraction correspondant à différents ordres de réflexion par une même famille de plans atomiques peut permettre de déterminer la taille des cristallites ainsi que la distribution  $\delta d/d$ . Toutefois, ce type d'étude s'avère souvent difficile essentiellement du fait du nombre réduit d'ordres de réflexions accessibles. Aussi la possibilité d'avoir accès, par ailleurs, à une détermination précise de la distribution est très intéressante. Elle peut concerner des matériaux polycristallins mais également des couches minces épitaxiées. Une étude comparative est prévue sur des composés multicouches à base de couches de nitrure de titane

et de couches de niobium.



**Figure 7.11** – Esquisse d’une configuration de diffraction neutronique de Larmor. Le plan de diffraction est horizontal. Les ‘flippers’ de spin radio-fréquence [en bleu (gris foncé)] sont orientés de sorte que leurs faces soient parallèles aux plans réticulaires qui génèrent le processus de diffraction. Cette disposition particulière annule l’effet de la divergence du faisceau dans le plan de diffraction.



**Figure 7.12** – Dépendance en fonction de la pression à température ambiante (RT) du rapport entre pression à 4.2K et à RT. Ces données sont extraites des références [143, 144].

## 7.5 Développement d’environnement échantillons.

La force de notre laboratoire est de pouvoir faire des mesures en milieux extrêmes de pression, de contrainte uniaxiale, de champ magnétique mais aussi de pouvoir faire croître des monocristaux ainsi que des solutions solides avec un substituant si possible isovalent.

### 7.5.1 Etude sous pression et sous contrainte uniaxiale.

C’est un défi pour les expériences de diffusion neutronique d’effectuer des mesures à des pressions supérieures à 2GPa à basse température. En effet, atteindre 2GPa avec un volume échantillon suffisant pour faire des expériences inélastiques n’est pas chose facile. Grâce à une nouvelle génération de cellules de pression composées de deux alliages : CuBe et NiCrAl, notre laboratoire INAC/SPSMS/IMAPEC réalise des mesures macroscopiques sur des échantillons de quelques  $\text{mm}^3$  avec une détermination précise de la pression grâce à la transition supraconductrice de plomb mesurée par susceptibilité. Cette mesure nécessite le passage de fils à travers la cellule. Les expériences de diffusion neutronique sont plus contraignantes sur la cellule et son milieu transmetteur :

#### Cellule

1. volume échantillon de l’ordre de  $100 \text{ mm}^3$  <sup>(2)</sup>
2. gamme de pression jusqu’à 2GPa à basse température.
3. transmission d’au moins 30%
4. incohérent le plus faible possible.
5. compacte pour pouvoir l’insérer dans une dilution ou un cryoaimant (diamètre inférieur à 20 mm)

#### Milieu transmetteur

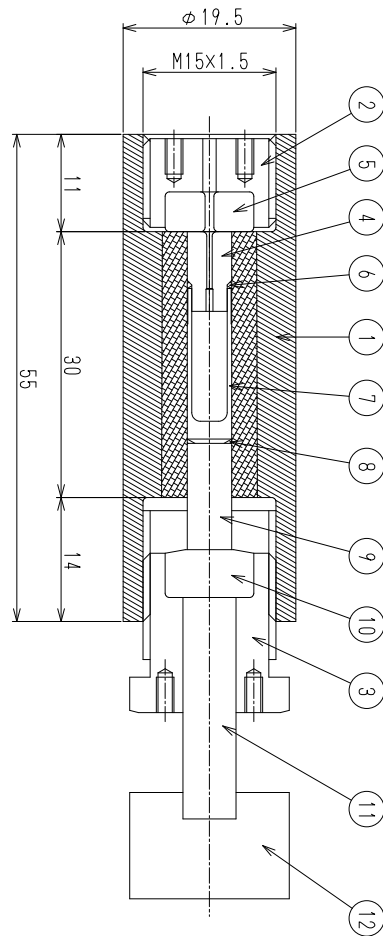
1. n’attaque ni l’échantillon, ni le verni des fils de mesure (pression) , ni la colle.
2. sans d’hydrogène (l’hydrogène donne un forte bruit de fond incohérent) et faible absorption.
3. compressibilité faible.

2. Cela nécessite un volume utile de d’environ  $200 \text{ mm}^3$  car l’échantillon ne doit pas être proche des parois de la cellule. En pratique, il faut que les dimensions de l’échantillon soit 3/4 des dimension de la cellule soit un rapport  $V_{ech.}/V_{util.}=(3/4)^3$ .

4. pression de solidification inférieure à notre maximum de pression  $\simeq 2\text{GPa}$ .

Plusieurs types de cellules de pression existent : cellules hélium-gaz, clamps, Paris-Edimbourg. Ces dernières ayant un volume trop faible, je n'en parlerai pas ici. Je ne parlerai pas non plus des cellules hélium-gaz pour la diffusion neutronique qui me semble une aberration technologique pour des pressions dépassant  $0.5\text{GPa}$ .

### 7.5.2 Cellule clamp.



**Figure 7.13** – Schéma d'une cellule hybride en CuBe et NiCrAl. La partie en CuBe est à l'extérieur.

Cette technique est la seule pouvant permettre de faire des mesures à des pressions allant jusqu'à  $2\text{GPa}$ . Elle permet en principe d'aller jusqu'à des pressions de l'ordre de  $4\text{GPa}$  à température ambiante (RT), cette pression diminue plus ou moins fortement à basse température selon le milieu transmetteur. La diffusion inélastique de neutrons nécessitant d'assez importants volumes, nos cellules sont en pratique limitées en pression à  $2.8\text{GPa}$  à RT (voir tableaux 7.1). Pour que la pression soit hydrostatique, elle doit être appliquée alors que le milieu transmetteur est dans sa phase liquide. Quand

on refroidit, le milieu transmetteur va d'abord se contracter puis se solidifier. Tant qu'il reste liquide, la pression est hydrostatique bien qu'elle diminue. Quand il y a solidification du milieu transmetteur celui-ci ne doit pas avoir un changement de volume trop important entre sa phase solide et liquide : cette différence de volume conduit à des gradients de pression. Comme on peut le voir dans le tableau 7.2, l'utilisation du mélange fluorinert 75-77 dans les cellules de pression, mélange généralement utilisé jusqu'ici, n'est plus possible pour les pressions que nous voulons atteindre. De plus, la forte compressibilité du fluorinert était très pénalisante pour la taille de l'échantillon.

Notre laboratoire a choisi de modifier les clamps hybrides CuBe+NiCrAl (voir Fig.7.13) pour les expériences de diffusion neutronique prévues dans un domaine de pression de l'ordre de  $2\text{GPa}$ . En comparant les caractéristiques des cellules, données dans le tableau 7.1, il est nécessaire d'être moins exigeant sur la transmission et le volume utile de la cellule. Comme on le voit dans ce tableau, il existe trois gammes de pression pour nos cellules : jusqu'à  $1\text{GPa}$ , avec une transmission autour de  $35\%$ , jusqu'à  $2\text{GPa}$  avec une transmission autour de  $25\%$ , et jusqu'à  $3\text{GPa}$  avec plus seulement qu'environ  $15\%$  de transmission. En plus de cette faible transmission l'incohérent augmente énormément. L'étude des milieux transmetteurs a été réalisée récemment suite à des résultats contradictoires dus à des conditions expérimentales différentes [145, 146]. La glycérine sort du lot avec une faible compressibilité, peu de perte de pression avec le refroidissement et une pression de solidification supérieure à celle du fluorinert mais qui est sujet à questionnement. Nos futures expériences seront réalisées dans les cellules Hybride-5-20 ou Hybride-4-20, avec comme milieu transmetteur la glycérine deutérée. Selon la figure 7.12, la glycérine deutérée ne perd ni trop de pression avec la température ni ne se contracte trop à la mise sous pression à température ambiante, comme c'est le cas pour les autres milieux transmetteurs. Elle permettra d'atteindre théoriquement des pressions de  $1.8$  et  $2.15\text{GPa}$  à basses températures respectivement avec nos deux clamps. Cependant nous voyons que le volume échantillon n'est pas tout à fait suf-



Cell.- $\phi_{int.}$ - $\phi_{ext.}$	$\phi$ utile	H. utile	Vol <sub>util.</sub>	E <sub>CuBe</sub>	E <sub>NiCrAl</sub>	Trans.	R <sub>Incoh.</sub>	P <sub>maxRT</sub>
CuBe-7-20	6	15	425	13	-	33%	1.0	1.0
CuBe-6	5	15	295	14	-	30%	1.1	1.2
CuBe-5.5-16	4.4	15	228	10.8	-	40%	0.8	1.0
Hybride-4-25	3	15	106	9.5	11	14%	6.2	3.0
Hybride-4-20	3	15	106	9.5	6	24%	3.7	2.2
Hybride-5-25	4	12.5	157	12.5	7	17%	4.6	2.8
Hybride-5-20	4	12.5	157	8.75	5.75	30%	3.5	1.9

**Table 7.1** – Caractéristiques de nos cellules de pression.

Mil. trans.	p <sub>hydro.RT</sub> (GPa)	Comprés. (GPa <sup>-1</sup> )	p <sub>4.2</sub> *	$\Delta V/V_0$ * <sup>(3)</sup>
FC 75-77	1.5 [147]	~1.07	~0.7	0.66
4 :1 Methanol-ethanol	9.8 [148]	~1.2	0.6	0.7
Glycerin	1.4 [148]-6.8 [149]	0.21	0.84	0.19

**Table 7.2** – Caractéristiques des différents milieux transmetteurs. Note : \* pour 1 GPa à RT.

fisant. Nous pensons avoir résolu ce problème grâce à l'apport d'un minifocalisateur installé sur  $k_i$ , permettant d'augmenter les flux d'un facteur 2 à 3 avec en contre partie une perte en résolution sur  $\tilde{Q}$ . Avec

ce dispositif et ses nouvelles cellules, il devrait être possible de réaliser dans un futur proche des expériences de diffusions inélastiques de neutrons dans de bonnes conditions.

### 7.5.3 Contrainte uniaxiale.

Il a été démontré que pour avoir des échantillons dont la plus grande partie correspond à une contrainte uniaxiale il faut que le rapport entre la hauteur et le diamètre soit supérieur à 2. Cette condition a fortement modifiée la taille et la forme des échantillons étudiés qui étaient jusqu'ici des disques de grandes diamètres et faibles hauteurs. Avec la diminution du diamètre, les prochaines cellules de contrainte devront être beaucoup plus petites. Nous allons essayer de passer à des cellules à plateau en saphir, matériau beaucoup plus dur qui devrait aussi permettre de diminuer les frottements avec l'échantillon. Ces cellules seront du même type que celles utilisées au laboratoire INAC/SPSMS/IMAPEC. Plus petites, elles devraient être plus faciles à mettre en place. Elles devraient aussi permettre d'installer un dispositif de mesure de force plus précis juste au-dessus de la cellule et non déporté comme aujourd'hui. Cette cellule pourrait être utilisée dans un cryo-aimant ouvrant la voie à de nouvelles études : contraintes uniaxiales + champ magnétique.

## 7.6 Conclusion.

Les projets que je propose ici vont du développement instrumental en passant par l'amélioration de l'environnement échantillon à l'étude d'échantillons vraiment prometteurs.

Le développement instrumental est aussi une nécessité pour améliorer les résultats. La technique relativement nouvelle de diffraction neutronique de Larmor peut permettre l'ouverture sur de nouvelles études dont les résultats pourraient être une passerelle entre physique fondamentale et physique appliquée.

La compréhension des propriétés de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> est un défi international. A ce jour ce composé a conduit à la rédaction de plus de 600 articles dont près d'une centaine correspondant à différents modèles théoriques. Les neutrons sont dans le cas de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> un outil de choix et en les combinant avec ces nouveaux environnements échantillon, ils devraient apporter des renseignements essentiels à la compréhension (et à la confirmation) de cet ordre caché. Les composés à base d'ytterbium vont permettre d'entendre l'étude des transitions de phase magnétique non-magnétique comme pour les composés à base de cérium. L'expérience acquise grâce aux différents environnements expérimentaux utilisés pour URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> vont être un atout majeur pour les études sur ces nouveaux composés mais aussi pour de nombreux autres systèmes.

3.  $\frac{\Delta V}{V} = (1 - e^{-\chi})$  avec  $\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$

## Annexe A

# Opérateurs de Stevens et champ cristallin.

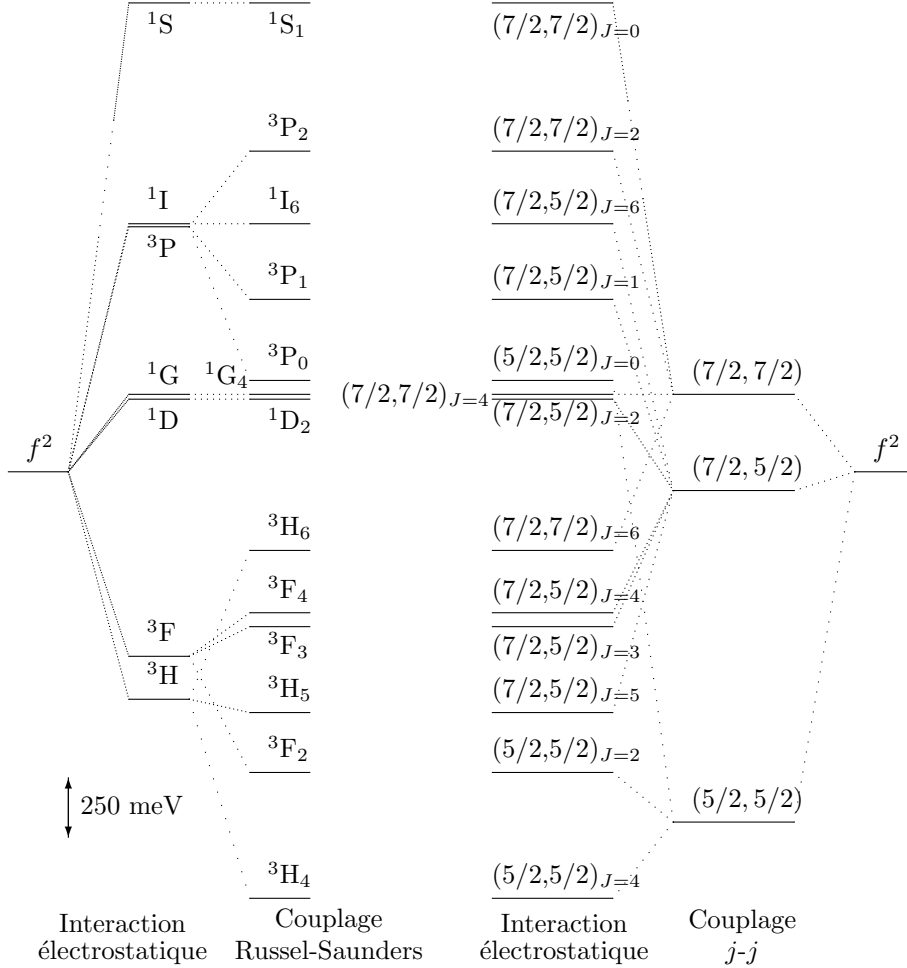
### A.1 Définition des multipôles et opérateurs de Stevens.

Ordre moment	Dénomination	Multipôle
Sphère	$R$	$J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \mathbf{J}^2 = J(J+1)$
Dipôle	$J_x$ $J_y$ $J_z$	$J_x$ $J_y$ $J_z$
Quadrupôle	$O_2^0$ $O_2^2$ $O_{xy}$ $O_{yz}$ $O_{zx}$	$(3J_z^2 - \mathbf{J}^2)/2$ $\sqrt{3}/2 (J_x^2 - J_y^2)$ $\sqrt{3} \overline{J_x J_y}$ $\sqrt{3} \overline{J_y J_z}$ $\sqrt{3} \overline{J_z J_x}$
Octupôle	$T_{xyz}$ $T_x^\alpha$ $T_y^\alpha$ $T_z^\alpha$ $T_x^\beta$ $T_y^\beta$ $T_z^\beta$	$\sqrt{15} \overline{J_x J_y J_z}$ $(J_x^3 - 3/2 \overline{J_x J_y^2} - 3/2 \overline{J_z^2 J_x})$ $(J_y^3 - 3/2 \overline{J_y J_z^2} - 3/2 \overline{J_x^2 J_y})$ $(J_z^3 - 3/2 \overline{J_z J_x^2} - 3/2 \overline{J_y^2 J_z})$ $\sqrt{15}/2 * (\overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x})$ $\sqrt{15}/2 * (\overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y})$ $\sqrt{15}/2 * (\overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z})$
Hexadécapôle	$H_0$ $H_2$ $H_4$ $H_x^\alpha$ $H_y^\alpha$ $H_z^\alpha$ $H_x^\beta$ $H_y^\beta$ $H_z^\beta$	$\frac{1}{8} (35J_z^4 - 30\mathbf{J}^2 J_z^2 + 25J_z^2 - 6\mathbf{J}^2 + 3\mathbf{J}^4)$ $\frac{\sqrt{5}}{4} (6(\overline{J_x^2 J_z^2} - \overline{J_y^2 J_z^2}) - J_x^4 + J_y^4)$ $\sqrt{35}/8 * (J_x^4 + J_y^4 - 6\overline{J_x^2 J_y^2})$ $\sqrt{35}/2 * (\overline{J_y^3 J_z} - \overline{J_y J_z^3})$ $\sqrt{35}/2 * (\overline{J_z^3 J_x} - \overline{J_z J_x^3})$ $\sqrt{35}/2 * (\overline{J_x^3 J_y} - \overline{J_x J_y^3})$ $\sqrt{5}/2 * (6\overline{J_x^2 J_y J_z} - \overline{J_y^3 J_z} - \overline{J_x J_z^3})$ $\sqrt{5}/2 * (6\overline{J_y^2 J_z J_x} - \overline{J_z^3 J_x} - \overline{J_x J_z^3})$ $\sqrt{5}/2 * (6\overline{J_z^2 J_x J_y} - \overline{J_x^3 J_y} - \overline{J_x J_y^3})$
Dotriacontapôle	$D_{s2}$ $D_{s4}$ $D_x^\alpha$ $D_y^\alpha$ $D_z^\alpha$	$\sqrt{105}/2 * (2\overline{J_x J_y J_z^3} - \overline{J_x^3 J_y J_z} - \overline{J_x J_y^3 J_z})$ $3\sqrt{35}/2 * (\overline{J_x^3 J_y J_z} - \overline{J_x J_y^3 J_z})$ $J_x^5 - 5 * (\overline{J_x^3 J_y^2} + \overline{J_x^3 J_z^2}) + 15/8 * (\overline{J_x J_y^4} + \overline{J_x J_z^4}) + 15/4 \overline{J_x J_y^2 J_z^2}$ $J_y^5 - 5 * (\overline{J_y^3 J_z^2} + \overline{J_y^3 J_x^2}) + 15/8 * (\overline{J_y J_z^4} + \overline{J_y J_x^4}) + 15/4 \overline{J_y J_z^2 J_x^2}$ $J_z^5 - 5 * (\overline{J_z^3 J_x^2} + \overline{J_z^3 J_y^2}) + 15/8 * (\overline{J_z J_x^4} + \overline{J_z J_y^4}) + 15/4 \overline{J_z J_x^2 J_y^2}$

Dotriacontapôle	$D_x^\beta$	$3\sqrt{35}/8 * (\overline{J_x J_y^4} - 6\overline{J_x J_y^2 J_z^2} + \overline{J_x J_z^4})$
	$D_y^\beta$	$3\sqrt{35}/8 * (\overline{J_y J_z^4} - 6\overline{J_y J_z^2 J_x^2} + \overline{J_y J_x^4})$
	$D_z^\beta$	$3\sqrt{35}/8 * (\overline{J_z J_x^4} - 6\overline{J_z J_x^2 J_y^2} + \overline{J_z J_y^4})$
	$D_x^\gamma$	$\sqrt{105}/4 * (2(\overline{J_x^3 J_y^2} - \overline{J_x^3 J_z^2}) + \overline{J_x J_z^4} - \overline{J_x J_y^4})$
	$D_y^\gamma$	$\sqrt{105}/4 * (2(\overline{J_y^3 J_z^2} - \overline{J_y^3 J_x^2}) + \overline{J_y J_x^4} - \overline{J_y J_z^4})$
	$D_z^\gamma$	$\sqrt{105}/4 * (2(\overline{J_z^3 J_x^2} - \overline{J_z^3 J_y^2}) + \overline{J_z J_y^4} - \overline{J_z J_x^4})$
Opérateur de Stevens	$O_6^0$	$231J_z^6 - 315J^2 J_z^4 + 735J^4 J_z^2 + 105J^4 J_z^2 - 525J^2 J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^6 + 40J^4 - 60J^2$
	$O_6^4$	$\frac{1}{4} [(11J_z^2 - J^2 - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J^2 - 38)]$

**Table A.1** – Multipôles dans symétrie  $D_{4h}$ .  $\overline{J_\alpha J_\beta}$  correspond à toutes les permutations possibles des opérateurs  $J_\alpha, J_\beta$  divisées par le nombre de permutations. Par exemple  $\overline{J_x J_y} = 1/2 * (J_x J_y + J_y J_x)$ . Les opérateurs de Stevens pour calculer les niveaux de champ cristallin dans  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  sont équivalents pour  $O_2^0$  au quadrupôle  $O_2^0(\times 2)$ , pour  $O_4^0$  à  $8H_0$ , pour  $O_4^4$  à  $4/\sqrt{35}H_4$ . Les opérateurs  $O_6^0$  et  $O_6^4$  sont rajoutés à la fin du tableau.

## A.2 Concordance entre le couplage L.S et le couplage $j-j$



**Figure A.1** – Comparaison entre le champ cristallin donné par un couplage spin-orbite de type Russel-Saunders et par un couplage de type  $j-j$ . La présentation dans le modèle Russel-Saunders correspond à  $^{2s+1}L_J$  où  $S$  est le moment de spin,  $L$  le moment d'orbite et  $J$  le moment angulaire total.

## Annexe B

# Susceptibilité dynamique et relations de dispersion utilisées pour l'analyse de la diffusion inélastique de neutrons.

Le challenge en diffusion inélastique de neutrons n'est pas seulement de mesurer des spectres mais aussi de les analyser correctement. Cette technique permet de mesurer de nombreux processus où une excitation est créée ou bien annihilée. Le signal mesuré par neutron à un vecteur d'onde  $q$  et une énergie  $\hbar\omega$ ,  $S(q, \omega)$ , est proportionnel au facteur de Bose près  $((1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})^{-1})$  à la partie imaginaire  $\chi''(q, \omega)$  de la susceptibilité généralisée  $\chi(q, \omega) = \chi'(q, \omega) + i\chi''(q, \omega)$  qui est la transformée de Fourier de la fonction de réponse à une perturbation.  $\chi''(q, \omega)$  est une fonction impaire en  $\omega$  et  $q$ ,  $\chi''(-q, -\omega) = -\chi''(q, \omega)$  ( $\chi'$  est paire) et la relation de Kramer-Kronig (qui résulte de la propriété de causalité de la réponse linéaire) permet de relier  $\chi''(q, \omega)$  à  $\chi'(q, \omega) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(q, \Omega)}{\Omega - \omega} \frac{d\Omega}{\pi}$  et inversement  $\chi''(q, \omega) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(q, \Omega)}{\Omega - \omega} \frac{d\Omega}{\pi}$ .

Soit  $A(r)$  l'interaction du système avec le rayonnement, on montre alors que la fonction de diffusion est :

$$S(q, \omega) = 2\pi \sum_{\lambda, \lambda'} p_{\lambda} |\langle \lambda' | A(-q) | \lambda \rangle|^2 \delta(\omega + \frac{\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'}}{\hbar}) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(q, t) A(-q, 0) \rangle e^{i\omega t} dt$$

qui est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation. Comme propriété importante de la fonction de diffusion en équilibre, on montre que  $S(q, \omega) = S(-q, -\omega)e^{\beta\hbar\omega}$ , donc ce n'est que quand notre système présente un centre d'inversion que l'on a  $S(q, \omega) = S(q, -\omega)e^{\beta\hbar\omega}$ .

L'important est de connaître la fonction  $\chi''(q, \omega)$  qui dépend du type d'excitation. Nous nous limiterons ici aux excitations du type : phonons, magnons et excitons.

### B.1 Les phonons

Il a été montré que les phonons suivent l'équation de la réponse linéaire d'un oscillateur amorti par un frottement visqueux (voir Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Volumes 1 Appendix B3, de S.W. Lovesey [3]) :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = 0 \quad (\text{B.1})$$

où  $x$  est le déplacement,  $m$  la masse,  $\omega_0^2$  la constant de raideur et  $\gamma$  l'amortissement.

Première remarque, cette équation n'est pas invariante par renversement du temps et la force visqueuse n'est qu'un moyen d'introduire des interactions incohérentes sur le système. Les modes propres, solutions

de l'équation caractéristiques ( $-\omega^2 - \nu\gamma\omega + \omega_0^2 = 0$ ) sont

$$\omega = \pm\sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2} - \nu\gamma/2 = \pm\omega_1 - \nu\gamma/2$$

On voit qu'il y a deux types de mouvements à considérer selon que  $\gamma < 2\omega_0$  ou  $\gamma \geq 2\omega_0$ .

Pour obtenir la susceptibilité généralisée  $\chi_{xx}$ , il suffit d'appliquer à l'équation B.1 une force extérieure et en considérant un régime harmonique stationnaire on obtient :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{-\omega^2 + \omega_0^2 - \nu\gamma\omega}$$

ce qui donne pour la partie imaginaire de la susceptibilité :

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \tag{B.2}$$

### B.1.1 Cas $\gamma < 2\omega_0$

La solution oscille à la fréquence  $\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2}$  avec une décroissance exponentielle de constante de temps  $\tau = 2/\gamma$ . La susceptibilité généralisée peut s'écrire alors comme :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{1}{2m\omega_1} \left( -\frac{1}{\omega - \omega_1 + \nu\gamma/2} + \frac{1}{\omega + \omega_1 + \nu\gamma/2} \right)$$

ce qui donne pour la partie imaginaire :

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{2m\omega_1} \left[ \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_1)^2 + (\gamma/2)^2} - \frac{\gamma/2}{(\omega + \omega_1)^2 + (\gamma/2)^2} \right] \tag{B.3}$$

On retrouve la différence de deux lorentziennes mais seulement dans ce cas où  $\gamma < 2\omega_0$ . Lorsque le frottement tend vers zéro ( $\gamma \rightarrow 0$ ) on trouve  $\lim_{\gamma \rightarrow 0} \chi''_{xx}(\omega) = \frac{\pi}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)]$  où  $\delta$  est la fonction de Dirac<sup>1</sup>

### B.1.2 Cas $\gamma \geq 2\omega_0$

C'est le cas où les deux solutions sont imaginaires pures ce qui correspond à une décroissance exponentielle de la réponse avec des constantes de temps :

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \left( \frac{\gamma}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 + (2\omega_0/\gamma)^2} \right] \right)^{-1} \approx \gamma^{-1} \\ \tau_2 &= \left( \frac{\gamma}{2} \left[ 1 - \sqrt{1 + (2\omega_0/\gamma)^2} \right] \right)^{-1} \approx \gamma/\omega_0^2 \end{aligned}$$

Les deux constantes de temps sont bien séparées avec  $\tau_2 \gg \tau_1$ , ce qui donne comme solution principale  $x(t) = x_0 e^{-\omega_0^2 t/\gamma}$  ( $t > 0$ ). La susceptibilité généralisée est donnée dans ce cas par :

$$\chi_{xx}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \nu\gamma\omega}$$

ce qui donne pour la partie imaginaire :

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{m\gamma} \frac{\omega}{\omega^2 + (\omega_0^2/\gamma)^2} \tag{B.4}$$

---

1.  $\delta(x) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left( \lim_{\eta \rightarrow 0^+} (x - \nu\eta)^{-1} \right)$

## B.2 Application à la diffusion neutronique.

Nous n'allons pas refaire toute la théorie de la diffusion neutronique. Nous partons de l'équation de la section efficace de diffusion neutronique pour calculer la susceptibilité dynamique :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda\lambda'\sigma\sigma'} p_\lambda p_{\sigma'} |\langle k'\lambda'\sigma' | V | k\lambda\sigma \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'})$$

La partie inélastique cohérente nucléaire correspondant à la diffusion d'un phonon, s'écrit alors :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh}^{inel}(\vec{q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} S(\vec{q}, \omega) \quad (B.5)$$

$$\text{avec } S(\vec{q}, \omega) = \frac{(2\pi)^3}{2v_0} \sum_{\vec{G}} \sum_{i, \vec{k}} \frac{|F_i(\vec{q}, \vec{k})|^2}{\omega_i(\vec{k})} \left\{ \left[ (1 + n(\omega_i(\vec{k}))) \delta(\vec{k} - (\vec{q} + \vec{G})) \delta(\omega - \omega_i(\vec{k})) \right] + \right. \\ \left. \left[ n(\omega_i(\vec{k})) \delta(\vec{k} + (\vec{q} - \vec{G})) \delta(\omega + \omega_i(\vec{k})) \right] \right\} \quad (B.6)$$

$$|F_i(\vec{q}, \vec{k})| = \left| \sum_{\kappa} \frac{\vec{b}_\kappa}{\sqrt{m_\kappa}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_\kappa} e^{-W_\kappa(\vec{k})} (\vec{q} \cdot \vec{e}_\kappa(\vec{k})) \right| \quad (B.7)$$

$$\text{et } S(\vec{q}, \omega) = (n(\omega) + 1) \frac{1}{\pi} \chi''(\vec{q}, \omega) \quad (B.8)$$

$F_i(\vec{q})$  est le facteur de structure du phonon de la branche  $i$  et  $n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$ .

## B.3 Excitation magnétique.

Nous nous limiterons au cas d'un réseau de Bravais (cas des atomes d'uranium dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>). De même que précédemment on peut écrire la diffusion inélastique magnétique comme :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)^{inel}(\vec{q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_0)^2 |F(\vec{q}) e^{-W(\vec{q})}|^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{q}_\alpha \tilde{q}_\beta) S^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$$

Où  $S^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$  s'écrit selon le type d'excitation magnétique :

1. Eléments de matrice (champ cristallin) :  $S^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) \sim |\langle \Gamma_m | J_\alpha | \Gamma_n \rangle|^2$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)^{inel}(\vec{q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_0)^2 |F(\vec{q}) e^{-W(\vec{q})}|^2 \sum_{\alpha} (1 - \tilde{q}_\alpha^2) |\langle \Gamma_m | J_\alpha | \Gamma_n \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_n - E_m)$$

2. Fonction de corrélation magnétique (magnétisme localisé, magnon) :  $\langle S_\kappa^\alpha(0) S_{-\kappa}^\beta(t) \rangle$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)^{inel}(\vec{q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_0)^2 |F(\vec{q}) e^{-W(\vec{q})}|^2 \left( (1 - \tilde{q}_z^2) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle S_{\vec{q}}^z S_{-\vec{q}}^z(t) \rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{4} (1 + \tilde{q}_z^2) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle S_{\vec{q}}^+ S_{-\vec{q}}^-(t) + S_{-\vec{q}}^- S_{\vec{q}}^+(t) \rangle \right) \quad (B.9)$$

3. Susceptibilité de spin dynamique (magnétisme itinérant) :  $\chi''(\vec{q}, \omega)$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)^{inel}(\vec{q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_0)^2 |F(\vec{q}) e^{-W(\vec{q})}|^2 (1 + n(\omega)) \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{q}_\alpha \tilde{q}_\beta) \chi''_{\alpha\beta}$$

Développons brièvement ce cas :

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H} = \chi_0 (\mathbf{H} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{M})$$

D'où

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - I \cdot \chi_0}$$

$\chi_0$  est la susceptibilité sans interaction donnée par la fonction de Lindhard :

$$\chi_0(\vec{q}, \omega) = \frac{(g\mu_B)^2}{N} \sum_k \frac{f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) - f(\epsilon_{\vec{k}})}{\omega - (\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}}) + i\delta}$$

Ce qui donne avec l'interaction  $I$  :

$$\chi''(\vec{q}, \omega) = \frac{\chi_0''}{(1 - I \cdot \chi_0')^2 + (I \cdot \chi_0'')^2}$$

Dans le cas simplifié où il n'y a qu'un seul vecteur  $\vec{k}$  dans la formule de Lindhard :

$$\chi_0(\vec{q}, \omega) = \frac{\Delta}{\omega + \omega_0 + i\delta} - \frac{\Delta}{\omega - \omega_0 + i\delta} \quad (\text{B.10})$$

Avec  $\Delta = \frac{(g\mu_B)^2}{N} (f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) - f(\epsilon_{\vec{k}}))$  et  $\omega_0 = \epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}$  ce qui donne :

$$\chi''(\vec{q}, \omega) = \frac{4\omega\omega_0\delta\Delta}{(\omega^2 - \omega_0^2 - \delta^2 + 2\omega_0\Delta I)^2 + 4\delta^2\omega^2} \quad (\text{B.11})$$

Cette formule est très proche de celle de l'oscillateur harmonique amorti avec une renormalisation de la fréquence de résonance. L'interaction  $I$  correspond à l'interaction d'échange qui ne dépend que de  $\vec{q}$  : on a  $I = 2J(\vec{q})$  et  $\Delta$  par  $\mathbf{S}^2 \tanh(\beta\hbar\omega_0/2)$ . La susceptibilité va être maximum voir diverger pour certaines valeurs de  $\omega$  définissant la dispersion :

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 - 4J(\vec{q})\mathbf{S}^2 \tanh(\beta\hbar\omega_0/2)/\omega_0} \quad \text{où } \mathbf{S} = \langle 0 | \mathbf{J}_z | 1 \rangle. \quad (\text{B.12})$$

## B.4 Modèle de susceptibilité magnétique des magnons de Jacques Villain.

Dans ce qui suit, on considère un système physique soumis à un hamiltonien  $\mathcal{H}$  indépendant du temps, et  $A(t)$  désigne l'opérateur de Heisenberg ;

$$A(t) = \exp(it\mathcal{H}/\hbar) A \exp(-it\mathcal{H}/\hbar) \quad (\text{B.13})$$

On introduit la fonction de corrélation à la Kubo définie par :

$$(A(t)B(t')) = \int_0^\beta d\lambda \langle A(t - i\hbar\lambda) B(t') \rangle \quad (\text{B.14})$$

Elle a les propriétés suivantes démontrées dans le paragraphe B.4.4 :

$$(A(t)B(t')) = (B(t')A(t)) \quad (\text{B.15})$$

$$(A(t)B) = (B(-t)A) \quad (\text{B.16})$$

$$(A(t)B)^* = (A^*(t)B^*) \quad (\text{B.17})$$

En particulier, si  $A$  et  $B$  sont hermitiques,  $(A(t)B)$  est réel. Un autre cas particulier se présente si  $A^* = B$ , alors

$$(A(t)A^*)^* = (A^*(t)A) = (A(-t)A^*) \quad (\text{B.18})$$

Si on fait  $t = 0$ , on voit que l'expression est réel :

$$(AA^*)^* = (A^*(t)A) = (AA^*) \quad (\text{B.19})$$

### B.4.1 Application à un ferromagnétique.

On considère pour fixer les idées un ferromagnétique avec une aimantation suivant l'axe  $z$ , éventuellement nulle. On supposera qu'il y a un seul atome magnétique par maille. Des cas plus compliqués sont envisageables.

Les opérateurs et les fonctions de corrélation qui nous intéressent sont respectivement  $S_q^+$  et  $S_q^-$  et  $(S_q^\alpha(t)S_{-q}^\alpha)$ , avec  $\alpha, \gamma = x, y$ . Nous supposons que le hamiltonien est invariant par rotation des spins autour de l'axe  $z$ , ce qui est correct dans le cas d'interactions d'échange par exemple. Alors

$$(S_q^x(t)S_{-q}^x) = (S_q^y(t)S_{-q}^y) \quad (\text{B.20})$$

et

$$(S_q^x(t)S_{-q}^y) = -(S_q^y(t)S_{-q}^x) \quad (\text{B.21})$$

Il résulte de (B.20) et (B.21) que

$$(S_q^+(t)S_{-q}^+) = (S_q^x(t)S_{-q}^x) - (S_q^y(t)S_{-q}^y) + i(S_q^x(t)S_{-q}^y) + i(S_q^y(t)S_{-q}^x) = 0 \quad (\text{B.22})$$

et de même

$$(S_q^-(t)S_{-q}^-) = 0 \quad (\text{B.23})$$

où  $S_q^- = S_q^x - iS_q^y = [S_{-q}^+]^*$ .

Par ailleurs, d'après (B.17) et (B.18)

$$(S_q^+(t)S_{-q}^-)^* = (S_{-q}^-(t)S_q^+) = (S_q^+(-t)S_{-q}^-) \quad (\text{B.24})$$

Faisons le choix  $A = S_q^+ = S_q^x + iS_q^y$ . La propriété (B.18) est compatible avec l'hypothèse suivante, qui n'est pas universellement valable, mais l'est néanmoins souvent.

$$(S_q^+(t)S_{-q}^-) = (S_q^+S_{-q}^-) \exp[i\omega_q t - |t|/\tau_q] \quad (\text{B.25})$$

**Remarque 1.** La formule (B.25) ne peut être valable que pour  $t$  supérieur à une certaine valeur  $\theta_q$  (microscopique), car elle n'est pas analytique pour  $t = 0$ . Il faut évidemment que  $\theta_q < \tau_q$ . Cette condition est une condition nécessaire pour que (B.25) soit acceptable. Un calcul approché de  $\theta_q$  et  $\tau_q$  est possible si on connaît les 4 premières dérivées de  $(S_q^+(t)S_{-q}^-)$  pour  $t = 0$ .

**Remarque 2.** La formule (B.25) n'a pas d'équivalent pour les phonons, parce que l'opérateur de création de phonon analogue à  $S_q^-$  n'est pas couplé seulement à  $S_{-q}^+$ , mais aussi à  $S_{-q}^-$ . L'hypothèse (B.25) utilise une propriété de symétrie des ferromagnétiques que les phonons n'ont pas.

### B.4.2 Susceptibilité.

La susceptibilité dépendant de la fréquence est donnée dans la référence [150] :

$$\chi_{AB}(\omega) = - \int_0^\infty (\dot{A}(t)B) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{B.26})$$

En particulier si  $A = B^* = S_q^+ = S_q^x + iS_q^y$ , la susceptibilité correspondante est

$$\chi^{+-}(q, \omega) = \chi_{S_q^+ S_{-q}^-}(\omega) = - \int_0^\infty (\dot{S}_q^+(t)S_{-q}^-) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{B.27})$$

alors que si on fait  $A = B^* = S_q^- = S_q^x - iS_q^y$ , alors (B.26) devient

$$\chi^{-+}(q, \omega) = \chi_{S_q^- S_{-q}^+}(\omega) = - \int_0^\infty (\dot{S}_q^-(t)S_{-q}^+) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{B.28})$$

On peut récrire (B.28) sous la forme

$$\chi^{-+}(q, \omega) = - \int_0^\infty (\dot{S}_{-q}^+(t)S_q^-)^* \exp(i\omega t) dt = - \int_0^\infty [(\dot{S}_{-q}^+(t)S_q^-) \exp(-i\omega t)]^* dt$$



soit

$$\chi^{-+}(q, \omega) = [\chi^{+-}(-q, -\omega)]^* \quad (\text{B.29})$$

Si on insère (B.25) dans (B.27) on obtient

$$\begin{aligned} \chi^{+-}(q, \omega) &= -(i\omega_q - 1/\tau_q)(S_q^+ S_{-q}^-) \int_0^\infty \exp(i\omega t + i\omega_q t - t/\tau_q) dt \\ &= (S_q^+ S_{-q}^-) \frac{i\omega_q - 1/\tau_q}{i\omega + i\omega_q - 1/\tau_q} \\ &= (S_q^+ S_{-q}^-) \frac{(i\omega_q - 1/\tau_q)(-i\omega - i\omega_q - 1/\tau_q)}{(\omega + \omega_q)^2 + 1/\tau_q^2} \end{aligned}$$

soit

$$\chi^{+-}(q, \omega) = (S_q^+ S_{-q}^-) \frac{1/\tau_q^2 + \omega_q(\omega + \omega_q) + i\omega/\tau_q}{(\omega + \omega_q)^2 + 1/\tau_q^2} \quad (\text{B.30})$$

En particulier, la partie imaginaire est

$$\chi''_{+-}(q, \omega) = (S_q^+ S_{-q}^-) \frac{\omega/\tau_q}{(\omega + \omega_q)^2 + 1/\tau_q^2} \quad (\text{B.31})$$

Les relations (B.31) et (B.29) donnent

$$\chi''_{-+}(q, \omega) = (S_q^- S_{-q}^+) \frac{\omega/\tau_{-q}}{(\omega - \omega_{-q})^2 + 1/\tau_{-q}^2} \quad (\text{B.32})$$

Il résulte de (B.22) et (B.23) que

$$\chi''_{++}(q, \omega) = \chi''_{--}(q, \omega) = 0 \quad (\text{B.33})$$

Ce qui est mesuré dans un spectre d'ondes de spin est la somme de (B.31) et (B.32). Noter que  $\omega_{-q}$  est en général égal à ou peu différent de  $\omega_q$ ,  $\tau_{-q}$  égal à ou peu différent de  $\tau_q$ . On arrive alors avec ces approximations à :

$$\chi''_{xx}(q, \omega) = \frac{1}{2}(S_q^+ S_{-q}^-) \left( \frac{\omega/\tau_q}{(\omega + \omega_q)^2 + 1/\tau_q^2} + \frac{\omega/\tau_q}{(\omega - \omega_q)^2 + 1/\tau_q^2} \right) \quad (\text{B.34})$$

Ces équations sont en accords avec les formules de la théorie des ondes de spins décrites dans la référence [4] (voir par exemple la formule (6.3.3)).

### B.4.3 Le cas d'URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

Dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, matériau à ordre caché, les fluctuations mesurées sont longitudinales, soit dans le cas le plus simple

$$\chi''_{zz}(q, \omega) = \chi''_{S_q^z S_{-q}^z}(\omega) = - \int_0^\infty (\dot{S}_q^z(t) S_{-q}^z) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{B.35})$$

Un cas simple (trop simple comme on le verra) est celui d'un magnétisme de spin sans contribution orbitale, et localisé sur un seul atome magnétique par maille. Dans la phase à ordre "caché", il n'y a pas, en première approximation d'ordre dipolaire. Le système doit donc être invariant par la transformation  $(S_q^x \rightarrow -S_q^x, S_q^y \rightarrow -S_q^y)$ . Il en résulte que  $\chi^{zx}(q, \omega) = \chi^{zy}(q, \omega) = 0$ . Si l'on fait l'hypothèse d'une relation linéaire entre les  $(S_q^\alpha(t) S_{-q}^\alpha)$  et leurs dérivées  $(\dot{S}_q^\alpha(t) S_{-q}^\alpha)$ , celle qui implique  $S_q^z$  ne peut être que

$$(\dot{S}_q^z(t) S_{-q}^z) = -(S_q^z(t) S_{-q}^z)/\tau_q \quad (\text{B.36})$$

Une question centrale est :  $\tau_q$  est-il réel ? Je ne vois aucune raison pour qu'il en soit nécessairement ainsi. Cependant, si par exemple le réseau est centrosymétrique,  $\tau_q$  est effectivement réel et la relation analogue à (B.25) ne peut être que

$$(S_q^z(t)S_{-q}^z) = (S_q^z S_{-q}^z) \exp(-|t|/\tau_q) \quad (\text{B.37})$$

qui n'est pas le résultat expérimental. En effet la diffusion inélastique de neutrons montre que  $\chi''_{zz}(q, \omega)$  a un maximum pour une valeur non nulle  $\omega_q$ . On peut alors essayer une fonction telle que  $(S_q^z(t)S_{-q}^z) = \mathcal{S}_q(t)$  a la forme :

$$\mathcal{S}_q^{(1)}(t) = \mathcal{S}_q^{(1)}(0)(\exp(i\omega_q t) + \exp(-i\omega_q t))f_q(|t|) \quad (\text{B.38})$$

où  $\omega_q$  est réel et  $f_q(|t|)$  est une fonction réelle et décroissante qui exprime un amortissement et ne dépend que de  $|t|$  à cause de (B.18).

En fait, la compréhension du résultat expérimental (B.38) nécessite probablement un modèle plus compliqué. Nous supposons encore que le magnétisme est dû à des électrons localisés sur un site par maille. Mais nous supposons qu'il est dû au spin et au moment orbital. Les électrons liés à un atome magnétique donné interagissent avec ceux des atomes voisins. En première approximation on peut représenter cette interaction par un potentiel agissant sur les électrons. Ce potentiel, combiné au couplage spin-orbite, crée des niveaux discrets pour les électrons. On s'intéressera à deux niveaux  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  (par exemple l'état fondamental et le premier état excité) dont les énergies diffèrent d'une quantité  $\hbar\omega_0$ . Le calcul de  $(S_q^z(t)S_{-q}^z)$  fait apparaître une composante

$$\mathcal{S}_q^{(1)}(t) = \mathcal{S}_q^{(1)}(0) \exp(i\omega_0 t) \quad (\text{B.39})$$

Cette formule est un cas particulier de  $(S_q^z(t)S_{-q}^z)$ . La fonction de corrélation de spin  $G_q(t)$  n'est qu'une contribution à la section efficace de diffusion des neutrons, et il faut y ajouter un terme dû au moment orbital, et un terme croisé. Il n'y a pas de raison pour que les divers termes se compensent, nous considérerons seulement le terme de spin dû à  $G_q(t)$ ; on peut raisonner de même pour les autres termes.

La formule (B.39) ne contient ni amortissement, ni dispersion. On peut faire apparaître un amortissement en supposant que l'écart  $\omega_0 + \delta\omega$  entre les niveaux dépend du temps, par exemple à cause des phonons. Un calcul grossier peut se faire en supposant que  $\delta\omega$  prend des valeurs successives  $\delta\omega_n$  constantes et sans corrélation entre elles, entre  $t_n = n\tau$  et  $t_n = n\tau + \tau$ , où  $\tau$  est un temps particulier. Alors il faut remplacer (B.39) par

$$\mathcal{S}_q^{(1)}(t) = \mathcal{S}_q^{(1)}(0) \exp(i\omega_0 t) \langle \exp(i \sum_n \delta\omega_n \tau) \rangle$$

où  $n$  va de 0 à  $t/\tau - 1$ , que l'on suppose entier.

$$\begin{aligned} &= \mathcal{S}_q^{(1)}(0) \exp(i\omega_0 t) \langle \prod_n \exp(i\delta\omega_n \tau) \rangle \\ &= \mathcal{S}_q^{(1)}(0) \exp(i\omega_0 t) \prod_n \langle \exp(i\delta\omega_n \tau) \rangle \\ &= \mathcal{S}_q^{(1)}(0) \exp(i\omega_0 t) \langle \exp(i\delta\omega_n \tau) \rangle^n \end{aligned}$$

qui a bien la forme (B.38), mais sans dispersion, soit

$$\mathcal{S}_q^{(1)}(t) = \mathcal{S}_q^{(1)}(0) \exp(i\omega_0 t - |t|/\tau_0) \quad (\text{B.40})$$

où  $\tau_0$  est réel si  $\omega_0$  est convenablement choisi.

On peut obtenir une dispersion en introduisant des interactions d'échange entre les spins électroniques d'atomes différents.

$$\mathcal{H} = \sum_{RR'} J_{RR'} S_R \cdot S_{R'} \quad (\text{B.41})$$

Le principal effet de cette interaction est de permettre la transition simultanée de 2 atomes voisins  $S_R$  et  $S_{R'}$  situés respectivement dans l'état  $|0\rangle$  et dans l'état  $|1\rangle$ , le premier passant dans l'état  $|1\rangle$  et le second dans l'état  $|0\rangle$ . Les excitations élémentaires sont analogues à des ondes de spin. Cette analogie laisse prévoir qu'il y a une dispersion, mais aussi un amortissement important dû aux chocs entre ondes de spin, qui s'ajoute au mécanisme décrit avant la formule (B.40). L'amortissement ne peut être faible que si presque tous les atomes sont dans l'état le plus bas  $|0\rangle$ , et si l'interaction est faible, mais alors  $\mathcal{S}_q^{(1)}(t)$  est faible. En supposant que les chocs entre excitations ne sont pas très violents, on peut envisager une relaxation exponentielle

$$\mathcal{S}_q^{(1)}(t) = \mathcal{S}_q^{(1)}(0) \exp(i\omega_q t - |t|/\tau_q) \quad (\text{B.42})$$

On retrouve l'expression B.25 et on peut en conclure que la dynamique des excitations longitudinales dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> va être de la forme que l'équation B.34 c'est-à-dire :

$$\chi''_{zz}(q, \omega) = \frac{1}{2} \mathcal{S}_q(0) \left( \frac{\omega/\tau_q}{(\omega + \omega_q)^2 + 1/\tau_q^2} + \frac{\omega/\tau_q}{(\omega - \omega_q)^2 + 1/\tau_q^2} \right) \quad (\text{B.43})$$

Pour résumer, le temps de relaxation  $\tau_q$  résulte d'une part des chocs entre excitations élémentaires, d'autre part de la modulation par les phonons de l'écart entre niveaux. Les deux phénomènes s'ajoutent et le résultat, dans le cas le plus simple, est un temps de relaxation unique (contrairement au cas des phonons). Toutefois, il n'est pas exclu que le spin et le moment orbital relaxent avec deux temps de relaxation différents et la même fréquence  $\omega_q$  (liée à l'écart entre niveaux de champs cristallin).

#### B.4.4 Propriétés des fonctions de corrélation à la Kubo.

Des formules B.13 et B.14, on déduit, en appelant  $Z$  la fonction de partition et  $|i\rangle$  les états propres du hamiltonien  $\mathcal{H}$ .

$$\begin{aligned} (A(t)B(t')) &= Z^{-1} \sum_{ij} \exp(-\beta E_i) \int_0^\beta d\lambda \exp[i(t/\hbar - i\lambda)(E_i - E_j)] \exp[-it'(E_i - E_j)/\hbar] \langle i | A | j \rangle \langle j | B | i \rangle \\ &= Z^{-1} \sum_{ij} \exp(-\beta E_i) \exp[i(t - t')(E_i - E_j)/\hbar] \int_0^\beta d\lambda \exp[\lambda(E_i - E_j)] \langle i | A | j \rangle \langle j | B | i \rangle \\ &= Z^{-1} \sum_{ij} \exp(-\beta E_i) \exp[i(t - t')(E_i - E_j)/\hbar] (E_i - E_j)^{-1} \{ \exp[\beta(E_i - E_j)] - 1 \} \langle i | A | j \rangle \langle j | B | i \rangle \\ &= Z^{-1} \sum_{ij} \frac{\exp(-\beta E_j) - \exp(-\beta E_i)}{E_i - E_j} \langle i | A | j \rangle \langle j | B | i \rangle \exp[i(t - t')(\omega_i - \omega_j)] \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

où  $i$  et  $j$  désignent les états quantiques et  $E_i = \hbar\omega_i$  leurs énergies alors que  $Z$  est la fonction de partition. Comme (B.44) dépend uniquement de  $(t - t')$ , on a

$$(A(t)B) = (A(t)B(0)) = (A(0)B(-t)) = (AB(-t)) \quad (\text{B.45})$$

En échangeant  $A$  et  $B$  ainsi que  $t$  et  $t'$  dans (B.44) on obtient

$$(B(t')A(t)) = Z^{-1} \sum_{ij} \frac{\exp(-\beta E_j) - \exp(-\beta E_i)}{E_i - E_j} \langle i | B | j \rangle \langle j | A | i \rangle \exp[i(t' - t)(\omega_i - \omega_j)]$$

Par l'échange des indices muets  $i$  et  $j$  le second membre devient identique à celui de (B.44), ce qui démontre (B.15). La relation (B.16) se déduit de (B.45).

La quantité complexe conjuguée de (B.44) est

$$(A(t)B)^* = Z^{-1} \sum_{ij} \frac{\exp(-\beta E_j) - \exp(-\beta E_i)}{E_i - E_j} \langle j | A^* | i \rangle \langle i | B^* | j \rangle \exp[it(\omega_j - \omega_i)]$$

## B.5 Excitation magnétique dans un système à deux singulets : Modèle de Wang et Cooper 91

soit en échangeant  $i$  et  $j$  :

$$(A(t)B)^* = Z^{-1} \sum_{ij} \frac{\exp(-\beta E_j) - \exp(-\beta E_i)}{E_i - E_j} \langle i | A^* | j \rangle \langle j | B^* | i \rangle \exp[it(\omega_i - \omega_j)] \quad (\text{B.46})$$

La comparaison entre (B.44) et (B.46) mène à (B.17).

### B.4.5 Applications aux neutrons.

L'équation B.34 montre que la susceptibilité peut s'écrire dans le cas des magnons par exemple, comme la somme de deux lorentziennes multipliée par l'énergie, donnant comme partie imaginaire de la susceptibilité :

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{\chi_0}{2} \gamma \omega \left( \frac{1}{(\omega - \omega_1)^2 + \gamma^2} + \frac{1}{(\omega + \omega_1)^2 + \gamma^2} \right) \quad (\text{B.47})$$

où  $1/\tau$  a été remplacé par  $\gamma$ . Lorsque le frottement tend vers zéro ( $\gamma \rightarrow 0$ ), on retrouve bien la différence de deux fonctions de Dirac :

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \chi''_{xx}(\omega) = \pi \omega_1 \frac{\chi_0}{2} [\delta(\omega - \omega_1) - \delta(\omega + \omega_1)] \quad (2)$$

Comme indiqué précédemment, il existe un temps caractéristique au dessous duquel cette approximation n'est plus valable. Cela signifie qu'il y a une fréquence de coupure  $\omega_c$  ce qui permet de rendre  $\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{+-}(\omega) d\omega = \int_{-\omega_c}^{+\omega_c} \chi''_{+-}(\omega) d\omega$  convergente.

Les courbes des excitations magnétiques de type magnon doivent donc être ajustées par cette fonction et non par un modèle d'oscillateur amorti. L'avantage de cette fonction est que la contribution quasi-élastique arrive naturellement quand le gap d'excitation tend vers zéro.

$$\lim_{\omega_1 \rightarrow 0} \chi''_{+-}(\omega) = \chi_0 \frac{\omega \gamma}{\omega^2 + \gamma^2}$$

En développant l'expression B.47, on trouve que la susceptibilité  $\chi''$  est la somme de la susceptibilité de l'oscillateur harmonique amorti plus un terme qui se comporte vers les grands énergies en  $1/\omega$  :

$$\chi''_{xx}(\omega) = \chi_0 \omega \gamma \left[ \frac{\omega_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega \gamma)^2} + \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega \gamma)^2} \right]$$

avec  $\omega_0 = \sqrt{\omega_1^2 + \gamma^2}$ , même expression que pour l'oscillateur harmonique amorti mais cette fois-ci  $\omega_1$  est l'énergie de la résonance. Pour les énergies  $\omega \gg \omega_0$ , le second terme va tendre vers :

$$\frac{\chi_0 \omega \gamma \omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega \gamma)^2} \rightarrow \frac{\chi_0 \omega \gamma}{\omega^2 + \gamma^2}$$

Ce qui montre (grossièrement) que le modèle, que l'on va appeler à partir d'ici résonance magnétique amortie peut être ajusté comme la somme d'un oscillateur harmonique amorti et d'une contribution quasi-élastique. Les excitons (excitations de champ cristallin) suivent le même modèle.

## B.5 Excitation magnétique dans un système à deux singulets : Modèle de Wang et Cooper.

Le modèle de Wang et Cooper [25,26] est basé sur deux singulets couplés par une intégrale d'échange  $J_z$ . L'Hamiltonien est alors celui du champ cristallin et d'un couplage d'interaction magnétique :

$$\mathcal{H} = \sum_i V_{CEF,i} - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (\text{B.48})$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + N \mathcal{J}(0) \langle J \rangle^2 \quad (\text{B.49})$$

$$(\text{B.50})$$

---

2. La fonction de Dirac  $\delta(x) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left( \lim_{\eta \rightarrow 0^+} (x - i\eta)^{-1} \right)$

Avec :  $\mathcal{H}_0 = \sum_i V_{CEF,i} - 2\mathcal{J}_0\langle J \rangle \sum_i J_{iz}$  et  $\mathcal{H}_1 = -\sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{j}_j$  ( $\mathbf{j}_i = \mathbf{J}_i - \langle J_z \rangle$ )

$\mathcal{H}_0$  est l'Hamiltonien de champ moléculaire,  $\langle J_z \rangle$  est le moment angulaire statique moyen.  $\mathcal{H}_0$  est facilement diagonalisable et les états propres sont donnés en fonction de l'état fondamental et de l'état excité du champ cristallin  $|0_c\rangle$  et  $|1_c\rangle$  telle que :

$$|0\rangle = \cos(\theta) |0_c\rangle + \sin(\theta) |1_c\rangle \quad (\text{B.51})$$

$$|1\rangle = -\sin(\theta) |0_c\rangle + \cos(\theta) |1_c\rangle \quad (\text{B.52})$$

où  $\tan(2\theta) = 4\mathcal{J}(0)\alpha\langle J \rangle/\Delta$  ou  $\alpha = \langle 1_c|J_z|0_c\rangle = \langle 0_c|J_z|1_c\rangle$ ,  $\Delta = \langle 1_c|V_{CEF}|1_c\rangle$  et  $\mathcal{J}(\mathbf{k}) = \sum_i \mathcal{J}_{ij} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$ .

Après l'étude de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_0$  et la recherche des deux niveaux d'énergie, on peut réécrire l'Hamiltonien de départ  $\mathcal{H}$  dans un formalisme de pseudo-spin  $|\pm 1/2\rangle$  comme :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i \omega_0 S_{iz} - \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} (\alpha_{01} S_i^- + \alpha_{10} S_i^+ + \alpha_{00} S_i^- S_i^+ + \alpha_{11} S_i^+ S_i^-) \cdot \\ & (\alpha_{01} S_j^- + \alpha_{10} S_j^+ + \alpha_{00} S_j^- S_j^+ + \alpha_{11} S_j^+ S_j^-) + \mathcal{N} \mathcal{J}(0) \langle J \rangle^2 \end{aligned} \quad (\text{B.53})$$

Avec les  $S_i$  les matrices habituelles de Pauli,  $\alpha_{ij} = \langle i|j_z|j\rangle$  et  $\omega_0 = \Delta \cos(2\theta) + 4\mathcal{J}(0)\langle J \rangle \alpha \sin(2\theta) : \mp \omega_0/2$  donnant les énergies du niveau fondamental et du premier niveau excité. Vu que le niveau fondamental est un singulet, les intégrales d'échange  $J_x$  et  $J_y$  sont nulles donc le traitement fait ci-dessus est aussi bien valable pour des échanges de type Heisenberg que pour des échanges anisotropes de type Ising.

En traitement RPA (Random Phase Approximation) aussi bien dans la phase paramagnétique que dans la phase ordonnée l'Hamiltonien devient :

$$H = \sum_i \Delta S_{iz} - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \alpha^2 (2S_i^+ S_j^- + S_i^+ S_j^+ + S_i^- S_j^-) = \sum_i \Delta S_{iz} - 4 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \alpha^2 S_{iz} S_{jz} \quad (\text{B.54})$$

Dans la phase paramagnétique la dispersion des états excités de plus basses énergies est donnée par :

$$E_k = \Delta \sqrt{1 + 2\langle S_z \rangle A \gamma_k} \simeq \Delta \sqrt{1 - \frac{4\mathcal{J}(k)\alpha^2}{\Delta}} \quad (\text{B.55})$$

Où  $A = 4\mathcal{J}(0)\alpha^2/\Delta$ ,  $\gamma_k = \mathcal{J}(\mathbf{k})/\mathcal{J}(0)$  et  $\langle S_z \rangle \simeq -1/2$  valeur du pseudo-spin au niveau fondamental.

Dans la phase ordonnée ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement, les expressions des dispersions deviennent :

$$E_{k-F} = -2\langle S_z \rangle A \Delta \sqrt{1 - \frac{\gamma_k}{(2\langle S_z \rangle A)^2}} \simeq 4\mathcal{J}(0)\alpha^2 \sqrt{1 - \left(\frac{\Delta}{4\mathcal{J}(0)\alpha^2}\right)^2} \gamma_k \quad (\text{B.56})$$

$$E_{k-AF} \simeq -4\mathcal{J}(Q_0)\alpha^2 \sqrt{1 - \left(\frac{\Delta}{4\mathcal{J}(Q_0)\alpha^2}\right)^2} \frac{\mathcal{J}(k)}{\mathcal{J}(Q_0)} \quad (\text{B.57})$$

### B.5.1 Solution du fit de la dispersion magnétique dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

**Table B.1** – Résultat de l'ajustement de la dispersion de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> par le modèle de Wang et Cooper, avec  $\alpha = 1$  et les énergie en meV.

$\Delta$	$J_0 [1, 0, 0]$	$J_1 [1/2, 1/2, 1/2]$	$J_2 [0, 0, 1]$	$J_3 [1, 1, 0]$	$J_4 [2, 0, 0]$	$J_5 [2, 1, 0]$	$J_6 [3, 0, 0]$
9.86	0.31	0.34	-0.19	0.22	-0.13	$-9.6 \cdot 10^{-2}$	$-6.1 \cdot 10^{-2}$

## Annexe C

# Résistivité et chaleur spécifique pour des systèmes magnétiques avec gap de la dispersion.

### C.1 Cas ferromagnétique.

Dans le cas d'un ferromagnétique 3-dimensionnel (3-D) isotrope avec une dispersion  $\hbar\omega_q = \Delta + Dq^2$

#### C.1.1 Calcul de la chaleur spécifique.

En partant de l'équation 3.13 et avec  $C = \partial U / \partial T$ , on montre que :

$$U = \frac{V}{2\pi^2 N} \int \frac{q^2(\Delta + Dq^2) dq}{\exp((\Delta + Dq^2)/k_B T) - 1}$$

En faisant le changement de variable :  $v = Dq^2/k_B T$  et  $v_0 = \Delta/k_B T$

$$U = \frac{V}{4\pi^2 N} \frac{(k_B T)^{5/2}}{D^{3/2}} \int_0^\infty \frac{v^{1/2}(v + v_0) dv}{\exp[(v + v_0)] - 1} = \frac{V}{16N} \frac{(k_B T)^{5/2}}{(\pi D)^{3/2}} \left[ 2 \frac{\Delta}{k_B T} \text{Li}_{3/2}(e^{-\Delta/k_B T}) + 3 \text{Li}_{5/2}(e^{-\Delta/k_B T}) \right]$$

où  $\text{Li}_\alpha(x)$  est la fonction PolyLog ( $\text{PolyLog}[\alpha, x] = \text{Li}_\alpha[x]$ ). On trouve alors en utilisant les particularités de  $\text{Li}_\alpha(x)$  :  $\text{Li}'_\alpha(e^x) = \text{Li}_{\alpha-1}(e^x)$ , que la chaleur spécifique s'écrit :

$$C_F = \frac{V}{8N} \frac{k_b}{(D\pi)^{3/2}} \left[ \text{Li}_{1/2}[e^{-\Delta/(k_B T)}] \frac{\Delta^2}{\sqrt{k_B T}} + 3 \text{Li}_{3/2}[e^{-\Delta/(k_B T)}] \Delta (k_B T)^{1/2} + \frac{15}{4} \text{Li}_{5/2}[e^{-\Delta/(k_B T)}] (k_B T)^{3/2} \right]$$

#### C.1.2 Calcul de la résistivité.

En partant de l'équation 3.10, la résistivité s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho_F(T) &= \frac{\rho_0}{k_F^4 k_B T} \int_0^{2k_F} k^3 dk \frac{\Delta + Dk^2}{\sinh^2\left(\frac{\Delta + Dk^2}{2k_B T}\right)} \\ &= \frac{\rho_0}{2} \left(\frac{k_B T}{Dk_F^2}\right)^2 \int_0^\infty \frac{u(u + u_0)}{\sinh^2((u + u_0)/2)} du \text{ avec } u = \frac{Dk^2}{k_B T} \text{ et } u_0 = \frac{\Delta}{k_B T} \\ &= 2\rho_0 \left(\frac{k_B T}{Dk_F^2}\right)^2 \left( 2\text{Li}_2[e^{-\Delta/k_B T}] - \frac{\Delta}{k_B T} \log[1 - e^{-\Delta/k_B T}] \right) \text{ si } \Delta/T > 0 \end{aligned}$$

## C.2 Cas antiferromagnétique.

Dans le cas d'un antiferromagnétique 3D isotrope, la dispersion est :  $\hbar\omega_q = \sqrt{\Delta^2 + D'q^2}$ .

### C.2.1 Calcul de la chaleur spécifique dans le cas antiferromagnétique.

Avec le changement de variable  $v = \sqrt{\Delta^2 + D'q^2}/k_B T - u_0$  avec  $u_0 = \Delta/k_B T$ , l'énergie s'écrit :

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{V}{2\pi^2 N} \int \frac{q^2 \sqrt{\Delta^2 + D'q^2} dq}{\exp(\sqrt{\Delta^2 + D'q^2}/k_B T) - 1} \\
 U &= \frac{V}{2\pi^2 N} \frac{(k_B T)^4}{D'^{3/2}} \int_0^\infty \frac{v^{1/2} (v + u_0)^2 (v + 2u_0)^{1/2} dv}{\exp(v + u_0) - 1} \\
 &= \frac{V}{2\pi^2 N} \frac{(k_B T)^4}{D'^{3/2}} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \exp[-n \cdot (v + u_0)] v^{1/2} (v + u_0)^2 (v + 2u_0)^{1/2} dv \\
 &= \frac{V}{2\pi^2 N} \frac{(k_B T)^4}{D'^{3/2}} \sum_{n=1}^\infty u_0 (3n \cdot u_0 K_0[n \cdot u_0] + (6 + n^2 u_0^2) K_1[n \cdot u_0]) / n^3 \text{ si } \text{Re}[u_0] > 0 \text{ et } \text{Re}[n] > 0 \\
 &= \frac{V \Delta^3 k_B}{2\pi^2 N D'^{3/2}} \sum_{n=1}^\infty \left( \frac{3t^2}{n^2} K_0[n/t] + \left( \frac{t}{n} + \frac{6t^3}{n^3} \right) K_1[n/t] \right) \text{ avec } t = k_B T / \Delta
 \end{aligned}$$

où  $K_n[x]$  est la fonction de Bessel modifiée de second espèce.

On montre alors que la chaleur spécifique est :

$$C_{AF} = \frac{V \Delta^3 k_B}{2\pi^2 N D'^{3/2}} \sum_{n=1}^\infty \left[ \left( \frac{\Delta}{T} + \frac{12T}{\Delta n^2} \right) K_0[(\Delta n)/k_B T] + \left( \frac{5}{n} + \frac{24T^2}{\Delta^2 n^3} \right) K_1[(\Delta n)/k_B T] \right]$$

### C.2.2 Calcul de la résistivité dans le cas antiferromagnétique.

En partant de l'équation 3.10, de la dispersion  $\hbar\omega_q = \sqrt{\Delta^2 + D'q^2}$ , du couplage électron-magnon en  $|\Gamma_q|^2 = |\Gamma_0|^2 q/k_F$  et en supposant que  $\Delta \neq 0$ , on arrive après avoir remarqué que  $\frac{1}{\sinh^2(x/2)} = 4 \sum_{n=1}^\infty n e^{-nx}$  avec  $x > 0$  <sup>(1)</sup> à :

$$\begin{aligned}
 \rho_{AF}(T) &= \frac{\rho_0}{k_F^5 k_B T} \int_0^{2k_F} k^4 dk \frac{\sqrt{\Delta^2 + D'k^2}}{\sinh^2 \left( \frac{\sqrt{\Delta^2 + D'k^2}}{2k_B T} \right)} \\
 &= \rho_0 \frac{(k_B T)^5}{(D'k_F^2)^{5/2}} \int_0^\infty \frac{v^{3/2} (v + u_0)^2 (v + 2u_0)^{3/2}}{\sinh^2((v + u_0)/2)} dv \text{ avec } v = (\sqrt{\Delta^2 + D'k^2} - \Delta)/k_B T \text{ et } u_0 = \frac{\Delta}{k_B T} \\
 &= 4\rho_0 \frac{(k_B T)^5}{(D'k_F^2)^{5/2}} \int_0^\infty v^{3/2} (v + u_0)^2 (v + 2u_0)^{3/2} \sum_{n=1}^\infty n \cdot e^{-n(v+u_0)} dv \\
 &= 12\rho_0 \frac{(k_B T)^5}{(D'k_F^2)^{5/2}} \sum_{n=1}^\infty \left( \frac{u_0^2}{n} \left( \frac{20}{n^2} + u_0^2 \right) K_0[n \cdot u_0] + \frac{u_0}{n^2} \left( \frac{40}{n^2} + 7u_0^2 \right) K_1[n \cdot u_0] \right) \text{ si : } \text{Re}[u_0] > 0 \\
 &= 12\rho_0 \frac{(k_B T)^4 \Delta}{(D'k_F^2)^{5/2}} \sum_{n=1}^\infty \left[ \left( \frac{20}{n^2} + \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \right) \frac{\Delta K_0[n \Delta/k_B T]}{n k_B T} + \left( \frac{40}{n^2} + 7 \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \right) \frac{K_1[n \Delta/k_B T]}{n^2} \right]
 \end{aligned}$$

1.  $S = \sum_{n=0}^\infty y^n = \frac{1}{1-y}$ ,  $S' = \frac{y'}{(1-y)^2} = y' \sum_{n=1}^\infty n y^{n-1}$ . En remplaçant  $y$  par  $e^{-x}$  ce qui donne  $y' = -y$  on trouve que  $\frac{1}{\sinh^2(x/2)} = \frac{4e^{-x}}{(1-e^{-x})^2} = 4 \sum_{n=1}^\infty n e^{-nx}$ .

## Annexe D

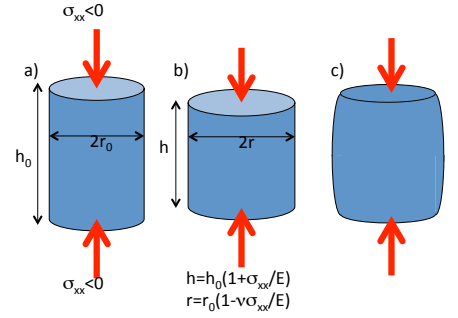
# Contraintes uniaxiales.

Comme l'a démontré L.N.G. Filon, il y a plus d'un siècle [151], puis récemment X.X. Wei et K.T. Chau [152, 153], à cause de la friction entre l'échantillon et les enclumes de pression, il n'y a pas ou peu de déformation latérale de l'échantillon à la surface de contact avec l'enclume lors de l'application d'une contrainte uniaxiale. Seule la partie de l'échantillon suffisamment éloignée de l'enclume va subir une contrainte uniaxiale homogène, c'est-à-dire la partie au delà d'une distance  $r_0$  (rayon de l'échantillon) de l'enclume (voir figure D.1). En pratique pour avoir des échantillons dont la plus grande partie correspond à une contrainte uniaxiale il faut que le rapport entre la hauteur  $h$  et diamètre ( $d = 2r_0$ ) soit supérieur à 2.

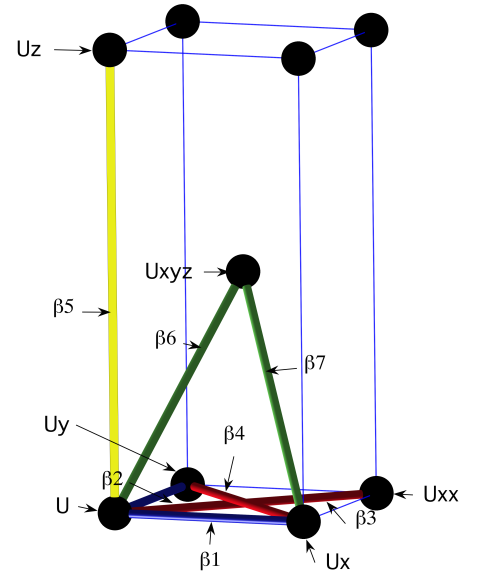
Dans les conditions de contrainte uniaxiale et de régime linéaire des déformations, les déformations dues aux contraintes ainsi que les variations des paramètres de maille peuvent être calculées. Le couplage entre déformations et contraintes est donné par le tenseur des contraintes :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

où les  $c_{ij}$  proviennent des mesures des vitesses de propagation du son dans  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  données dans le tableau D.1. La figure D.2 définit les  $\beta$  qui correspondent à la déformation relative ( $\beta = \Delta d/d$ ) des différentes distances U-U dans la structure tétragonale centrée.



**Figure D.1** – a) échantillon mis sous contrainte uniaxiale. b) dans le cas idéal, l'échantillon se déforme suivant le tenseur des contraintes. c) dans le cas réel, seule la partie centrale de l'échantillon correspond à une contrainte uniaxiale homogène.



**Figure D.2** – Définitions des  $\beta$  dans la maille tétragonale centrée de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ .

1. Valeur estimée.



Table D.1 – Constantes élastiques obtenues par mesures ultrasoniques à T=0K [154].

$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{66}$ (GPa)	$c_{12}$	$c_{13}$ <sup>1</sup>
255	313	133	188	48	(86)

Table D.2 – Variations relatives des distances U-U en fonction des constantes élastiques pour différentes contraintes uniaxiales et la pression hydrostatique dans URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Dans le cas d'une contrainte suivant  $a$ , l'axe où la contrainte est appliquée est noté  $a_v$  tandis que l'autre axe  $a$  est noté  $a_h$ . Par rapport à la figure D.2,  $a_v$  est  $\beta_2$ . Les définitions suivantes ont été utilisées :  $\bar{\mathbf{a}} = (\mathbf{a}_h + \mathbf{a}_v)/2$ ,  $\mathbf{c}/\mathbf{a} = \eta$ ,  $\mathbf{c}/\mathbf{a}_h = \eta_h$ ,  $\mathbf{c}/\mathbf{a}_v = \eta_v$  et  $\mathbf{c}/\bar{\mathbf{a}} = \bar{\eta}$ .

X	P	$\sigma_{  [010]}$	$\sigma_{  [110]}$	$\sigma_{  [001]}$
stress	(-P,-P,-P,0,0,0)	(0,- $\sigma$ ,0,0,0,0)	(- $\frac{\sigma}{2}, -\frac{\sigma}{2}, 0, 0, 0, -\frac{\sigma}{2}$ )	(0,0,- $\sigma$ ,0,0,0)
Symétric	(a,a,c, $\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$ ) $I4/mmm (P4_2/mnm)$	(a,b $\simeq$ a,c, $\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$ ) $I mmm (Ccc)$	(a' $\simeq$ $\sqrt{2}a,b \simeq \sqrt{2}a,c,\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$ ) $F mmm (Ccc)$	(a,a,c, $\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$ ) $I4/mmm (P4_2/mnm)$
$\frac{\partial \Delta V}{\partial X}$	$\frac{4c_{13}-2c_{33}-c_{11}-c_{12}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{c_{13}-c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{c_{13}-c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{2c_{13}-c_{11}-c_{12}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	-7.3	-2.8	-2.8	-1.6
$\frac{\partial \eta_h}{\partial X}$	$\frac{c_{13}+c_{33}-c_{11}-c_{12}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{c_{13}(c_{13}+c_{11}-c_{12})-c_{12}c_{33}}{(c_{11}-c_{12})(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{2c_{13}+c_{33}}{2(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{c_{11}+c_{12}+c_{13}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	1.2	0.6	3.0	-4.9
$\frac{\partial \eta_v}{\partial X}$	$\frac{c_{13}+c_{33}-c_{11}-c_{12}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{c_{13}(c_{11}-c_{12}-c_{13})+c_{11}c_{33}}{(c_{11}-c_{12})(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{2c_{13}+c_{33}}{2(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{c_{11}+c_{12}+c_{13}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	1.2	5.4	3.0	-4.9
$\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial X}$	$\frac{c_{13}+c_{33}-c_{11}-c_{12}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{1}{2} \frac{2c_{13}+c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{1}{2} \frac{2c_{13}+c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{c_{13}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	1.2	3.0	3.0	-4.9
$\frac{\partial \beta_1}{\partial X}$	$\frac{c_{13}-c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{c_{11}c_{33}-c_{13}^2}{(c_{11}-c_{12})(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{-c_{33}}{2(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{c_{13}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	-2.8	0.5	-2.0	1.1
$\frac{\partial \beta_2}{\partial X}$	$\frac{c_{13}-c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{c_{13}^2-c_{12}c_{33}}{(c_{11}-c_{12})(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{-c_{33}}{2(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{c_{13}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	-2.8	-4.4	-2.0	1.1
$\frac{\partial \beta_3}{\partial X}$	$\frac{c_{13}-c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{-1}{2} \frac{c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{-1}{2} \frac{c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})} + \frac{1}{c_{66}}$	$\frac{c_{13}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	-2.8	-2.0	-4.6	1.1
$\frac{\partial \beta_4}{\partial X}$	$\frac{c_{13}-c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{-1}{2} \frac{c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{-1}{2} \frac{c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})} - \frac{1}{c_{66}}$	$\frac{c_{13}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	-2.8	-2.0	0.7	1.1
$\frac{\partial \beta_5}{\partial X}$	$\frac{2c_{13}-c_{11}-c_{12}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{c_{13}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{c_{11}+c_{12}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	-1.6	1.1	1.1	-3.8
$\frac{\partial \beta_6}{\partial X}$	$\frac{2a^2+c^2}{(2a^2+c^2)(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{c^2 c_{13}-a^2 c_{33}}{(2a^2+c^2)(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{c^2 c_{13}c_{66}-a^2(c_{33}(c_{11}+c_{12}+6c_{66})-2c_{13}^2)}{(2a^2+c^2)(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))c_{66}}$	$\frac{2a^2+c^2}{(2a^2+c^2)(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	-2.0	0.3	0.6	-2.5
$\frac{\partial \beta_7}{\partial X}$	$\frac{2a^2(c_{13}-c_{33})-c^2(c_{11}+c_{12}-2c_{13})}{(2a^2+c^2)(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{c^2 c_{13}-a^2 c_{33}}{(2a^2+c^2)(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{c^2 c_{13}c_{66}+a^2(c_{33}(c_{11}+c_{12}-6c_{66})-2c_{13}^2)}{(2a^2+c^2)(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))c_{66}}$	$\frac{2a^2+c^2}{(2a^2+c^2)(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	-2.0	0.3	1.0	-2.5
$\frac{\partial \beta_8}{\partial X}$	$\frac{c_{13}-c_{33}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$	$\frac{-c_{33}}{2(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{-c_{33}}{2(-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12}))}$	$\frac{c_{13}}{-2c_{13}^2+c_{33}(c_{11}+c_{12})}$
(10 <sup>-3</sup> GPa <sup>-1</sup> )	-2.8	-2.0	-2.0	1.1

# Annexe E

## Conditions expérimentales.

### E.1 Analyse de polarisation

Résumé en quelques tableaux de la réponse magnétique suivant le canal de polarisation : spin-flip/non-spin-flip d'un signal magnétique. Le repère du spectromètre est donné par  $(Q_x, Q_y, Q_z)$  avec  $Q_x$  suivant le vecteur de diffusion, et  $Q_z$  suivant l'axe vertical.  $(P_x, P_y, P_z)$  est le vecteur de polarisation du neutron dans ce repère.

Pol	NSF	SF
$P_x$	N+bg	$m_y+m_z+bg'$
$P_y$	N+bg+ $m_y$	$m_z+bg'$
$P_z$	N+bg+ $m_z$	$m_y+bg'$

**Table E.1** – Etat de spins par mesure de polarisation : cas  $\vec{Q}=(Q_x,0,0)$  et  $\vec{m}=(m_x,m_y,m_z)$  dans le référentiel du spectromètre.

Pol	NSF	SF
$P_x$	N+bg	$m_b+m_c+bg'$
$P_y$	N+bg+ $m_b$	$m_c+bg'$
$P_z$	N+bg+ $m_c$	$m_b+bg'$

**Table E.2** – Etat de spins par mesure de polarisation : cas  $\vec{Q}=(Q_x,0,0)$  et  $\vec{m}=(m_a,m_b,m_c)$  dans le référentiel du spectromètre avec  $\vec{c}$  vertical et  $\vec{a}$  suivant  $\vec{Q}_x$ .

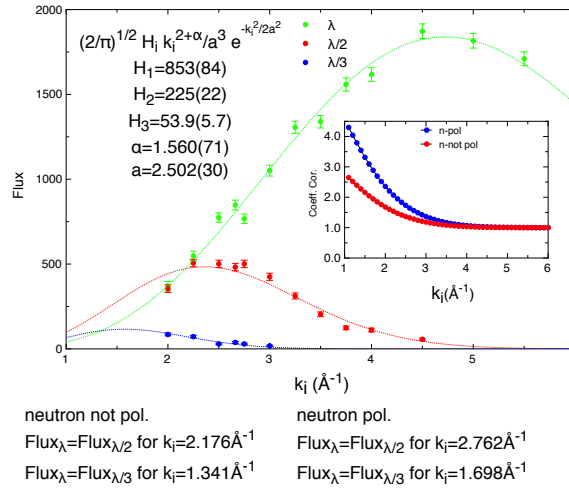
Pol	NSF	SF
$P_x$	N+bg	$m_c+m_b+bg'$
$P_y$	N+bg+ $m_c$	$m_b+bg'$
$P_z$	N+bg+ $m_b$	$m_c+bg'$

**Table E.3** – Etat de spins par mesure de polarisation : cas  $\vec{Q}=(Q_x,0,0)$  et  $\vec{m}=(m_a,m_c,m_b)$  dans le référentiel du spectromètre avec  $\vec{b}$  vertical et  $\vec{a}$  suivant  $\vec{Q}_x$ .

### E.2 Correction des contributions de $\lambda/2$ et $\lambda/3$ sur le moniteur.

Les mesures inélastiques de neutron faites à  $k_f$  constant et moniteur constant donne directement la susceptibilité dynamique  $S(q,\omega)$ . En effet, comme on le voit dans la formule B.5, l'intensité est proportionnelle au rapport  $\frac{k_f}{k_i}$  multiplié par la susceptibilité dynamique  $\left(\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{coh}^{inel}(\vec{q},\omega) = \frac{k_f}{k_i}S(\vec{q},\omega)\right)$ . Or l'efficacité du moniteur est proportionnelle au temps que met le neutron à traverser le moniteur qui est inversement proportionnel à  $k_i$  ( $L_{mon.} = v \cdot t = \frac{\hbar k_i}{m_n} \cdot t$ ). Donc l'intensité mesurée est proportionnelle à  $S(q,\omega)$ . Ce résultat est vrai à la condition que seul les neutrons de longueur d'onde  $\lambda$  passent dans le moniteur. Or cela n'est en général pas vrai et demande parfois d'importante correction.

Nous allons étudier un cas où cette correction est très importante : IN22 en neutrons polarisés par un monochromateur d'Heusler. Le flux total dans le cas d'un faisceau non polarisé est donné par  $\Phi = G_\lambda + G_{\lambda/2} + G_{\lambda/3}$ , où  $G_\lambda$  correspond à la réflectivité du monochromateur à la longueur d'onde  $\lambda$ . Cette réflectivité a été mesurée dans ce cas. Dans le cas d'un faisceau polarisé par un monochromateur Heusler, on devrait utiliser le même genre de formule. Cependant la réflectivité n'ayant pas été mesurée nous allons supposer qu'elle est la même que celle du graphite. La modification dans le cas polarisé est que pour la longueur d'onde  $\lambda$ , seul la moitié du faisceau est diffractée car cette longueur d'onde est polarisée. Le flux est alors donné par :  $\Phi_{POL} = G_\lambda/2 + G_{\lambda/2} + G_{\lambda/3}$ . Le moniteur doit être corrigé de son efficacité proportionnelle  $\lambda_i = \frac{2\pi}{k_i}$  donc pour le faisceau non polarisé  $M \propto \lambda(G_\lambda + G_{\lambda/2}/2 + G_{\lambda/3}/3)$  et pour un faisceau polarisé  $M_{POL} \propto \lambda(G_\lambda/2 + G_{\lambda/2}/2 + G_{\lambda/3}/3)$ . L'énergie est donnée par  $E = E_i - E_f = 2.072 \cdot (k_i^2 - k_f^2)$ .



**Figure E.1** – Flux des différentes longueurs d'onde sur IN22 et en insert le coefficient de correction dans le cas de neutrons polarisés.

Les distributions de flux ( $\lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$ ) ont été approximées par la même fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann corrigée (voir Fig.E.1) :

$$G_{\lambda/n}(k_i) = H_{\lambda/i} \sqrt{2/\pi} \frac{(nk_i)^{(2+\alpha)} e^{-(nk_i)^2/(2a^2)}}{a^3}$$

avec  $a = \frac{\sqrt{m_n k_B T}}{\hbar}$ ,  $m_n = 1.675 \times 10^{-27} \text{kg}$ ,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{T}^{-1}$ ,  $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{m}^2 \text{kg s}^{-1}$ . La modification par rapport à une fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann classique ( $\alpha \neq 0$ ) est due au guide de neutron. On trouve  $a = 2.503(30)$  (ce qui correspond à une température de 299(7)K),  $\alpha = 1.560(71)$  et  $H_\lambda = 853(84)$ ,  $H_{\lambda/2} = 225(22)$ ,  $H_{\lambda/3} = 53.9(5.7)$ . Ceci donne comme correction de moniteur :

$$\text{dans le cas polarisé : } CM_{pol.}(k_i) = 1 + 4 \frac{225}{853} 2^\alpha \exp\left(-\frac{3k_i^2}{2a^2}\right) + 6 \frac{53.9}{853} 3^\alpha \exp\left(-\frac{4k_i^2}{a^2}\right)$$

$$= 1 + 3.111 \exp(-0.23962 k_i^2) + 2.1043 \exp(-0.63898 k_i^2)$$

$$\text{et dans le cas non-polarisé : } CM_{nonpol.}(k_i) = 1 + 2 \frac{225}{853} 2^\alpha \exp\left(-\frac{3k_i^2}{2a^2}\right) + 3 \frac{53.9}{853} 3^\alpha \exp\left(-\frac{4k_i^2}{a^2}\right)$$

$$= 1 + 1.5555 \exp(-0.23962 k_i^2) + 1.0521 \exp(-0.63898 k_i^2)$$

Pour obtenir le spectre corrigé de l'effet de contamination des longueurs d'onde d'ordre supérieure, il faut multiplier ce spectre par la correction  $CM$  donnée dans le cas des neutrons polarisés dans l'insert de la figure E.1.

Attention, récemment on vient de montrer plusieurs problèmes sur le moniteur  $^3\text{He}$ . Tout d'abord qu'il est linéaire que lorsqu'il compte moins de  $10^4$  cps/s, ce qui n'est pas toujours le cas. Ensuite l'homothétie entre le flux sur l'échantillon et dans le moniteur n'a pas été vérifiée dans les accident de flux dus aux réflexions multiples à certaines longueurs d'onde. Mais le plus important effet est du à la non homogénéité du faisceau à petit  $k_i$  d'où une forte minimisation du flux à grand  $k_i$ . Donc en pratique la correction ci-dessus n'est valable que pour  $k_i < 3.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

### E.3 Conditions expérimentales des expériences neutrons.

1. Voir technique de diffraction neutronique de Larmor.
2. Filtre en condition de diffraction sur (0,0,6) pour la  $\lambda/2$ .
3. Voir technique neutrons polarisés et correction de longueur d'onde d'ordre supérieur.

Exp.	Expérience	Echantillon	Temp. (K)	Long. d'onde $\lambda(\text{\AA})$	Remarques
1	ID31 (ESRF) Debye-Scherrer	Poudre capillaire $\varnothing 0.4\text{mm}$	10-25K	0.274579 $\text{\AA}$ (45.145keV)	Forte absorption $\sim 96\%$ $a, c, z_{Si}$
2	D20 (ILL) Diffracto. 2-axes	Poudre Tube $\varnothing 5\text{mm}$	5-30K	1.36 $\text{\AA}$ et 1.86 $\text{\AA}$	$a, c, z_{Si}$
3	D23 (ILL) Diffracto. 2-axes bras levant	Monocristal plan(a,c) 1.5*1.5*3.9mm <sup>3</sup>	1.6-175K	1.2271 $\text{\AA}$	Corrections d'absorption $a, c, z_{Si}$
4	IN22 (ILL) Diffracto. 3-axes NLD <sup>1</sup>	Monocristal plan(a,c) h=8mm* $\varnothing$ 4mm	2-85K	2.36 $\text{\AA}$ 14.7meV	HL-HL Distrib. param. maille
5	IN12 (ILL) Diffracto. 3-axes	Monocristal plan(a,c) h=8-10mm* $\varnothing$ 4-5mm	2-25K	4.25 $\text{\AA}$ (4.6 meV)	$m_0(T)$
6	IN22 (ILL) Diffracto. 3-axes	Monocristal plan(a,c) 1.5*1.5*3.9mm <sup>3</sup>	2-25K	2.36 $\text{\AA}$ 14.7meV	$m_0(T)$ même cristal que D23
7	IN14 (ILL) Diffracto. 3-axes	Monocristal plan(a,a) h=25mm* $\varnothing$ 4-5mm (4.5g)	2.25K	4.85 $\text{\AA}$ 3.5meV	Bobine 12T//c Filtre BE sur $k_i$ et $k_f$
8	FLEX (HMI) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,a) h=3.8mm* $\varnothing$ 6mm (1g)	2K	4.25 $\text{\AA}$ 4.55meV	Bobine+Boost. Dy (14.5+2.5T)//c Filtre Be sur $k_i$ et Gr <sub>or</sub> <sup>2</sup> sur $k_f$ $m_0(H)$
9	IN12 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,c) h=15-20mm* $\varnothing$ 4-5mm (3g)	2-20K	4.2 $\text{\AA}$ 4.7meV	Cell. de press. gaz (0.4GPa) Filtre Be sur $k_i$ et Gr <sub>or</sub> sur $k_f$
10	IN12 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,a) 3*4*5mm <sup>3</sup> (0.6g)	2-20K	4.2 $\text{\AA}$ 4.7meV	Clamp 1GPa (0.67GPa) Filtre Be sur $k_i$ et Gr <sub>or</sub> sur $k_f$
11	D15 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,c) h=10mm* $\varnothing$ 4-5mm (1.5g)	2-25K	1.17 $\text{\AA}$	Clamp 1-1.5GPa
12	IN22 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,c) h=10mm* $\varnothing$ 4-5mm (1.5g)	2-25K	2.36 $\text{\AA}$ 14.7meV	Clamp 1-1.5GPa même échantillon que D15
13	IN14 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,a) 5*4*3mm <sup>3</sup>	2-25K	4.2 $\text{\AA}$ 4.7meV	Bobine 12T//c + Clamp 1GPa (0.72GPa)
14	IN12 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal (a,c) 8*4*4mm <sup>3</sup>	2-30K	4.2 $\text{\AA}$ 4.7meV	Contrainte Filtre Be sur $k_i$ et Gr <sub>or</sub> sur $k_f$
15	D3 (ILL) Diffracto. trois-axes	monocristal (a,c) 5*3*2.5mm <sup>3</sup>	2-25K	0.825 $\text{\AA}$	Bobine 10T//c

Table E.4 – Conditions expérimentales des expériences en diffraction neutroniques sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. HL signifie Heusler.

Table E.5 – Conditions expérimentales des expériences en diffusion inélastiques de neutrons sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

Exp.	Expérience	Echantillon	Température (K)	Longueur d'onde $\lambda$ (Å)	Remarques
16	IN8 (ILL) Diffracto. 3-axes	Monocristal plan(a,c) h=8mm*ø4-5mm (1g)	2-300K	2.36Å(1.53Å) 14.7meV(35meV)	mono. Si-ana. Gr Mesure phonons, Filtre Gr sur k <sub>f</sub>
17	IN22 (ILL) Diffracto. 3-axes	Monocristal plan(a,c)et (a,a) h=8mm*ø4-5mm (1g) h=12mm*ø4-5mm(1.6g)	2-300K	2.36Å 14.7meV	Mesure phonons
18	IN5 (ILL) TOF	Monocristal (a,b <sub>2</sub> )	1.5K	2.5Å et 5Å	Excitations magnétiques
19	IN22 (ILL) $\bar{n}$ polarisés <sup>3</sup> Diffracto. 3-axes	Monocristal plan(a,c) h=8mm*ø12mm <sup>2</sup>	2-85K	2.36Å 14.7meV	RF=17 HL-HL
20	IN12 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,a) h=12mm*ø4-5mm(1.6g)	0.3-4K	4.2Å 4.7meV	Cryostat <sup>3</sup> He Filtre Be sur k <sub>f</sub>
21	IN12 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,a) h=12mm*ø4-5mm(1.6g)	1.5-30K	4.2Å 4.7meV	I <sub>E<sub>0</sub></sub> Filtre Be sur k <sub>f</sub>
22	IN22 (ILL) $\bar{n}$ polarisés Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,a) h=12mm*ø4-5mm(1.6g)	1.5-151K	4.25Å 14.7meV	HL-HL I <sub>E<sub>1</sub></sub>
22bis	IN22 (ILL) $\bar{n}$ polarisés Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,c) h=8mm*ø4-5mm(1g)	1.5-151K	4.25Å 14.7meV	
23	IN14 (ILL) Diffracto. 3-axes	Monocristal plan(a,a) h=25mm*ø4-5mm (4.5g)	2.25K	4.85Å 3.5meV	Bobine 12T//c Filtre Be sur k <sub>f</sub>
23bis	IN8 (ILL) Diffracto. 3-axes	Monocristal plan(a,a) h=25mm*ø4-5mm (4.5g)	2.25K	2.36Å 14.7meV	Bobine 12T//c Filtre Be sur k <sub>f</sub>
24	FLEX (HMI) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,a) h=3.8mm*ø6mm (1g)	2K	4.05Å 5meV	Bobine+Booster Dy (14.5+2.5T)//c Filtre Be sur k <sub>i</sub>
25	IN22 (ILL) Diffracto. 3-axes	Monocristal plan(a,c) h=8mm*ø4-5mm(1g)	2K	2.36Å 14.7meV	Analyse de polarisation longitudinale Gr-HL, Filtre Gr sur k <sub>f</sub>
26	IN12 (ILL)	monocristal plan (a,a)	2-20K	4.2Å- 4.7meV	Filtre Be sur k <sub>f</sub>
26bis	IN22 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,a) 3*4*5mm <sup>3</sup> (0.6g)	2-20K	2.36Å- 14.7meV	Filtre Gr sur k <sub>f</sub> Clamp 1GPa (0.67GPa)
27	IN12 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,c) h=10mm*ø4-5mm (1.5g)	2-25K	4.2Å 4.7meV	Filtre Gr sur k <sub>f</sub>
27bis	IN22 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,c) h=10mm*ø4-5mm (1.5g)	2-25K	2.36Å 14.7meV	Filtre Gr sur k <sub>f</sub> Clamp 1-1.5GPa
28	IN12 (ILL) Diffracto. trois-axes	monocristal (a,c) h=8mm*ø4-5mm(1g)	2-30K	4.2Å 4.7meV	Contrainte Filtre Be sur k <sub>f</sub>
29	IN14 (ILL)	monocristal plan (a,a)	2-25K	4.83Å- 3.5meV	Filtre Gr sur k <sub>f</sub>
29bis	IN22 (ILL) Diffracto. 3-axes	monocristal plan (a,a)	2-25K	2.36Å- 14.7meV 4.7meV	Filtre Gr sur k <sub>f</sub> Bobine 12T//c+Clamp 1GPa(0.72GPa)

# Bibliographie

- [1] J. Flouquet. On the Heavy Fermion Road. [eprint arXiv :cond-mat/0501602](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0501602), January 2005.
- [2] G. L. Squires. Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering. Dover Publications, New-York, 1997.
- [3] S. W. Lovesey. Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter (Volumes 1 et 2). Oxford Universit Press inc., New-York, 2004.
- [4] A. I. Akhiezer, V. G. Bar'yakhtar, and S. V. Peletminskii. SPIN WAVES. NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY AMSTERDAM, Physico-Technical Institute of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kharkov, 1968 edition, 1968.
- [5] A. S. Borovik-Romanov and S. K. Sinha, editors. Spin Waves and Magnetic Excitations. North-Holland Physics Publishing, 1988.
- [6] H. Mori and K. Kawasaki. Theory of dynamical behaviors of ferromagnetic spins. Progress of Theoretical Physics, 27(3) :529–570, 1962.
- [7] J. A. Mydosh and P. M. Oppeneer. Colloquium : Hidden order, superconductivity, and magnetism : The unsolved case of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Reviews of Modern Physics, 83(4) :1301–1322, 2011.
- [8] H. H. Hill. Plutonium 1970. Nuclear Metallurgy, 17 :2, 1970.
- [9] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. Physical Review, 108(5) :1175–1204, 12 1957.
- [10] K. Kadowaki and S. B. Woods. Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-Fermion compounds. Solid State Communications, 58(8) :507–509, 5 1986.
- [11] E. H. Lieb and F. Y. Wu. Absence of mott transition in an exact solution of the short-range, one-band model in one dimension. Physical Review Letters, 21(3) :192–192, 07 1968.
- [12] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff. Relation between the anderson and kondo hamiltonians. Physical Review, 149(2) :491–492, 09 1966.
- [13] C. Lacroix. Density of states for the asymmetric anderson model. Journal of Applied Physics, 53(3) :2131–2133, 1982.
- [14] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. Physiscal Review, 96 :99–102, Oct 1954.
- [15] N. B. Brandt and V. V. Moshchalkov. Concentrated kondo systems. Advances in Physics, 33(5) :373–467, 2013/05/30 1984.
- [16] A. J. Millis. Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems. Physical Review B, 48 :7183–7196, Sep 1993.
- [17] S. Watanabe and K. Miyake. Quantum valence criticality as an origin of unconventional critical phenomena. Physical Review Letters, 105 :186403, Oct 2010.
- [18] E. Fawcett. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. Reviews of Modern Physics, 60 :209–283, Jan 1988.
- [19] E. Fawcett, H. L. Alberts, V. Yu. Galkin, D. R. Noakes, and J. V. Yakhmi. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium alloys. Reviews of Modern Physics, 66 :25–127, Jan 1994.

- [20] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van den Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh. Superconducting and magnetic transitions in the heavy-fermion system URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Physical Review Letters, 55(24) :2727, 1985. !
- [21] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh. Anisotropic electrical-resistivity of the magnetic heavy-fermion superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Physical Review B, 33(9) :6527–6530, 1986.
- [22] N. H. Andersen and H. Smith. Electron-magnon interaction and the electrical resistivity of Tb. Physical Review B, 19(1) :384–387, 1979. Resistivity theory.
- [23] C. Broholm, J. K. Kjems, W. J. L. Buyers, P. Matthews, T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh. Magnetic excitations and ordering in the heavy-electron superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Physical Review Letters, 58(14) :1467, 1987. !
- [24] C. Broholm, H. Lin, P. T. Matthews, T. E. Mason, W. J. L. Buyers, M. F. Collins, A. A. Menovsky, J. A. Mydosh, and J. K. Kjems. Magnetic excitations in the heavy-fermion superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Physical Review B, 43(16) :12809, 1991.
- [25] Yung-Li Wang and Bernard R. Cooper. Collective excitations and magnetic ordering in materials with singlet crystal-field ground state. Physical Review, 172(2) :539–551, 08 1968.
- [26] Yung-Li Wang and Bernard R. Cooper. Magnetic ordering in materials with singlet crystal-field ground state. ii. behavior in the ordered state or in an applied field. Physical Review, 185(2) :696, 09 1969.
- [27] L. P. Gor'kov. Spin correlators and weak antiferromagnetism in heavy fermions. Europhysics Letters, 16(3) :301, 1991. Voir Theo.
- [28] L. P. Gorkov and A. Sokol. Nontrivial magnetic order : Localized versus itinerant systems. Physical Review Letters, 69(17) :2589, 1992. Voir Theo.
- [29] V. Barzykin and L. P. Gorkov. Possibility of observation of nontrivial magnetic order by elastic neutron-scattering in magnetic-field. Physical Review Letters, 70(16) :2479–2482, 1993.
- [30] S. Fujimoto. Spin Nematic State as a Candidate of the Hidden Order Phase of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Physical Review Letters, 106(19) :196407, 2011.
- [31] M. B. Maple, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh, and J. D. Thompson. Partially gapped fermi-surface in the heavy-electron superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Physical Review Letters, 56(2) :185–188, 1986.
- [32] V. Tripathi, P. Chandra, and P. Coleman. Itinerancy and hidden order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Journal of Physics-Condensed Matter, 17(34) :5285–5311, 2005.
- [33] A. P. Ramirez, P. Coleman, P. Chandra, E. Bruck, A. A. Menovsky, Z. Fisk, and E. Bucher. Nonlinear susceptibility as a probe of tensor spin order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Physical Review Letters, 68(17) :2680–2683, 1992.
- [34] H. Ikeda and Y. Ohashi. Theory of unconventional spin density wave : A possible mechanism of the micromagnetism in U-based heavy fermion compounds. Physical Review Letters, 81(17) :3723–3726, 1998.
- [35] P. Santini and G. Amoretti. Quadrupolar model of the 17.5 K phase transition in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Physica B, 206-207 :421–423, 1995.
- [36] P. Fazekas, A. Kiss, and K. Radoncz. Sequence of multipolar transitions : Scenarios for URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Progress of Theoretical Physics Supplement, 160 :114–133, 2005.
- [37] K. Hanzawa. Hidden octupole order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Journal of Physics-Condensed Matter, 19(7) :072202, 2007.
- [38] A. I. Tóth and G. Kotliar. Hexadecapolar Kondo Effect in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>? Physical Review Letters, 107(26) :266405–, 2011.
- [39] K. Haule and G. Kotliar. Arrested Kondo effect and hidden order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Nature Physics, 5(11) :796–799, 2009.
- [40] F. Cricchio, F. Bultmark, O. Granas, and L. Nordstrom. Itinerant Magnetic Multipole Moments of Rank Five as the Hidden Order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Physical Review Letters, 103(10) :107202, 2009.

- [41] H. Ikeda, M. Suzuki, R. Arita, T. Takimoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda. Emergent rank-5 nematic order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Nature Physics*, 8 :528, 2012.
- [42] E. Ressouche, R. Ballou, F. Bourdarot, D. Aoki, V. Simonet, M. T. Fernandez-Diaz, A. Stunault, and J. Flouquet. Hidden Order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> Unveiled. *Physical Review Letters*, 109(6) :067202–, 2012.
- [43] P. Chandra, P. Coleman, J. A. Mydosh, and V. Tripathi. Hidden orbital order in the heavy fermion metal URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Nature*, 417(6891) :831–834, 2002.
- [44] A. E. Sikkema, W. J. L. Buyers, I. Affleck, and J. Gan. Ising-Kondo lattice with transverse field : A possible f-moment Hamiltonian for URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 54(13) :9322–9327, 1996.
- [45] Y. Okuno and K. Miyake. Induced-moment weak antiferromagnetism and orbital order on the itinerant-localized duality model with nested Fermi surface : A possible origin of exotic magnetism in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(7) :2469–2476, 1998.
- [46] V. P. Mineev and M. E. Zhitomirsky. Interplay between spin-density wave and induced local moments in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 72(1) :014432, 2005.
- [47] C. M. Varma and L. J. Zhu. Helicity order : Hidden order parameter in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 96(3) :036405–4, 2006.
- [48] C. Thomas, S. Burdin, C. Pépin, and A. Ferraz. Three-dimensional modulated spin liquid model applied to URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 87(1) :014422–, 2013.
- [49] P. Chandra, P. Coleman, and R. Flint. Hysteric order in the heavy-fermion compound URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Nature*, 493(7434) :621–626, 2013.
- [50] S. Elgazzar, J. Ruzs, M. Amft, P. M. Oppeneer, and J. A. Mydosh. Hidden order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> originates from Fermi surface gapping induced by dynamic symmetry breaking. *Nature Materials*, 8(4) :337–341, 2009.
- [51] A. Herpin. *Théorie du magnétisme*. Institut National des Sciences, 1968.
- [52] J. A. Paixão, C. Detlefs, M. J. Longfield, R. Caciuffo, P. Santini, N. Bernhoeft, J. Rebizant, and G. H. Lander. Triple- $\vec{k}$  Octupolar Ordering in NpO<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 89(18) :187202–, 10 2002.
- [53] R. Shiina, O. Sakai, and H. Shiba. Magnetic Form Factor of Elastic Neutron Scattering Expected for Octupolar Phases in Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>B<sub>6</sub> and NpO<sub>2</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(9) :094702, 2007.
- [54] R. Shiina. Octupole ordering phases and elastic neutron scattering in  $f$ -electron systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80SB(Supplement B) :SB008, 2011.
- [55] M Shimizu. Itinerant electron magnetism. *Reports on Progress in Physics*, 44(4) :329, 1981.
- [56] N. H. vanDijk, F. Bourdarot, J. C. P. Klaasse, I. H. Hagemusa, E. Bruck, and A. A. Menovsky. Specific heat of heavy-fermion URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> in high magnetic fields. *Physical Review B*, 56(22) :14493–14498, 1997.
- [57] M. B. Fontes, J. C. Trochez, B. Giordanengo, S. L. Bud'ko, D. R. Sanchez, E. M. Baggio-Saitovitch, and M. A. Continentino. Electron-magnon interaction in RNiBC (R=Er, Ho, Dy, Tb, and Gd) series of compounds based on magnetoresistance measurements. *Physical Review B*, 60(9) :6781–6789, 09 1999.
- [58] E. Jobiliong, J. S. Brooks, E. S. Choi, H. Lee, and Z. Fisk. Magnetization and electrical-transport investigation of the dense Kondo system CeAgSb<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 72(10) :104428–, 09 2005.
- [59] J. Mathon. Magnetic and electrical properties of ferromagnetic alloys near the critical concentration. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 306(1486) :355–368, 1968.
- [60] B. Coqblin. *The Electronic structure of rare-earth metals and alloys : the magnetic heavy rare-earths*. Academic Press Inc. (London) Ltd., London, 24/28 Oval Road, London NW1, 1977.
- [61] N. H. Vandijk, A. de Visser, J. J. M. Franse, and A. A. Menovsky. Thermal-expansion and magnetostriction of superconducting URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 51(18) :12665–12672, 1995.



- [62] N. Engel, B. Chabot, and E. Parthé.  $\text{Sc}_4\text{T}_7\text{Ge}_6$  ( $\text{T} = \text{Rh, Ir, Os, Ru}$ ) and  $\text{Sc}_4\text{Ir}_7\text{Si}_6$  with the cubic  $\text{U}_4\text{Re}_7\text{Si}_6$ -type structure. *Journal of the Less Common Metals*, 96(0) :291–296, 1984.
- [63] G. Cordier, E. Czech, H. Schäfer, and P. Woll. Structural characterization of new ternary compounds of uranium and cerium. *Journal of the Less Common Metals*, 110(1-2) :327–330, 1985.
- [64] H. Harima, K. Miyake, and J. Flouquet. Why the Hidden Order in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  Is Still Hidden-One Simple Answer. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(3) :033705, 2010.
- [65] P. Lejay, J. Muller, and R. Argoud. Crystal growth and stoichiometry study of the ternary silicides  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  and  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ . *Journal of Crystal Growth*, 130(1-2) :238, 1993.  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$ .
- [66] A. Szytula. *Magnetic properties of ternary intermetallic rare-earth compounds*, volume 6 of *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
- [67] A. Szytula and J. Leciejewicz. *Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the  $\text{RT}_2\text{X}_2$  type*, volume 12 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier Science Publishers B.V., 1989.
- [68] K. Bakker, A. de Visser, E. Bruck, A. A. Menovsky, and J. J. M. Franse. Anisotropic variation of  $T_c$  and  $T_N$  in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  by uniaxial pressure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 108(1-3) :63–64, 1992.
- [69] A. Guillaume, B. Salce, J. Flouquet, and P. Lejay. Uniaxial stress variation of magnetic and superconducting properties of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physica B*, 261 :652–653, 1999.
- [70] W. Schlabit, J. Baumann, B. Pollit, U. Rauchschwalbe, H. M. Mayer, U. Ahlheim, and C. D. Bredl. Superconductivity and magnetic order in a strongly interacting fermi-system -  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter*, 62(2) :171–177, 1986. !
- [71] J. A. Janik.  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . PhD thesis, Florida State University, 2008.
- [72] A. Vernière, J. X. Boucherle, P. Lejay, and B. Gillon. Field-induced magnetic form factor in  $\text{UIr}_2\text{Si}_2$ . *Physica B : Condensed Matter*, 267–268 :41–46, 1999.
- [73] N. Kernavanois, P. D. de Reotier, A. Yaouanc, J. P. Sanchez, K. D. Liss, and P. Lejay. Investigation of the crystal structure of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  by high-resolution X-ray diffraction. *Physica B*, 261 :648–649, 1999.
- [74] A. de Visser, F. E. Kayzel, A. A. Menovsky, J. J. M. Franse, J. van den Berg, and G. J. Nieuwenhuys. Thermal-expansion and specific-heat of monocrystalline  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review B*, 34(11) :8168–8171, 1986.
- [75] R. Okazaki, T. Shibauchi, H. J. Shi, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, and Y. Matsuda. Rotational Symmetry Breaking in the Hidden-Order Phase of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Science*, 331(6016) :439–442, 2011.
- [76] S. Kambe, Y. Tokunaga, H. Sakai, T. D. Matsuda, Y. Haga, Z. Fisk, and R. E. Walstedt. NMR Study of In-Plane Twofold Ordering in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review Letters*, 110(24) :246406–, 06 2013.
- [77] P. G. Niklowitz, C. Pfleiderer, T. Keller, M. Vojta, Y. K. Huang, and J. A. Mydosh. Parasitic Small-Moment Antiferromagnetism and Nonlinear Coupling of Hidden Order and Antiferromagnetism in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  Observed by Larmor Diffraction. *Physical Review Letters*, 104(10) :106406, 2010.
- [78] N. Metoki, H. Sakai, E. Yamamoto, N. Tateiwa, T. Matsuda, and Y. Haga. Neutron Scattering Experiments for the Study of In-Plane Ordered Moment in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(5) :055004, 2013.
- [79] C. Marcenat, R. A. Fisher, N. E. Phillips, and J. Flouquet. Comparison of the specific heat of heavy fermion cerium compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 76–77 :115–116, 1988.
- [80] N. Shah, P. Chandra, P. Coleman, and J. A. Mydosh. Hidden order in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review B*, 61(1) :564–569, 2000.
- [81] J. C. Toledano and P. Toledano. *The Landau Theory of Phase Transitions*. World Scientific Publishing CO. Pte. Ltd., Singapore, 1987.
- [82] P. Santini, G. Amoretti, R. Caciuffo, F. Bourdarot, and B. Fak. Field-dependent energy scales in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review Letters*, 85(3) :654–657, 2000.

- [83] D. F. Agterberg and M. B. Walker. Anomalous phase-transition in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review B*, 50(1) :563–566, 1994.
- [84] E. Hassinger, G. Knebel, K. Izawa, P. Lejay, B. Salce, and J. Flouquet. Temperature-pressure phase diagram of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  from resistivity measurements and ac calorimetry : Hidden order and Fermi-surface nesting. *Physical Review B*, 77(11) :115117, 2008.
- [85] H. Amitsuka, K. Matsuda, I. Kawasaki, K. Tenya, and M. Yokoyama. Pressure-temperature phase diagram of the heavy-electron superconductor  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2) :214–220, 2007.
- [86] F. Bourdarot, A. Bombardi, P. Bulet, M. Enderle, J. Flouquet, P. Lejay, N. Kernavanois, V. P. Mineev, L. Paolasini, M. E. Zhitomirsky, and B. Fak. Hidden order in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physica B*, 359 :986–993, 2005.
- [87] F. Bourdarot, B. Fak, V. P. Mineev, M. E. Zhitomirsky, N. Kernavanois, S. Raymond, F. Lapiere, P. Lejay, and J. Flouquet. Pressure dependence of magnetic transitions in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physica B*, 350(1-3) :E179–E181, 2004. Suppl. 1.
- [88] C. Pfeleiderer, J. A. Mydosh, and M. Vojta. Pressure dependence of the magnetization of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review B*, 74(10) :104412–9, 2006.
- [89] M. Jaime, K. H. Kim, G. Jorge, S. McCall, and J. A. Mydosh. High magnetic field studies of the hidden order transition in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review Letters*, 89(28) :287201–4, 2002.
- [90] D. Aoki, F. Bourdarot, E. Hassinger, G. Knebel, A. Miyake, S. Raymond, V. Taufour, and J. Flouquet. Field Reentrance of the Hidden Order State of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  under Pressure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(5) :053701, 2009.
- [91] D Aoki, F Bourdarot, E Hassinger, G Knebel, A Miyake, S Raymond, V Taufour, and J Flouquet. Field re-entrant hidden-order phase under pressure in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(16) :164205, 2010.
- [92] Frederic Bourdarot, Nicolas Martin, Stephane Raymond, Louis-Pierre Regnault, Dai Aoki, Valentin Taufour, and Jacques Flouquet. Magnetic properties of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  under uniaxial stress by neutron scattering. *Physical Review B*, 84(18) :184430, 2011.
- [93] A. Villaume, F. Bourdarot, E. Hassinger, S. Raymond, V. Taufour, D. Aoki, and J. Flouquet. Signature of hidden order in heavy fermion superconductor  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  : Resonance at the wave vector  $\mathbf{Q}_0 = (1,0,0)$ . *Physical Review B*, 78(1) :012504, 2008.
- [94] Python Software Foundation. Python programming language – official website. [www.python.org](http://www.python.org), Aug 2011.
- [95] S W Lovesey and D E Rimmer. The theory of elastic scattering of neutrons by magnetic salts. *Reports on Progress in Physics*, 32(1) :333, 1969.
- [96] J. P. Desclaux and A. J. Freeman. Dirac-fock studies of some electronic properties of actinide ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 8(2) :119–129, 5 1978.
- [97] G. H. Lander and T. O. Brun. Calculation of neutron magnetic form factors for rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, 53(4) :1387–1391, 1970.
- [98] H. Kusunose and H. Harima. On the Hidden Order in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  — Antiferro Hexadecapole Order and Its Consequences. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80(8) :084702, 2011.
- [99] K. Haule and G. Kotliar. Complex Landau-Ginzburg theory of the hidden order in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Europhysics Letters*, 89(5) :57006, 2010.
- [100] Parlinski, K. Phonons calculated from first-principles. *JDN*, 12 :161–166, 2011.
- [101] N. P. Butch, M. E. Manley, J. R. Jeffries, M. Janoschek, K. Huang, M. B. Maple, and J. W. Lynn. Soft lattice dynamics from broken electronic symmetry in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *arXiv* :1212.6238, 2012.
- [102] N. K. Sato, N. Aso, K. Miyake, R. Shiina, P. Thalmeier, G. Varelogiannis, C. Geibel, F. Steglich, P. Fulde, and T. Komatsubara. Strong coupling between local moments and superconducting 'heavy' electrons in  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ . *Nature*, 410(6826) :340–343, 2001.

- [103] O. Stockert, J. Arndt, A. Schneidewind, H. Schneider, H.S. Jeevan, C. Geibel, F. Steglich, and M. Loewenhaupt. Magnetism and superconductivity in the heavy-fermion compound  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  studied by neutron scattering. *Physica B : Condensed Matter*, 403(5-9) :973 – 976, 2008. Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems.
- [104] T. E. Mason, T. Petersen, G. Aeppli, W. J. L. Buyers, E. Bucher, J. D. Garrett, K. N. Clausen, and A. A. Menovsky. Magnetic fluctuations in heavy-fermion metals. *Physica B*, 213-214 :11–15, 1995.
- [105] F. Bourdarot, B. Fak, K. Habicht, and K. Prokes. Inflection point in the magnetic field dependence of the ordered moment of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  observed by neutron scattering in fields up to 17 T. *Physical Review Letters*, 90(6) :067203, 2003.
- [106] J. E. Lorenzo, C. Boullier, L. P. Regnault, U. Ammerahl, and A. Revcolevschi. Dynamical spin chirality and spin anisotropy in  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  : A neutron polarization analysis study. *Physical Review B*, 75(5) :054418, Feb 2007.
- [107] E. Hassinger, G. Knebel, T. D. Matsuda, D. Aoki, V. Taufour, and J. Flouquet. Similarity of the Fermi Surface in the Hidden Order State and in the Antiferromagnetic State of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review Letters*, 105(21) :216409, 2010.
- [108] F. Bourdarot, B. Fak, F. Lapierre, I. Sheikin, and P. Lejay. Magnetic phase diagram of  $\text{U}(\text{Ru}_{0.98}\text{Rh}_{0.02})_2\text{Si}_2$ . *Physica B*, 359 :1132–1134, 2005.  $\text{UT}_2\text{Si}_2$ .
- [109] K. Matsuda, Y. Kohori, T. Kohara, K. Kuwahara, and H. Amitsuka. NMR and NQR studies of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physica B*, 281 :989–990, 2000.
- [110] O. O. Bernal, C. Rodrigues, A. Martinez, H. G. Lukefahr, D. E. MacLaughlin, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh. Si-29 NMR and hidden order in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review Letters*, 87(19) :196402–4, 2001.
- [111] O. O. Bernal, J. Mydosh, D. E. MacLaughlin, H. Lukefahr, and A. A. Menovsky.  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  : NMR line width below T-N. *Physica B*, 312 :501–503, 2002.
- [112] S. Takagi, S. Ishihara, S. Saitoh, H. I. Sasaki, H. Tanida, M. Yokoyama, and H. Amitsuka. No evidence for "Small-Moment antiferromagnetism" under ambient pressure in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  : Single-crystal  $^{29}\text{Si}$  NMR study. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(3) :033708–4, 2007.
- [113] S. Takagi, S. Ishihara, M. Yokoyama, and H. Amitsuka. Symmetry of the hidden order in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  from nuclear magnetic resonance studies. *Journal of the Physical Society of Japan*, 81(11) :114710, 2012.
- [114] S. Saitoh, S. Takagi, M. Yokoyama, and H. Amitsuka.  $^{101}\text{Ru}$  NQR and hidden order in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 74(8) :2209–2213, 2005.
- [115] O. O. Bernal, M. E. Moroz, K. Ishida, H. Murakawa, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, D. E. MacLaughlin, J. A. Mydosh, and T. J. Gortenmulder. Hidden order and disorder effects in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . *Physica B*, 378-80 :574–575, 2006.
- [116] H. Amitsuka, K. Tenya, M. Yokoyama, A. Schenck, D. Andreica, F. N. Gygax, A. Amato, Y. Miyako, Y. K. Huang, and J. A. Mydosh. Inhomogeneous magnetism in  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  studied by muon spin relaxation under high pressure. *Physica B*, 326(1-4) :418–421, 2003.
- [117] N. Bernhoeft. Superconductor order parameter symmetry in  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ . *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 13(4) :685–694, 02 2000.
- [118] A. Hiess, N. Bernhoeft, N. Metoki, G. H. Lander, B. Roessli, N. K. Sato, N. Aso, Y. Haga, Y. Koike, T. Komatsubara, and Y. Onuki. Magnetization dynamics in the normal and superconducting phases of  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  : I. Surveys in reciprocal space using neutron inelastic scattering. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(27) :R437, 2006.
- [119] C. Stock, C. Broholm, J. Hudis, H. J. Kang, and C. Petrovic. Spin Resonance in the  $d$ -Wave Superconductor  $\text{CeCoIn}_5$ . *Physical Review Letters*, 100(8) :087001, Feb 2008.
- [120] K. Kuwahara, S. Yoshii, H. Nojiri, D. Aoki, W. Knafo, F. Duc, X. Fabrèges, G. W. Scheerer, P. Frings, G. L. J. A. Rikken, F. Bourdarot, L. P. Regnault, and J. Flouquet. Magnetic Structure of Phase II in  $\text{U}(\text{Ru}_{0.96}\text{Rh}_{0.04})_2\text{Si}_2$  Determined by Neutron Diffraction under Pulsed High Magnetic Fields. *Physical Review Letters*, 110(21) :216406–, 05 2013.

- [121] S. Fujimori, T. Ohkochi, I. Kawasaki, A. Yasui, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Tokiwa, S. Ikeda, T. Sugai, H. Ohkuni, N. Kimura, and Y. Ōnuki. Electronic structure of heavy fermion uranium compounds studied by core-level photoelectron spectroscopy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 81(1) :014703, 2012.
- [122] T. Yanagisawa, S. Mombetsu, H. Hidaka, H. Amitsuka, M. Akatsu, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, K. Huang, and M. B. Maple.  $\Gamma_3$ -Type Lattice Instability and the Hidden Order of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(1) :013601, 2013.
- [123] G. J. Nieuwenhuys. Crystalline electric-field effects in UPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 35(10) :5260–5263, 1987. CEF.
- [124] N. Kanchanavatee, M. Janoschek, R. E. Baumbach, J. J. Hamlin, D. A. Zocco, K. Huang, and M. B. Maple. Twofold enhancement of the hidden-order/large-moment antiferromagnetic phase boundary in the URu<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> system. *Physical Review B*, 84(24) :245122, 2011. UT2Si2.
- [125] L. M. Sandratskii and J. Kubler. Magnetism of UT<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (T=Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Ru,Rh,Pd,Os) from spin-density-functional calculations. *Physical Review B*, 50(13) :9258–9264, 1994. UT2Si2.
- [126] L. M. Sandratskii and J. Kubler. Spin-density functional theory of the magnetism of UT<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140-144 :1397–1398, 1995. UT2Si2.
- [127] P. M. Oppeneer, J. Ruzs, S. Elgazzar, M. T. Suzuki, T. Durakiewicz, and J. A. Mydosh. Electronic structure theory of the hidden-order material URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 82(20) :205103, 2010.
- [128] J. Flouquet and H. Harima. Heavy fermion material : Ce versus Yb case. *ArXiv* :0910.3110, October 2009.
- [129] B. H. Bernhard, B. Coqblin, and C. Lacroix. Frustration in the kondo lattice model : Local versus extended singlet phases. *Physical Review B*, 83(21) :214427–, 06 2011.
- [130] Y. Utsumi, H. Sato, S. Ohara, T. Yamashita, K. Mimura, S. Motonami, K. Shimada, S. Ueda, K. Kobayashi, H. Yamaoka, N. Tsujii, N. Hiraoka, H. Namatame, and M. Taniguchi. Electronic structure of Kondo lattice compounds YbNi<sub>3</sub>X<sub>9</sub> (X = Al, Ga) studied by hard x-ray spectroscopy. *Physical Review B*, 86(11) :115114, 2012.
- [131] S Ohara, T Yamashita, Y Mori, and I Sakamoto. Transport and magnetic properties of new heavy-fermion antiferromagnet YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>. *Journal of Physics : Conference Series*, 273(1) :012048, 2011.
- [132] P H Tobash, Yu Jiang, F Ronning, C H Booth, J D Thompson, B L Scott, and E D Bauer. Synthesis, structure and physical properties of YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9.23</sub>. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(8) :086002, 2011.
- [133] M. Ishida, Y. Endoh, S. Mitsuda, Y. Ishikawa, and M. Tanaka. Crystal Chirality and Helicity of the Helical Spin Density Wave in MnSi. II. Polarized Neutron Diffraction. *Journal of the Physical Society of Japan*, 54(8) :2975–2982, 1985.
- [134] W. Münzer, A. Neubauer, T. Adams, S. Mühlbauer, C. Franz, F. Jonietz, R. Georgii, P. Böni, B. Pedersen, M. Schmidt, A. Rosch, and C. Pfleiderer. Skyrmion lattice in the doped semiconductor Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si. *Physical Review B*, 81 :041203, Jan 2010.
- [135] M. Uchida, Y. Onose, Y. Matsui, and Y. Tokura. Real-Space Observation of Helical Spin Order. *Science*, 311(5759) :359–361, 2006.
- [136] M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, and L. Bezmaternikh. Single magnetic chirality in the magnetoelectric NdFe<sub>3</sub>(<sup>11</sup>BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. *Physical Review B*, 81(9) :094429–, 03 2010.
- [137] K. Marty, V. Simonet, E. Ressouche, R. Ballou, P. Lejay, and P. Bordet. Single Domain Magnetic Helicity and Triangular Chirality in Structurally Enantiopure Ba<sub>3</sub>NbFe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>. *Physical Review Letters*, 101(24) :247201–, 12 2008.
- [138] B. Mushenok, F. Homogeneous and Goldstone modes of spin excitations in Cr<sub>1/3</sub>NbS<sub>2</sub> helimagnet. *The European Physical Journal B*, 86(8) :1–4, 2013.
- [139] E. Bauer, H. Michor, T. Muramatsu, T. Kanemasa, T. Kagayama, K. Shimizu, Y. Aoki, H. Sato, and M. Giovannini. Occurrence of two quantum critical points in Yb<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Sn or, Yb systems do not behave mirror-like to Ce compounds.

- JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, 10(7) :1633–1638, JUL 2008. International Workshop on Exotic States in Materials with Strongly Correlated Electrons, Sinaia, ROMANIA, SEP 07-10, 2007.
- [140] T. Muramatsu, T. Kanemasa, T. Kagayama, K. Shimizu, Y. Aoki, H. Sato, M. Giovannini, P. Bonville, V. Zlatic, I. Aviani, R. Khasanov, C. Rusu, A. Amato, K. Mydeen, M. Nicklas, H. Michor, and E. Bauer. Reentrant quantum criticality in  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$ . Physical Review B, 83 :180404, May 2011.
- [141] M. T. Rekveldt, T. Keller, and R. Golub. Larmor precession, a technique for high-sensitivity neutron diffraction. Europhysics Letters, 54(3) :342–346, 5 2001.
- [142] R. Gähler and R. Golub. Neutron resonance spin echo, bootstrap method for increasing the effective magnetic field. Journal de Physique de France, 49(7) :1195–1202, 1988.
- [143] J. Kamarad, Z. Machatova, and Z. Arnold. High pressure cells for magnetic measurements—destruction and functional tests. Review of Scientific Instruments, 75(11) :5022–5025, 2004.
- [144] H. Fukazawa, K. Hirayama, T. Yamazaki, Y. Kohori, and T. Matsumoto. Evaluation of Pressure Transmitting Media by  $^{63}\text{Cu}$ -NQR of  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Journal of the Physical Society of Japan, 76(12) :125001, 2007.
- [145] N. Tateiwa and Y. Haga. Evaluations of pressure-transmitting media for cryogenic experiments with diamond anvil cell. Review of Scientific Instruments, 80(12) :123901, 2009.
- [146] N. Tateiwa and Y. Haga. Appropriate pressure-transmitting media for cryogenic experiment in the diamond anvil cell up to 10 GPa. Journal of Physics : Conference Series, 215(1) :012178, 2010.
- [147] V A Sidorov and R A Sadykov. Hydrostatic limits of fluorinert liquids used for neutron and transport studies at high pressure. Journal of Physics : Condensed Matter, 17(40) :S3005, 2005.
- [148] R. J. Angel, M. Bujak, J. Zhao, G. D. Gatta, and S. D. Jacobsen. Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies. Journal of Applied Crystallography, 40(1) :26–32, Feb 2007.
- [149] T. Osakabe and K. Kakurai. Feasibility Tests on Pressure-Transmitting Media for Single-Crystal Magnetic Neutron Diffraction under High Pressure. Japanese Journal of Applied Physics, 47(8) :6544–6547, 2008.
- [150] R Kubo. Some aspects of the statistical mechanical theory of irreversible processes. Lectures in Theoretical Physics, 1 :120, 1959.
- [151] L. N. G. Filon. On the elastic equilibrium of circular cylinders under certain practical systems of load. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 198(300-311) :147–233, 01 1902.
- [152] X. X. Wei. Analytical solutions for finite cylinders compressed between platens and the strain effect on the valence-band structure of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy. International Journal of Solids and Structures, 44(24) :7906–7923, 12 2007.
- [153] X. X. Wei and K. T. Chau. Finite and transversely isotropic elastic cylinders under compression with end constraint induced by friction. International Journal of Solids and Structures, 46(9) :1953–1965, 5 2009.
- [154] B. Wolf, W. Sixl, R. Graf, D. Finsterbusch, G. Bruls, B. Luthi, E. A. Knetsch, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh. Elastic properties of the heavy-fermion superconductor  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . Journal of Low Temperature Physics, 94(3-4) :307–324, 1994.