

# GDR MEETICC

## projet scientifique

---

### **Matériaux, Etats Electroniques et Couplages non-Conventionnels**

#### Sommaire

Chapitre 1 : INTRODUCTION.....	p. 4
Chapitre 2 : OBJECTIFS .....	p. 6
Chapitre 3 : PROJET .....	p. 9
A) Propriétés remarquables dans les systèmes à fortes corrélations .....	p. 11
1) Magnétisme.....	p. 11
2) Supraconductivité et ordres en compétition.....	p. 15
3) Autres phénomènes émergents dans les systèmes corrélés.....	p. 19
B) Etats électroniques non-conventionnels dans les phases topologiques et les systèmes confinés ....	p. 21
1) Phases topologiques.....	p. 21
2) Gaz d'électron 2D et effets de corrélation.....	p. 23
3) Effet de confinement, d'interface et de proximité.....	p. 24
C) Matériaux et propriétés électroniques non-conventionnelles.....	p. 26
1) Recherche exploratoire de nouveaux composés.....	p. 26
2) Maitrise des structures et des propriétés aux différentes dimensions.....	p. 27

# Chapitre I : INTRODUCTION

La complexité de certains matériaux se traduit par l'apparition d'états électroniques non conventionnels et de propriétés émergentes fascinantes qui pourraient contribuer à répondre à des enjeux sociétaux majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle liés à l'électronique, l'énergie ou l'environnement. La compréhension de ces systèmes complexes reste aujourd'hui un challenge pour la communauté scientifique. Pourtant, depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle, les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux ont été au cœur des problématiques de la physique de la matière condensée et ont fait l'objet d'intenses investigations: modèle de Drude (1896), théorie des bandes de Wigner, Seitz et Bloch (1930), découverte de l'antiferromagnétisme par Néel (1936). Ces propriétés font intervenir, non seulement les électrons et par là même les orbitales et les spins, mais également toutes les charges du système et plus généralement le réseau atomique. Tous ces degrés de liberté de la matière et leurs couplages sont à considérer pour comprendre les propriétés électroniques et magnétiques. Ceci rend le problème extrêmement complexe. Aujourd'hui on comprend bien les propriétés de matériaux conventionnels tels que le cuivre, le silicium ou le diamant, classifiés selon leurs structures de bandes en métal, semi-conducteur ou isolant. Le défi maintenant est la compréhension de systèmes complexes présentant des états électroniques non conventionnels comme celles observés en présence de fortes corrélations entre électrons, ou encore à cause d'effets liés à la topologie, d'effets de proximité ou de confinement.

En effet, si les effets de bande et de délocalisation électronique sont dominants dans les matériaux conventionnels comme le cuivre ou le silicium, les interactions entre électrons et les couplages entre les divers degrés de liberté en présence (charge, spin, réseau, orbitale) deviennent prépondérants dans les systèmes fortement corrélés. Il en résulte des phénomènes quantiques exotiques (supraconductivité<sup>1</sup>, état liquide de spin<sup>2</sup>, effet Hall quantique fractionnaire<sup>3</sup>, isolant de Mott<sup>4</sup>, ordres de charge de spin ou d'orbitale). Plusieurs phases ordonnées sont souvent en compétition. Le système est donc très sensible à des paramètres extérieurs tels que champs électrique ou magnétique, pression, température ou impulsion de lumière, qui peuvent faire basculer l'état fondamental vers un des autres états ordonnés potentiels. L'exploration et la compréhension des diagrammes de phases riches et complexes qui en résulte, stimule une forte activité tant en France qu'au niveau international.

D'autres types d'états électroniques non conventionnels sont observés dans des systèmes sans corrélations électroniques mais en présence d'effets de surface, d'interface ou de proximité. Par exemple, depuis 2005, on a prédit puis observé que certains solides présentent des phases « topologiques », isolantes en volume mais conductrices en surfaces<sup>5</sup>. De plus ces états métalliques de surface sont polarisés en spin, et leurs propriétés de transport sont très robustes vis-à-vis des impuretés. Ces isolants topologiques peuvent apparaître dans des hétérostructures, mais aussi dans des matériaux massifs comme BiSb<sup>6</sup>.

Les propriétés remarquables qui découlent de ces états électroniques non conventionnels sont nombreuses. On peut citer parmi les plus notables : la supraconductivité à haute température critique<sup>1</sup>, la multiferroïcité et l'existence de couplages magnéto-électriques géants<sup>7</sup>, la thermoélectricité ou encore la magnétorésistance géante<sup>8</sup>. Il faut noter que la France a joué un rôle majeur dans la découverte de matériaux présentant de telles propriétés. C'est le cas des cuprates

---

<sup>1</sup> J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Für Phys. B* **64**, 189 (1986)

<sup>2</sup> L. Balents, *Nature* **464**, 199 (2010). I. Affleck, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 3047 (1989)

<sup>3</sup> D. C. Tsui, H. L. Stormer, and A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1559 (1982). R. B. Laughlin, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1395 (1983)

<sup>4</sup> N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 416 (1949)

<sup>5</sup> C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801, (2005)

<sup>6</sup> Liang Fu et al, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 106803 (2007) ; D. Hsieh et al, *Nature* **452**, 970 (2008)

<sup>7</sup> T. Kimura et al, *Nature* **426**, 55 (2003)

<sup>8</sup> M.N. Baibich et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).

supraconducteurs à haute température critique synthétisés pour la première fois à Caen<sup>9</sup>, ou de phases isostructurales des pnictures de fer synthétisées à Bordeaux ou à Nantes<sup>10</sup>. Le Graal in fine est de contrôler ces propriétés remarquables afin d'envisager les applications industrielles. Ces applications peuvent être nombreuses dans le secteur de l'énergie tout d'abord. Pour le stockage et la distribution de l'énergie, la supraconductivité sans perte par effet Joule, est une solution idéale. Grâce à la technologie mature des câbles supraconducteurs à haute température critique (YBaCuO), la société française Nexans projette d'alimenter de la ville d'Essen (Allemagne) par 6500 Km de ces câbles<sup>11</sup>. Pour la production d'énergie propre, les multiferroïques tels que BiFeO<sub>3</sub> pourraient favorablement remplacer les semiconducteurs conventionnels pour le photovoltaïque grâce à leur inhérente polarité, adéquate pour la séparation électron-trou, associée à la valeur modérée de leur gap, efficace dans le visible<sup>12</sup>. Ces mêmes multiferroïques sont également prometteurs pour le secteur des technologies de l'information : outre la possibilité d'une logique à 4 états (deux orientations magnétiques et deux orientations de polarisation), ils sont la brique de base de nouvelles mémoires magnétiques à très faible consommation énergétique<sup>13</sup>. Par ailleurs certains de ces systèmes aux états électroniques non conventionnels présentent des propriétés multifonctionnelles qui permettent d'envisager une électronique intégrée à l'échelle atomique. Dans le cas particulier des couches minces d'oxydes de métaux de transitions, il se développe actuellement une forte activité concernant l'étude des mémoires non-volatiles, dites memristors, basées sur le phénomène du basculement résistif (resistive switching)<sup>14</sup>. Ce type de mémoire permettrait d'aller bien au-delà du paradigme binaire, et une capacité de stockage sur 6 bits a déjà été démontrée dans un prototype. Plus généralement, les systèmes aux états électroniques non conventionnels sont globalement en voie de transformer radicalement l'électronique. En effet, de nouveaux champs applicatifs sont aujourd'hui en fort développement, comme la spintronique, où la polarisation en spin s'ajoute à l'information de charge dans les systèmes à magnétorésistance géante ou les isolants topologiques ; l'électronique moléculaire avec ses nano-objets moléculaires ; l'oxytronique où les propriétés de conduction sont fortement modifiées à la surface d'oxydes isolants<sup>15</sup> ; ou la Mottronique qui vise à exploiter les multiples transitions isolant-métal qui apparaissent à proximité de l'état isolant de Mott<sup>16</sup>.

**Afin de découvrir de nouvelles propriétés électroniques non conventionnelles, et contrôler ces propriétés, il est également essentiel de comprendre les mécanismes microscopiques qui les sous-tendent. Pour tout cela, il est nécessaire de mettre en œuvre un large panel de techniques de pointe sur un même matériau pour le sonder.** Pour mener à bien ce type de mesures exigeantes, il est primordial d'avoir des composés de qualité optimale, de structure et de stœchiométrie bien contrôlée. Par ailleurs, la découverte de propriétés très exotiques nécessite souvent d'imaginer de nouveaux systèmes et une recherche exploratoire constante en chimie des matériaux est essentielle. Enfin, la compréhension des mécanismes donnant lieu aux propriétés exotiques visées nécessite des approches théoriques diverses, de l'*ab initio* aux hamiltoniens modèles et des théories quantiques de basse énergie aux méthodes numériques pour résoudre les problèmes à N corps<sup>17</sup>. **La communauté scientifique qui s'intéresse aux matériaux et propriétés électroniques non conventionnels est donc très vaste et multidisciplinaire. Elle comprend des experts dans le domaine de la chimie et de la physique travaillant sur les aspects expérimentaux comme théoriques. Elle est de ce fait très morcelée et nécessite d'être rassemblée, ce qui n'a jusqu'ici jamais été fait. L'objectif de la création de ce nouveau GDR est donc de structurer cette communauté.**

<sup>9</sup> L. Er-Rakho, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, J. Solid State Chem. **37**, 151 (1981). C. Michel, B. Raveau, Rev. Chim. Minérale **21**, 407 (1984)

<sup>10</sup> H. Kabbour, L. Cario, F. Boucher, J. Mater. Chem. **15**, 3525 (2005) ; B. Chevalier et al, Phys. Rev. B **70**, 174408 (2004) ; B. Chevalier et al, Solid State Comm. **134**, 529-533 (2005)

<sup>11</sup> <http://www.rwe.com/web/cms/en/1309446/rwe/innovation/projects-technologies/power-and-gas-grids/power-grid/ampacity/>

<sup>12</sup> S. Y. Yang et al., Nat. Nanotechnol. **5**, 143 (2010)

<sup>13</sup> J. T. Heron et al., Nature **516**, 370 (2014).

<sup>14</sup> M. Rozenberg, Scholarpedia, **6**(4):11414 (2011)

<sup>15</sup> M. Gabay, J.-M. Triscone. 'Après l'électronique, l'oxytronique ?', Pour la Science **79** (2013).

<sup>16</sup> M. D. Pickett, G. Medeiros-Ribeiro, R. S. Williams, Nat. Mater. **12**, 114 (2012).

<sup>17</sup> A. Georges, 'De l'atome au matériau. Les phénomènes quantiques collectifs'. Leçon inaugurale au Collège de France (2009).

## Chapitre II : OBJECTIFS

L'objectif scientifique du GDR MEETICC est d'étudier les matériaux présentant des états électroniques et des couplages non conventionnels afin de mieux comprendre les propriétés remarquables macroscopiques associées. **Même si les applications industrielles sont nombreuses dans les domaines de l'électronique, l'information, l'énergie et restent une préoccupation pour les membres du GDR, les problématiques sont très amont et l'objectif du GDR est essentiellement fondamental.**

Pour parvenir à une meilleure compréhension des thématiques que le GDR MEETICC souhaite soutenir et qui sont présentées dans le chapitre III, il est nécessaire d'associer des équipes venant d'horizons disciplinaires très différents. En effet, pour mettre en évidence des propriétés électroniques non conventionnelles, telle que la supraconductivité photoinduite ou topologique<sup>18</sup>, ou bien comprendre l'origine microscopique du couplage magnétoélectrique dans les multiferroïques<sup>19</sup> ou la phase « glace de spin » dans les composés magnétiquement frustrés<sup>20</sup>, ou enfin inventer de nouveaux matériaux présentant ces propriétés remarquables comme très récemment les isolants topologiques cristallins  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ <sup>21</sup>, il est nécessaire de rassembler des équipes dont l'expertise va de la chimie à la physique et de l'expérience à la théorie. Travaillant en général dans des laboratoires différents et des régions de France très diverses, ces spécialistes ont besoin de se rencontrer. Or les nombreuses structures transverses de type Labex, DIM qui existent actuellement dans l'horizon de la recherche scientifique poussent plutôt à un cloisonnement par région et par ailleurs ne favorisent pas l'ouverture vers des sujets connexes. Le GDR MEETICC, complémentaire de ces organisations, a donc pour but la structuration de cette communauté originale sur le plan national. Un point important est de permettre une bonne connaissance mutuelle des diverses sous-communautés (physiciens, chimistes, expérimentateurs et théoriciens) afin de favoriser ou d'améliorer les collaborations. **En particulier, nous pensons qu'il faut renforcer les collaborations entre physiciens et chimistes. La France n'est pas bon élève dans ce domaine.** Citons aujourd'hui la recherche sur les matériaux moléculaires organiques à fortes corrélations électroniques qui souffre d'un manque de synergie entre les équipes de chimistes et celles de physiciens : les mesures de propriétés physiques ne se faisant qu'essentiellement avec des équipes étrangères, notamment japonaises. Par ailleurs, la communauté est demandeuse de cet outil qu'est le GDR. Le grand nombre de collègues de laboratoires très différents, ayant suscité la création de ce GDR et ayant accepté de faire vivre le futur GDR soit en étant membres du bureau ou du comité scientifique, l'atteste. Le nombre de collègues souhaitant être membres du GDR MEETICC s'élève à environ 350, avec un tiers de chimistes et deux tiers de physiciens. Ceci correspond à presque 90 équipes issues de 37 laboratoires répartis sur tout le territoire français.

Les thématiques que le GDR MEETICC souhaite soutenir sont voisines de plusieurs GDR. Il s'agit tout d'abord du GDR Oxyfun (GDR 3660), focalisé sur les propriétés et l'intégration d'oxydes en couches minces dans des dispositifs. L'approche fondamentale du GDR MEETICC se démarque très fortement de ce GDR qui est résolument tourné vers le dispositif en vue d'applications. Le GDR MEETICC est également connexe au GDR Quantique Mésoscopique (GDR 2426) ; cependant les approches sont très différentes. En effet, la communauté du GDR MEETICC s'intéresse aux systèmes en dimension mésoscopique, gaz 2D métallique à la surface d'oxydes tel que  $SrTiO_3$ <sup>22</sup>, états de surface métalliques dans l'isolant topologique  $HgTe$ <sup>23</sup>, par des mesures qui ne sont pas centrées sur des mesures de transport mais vont jusqu'au mesures spectroscopiques et structurales. Par ailleurs, le GDR MEETICC,

---

<sup>18</sup> A. P. Schnyder *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 195125 (2008).

<sup>19</sup> S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).

<sup>20</sup> C. Castelnovo, Nature **451**, 42 (2008).

<sup>21</sup> P. Dziawa *et al.* Nature Mater. **11**, 1023 (2012)

<sup>22</sup> A. F. Santander-Syro *et al.*, Nature **469**, 189 (2011).

<sup>23</sup> M. König *et al.*, Science **318**, 766 (2007).

de par la communauté de physiciens et de chimistes qu'il rassemble, s'intéresse à une palette de matériaux beaucoup plus étendue. Le choix des matériaux, puis leur optimisation pour ces études en dimensions réduites sera au centre des préoccupations. C'est cette particularité qui dans le domaine des isolants topologiques pourraient permettre de découvrir de nouveaux semi-métaux topologiques à 3D construits à partir d'un choix de matériaux à bandes électroniques inversées comme dans  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ <sup>24</sup>. Enfin, nous souhaitons avec le GDR MEETICC mettre l'accent sur l'étude de systèmes à fortes corrélations électroniques comme les isolants de Kondo ou les supraconducteurs topologiques qui ne trouvent pas d'échos dans la communauté du GDR Quantique Mésoscopique, peu intéressée et peu spécialiste des systèmes corrélés. D'autres GDR, tel le GDR MCM « Magnétisme et Commutation Moléculaires » beaucoup plus orienté sur la synthèse de systèmes moléculaires magnétiques, présentent des recouvrements intéressants pour les deux communautés. Globalement, les interactions avec ces deux autres GDR seront à favoriser. Nous envisageons pour cela d'organiser des journées thématiques communes. Cela devrait être facilité par le fait que plusieurs membres du bureau et du comité scientifique du GDR MEETICC sont également membres du GDR Quantique Mésoscopique.

Afin de structurer cette communauté originale, nous proposons des actions de plusieurs types. D'une part, nous souhaitons bien sûr organiser des **réunions plénières annuelles de 2-3 jours**. Elles permettront de traiter toutes les thématiques du GDR et d'élargir la culture commune. Par ailleurs, nous organiserons **des réunions de 1-2 jours plus ciblées** afin de traiter plus en profondeur les thématiques abordées dans le GDR. Enfin, l'histoire récente montre que certains nouveaux sujets peuvent apparaître très rapidement. Ce fut le cas des supraconducteurs à haute température critique, des supraconducteurs au fer, des isolants topologiques 3D. La communauté scientifique, en veille permanente, voit rapidement émerger ces thématiques. Elle n'a cependant pas toujours les moyens de se lancer dans ces nouvelles thématiques par manque de matériaux, par manque de coordination. Nous pensons qu'un moyen de réponse rapide à ce type de situation est de mettre en place, dès l'apparition de nouveaux sujets, **un workshop d'une journée rassemblant les spécialistes français** intéressés et faisant intervenir quelques experts internationaux. D'autre part, nous comptons également organiser **des réunions communes avec les autres GDR** aux problématiques proches.

**Le GDR est un outil particulièrement bien adapté aux jeunes chercheurs.** Les réunions plénières sont l'occasion de présentation orale en français devant un public bienveillant pour les plus jeunes et en particulier les doctorants. Le GDR permet la formation de réseaux pour les jeunes chercheurs, à la fois des réseaux générationnels et des réseaux thématiques. Le GDR est donc un magnifique outil de pédagogie à destination des jeunes chercheurs. Afin de favoriser plus encore les jeunes chercheurs, nous souhaitons également que le GDR puisse **subventionner des missions de collaborations internes**. Il s'agira de financer la mission d'un thésard, post-doc ou jeune chercheur dans une équipe d'accueil dans le cadre d'une collaboration sur les thématiques du GDR.

**Par ailleurs, nous souhaitons mettre en place au moins une école** durant les 4 prochaines années. Nous proposerons des cours s'étalant sur une semaine et couvrant l'ensemble des disciplines du GDR de la chimie à la physique avec 1 jour de remise à niveau en début de semaine. L'objectif est de former les jeunes chercheurs au domaine des matériaux, états électroniques et couplages non conventionnels et de leur permettre d'interagir avec les spécialistes travaillant sur des sujets très proches mais avec des techniques expérimentales, théoriques ou de synthèse très différentes. Nous comptons également mettre en place **une base de données sur les techniques expérimentales et théoriques présentes dans les différentes équipes du GDR**. Cela sera utile pour les jeunes chercheurs afin d'avoir une bonne visibilité des compétences nationales dans leur domaine ainsi que dans le but d'initier des collaborations sur leur sujet de recherche.

**La diffusion, la communication et l'enseignement des thèmes de recherche du GDR sont des enjeux cruciaux pour notre communauté** et de plus en plus présents dans le quotidien des chercheurs :

---

<sup>24</sup> Z. K. Liu *et al.*, Nat. Mater. **13**, 677 (2014).

enseignements spécialisés, nouveaux TP liés à la recherche, communication de faits marquants, participation à des actions grand public... Voilà pourquoi nous proposons de développer un axe du GDR autour de la vulgarisation et de l'enseignement universitaire sur les thèmes de recherches du GDR.

Cet axe vise les nombreux collègues motivés par ces questions mais en particulier les jeunes chercheurs. En effet, ceux-ci peuvent rencontrer dans leurs premières années de carrière des difficultés pour diffuser leurs résultats souvent complexes et amont et pour présenter leurs projets à un large public. Par conséquent cela limite leur succès lors de demande de contrat, lors du recrutement d'étudiants en thèse ou lors de conférence. Pour développer cet axe au sein du GDR, nous comptons organiser lors des réunions plénières :

- 1) Des interventions de chercheurs du GDR ou extérieurs présentant des actions originales : travaux pratiques proches de la recherche, actions de vulgarisation, nouveaux enseignements innovants dans un des domaines du GDR...
- 2) Des discussions et d'échanges de bonnes pratiques sur des formats spécifiques, par exemple : la communication de faits marquants, les MOOCs, la physique sur internet, les interventions en milieux scolaires, de nouveaux types de TPs...
- 3) Des formations et d'ateliers pratiques destinés en particulier à nos jeunes collègues (en thèse, en post-doc ou récemment embauchés) pour leur apprendre à vulgariser leurs thèmes de recherche vers un public non spécialiste.

Cet axe bénéficiera côté enseignement du grand nombre de chercheurs du GDR impliqués dans l'enseignement notamment au niveau master, et côté vulgarisation de l'implication de plusieurs collègues sur ces questions (notamment le groupe « La Physique Autrement » du LPS) et d'intervenants extérieurs le cas échéant.

## Chapitre III : PROJET

Les thématiques scientifiques que le GDR souhaite soutenir et développer se structurent en trois axes plus ou moins interdépendants. **Un premier axe concerne l'étude des propriétés remarquables dans les matériaux à fortes corrélations.** Parmi ces propriétés remarquables, le magnétisme localisé est l'exemple le plus saillant (partie 1). Les phénomènes non-conventionnels observés peuvent conduire à de nouvelles fonctionnalités pour des applications futures. C'est le cas de certains systèmes magnétiques tels que les multiferroïques ou les skyrmions, dont l'utilisation future en électronique dépend de l'élucidation des mécanismes microscopiques à l'origine de ces propriétés. Mais l'exemple le plus emblématique de propriétés remarquables est la supraconductivité (partie 2). Une forte activité scientifique en physique et chimie s'est développée ces dernières années en particulier avec la découverte de pnictures et chalcogénures de fer supraconducteurs. L'activité concernant la supraconductivité se concentre aujourd'hui notamment sur les phases très exotiques en compétition avec la supraconductivité non-conventionnelle. Leur compréhension serait une avancée majeure dans l'élucidation de l'origine de cette supraconductivité. D'autre part, des propriétés électroniques insoupçonnées comme la métallicité de surface ou hors équilibre ont été observées très récemment dans les isolants lorsque cet état est induit par les corrélations électroniques (partie 3). Enfin, des phases "isolantes par corrélations" ont été découvertes de manière inattendue dans des composés à base de métaux de transition 5d. Dans ce dernier cas, l'étude de l'impact du couplage spin-orbite sur la structure électronique n'en est qu'à ses balbutiements.

**Le second axe thématique de ce projet concerne les états électroniques non-conventionnels qui peuvent apparaître dans les phases topologiques et les systèmes confinés.** Récemment, il a été montré que les propriétés isolantes ou conductrices de la matière pouvaient relever de propriétés topologiques du tore de Brillouin<sup>25</sup>. L'effet du couplage spin-orbite sur ces propriétés topologiques a permis de mettre en évidence des propriétés électroniques nouvelles en surface telles que la polarisation en spin et la robustesse des états électroniques de surface (partie 1). Les propriétés topologiques ont jusqu'ici surtout été étudiées dans des matériaux peu corrélés comme les semiconducteurs. L'extension de ces études à des matériaux à fort couplage spin-orbite tels que les composés de métaux de transition 5d ou à des matériaux corrélés comme les isolants de Mott ou de Kondo voire les supraconducteurs est en plein essor et constitue naturellement un sujet de prédilection pour la communauté du GDR. Or, la communauté de chimistes et physiciens que ce GDR souhaite rassembler semble particulièrement bien armée pour découvrir de nouveaux systèmes présentant ces propriétés topologiques et comprendre les mécanismes associés. Par ailleurs, l'étude des gaz d'électrons 2D métalliques confinés à la surface d'isolants constitue un domaine d'intérêt majeur pour notre communauté (partie 2). Ces systèmes présentent des propriétés électroniques remarquables liées à celles du composé isolant d'accueil à fortes corrélations électroniques, ils peuvent permettre de mettre en évidence de nouvelles propriétés des électrons dans la matière et ouvrent des perspectives fascinantes pour l'électronique émergente basée sur les oxydes, ou "oxytronique". Enfin, les effets de confinement, d'interface et de proximité notamment avec des isolants topologiques sont actuellement encore peu étudiés du point de vue expérimental comme théorique en France. De nombreuses questions restent ouvertes liées à la physique des états liés d'Andreev, à l'observation de fermion de Majorana et à la compréhension de plusieurs phénomènes associés à différents types de corrélations électroniques (effet de proximité, effet Kondo, blocage de Coulomb). La communauté du GDR est un lieu de choix pour traiter de ces sujets (partie 3).

**Le dernier axe de recherche que le GDR MEETICC souhaite développer est à la base de toutes les recherches que nous souhaitons mener.** Il concerne **la recherche, la synthèse et la caractérisation de matériaux à propriétés non-conventionnelles.** La découverte de nouveaux matériaux présentant des propriétés exceptionnelles est un Graal pour notre communauté dont la quête nécessite d'intenses efforts de recherche exploratoire en chimie. L'activité dans ce domaine influence totalement les recherches mentionnées précédemment. En effet, comment serait-il possible de répondre à la question de l'origine de la supraconductivité ou du couplage magnéto-électrique dans les multiferroïques, comment étudier le magnétisme frustré, comment comprendre l'influence des corrélations électroniques sur les propriétés topologiques des matériaux sans disposer d'échantillons nouveaux (partie 2), de bonne qualité, élaborés avec la mise en forme souhaitée, et bien caractérisés, tant en ce qui concerne la composition que la structure (partie 3). Les nouveaux matériaux jouent ainsi un rôle central dans l'exploration des problèmes fondamentaux à la frontière de la connaissance actuelle des matériaux à propriétés non conventionnelles, soit par la découverte

---

<sup>25</sup> D. Carpentier, L. Lévy. 'Un nouvel état de la matière'. Pour la Science **79** (2013)

de nouvelles propriétés et problématiques, soit par la recherche de systèmes idéaux pour l'étude de propriétés particulières. La mise en commun des expertises dans le domaine de la recherche exploratoire en matériaux et de l'étude expérimentale et théorique de ces matériaux est l'originalité de ce GDR. Cette symbiose pourrait par exemple permettre d'identifier et de synthétiser de nouveaux composés avec des propriétés topologiques, puisque les prédictions d'existence de tels composés se sont multipliées, sur la base de travaux théoriques, au cours des derniers mois.

**Les objectifs scientifiques du GDR dépendent naturellement intimement des techniques expérimentales** et en particulier des progrès récents de ces techniques dans différents domaines. Ces progrès concernent d'une part les mesures en **conditions extrêmes de pression, de température et de champ électrique / magnétique** qui sont maintenant possibles : mesures thermodynamiques, mesures de transport, spectroscopie ainsi que mesures de diffusion de RX (cohérent ou non) et de neutrons. Ceci constitue un point crucial pour les systèmes que la communauté du GDR étudie car leur diagramme de phases pression-température est extrêmement riche et la proximité de nombreuses instabilités dues aux corrélations et aux nombreux degrés de liberté présents rend le système très sensible aux paramètres de contrôle extérieurs. C'est par exemple le cas de transitions de Mott induites par champ électrique dans  $\text{GaTa}_4\text{Se}_{8-x}\text{Te}_x$ <sup>26</sup>. Par ailleurs, les techniques de mesures ultra-rapides connaissent actuellement un développement considérable. Ce sont des techniques qui reposent sur des expériences pompes-sonde où l'échantillon est excité par une source laser femto-seconde et son retour à l'équilibre est sondé par diverses mesures, à des échelles de temps ultra-brèves, de la picoseconde à la femto-seconde. La sonde peut être de différent type : des mesures d'ARPES ultra-rapide, de diffraction d'électrons ultra-rapide, de diffraction X à l'échelle de la picoseconde ou de la centaine de femto-seconde à partir de sources synchrotron et enfin des expériences de diffraction X ultra-rapides et cohérentes à partir des nouvelles sources XFEL. Les chemins cinétiques suivis par l'échantillon peuvent le conduire à stabiliser des états exotiques pendant un temps ultra-bref. Un exemple marquant est la démonstration récente d'un effet de supraconductivité photo-induite<sup>27</sup>. L'étude de la relaxation du système depuis des échelles ultra-courtes de temps et d'espaces jusqu'aux évolutions multiéchelles peut donner accès à des paramètres physiques importants et encore peu explorés, tels que la phase électronique, la durée de vie des états excités, le couplage électron-phonon.

**La science proposée dans le projet du GDR MEETICC repose pour une part importante sur l'utilisation des grands instruments situés sur le territoire national.** C'est le cas des sources de RX synchrotron (SOLEIL Saclay-Orsay et ESRF Grenoble), des sources de neutrons (ILL Grenoble et LLB Saclay-Orsay) et des sources de champs magnétiques intenses (champ statique à Grenoble et champ pulsé à Toulouse). La combinaison inédite entre sources de rayonnement (X ou neutron) et des champs magnétiques intenses est maintenant disponible à Grenoble. La communauté du GDR a massivement recours aux informations apportées par les TGIR. Les RX (XMCD, RIXS, diffraction cohérente ou résonante, ARPES, etc.), les neutrons (INS, SANS, diffraction de poudre ou monocristal) apportent des informations précises sur les structures, leur évolution, sur les propriétés électroniques et magnétiques (structure et excitations magnétiques, densité de spin). Les techniques RX modernes proposées sur synchrotron permettent d'étudier maintenant les phénomènes résolus en temps, ce qui apporte une dimension supplémentaire. Les neutrons polarisés sont quant à eux essentiels pour obtenir des informations propres sur certains types d'excitations magnétiques ou pour résoudre les structures magnétiques complexes ou les relations magnéto-structurales. Enfin, les champs magnétiques sont au cœur des études de nombreux systèmes fortement corrélés, les supraconducteurs, le magnétisme et sont indispensables pour les mesures d'aimantation, de RMN, de RPE, de magnéto-transport. **Toutes ces techniques de pointe, situés en quelques endroits précis (Saclay, Grenoble, Toulouse) sont vitales pour la communauté de ce GDR.** Inversement, ces TGIR bénéficient grandement des activités portées en grande partie par ce GDR par le biais d'une très grande visibilité scientifique des expériences conçues et réalisées au sein des TGIR par les équipes porteuses du GDR.

Sur l'ensemble de ces thématiques, **le rôle des théoriciens est central.** Il s'agit de comprendre comment se fait le lien entre la composition et la structure du matériau et les propriétés observées, que ce soit par le calcul *ab initio* ou par l'étude de hamiltoniens modèles. Le but est de déterminer les degrés de liberté pertinents, voire de quantifier leurs interactions, et de comprendre comment les effets macroscopiques observés expérimentalement sont reliés aux degrés de liberté microscopiques précédemment identifiés. Dans ces systèmes où les interactions électroniques sont fortes, les calculs sont particulièrement difficiles car ils font intervenir des interactions à N corps. Peu d'approches numériques sont aujourd'hui capables de traiter ces

<sup>26</sup> V. Guiot *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1722 (2013).

<sup>27</sup> D. Fausti *et al.*, Science **331**, 189 (2011).



systèmes complexes de façon réaliste sans exploser les temps de calcul même si ces dernières années des progrès ont été réalisés dans les calculs de composés au-delà des systèmes modèles. C'est le cas du système  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  (déjà mentionné) qui a été récemment étudié par des calculs de LDA+DMFT qui combinent calculs ab initio avec corrélations fortes<sup>28</sup>. La communauté a donc particulièrement besoin de théoriciens pour développer des approches numériques adaptées. Par ailleurs, avec l'émergence des mesures RX résolues en temps, l'étude des interactions non linéaires des RX avec la matière ainsi que de la thermodynamique hors équilibre sont des champs d'investigation pratiquement vierges pour la communauté de théoriciens.

## A) Propriétés remarquables dans les systèmes à fortes corrélations

### 1) Magnétisme

**Le magnétisme est un domaine d'activité très riche, qui s'intéresse autant à des systèmes modèles, permettant de mettre à jour de nouveaux phénomènes et de nouveaux concepts, qu'aux applications potentielles** (aimants permanents, spintronique, etc...). Les recherches des acteurs de ce projet de GDR dans ce domaine couvrent l'étude, au niveau microscopique, des systèmes magnétiques « non conventionnels ». Dans ceux-ci, la complexité et la nouveauté des phénomènes est issue de la coexistence d'ingrédients tels que **la basse dimensionnalité, la frustration, le désordre, l'interaction entre plusieurs degrés de liberté, le couplage spin-orbite, menant à des multifonctionnalités**, dans des classes de matériaux aussi variées que les oxydes, les intermétalliques et les matériaux moléculaires. Ces études impliquent bien évidemment de très fortes **collaborations entre chimistes, théoriciens et expérimentateurs**.

#### a) Basse dimensionnalité<sup>29</sup>

Les systèmes magnétiques unidimensionnels (1D) sont connus de longue date pour leur magnétisme exotique. En vertu du théorème de Mermin et Wagner, les fluctuations quantiques empêchent l'établissement d'un ordre de Néel conventionnel de sorte que l'état fondamental reste a priori désordonné, de type liquide de spin, avec toutefois des corrélations antiferromagnétiques à plus ou moins longue portée. Un exemple de système quantique 1D est la chaîne antiferromagnétique de spins  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg. Son état fondamental est un singulet macroscopique, analogue d'un liquide de Luttinger sans gap entre l'état fondamental et les premiers états excités et caractérisé par des excitations fondamentalement différentes des ondes de spin classiques : il s'agit d'excitations fractionnaires, portant un spin  $\frac{1}{2}$ , et appelées spinons. Elles peuvent être vues comme des parois entre domaines antiferromagnétiques capables de se mouvoir librement et indépendamment; Il existe des évidences expérimentales de ce continuum, grâce aux mesures de diffusion inélastique de neutrons et de rayons X, dans les systèmes quasi-1D  $\text{CuPzN}$ ,  $\text{CuO}$  ou  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  les échelles de spin quantiques  $\text{C}_5\text{D}_{12}\text{N}_2\text{CuBr}_4$ , de même que dans des systèmes de spin 1/2 plus complexes comme  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  ou le réseau triangulaire 2D  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . La différence entre le comportement de chaînes de spin demi-entier (présenté ci-dessus) et de spin entier, qui est liée à la symétrie d'échange des particules, est révélé de manière spectaculaire dans le comportement de la chaîne de Haldane (spin entier) qui forme un liquide quantique d'une autre nature avec un gap dans les excitations (réalisation expérimentale  $\text{CsNiCl}_3$ ).

Aujourd'hui, émergent des sujets de recherche complexes, tentant d'inclure l'influence d'impuretés, du désordre, d'un dopage, du couplage spin-orbite (ex.  $\text{Sr}_3\text{NiIrO}_6$ ), jouant avec la topologie des chaînes et de leur réseau (alternée, triangulaire frustrée, carrée...), la valeur du spin (entier ou demi-entier, frontière classique-quantique), ou l'influence d'un champ magnétique (physique des liquides de Luttinger, ordres incommensurables, condensation de Bose-Einstein). L'étude des transitions de phase quantiques est en effet un domaine très actif. Ces transitions peuvent être induites par un paramètre extérieur tel que la pression hydrostatique ou le champ magnétique. Celui-ci peut en effet fermer le gap de spin du système et y introduire une quantité contrôlable de magnons (bosons de cœur dur). Selon le niveau de frustration des interactions entre les spins/bosons et la symétrie globale du système, on peut trouver, à basse température, des phases

<sup>28</sup> A. Camjayi et al Phys. Rev. Lett. 113, 086404 (2014)

<sup>29</sup> S. Krämer et al., Phys. Rev. B 87, 180405(R) (2013) ; F. Damay et al., Phys Rev B 84, 020402(R) (2011) ; M. Jeong et al., Phys. Rev. Lett. 111, 106404 (2013) ; L. K. Alexander et al., Phys. Rev. B 81, 054438 (2010) ; O. Mentré et al., Phys Rev B 80, 180413R (2009) ; E. Lefrançois et al., Phys. Rev. B 90, 014408 (2014) ; B. Grenier et al., Phys Rev Lett 114, 017201 (2015) ; J.A.Quilliam et al., Phys.Rev.Lett. 109, 117203 (2012) ; M. Takigawa et al., Phys. Rev. Lett. 110, 067210 (2013) ; P. Corboz, F. Mila, Phys. Rev. Lett. 112, 147203 (2014) ; S. Krämer et al., Phys. Rev. B 87, 180405(R) (2013) ; V. V. Mazurenko et al., Phys. Rev. Lett. 112, 107202 (2014) ; F. Casola et al., Phys. Rev. Lett. 110, 187201 (2013) ; S. Mukhopadhyay et al., Phys. Rev. Lett. 109, 177206 (2012) ; M. Jeong et al., Phys. Rev. Lett. 111, 106404 (2013) ; J.-P. Alvarez Zuniga, N. Laflorencie, Phys. Rev. Lett. 111, 160403 (2013) ; Aavarélo et al., Phys. Rev. B 88, 134420 (2013)

ordonnées "gapées" présentant des plateaux d'aimantation, comme dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , ou des phases sans gap pouvant être décrites comme une Condensation de Bose-Einstein (CBE), comme dans le composé  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ . Il y a actuellement un regain d'intérêt sur ces deux systèmes archétype; la superstructure des plateaux d'aimantations dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , déterminée récemment par des mesures RMN à haut champ au LNCMI, vient d'être remise en question par les progrès de la modélisation numériques, et devient maintenant accessible aux mesures par neutrons en champs magnétiques pulsés. La détermination du niveau de frustration assurant la bidimensionnalité dans  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$  (LNCMI et LPT) doit être confrontée à la récente révision de son réseau de couplages d'échange. Enfin, le composé  $\text{BiCu}_2\text{PO}_6$ , et notamment sa phase haut-champ étudiée au LNCMI, est particulièrement intéressant pour la complexité de son réseau de couplages fortement frustré. Ce composé est un des rares exemples où les effets du désordre induit par le dopage ont été étudiés par une technique microscopique.

### b) Frustration<sup>30</sup>

La frustration magnétique, c'est-à-dire l'incapacité d'un système de spins à satisfaire simultanément toutes les interactions d'échange constitue un sujet fondamental en physique de la matière condensée. Cette propriété conduit notamment à l'existence d'un nombre macroscopique de configurations classiques de plus basse énergie (on parle de dégénérescence extensive). La frustration s'impose ainsi comme l'ingrédient incontournable pour stabiliser de nouveaux états ordonnés non-conventionnels (non-colinéaires, chiraux), ou désordonnés mais néanmoins très fortement corrélés, ce qu'il est convenu d'appeler des « liquides de spins ». Un axe prospectif de cette recherche est l'identification de composés comprenant des réseaux magnétiques potentiellement frustrés à 1, 2 ou 3 dimensions. Récemment, l'intérêt de la communauté s'est ainsi concentré sur des systèmes modèles dans lesquels la frustration dite « géométrique » vient du réseau construit sur la base d'entités faiblement connectées, comme des triangles, des pentagones ou des tétraèdres.

Dans les systèmes de spins classiques comme les oxydes de terres rares, le mécanisme de stabilisation de l'état fondamental par minimisation de l'énergie interne n'est plus unique. En marge des mécanismes entropiques de sélection d'une configuration particulière, « ordre par le désordre » thermique ou quantique, des approches théoriques récentes partent du principe que même si les interactions d'échange ne peuvent conduire à un état fondamental unique, elles exercent malgré tout une « contrainte locale ». Un état excité peut être vu comme la violation de ces contraintes, créant une « charge » fictive de spin  $\frac{1}{2}$  (monopole magnétique) qui peut se propager librement. Ceci généralise à 2 et 3 dimensions la physique des chaînes de spin aux excitations de type fractionnaires (spinons). Ce concept de frustration ouvre donc naturellement la route à de nouveaux états de la matière ainsi qu'à des excitations exotiques dont la description reste un défi pour les théoriciens comme pour les expérimentateurs.

Les composés pyrochlore ont ainsi particulièrement attiré l'attention avec les célèbres « glace de spin » ( $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) et la recherche de leur contrepartie « quantique »  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et la famille des composés antiferromagnétiques tels qu' $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  et  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ou plus exotiques encore comme  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . La communauté s'intéresse en particulier aux propriétés dynamiques de ces systèmes, cherchant à déterminer les interactions d'échange, à caractériser le type d'anisotropie (Ising, XY, Heisenberg) à mettre en évidence le spectre des excitations, et à observer directement ces monopoles magnétiques.

La physique des liquides de spins quantiques et l'emblématique modèle kagomé de spin  $\frac{1}{2}$  ont connu des avancées spectaculaires à la fois théoriques, avec entre autre l'utilisation de la DMRG, et expérimentales avec la découverte de plusieurs nouveaux matériaux (minéraux de cuivre –herbertsmithite, kapellasite-, mais aussi de nouveaux organo-métalliques à base de vanadium). Ces avancées permettent à présent de confronter finement théories et expériences afin de révéler les propriétés exotiques de ces nouveaux états. Parallèlement aux recherches sur ces composés modèles, des phases liquides de spins ont été observées dans des composés plus inattendus, ouvrant de nouvelles questions sur la stabilité de ces phases. Ainsi, dans les iridates le fort couplage spin-orbite peut donner lieu à un magnétisme de pseudo spin  $\frac{1}{2}$  à l'origine de fortes fluctuations quantiques et d'une forte anisotropie de l'interaction d'échange. La combinaison du fort couplage spin orbite et d'un réseau magnétique frustré, comme dans le composé hyperkagomé  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ , ou dans les composés

<sup>30</sup> Y. Iqbal *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 020407(R) (2011); A.F. Albuquerque *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 024406 (2011); B. Fåk *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 037208 (2012); S. Guitteny *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 087201 (2013); S. Petit *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 060410(R) (2014); C. Paulsen *et al.*, Nature Physics **10**, 135 (2014); S. Guitteny *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 134408 (2013); S. Guitteny *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 087201 (2013); E. Lhotel *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 224419 (2014); M. J. Jackson *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 064427 (2014); F. Bert *et al.*, Reflets de la physique **37**, 4 (2014); B. Bernu *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 155107 (2013); M. Jeong *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 237201 (2011); E. Kermarrec *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 100401(R) (2011); S. Petit *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 054428 (2012); S. Petit *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 174403 (2012); G. J. Nilsen *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 140412 (2014)

pyrochlores, semble ainsi conduire à des états liquides de spins originaux, ou à des phases topologiques magnétiques.

Il faut noter que cette recherche repose sur une collaboration étroite entre physiciens et chimistes afin de découvrir de nouveaux candidats expérimentaux, d'améliorer la qualité de ceux existants, de produire des monocristaux et de caractériser très finement les déviations de ces matériaux par rapport aux modèles théoriques. Les études des effets de la frustration sur des matériaux massifs s'accompagnent de travaux sur des réseaux artificiels constitués de nanoaimants qui reproduisent les réseaux d'atomes frustrés (ex. glaces de spins) en utilisant les méthodes actuelles de nanofabrication. Enfin, le concept de frustration ne doit pas être vu comme une propriété restreinte au magnétisme : il couvre une large variété de situations et de nombreux exemples peuvent être trouvés dans des réseaux pentagonaux ou icosaédriques, des alliages métalliques binaires, des cristaux liquides, les bistables de réseaux organiques métalliques, les molécules sur des réseaux triangulaires.

### c) Multiferroïcité<sup>31</sup>

La physique des systèmes « multiferroïques » a connu ces dernières années un développement significatif. On appelle multiferroïques des matériaux dans lesquels coexistent plusieurs ordres ferroïques (ferromagnétiques, ferroélectriques, ferroélastiques, ferrotoroidiques) et leur contrepartie antiferroïques. Les systèmes les plus étudiés présentent un état fondamental à la fois ferro-électrique et (anti)ferromagnétique, deux propriétés qui généralement s'excluent mutuellement. Dans ces matériaux, les deux paramètres d'ordre coexistent et peuvent être intimement couplés (couplage magnéto-électrique). Un champ électrique extérieur peut agir sur les moments magnétiques et vice-versa, un champ magnétique peut agir sur la polarisation électrique. Ces matériaux ouvrent donc des perspectives très intéressantes notamment dans le domaine de la « spintronique ». Grâce aux progrès des techniques d'élaboration en couches minces, on peut imaginer créer des dispositifs dont l'état magnétique serait contrôlé directement par un champ électrique.

Les composés multiferroïques sont toutefois rares ; en effet leur groupe d'espace est nécessairement polaire de façon à accommoder la ferroélectricité et doit également être compatible avec un état fondamental magnétique. Par ailleurs, de nombreux matériaux multiferroïques découverts jusqu'à présent présentent un certain degré de frustration magnétique, conduisant à des ordres magnétiques particulièrement complexes, en particulier chiraux (hélices et cycloïdes). On s'accorde aujourd'hui à penser que c'est un couplage inhabituel entre les spins et le réseau atomique, qui combiné à cette frustration, est à la base de leurs propriétés. Dans ces systèmes, la communauté tente de dévoiler l'origine microscopique du couplage magnétoélectrique (statique et dynamique). Elle s'oriente en particulier vers la recherche, la caractérisation et l'utilisation potentielle dans les applications, du mode de Goldstone particulier, baptisé « electromagnon », associé à la double brisure de symétrie ferroélectrique et magnétique. Ce mode « mixte », résulterait d'une hybridation des excitations élémentaires magnétiques (magnons) avec les excitations de réseau (phonons).

### d) Magnétisme et chiralité

Les aimants chiraux constituent un domaine d'étude en pleine expansion. On parle de chiralité lorsqu'une structure n'est pas superposable à son image par un centre d'inversion. Dans le domaine du magnétisme, cette définition a été étendue à tout arrangement magnétique dans lequel on peut définir un sens de rotation des moments magnétiques autour d'une boucle ou ligne orientée (exemple, moments à 120° sur un triangle, hélice, cycloïde). Ce thème est intimement lié à l'étude des multiferroïques qui stabilisent fréquemment des structures chirales à longue période (pouvant atteindre une centaine de nanomètres), desquelles émergent des excitations également chirales, et dans lesquelles les domaines de chiralité (moments magnétiques tournant dans un sens ou dans le sens opposé) constitue une variable à deux états manipulable via des champs magnétiques et/ou électriques. Des points critiques quantiques induits sous pression sont également étudiés dans des matériaux chiraux dans lesquels de nouvelles classes d'universalité ont été prédites. Un des sujets d'étude dans ce domaine est l'identification des mécanismes responsables de la chiralité, du lien entre la chiralité structurale et la chiralité magnétique, en particulier dans des matériaux non-centrosymétriques et en présence d'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia, et du rôle de la chiralité sur des propriétés telles que la ferroélectricité. La chiralité est enfin l'une des caractéristiques de certains liquides de spins, associée ou non à des propriétés remarquables telles que l'effet hall spontané ( $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ).

<sup>31</sup> C. Toulouse *et al.*, Phys. Rev. B 89, 094415 (2014); L. Chaix *et al.*, Phys. Rev. Lett. 112, 137201 (2014); M. Loire *et al.*, Phys. Rev. Lett. 106, 207201 (2011); F. Damay *et al.*, Phys Rev B 87, 134413 (2013); S. Petit *et al.*, Phys Rev B 87, 140301(R) (2013) ; M. Deutsch *et al.*, Phys Rev B 90, 144401 (2014).

Un renouveau de ces études s'est produit très récemment dans les systèmes ultraminces (quelques plans atomiques d'épaisseur). En effet, une des conditions nécessaires à l'existence d'une interaction magnétique chirale (l'échange antisymétrique de Dzyaloshinskii-Moriya) est l'absence de centre d'inversion. Alors que dans les composés massifs cette absence se réalise par des groupes d'espace complexes avec des atomes en positions générales dans la maille, la brisure de la symétrie d'inversion est naturelle à une surface ou interface, dans laquelle haut et bas sont différents<sup>32</sup>. Cette physique a tout d'abord été révélée par les études par microscopie tunnel polarisée en spin menées par le groupe de Hambourg, en collaboration avec le groupe de Juelich pour les calculs ab initio. Toutefois, ceci concernait des monocristaux tels que Fe/W(110) ou Mn/W(001) ou encore plus récemment Fe/Ir(111). On pouvait alors toujours penser qu'une structure cristalline précise était nécessaire. Mais, plus récemment encore, des effets chiraux ont été mis en évidence dans des systèmes polycristallins (mais texturés) comme AlO<sub>x</sub>/Co/Pt : la dynamique des parois magnétiques sous champ magnétique, ou sous courant électrique, est très différente de celle du système symétrique parent Pt/Co/Pt<sup>33</sup>. Ceci ouvre grandement le champ des aimants chiraux. Les conséquences en termes de structures magnétiques sont multiples et encore probablement pas toutes connues. Au-delà des parois chirales de structure Néel qui apparaissent dans AlO<sub>x</sub>/Co/Pt et ses semblables, l'échange antisymétrique favorise l'existence des vortex magnétiques appelés « skyrmions »<sup>34</sup>.

Ces « skyrmions » sont des vortex magnétiques qui seront peut-être les briques de l'électronique de demain. Ces vortex sont stabilisés dans certaines régions du diagramme de phase suivant des conditions particulières de température et pression et champ magnétique. Les réseaux de skyrmions peuvent être manipulés par un champ électrique ou magnétique, suscitant des effets nouveaux comme l'effet Hall Topologique, ou le « spin transfert torque » et des possibilités originales de stockage ou de transfert de l'information. Les aimants chiraux à phases skyrmioniques sont des exemples remarquables de systèmes frustrés. Les skyrmions peuvent être stabilisés dans des métaux au magnétisme itinérant comme les composés modèles MnSi ou FeGe, mais aussi des isolants ayant des propriétés multiferroïques comme Cu<sub>2</sub>OSeO<sub>3</sub>.

#### e) Magnétisme moléculaire<sup>35</sup>

Le magnétisme moléculaire est désormais un vaste domaine de recherche impliquant fortement physiciens et chimistes. Des systèmes moléculaires magnétiques de basse dimensions aux aimants moléculaires du type Mn<sub>12</sub> ou Fe<sub>8</sub> (les « single-molecule magnets » ou SMMs) en passant par les systèmes photo-transformables, tous ont connu un engouement justifié par des considérations fondamentales (nature des transitions, effet tunnel macroscopique, effets de la pression, de la lumière, etc.) et applicatives. C'est le cas par exemple de molécules pouvant reproduire les fonctions électroniques de base (switch, condensateur, etc.) et donc à terme une forme d'électronique de spin moléculaire. Dans ce cadre, la recherche de nouveaux composés photomagnétiques présentant un état métastable à Haut Spin (HS) induit par la lumière est une branche très active du magnétisme moléculaire, qui intéresse à la fois les chimistes et les physiciens, dans la perspective notamment de nouveaux dispositifs pour le stockage de l'information à l'échelle moléculaire. Il existe donc naturellement de fortes synergies à la fois entre physiciens, chimistes, expérimentateurs et théoriciens. Le GDR MCM (magnétisme et commutation moléculaires), qui se concentre sur les systèmes commutables avec une plus forte présence de chimistes, présente un recouvrement intéressant avec notre communauté sur ce sujet. Dans la famille des systèmes moléculaires, la flexibilité des ligands et le vaste choix d'ions magnétiques (3d ou 4f) permet une extraordinaire variété des structures et des propriétés : Chaînes de spin quantiques, réseaux 2D et 3D avec des connectivités plus ou moins complexes, agrégats moléculaires dont on peut varier les interactions d'échanges et les échanges inter-agrégats, etc. Cette thématique est d'une pertinence remarquable pour qui souhaite comparer théorie et expérience sur des systèmes « simples » pour lesquels la chimie offre la possibilité de varier les paramètres pertinents (type d'ion magnétique, interactions d'échange, anisotropie, spin, connectivité, etc.). Un autre aspect du magnétisme moléculaire, grandissant à mesure que les paramètres de synthèse sont maîtrisés, concerne la fabrication de nanoparticules de taille variant entre 1 nm et 200 nm environ ou les couches minces nanométriques, voire monocouches, dont on peut explorer les propriétés singulières liées aux effets de surface, aux effets de réduction de taille, aux effets d'interactions entre les particules. C'est un domaine particulièrement actif à la croisée des chemins entre la physique de la matière condensée telle que nous la portons dans ce projet de création de GDR, la chimie de coordination

<sup>32</sup> A. Fert, Materials Science Forum 59-60, 439 (1990)

<sup>33</sup> A. Thiaville *et al.*, Europhys. Lett. 100, 57002 (2012)

<sup>34</sup> J. Sampaio *et al.*, Nature Nanotech. 8, 839-844 (2013)

<sup>35</sup> K. Ridier *et al.*, Phys Rev B **90**, 104407 (2014) ; S. Thiele *et al.*, Science, **344**, 1135 (2014) ; R. Sibille *et al.*, Phys. Rev. B, **89**, 104413 (2014)

plutôt « bottom-up » et la nanofabrication plutôt « top-down ». Dans ce cadre, il apparaît de nouvelles perspectives expérimentales et théoriques pour lesquelles la communauté du GDR est particulièrement bien armée. La combinaison entre systèmes moléculaires et éléments nano-fabriqués a déjà permis d'étudier les effets quantiques tels que le blocage de Coulomb, ou encore les effets Kondo et tunnel dans des dispositifs mixtes très prometteurs. L'électronique moléculaire (donc à une échelle « nano ») vise à développer la logique de l'électronique, du traitement de l'information, à partir de différents types de nano-objets (molécules, biomolécules, nanoparticules, nanotubes de carbone, graphène). Pour cela les efforts se concentrent principalement le long des axes suivants : synthèse de nouvelles molécules, de nouveaux nano-objets ; assemblage des nano-objets sur des surfaces, fonctionnalisation par voie chimique ou mécanique sur des supports issus de la nanofabrication, exploitation des nouvelles propriétés électroniques en vue d'applications.

#### f) Magnétisme quantique : instrumentation à ses limites

L'étude des transitions de phases magnétiques quantiques dans de nombreux systèmes à corrélations électroniques, tels que les systèmes à fermions lourds, les supraconducteurs à base de fer, les aimants de basse dimension ... a fortement bénéficié d'avancées expérimentales comme l'application de champs magnétiques intenses et hautes pressions combinées à des très basses températures. Depuis quelques années, les progrès au niveau mondial et national des installations de champ magnétique pulsé et des techniques expérimentales associées permettent des mesures inégalées. Au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, il est désormais possible d'effectuer des expériences à 90 T à des températures descendant jusqu'à 1.5 K. Il est aussi possible de combiner des champs pulsés de 60 T à des pressions allant jusqu'à 4.5 GPa ou à des températures allant jusqu'à 100 mK. Dans le cadre de collaborations internes au GDR, la communauté française utilise régulièrement les champs magnétiques intenses et les conditions extrêmes associées pour l'étude des systèmes à électrons corrélés.

Cette thématique bénéficie également de la possibilité récente de réaliser des expériences de diffraction et de spectroscopie sous champ magnétique intense pulsé. Les dix dernières années ont vu des avancées importantes tant dans le développement des techniques de détection et de focalisation des sources de neutron et de rayonnement synchrotron que dans les nouvelles limites en champs, en rapport cyclique (rapport temps de mesure/temps total entre deux impulsions) et en fiabilité des installations de champs magnétiques pulsés. Ces progrès ont donné lieu à de nombreux développements et à l'utilisation croissante sur les sources de rayonnement synchrotron et neutron de dispositifs de champs magnétiques pulsés transportables produisant des champs magnétiques de 30 à 40 T et permettant des mesures à des températures de l'ordre de 2 K. Parmi les différents systèmes magnétiques étudiés récemment, citons par exemple la caractérisation de la structure magnétique dans la phase II du composé à fermions lourds  $U(Ru_{0.96}Rh_{0.04})_2Si_2$ <sup>36</sup> ou la détermination de la structure magnétique associée au plateau à  $\frac{1}{2}$  aimantation du système frustré  $CdCr_2O_4$ <sup>37,38</sup>.

Ces nouveaux dispositifs expérimentaux, en repoussant les limites des mesures à forts champs, vont permettre d'aborder un certain nombre de questions, comme la nature des phases à plateaux d'aimantation ou tout autre type de transitions de phases induites par le champ magnétique dans des systèmes de spin quantique de basse dimension, les phénomènes de compétition entre ordre de spin et de charge dans les supraconducteurs haut  $T_c$ , ainsi que les changements de valence à forts champs et les transitions métamagnétiques dans les composés à fermions lourds...

## **2) Supraconductivité et ordres en compétition**

### a) Introduction

L'étude de la supraconductivité est un domaine de recherche très actif aux niveaux national et international. Si, depuis presque un demi-siècle, les supraconducteurs dits conventionnels sont bien compris, **de nouvelles classes de matériaux supraconducteurs viennent aujourd'hui remettre en cause notre compréhension de ce phénomène**. Ainsi la supraconductivité a été observée dans des matériaux dans lesquels les électrons sont très fortement corrélés ou dans des gaz d'électron 2D : (fermions lourds, cuprates, supraconducteurs à base de Fer, interface  $SrTiO_3/LaXO_3$ ). Les mécanismes à l'origine de la supraconductivité non-conventionnelle restent à identifier ; or ce sont dans ces matériaux à fortes corrélations électroniques qu'on trouve les supraconducteurs

<sup>36</sup> K. Kuwahara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 216406 (2013)

<sup>37</sup> M. Matsuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 047201 (2010)

<sup>38</sup> W. Knafo *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 020404 (2013)

ayant les plus hautes températures critiques (cuprates), ou les meilleures tenues en champ magnétiques (fermions-lourds). **Les recherches, tant théoriques qu'expérimentales, s'attaquent donc à la fois à la compréhension microscopique de l'état normal** (structure de bandes, topologie des surfaces de Fermi, interactions électrons-électrons ou électron-phonon, excitations magnétiques, de charge, ...) **et de l'état supraconducteur** (symétrie du paramètre d'ordre, structure du gap supraconducteur, excitations élémentaires et modes collectifs ou résonances dans l'état supraconducteurs ...). Dans nombre de ces systèmes, la présence d'une ou plusieurs phases en compétition, le désordre et la dimensionnalité influent sur les propriétés électroniques de l'état normal et de l'état supraconducteur. Parallèlement, l'étude de l'influence de ces mêmes paramètres dans **les supraconducteurs conventionnels connaît un regain d'intérêt** et bénéficie des avancées expérimentales et théoriques résultant de l'étude des supraconducteurs non-conventionnels. Par exemple, les spectres STM de la transition isolant/supraconducteurs dans TiN montrent des similitudes surprenantes avec celui des cuprates supraconducteurs. Dans les dichalcogénures, calculs ab-initio et mesures sous pression sont utilisés pour étudier la compétition entre onde de densité de charge et supraconductivité.

**De ces études, on espère l'ouverture de nouvelles pistes pour trouver de nouveaux matériaux supraconducteurs** ou construire des hétéro-structures aux propriétés remarquables.

#### b) Supraconductivité non conventionnelle

Dans un supraconducteur conventionnel, l'interaction attractive entre électrons qui permet la condensation des paires de Cooper est le couplage électron-phonon. Celle-ci donne lieu a priori à un paramètre d'ordre supraconducteur qui garde toutes les symétries du cristal (fonction d'onde  $s$ ) ainsi que celle du renversement du temps (état singulet). Dans un supraconducteur non-conventionnel, d'autres symétries peuvent être brisées donnant lieu à des paramètres d'ordre de type  $p$ ,  $d$  ou  $f$ . Les grandes classes de supraconducteurs non conventionnels, tels que les fermions lourds, les cuprates ou plus récemment, les pnictures et chalcogénures à base de fer, partagent le fait que les corrélations électroniques sont fortes et que le couplage électron-phonon est insuffisant pour rendre compte de l'apparition de la supraconductivité. Ces fortes corrélations donnent lieu à d'autres phases électroniques ou magnétiques, et c'est le plus souvent à proximité d'une instabilité de ces phases qu'apparaît l'état supraconducteur. On pense donc que ce sont les fortes fluctuations électroniques ou magnétiques générées au voisinage de ces instabilités qui pourraient se substituer aux phonons dans le mécanisme d'appariement supraconducteur.

- *Fermions lourds : supraconductivité non conventionnelles et états électroniques exotiques*

Dans le domaine des fermions lourds les résultats récents spectaculaires concernent les supraconducteurs ferromagnétiques (UCoGe, URhGe) : s'ils ne présentent pas d'état Meissner<sup>39</sup>, leurs seconds champs critiques ( $H_{c2}$ ) sont par contre très fortement anisotropes et atteignent plusieurs dizaine de tesla malgré leur température critique inférieure au Kelvin<sup>40</sup>. Dans certains cas,  $H_{c2}$  semble être renforcé par la présence d'une phase méta-magnétique induite sous champ, mais le comportement n'est pas encore clairement compris et fait l'objet de nombreuses études théoriques.<sup>41</sup> L'amélioration de la qualité des cristaux et l'utilisation de nouvelles sondes en champs intenses, par exemple l'effet thermoélectrique, permettent d'étudier l'évolution de la surface de Fermi de part et d'autres des transitions de Lifshitz induites sous champ<sup>42,43</sup>. Ces transitions sont également étudiées théoriquement<sup>44</sup>. Par ailleurs l'utilisation de sondes locales permet l'étude de la coexistence microscopique des deux états, par exemple quelle est l'influence des parois de domaines magnétiques dans l'état supraconducteur<sup>45</sup>. Un autre axe de recherche très actif dans le domaine des fermions lourds est la recherche du paramètre d'ordre caché dans des matériaux montrant des signatures thermodynamiques très claires de transitions de phase. Dans la phase normale du supraconducteur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> des modifications de la surface de Fermi sont observées<sup>46</sup> et le paramètre d'ordre possible est encore sous investigation<sup>47</sup>.

Le couplage entre magnétisme et supraconductivité non-conventionnelle est au cœur de la physique des fermions lourds. Nombreux sont les composés de cette famille qui présentent une phase de supraconductivité

<sup>39</sup> C. Paulsen *et al.*, PRL **109**,237001 (2012)

<sup>40</sup> Aoki *et al.*, JPSJ **81** (2012) SB002 et Aoki *et al.*, JPSJ **83**, 094719 (2014)

<sup>41</sup> V. Mineev PRB **90** 064506 (2014), PRB **83** 064515 (2011).

<sup>42</sup> Yelland *et al.*, Nature Physics **7**, 890 (2011)

<sup>43</sup> A. Palacio-Morales *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 116404 (2013)

<sup>44</sup> S. Burdin, C.Lacroix, Phys. Rev.Lett. **110**, 226403 (2013)

<sup>45</sup> Hykel *et al.*; Phys. Rev. B **90**, 184501 (2014)

<sup>46</sup> Bareille *et al.*, Nat. Comm. **5**, 4326 (2014)

<sup>47</sup> E Hassinger *et al.*, PRL **105** 216409 (2010), E. Ressouche *et al.*, PRL **109**, 067202 (2012)

induite sous pression au voisinage d'une transition de phase magnétique quantique, où les fluctuations magnétiques critiques plus intenses sont suspectées d'être à l'origine de l'appariement des paires de Cooper supraconductrices. Sous champ magnétique intense, une phase de supraconductivité induite a ainsi été observée au voisinage d'une transition magnétique dans URhGe. Les fluctuations magnétiques critiques associées aux transitions de phase quantiques, sont considérées comme l'élément central de la physique de ces systèmes. Les enjeux sont désormais d'étudier comment les diagrammes de phase et les phénomènes de criticalité magnétique quantique (divergence de la masse effective contrôlée par les fluctuations magnétiques critiques, changement de surface de Fermi, etc.) évoluent dans des conditions extrêmes de champ magnétique intense, haute pression et basse température. La découverte d'autres cas de réentrée de la supraconductivité induite sous champ magnétique pourrait apporter de nouveaux éléments sur la relation entre magnétisme quantique et supraconductivité non-conventionnelle.

Plus généralement, les fermions lourds sont une source particulièrement féconde d'états électroniques "exotiques". Par exemple, on a récemment révélé, dans les composés à base de Pr ( $\text{PrM}_2\text{Al}_{20}$ ), un effet Kondo "multicanal", ainsi qu'un point critique quantique et une supraconductivité qui pourraient être d'origine quadrupolaire. Dernièrement, les propriétés du composé semiconducteur à valence mixte  $\text{SmB}_6$ , pourtant connu depuis des dizaines d'années, ont été complètement reconsidérées sur la base d'un état d'isolant topologique, donnant lieu à toute une série d'études par transport, STM, ARPES, INS, etc.

D'autres systèmes à valence mixte, de la famille  $\text{CeM}_2\text{Al}_{10}$ , présentent une coexistence encore inexpliquée entre un ordre magnétique à longue distance et des propriétés d'isolant Kondo. Parmi les matériaux métalliques, les composés d'euprium  $\text{EuM}_2\text{X}_2$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ) connaissent un regain d'intérêt en raison de l'occupation multiple de la couche  $4f$  qui les distingue des composés de Ce ou d'Yb, sans parler des questions de chiralité introduite dans les systèmes non-centrosymétriques, qui présentent, comme les supraconducteurs ferromagnétiques, des champs critiques  $H_{c2}$  battant tous les records.

- *Cuprates supraconducteurs à haute température critique*

Les cuprates supraconducteurs à haute température critique sont des matériaux quasi-2D constitués de l'empilement de plans  $\text{CuO}_2$ . Ces matériaux sont fascinants pour de nombreuses raisons. Il s'agit à la base d'isolants de Mott, présentant un ordre antiferromagnétique avec une interaction de super-échange  $J \sim 1400$  K. En dopant ces matériaux, une supraconductivité de symétrie  $d$  apparaît en dessous d'une température critique pouvant aller jusqu'à 130 K à pression ambiante. De plus, ces matériaux ne se comportent pas comme des métaux standards dans leur état normal. Récemment une grande avancée a été faite grâce aux mesures de la surface de Fermi<sup>48</sup>. Les interrogations se concentrent sur le mystérieux état de pseudo-gap dont semble émerger la supraconductivité. Cette phase inclue des corrélations nématiques (brisure spontanée de l'invariance par rotation) et une phase magnétique à  $q=0$  (brisure de l'invariance par renversement du temps) potentiellement associée à la présence de boucles de courant<sup>49</sup>. Dans cette phase, au dopage 1/8, la surface de Fermi est reconstruite, sûrement par un ordre de charge, peut être induit sous champ, qui a été mis en évidence par RMN<sup>50</sup> et diffraction X. Des sondes thermodynamiques sont nécessaires pour compléter le diagramme de phase<sup>51</sup>. Par ailleurs les mécanismes à l'origine de cet ordre de charge restent à déterminer.

- *Supraconducteurs à haute température : après l'âge du cuivre, l'âge du fer*

Les pnictures ou chalcogénures de fer sont des matériaux quasi-2D formés de feuillets de fer et de pnictogène (Sb, As, P) ou de chalcogène (Te, Se, S) qui présentent certaines similitudes avec les cuprates et les fermions lourds supraconducteurs. La supraconductivité dont la  $T_c$  est de plusieurs dizaines de kelvin, se développe à proximité d'une phase antiferromagnétique, généralement décrite en termes d'onde de densité de spin avec laquelle elle peut co-exister. Un important couplage au réseau (via le degré de liberté de spin ou orbitaire) induit une transition nématique dont le rôle demeure mal compris<sup>52</sup>. L'interaction de Hund influe notablement sur les propriétés électroniques et magnétiques des électrons du fer. Des fluctuations antiferromagnétiques ou des fluctuations orbitales pourraient conduire à l'apparition de la supraconductivité. La symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur est encore mal connue, variant entre  $s_+$  et  $d$  suivant les mesures ou la densité de

---

<sup>48</sup> M.R. Norman, C. Proust, *New J. Phys.* **16**, 045004 (2014) et references

<sup>49</sup> P. Bourges, Y. Sidis, *Comptes Rendus de Physique* **12**, 461 (2011).

<sup>50</sup> Wu *et al.*, *Nature* **477**, 191 (2011). Wu *et al.*, *Nat. Comm.* **4**, 2113 (2013)

<sup>51</sup> Leboeuf *et al.*, *Nat. Phys.* **9**, 79 (2013).

<sup>52</sup> A. Cano *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 020408 (2010). F. Rullier-Albenque *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 187005 (2013). Y. Gallais *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 267001 (2013)

porteurs considérée. Sous la forme de film mince voir de mono couche sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub>, ou sous pression, la température critique est fortement augmentée<sup>53</sup>.

- *Supraconducteurs organiques*

Les supraconducteurs organiques sont des systèmes quasi-1D ou quasi-2D qui présentent de fortes similarités avec les composés inorganiques de basse dimensionnalité : proximité supraconductivité-phases magnétiques (antiferromagnétisme, liquide de spin) à la transition métal-isolant de Mott dans les systèmes quasi-2D ou supraconductivité-onde de densité (de spin ou de charge) dans les composés quasi-1D. La symétrie du paramètre d'ordre a été peu étudiée et apparait clairement être plutôt de type d pour une supraconductivité proche d'une phase magnétique. Même lorsque la supraconductivité est très certainement due au couplage électron-phonon (en présence d'une phase onde de densité de charge) la supraconductivité présente vraisemblablement aussi des nœuds dans le gap. D'autre part, leurs températures critiques en deçà de 15 Kelvins permettent des études complètes sous très fort champ magnétique. Dans ces conditions, on peut stabiliser un état, dit FFLO, où le paramètre d'ordre supraconducteur est modulé. Ceci a été démontré dans des supraconducteurs quasi-1D ou récemment dans un composé quasi-2D<sup>54</sup>.

Pour les supraconducteurs organiques comme dans le cas des matériaux moléculaires magnétiques un effort de synthèse est entrepris sur la croissance de nanoparticules afin d'étudier l'influence de la taille sur les propriétés du bulk. En particulier il est envisagé la synthèse de supraconducteurs organiques de taille contrôlée ainsi que leur organisation par l'intermédiaire d'entités amphiphiles.

### c) Supraconductivité non magnétique

L'étude de supraconducteurs avec des corrélations électroniques fortes (soit avec les phonons et/ou avec une forte interaction coulombienne) en l'absence de magnétisme est aussi très prometteuse. Dans les dichalcogénures à métal de transition, la coexistence entre une onde de densité de charge et la supraconductivité est quasi systématique. Dans les systèmes où les corrélations électron-électrons ne sont pas trop fortes (NbSe<sub>2</sub> ou NbS<sub>2</sub>), des calculs ab-initio permettent de bien reproduire les dépendances en température des phonons<sup>55</sup>. Les fluctuations quantiques modifient considérablement le diagramme de phase, surtout à proximité des points critiques quantiques<sup>56</sup>. Lorsque les corrélations entre les électrons (TiSe<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, ...) sont plus fortes, des phases exotiques sont prédites théoriquement<sup>57</sup>. Le couplage spin-orbite doit être pris en compte convenablement pour expliquer l'apparition d'ondes de densité de charge. Dans TiSe<sub>2</sub>, dont l'onde de densité de charge pourrait provenir de la condensation d'excitons, l'origine de la supraconductivité n'est pas clairement établie. Par ailleurs ces systèmes sont particulièrement adaptés pour étudier l'influence de la dimensionnalité, grâce à la possibilité de réaliser des mono-feuillets. Des mesures de STM sur TaSe<sub>2</sub> montrent une supraconductivité très exotique, inhomogène à l'échelle atomique<sup>58</sup>.

### d) Les défis à relever

Nous avons présenté une liste non exhaustive des nouveaux matériaux supraconducteurs non conventionnels et des propriétés qui les caractérisent. Un élément récurrent dans ces matériaux est la présence de corrélations entre électrons et la présence d'un mécanisme d'appariement supraconducteur ne faisant pas appel au couplage électron-phonon, mais d'origine soit purement électronique soit liée aux degrés de liberté orbitaux. Pour ces matériaux, il n'est pas possible de développer une théorie perturbative pour rendre compte de leurs propriétés électroniques. Des calculs analytiques, basés sur différents types d'approximations et hypothèses sont développés en parallèle avec des calculs numériques (LDA+U, DMFT par exemple) pour mieux appréhender le rôle des corrélations électroniques sur les différents états électroniques et magnétiques en compétition dans les diagrammes de phase complexe de ces matériaux. Les travaux expérimentaux permettent d'accéder à une description des propriétés électroniques (photo-émission résolue en angle, spectroscopie tunnel, mesure d'oscillation quantiques). Les corrélations électroniques et magnétiques sont étudiées à partir de mesures de spectroscopie et de diffraction (Raman électronique, RIXS, conductivité infra-rouge, INS, RMN,  $\mu$ SR diffraction X et neutron). La présence de transition de phase, de comportements non

<sup>53</sup> G. Garbarino *et al.*, Eur. Phys. Lett. **86**, 27001 (2009). S. He *et al.*, Nat. Mater. **12**, 605 (2013).

<sup>54</sup> H. Mayaffre *et al.*, Nat. Phys. **10**, 928 (2014).

<sup>55</sup> M. Leroux *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 155125 (2012).

<sup>56</sup> M. Monteverde *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 180504 (2013).

<sup>57</sup> K. Ferhat et A. Ralko, Phys. Rev. B **89**, 155141 (2014).

<sup>58</sup> Galvis *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 094502 (2013).



liquide de Fermi et les symétries caractéristiques des phases électroniques sont sondées à partir des mesures thermodynamiques et mesures de transport. L'ensemble de ces mesures donne accès à des diagrammes de phases complexes et des propriétés électroniques et magnétiques exotiques que les théories tentent de décrypter pour extraire les ingrédients et concepts supposés essentiels à la supraconductivité.

Il est important de souligner qu'à l'heure actuelle il n'existe aucune théorie permettant de savoir si un matériau peut être supraconducteur. La découverte de nouveaux matériaux supraconducteurs se fait encore en prenant par surprise la communauté scientifique, comme le montre la très récente découverte d'une possible supraconductivité à 190K sous très haute pression (> 100 GPa) dans  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>59</sup>. Cela démontre que le chemin reste encore long avant de pouvoir comprendre la supraconductivité, mais également qu'il existe encore de nombreux matériaux supraconducteurs qui ne demandent qu'à être découverts. D'où la nécessité de l'interaction entre chimistes et physiciens pour découvrir et comprendre ces nouvelles familles.

### 3) Autres phénomènes émergents dans les systèmes corrélés

Au-delà du magnétisme et de la supraconductivité, **les systèmes corrélés présentent d'autres propriétés électroniques non-conventionnelles** qui sont activement étudiées et qui intéressent fortement la communauté rassemblée dans le GDR MEETICC. L'idée n'est pas d'en dresser ici une liste exhaustive, mais de **mettre l'accent sur quelques thématiques qui pourraient prendre de l'ampleur dans les années à venir.**

#### a) Effet du couplage spin-orbite

Jusque récemment, les recherches sur les matériaux fortement corrélés se sont concentrées sur les systèmes où la répulsion coulombienne devait être la plus forte, essentiellement des métaux de transitions 3d (souvent des oxydes) ou des systèmes contenant des terres rares ou des actinides (les « fermions lourds »). Les métaux de transition des couches plus élevées 4d et a fortiori 5d étaient considérés comme moins susceptibles de développer des propriétés intéressantes, puisque leurs orbitales bien plus étendues réduisent la force de cette répulsion.

Pourtant, toute une série d'oxydes à base d'iridium isolants, alors qu'ils ont des bandes partiellement remplies, a récemment été mise à jour. Ceci a relancé les idées sur des possibilités de créer de nouveaux états corrélés en les associant à un couplage spin-orbite fort, une autre caractéristique de ces métaux 5d. D'un point de vue théorique, la formation d'une résonance Kondo est au cœur des approches de la transition métal-isolant par exemple par la théorie du champ moyen dynamique (DMFT) et elle pourrait être fortement influencée par la présence de couplage spin-orbite, si bien que la nature de cette transition n'est pas bien connue aujourd'hui.

L'iridium est un métal de transition 5d caractérisé, en raison de sa masse élevée, par un couplage spin-orbite fort ( $\lambda \sim 0.5\text{eV}$  contre  $\sim 0.02\text{eV}$  pour les éléments 3d). Il peut former de nombreux oxydes (structures perovskites, pyrochlores, nids d'abeille, etc.) avec en général une valence 4+, correspondant à 5 électrons dans la couche 5d. Le couplage spin-orbite peut lever la dégénérescence de cette bande pour former un état  $J_{\text{eff}} = 1/2$  demi rempli. On s'attend à ce que les effets de corrélations soient beaucoup plus forts dans cette bande étroite et demi remplie que dans la bande plus large et dégénérée. L'exemple le plus étudié de ce type d'isolant "Mott-spin-orbite" est  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ . Les propriétés de l'état isolant (antiferromagnétique en dessous de 240K) commencent à bien être comprises et ressemblent fortement à celles des cuprates. Il y a par contre encore peu d'informations sur les propriétés des états métalliques qui pourraient être formés à proximité et en particulier on ignore si elles pourraient ressembler à celles des cuprates.

#### b) Phénomènes hors équilibre et dynamique ultrarapide

La recherche et l'étude d'états électroniques non-conventionnels dans les systèmes corrélés figurent parmi les objectifs centraux de ce GDR. Dans ce contexte, une stratégie nouvelle a émergé au cours des dernières années, consistant à générer de nouveaux états électroniques via des conditions hors équilibre thermodynamique<sup>60</sup>. Des exemples récents montrent que plusieurs voies permettent d'accéder à de telles phases dites "cachées".

Ainsi, l'application d'impulsions laser intenses et ultracourtes (< 100 fs) sur un composé est notamment susceptible d'induire des excitations électroniques massives et de générer des phases exotiques à courte durée

<sup>59</sup> A.P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, arXiv:1412.0460 (2014)

<sup>60</sup> H. Ichikawa *et al.*, Nature Materials **10**, 101 (2011).

de vie. Une illustration frappante est l'apparition d'un état supraconducteur transitoire dans des cuprates qui présentent à l'équilibre une phase isolante à ordre de charge de type "stripe"<sup>27</sup>. Plus généralement, la recherche d'états électroniques hors équilibre "exotiques" est prometteuse dans les systèmes corrélés, puisque ceux-ci sont déjà particulièrement riches de propriétés non-conventionnelles à l'équilibre thermodynamiques (voir parties précédentes). Parmi les exemples récents, on peut mentionner la mise en évidence d'une transition isolant → métal induite par impulsion laser ultracourte (35 fs) dans l'isolant de Mott 1T-TaS<sub>2</sub>. L'originalité réside dans le caractère persistant dans le temps de cette nouvelle phase métallique "cachée", dont les propriétés diffèrent de toutes les phases thermodynamiques connues dans ce système<sup>61</sup>. A l'inverse, des exemples récents montrent que les champs électriques énormes (> MV.cm<sup>-1</sup>) générés pendant l'impulsion laser peuvent diminuer sensiblement les intégrales de transfert électroniques et conduire ainsi à un phénomène de localisation dynamique, générant ainsi une nouvelle classe de transition métal → isolant<sup>62</sup>. Par ailleurs, la résolution temporelle ultime des techniques pompe-sonde permet de séparer les échelles de temps caractéristiques des différents mécanismes microscopiques à l'œuvre dans le solide (par ex. purement électronique ou impliquant les phonons) et ouvre ainsi de nouvelles voies pour comprendre les états électroniques non-conventionnels qui existent à l'équilibre thermodynamique<sup>63</sup>. L'émergence de cette nouvelle thématique repose d'une part sur le développement récent de nouvelles techniques de mesures ultrarapides résolues en temps, notamment la photoémission, la réflectivité optique, la spectroscopie Raman, la diffusion inélastique résonante de rayons X, ainsi que la diffraction électronique et de rayons X. Les équipes françaises impliquées dans ce GDR se situent à la pointe des recherches dans ce domaine<sup>64</sup>. Par ailleurs, la description des systèmes corrélés hors équilibre représente un défi sur le plan théorique et génère actuellement de nouveaux développements importants. On peut notamment citer la mise en place des variantes hors équilibre de la Théorie du Champ Moyen Dynamique (DMFT)<sup>65</sup>.

Outre les excitations par des impulsions laser ultracourtes, les modèles théoriques suggèrent une autre voie capable de mettre hors équilibre des systèmes corrélés : l'application de champs électriques<sup>65</sup>. Ces prédictions font écho à des découvertes récentes montrant la possibilité d'induire des transitions isolant-métal dans les isolants de Mott par application de champs électriques. Entre ces deux voies, le point commun réside dans la création massive d'états excités doublon-trou. Cependant, l'application de champ électrique constitue une voie très simple pour déstabiliser des isolants corrélés et révéler des états électroniques "cachés", comme le suggère la découverte de supraconductivité induite par champ électrique dans l'isolant de Mott GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub><sup>66</sup>. Or, ce type de déstabilisation, lié à une avalanche électronique, n'est pas a priori spécifique aux isolants de Mott et pourrait donc représenter une voie nouvelle pour générer des états électroniques non conventionnels dans d'autres isolants corrélés.

### c) Transitions Isolant-Métal dues aux corrélations et couplages entre degrés de liberté :

La transition métal-isolant (TMI) est un élément fondamental de la physique des systèmes à fortes corrélations, en particulier pour des remplissages de bande commensurables (½, ¼, ...). Cette physique est sous-jacente à la supraconductivité à haute T<sub>c</sub> ou à l'apparition d'ordres magnétiques complexes. Des progrès expérimentaux récents ont permis de révéler les propriétés canoniques des composés archétypes de type Mott tels que le composé tridimensionnel V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Notamment, des mesures couplées de transport, Raman et diffraction X sous pression ont récemment mis en évidence le découplage théoriquement attendu entre la transition structurale et la TMI<sup>67</sup>. Il reste alors à comprendre l'origine de la brisure de symétrie. Les systèmes organiques sont également le siège de transitions métal-isolant. κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(N(CN)<sub>2</sub>)Cl est l'archétype organique de l'isolant de Mott. De nouveaux systèmes ¼ remplis tels que o-(DTTF)<sub>2</sub>X ou δ-(EDT-TTF-CONMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X (X= Br, I, AsF<sub>6</sub>) sont récemment apparus. Ils présentent les propriétés d'un isolant par corrélation selon la pression chimique induite par l'anion. Dans ces systèmes, des ordres de charges associés à la TMI ont pu être mis évidence<sup>68,69</sup>. Une question se pose actuellement quant aux propriétés multiferroïques de ces systèmes du fait

<sup>61</sup> L. Stojchevska *et al.*, Science **344**, 177 (2014).

<sup>62</sup> T. Ishikawa *et al.*, Nat. Commun. **5**, 5528 (2014).

<sup>63</sup> S. Hellmann *et al.*, Nat. Commun. **3**, 1069 (2012).

<sup>64</sup> L. Perfetti *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 067402 (2006).

<sup>65</sup> H. Aoki *et al.*, Rev. Modern Phys. **86**, 779 (2014).

<sup>66</sup> C. Vaju *et al.*, Adv. Mater. **20**, 2760 (2008).

<sup>67</sup> Y. Ding *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 056401 (2014)

<sup>68</sup> P. Foury-Leylekian *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 195134 (2011)

<sup>69</sup> L. Zorina *et al.*, J. Mater. Chem., 2009, 19, 6980–6994

de leurs états fondamentaux magnétiques pouvant induire un couplage entre degrés de liberté de spin et de charge. Par ailleurs, dans les chalcogénures  $AM_4Q_8$ , des transitions isolant-métal de Mott, contrôlées par le dopage sur le site de Ga ou par l'application de pression, ont été observées récemment. Sous pression, la présence d'un crossover isolant-métal à température ambiante et d'une transition de premier ordre à plus basse température ont été mis en évidence grâce à des mesures de conductivité optiques et des calculs LDA+DMFT<sup>78</sup>. Cela ouvre le champ à des développements théoriques qui permettront une amélioration de la compréhension de la physique de la transition de Mott au demi-remplissage.

Les composés corrélés sont les archétypes de systèmes présentant différents degrés de liberté (spin, orbite, charge, réseau) pouvant se coupler. L'étude de matériaux où ces degrés de liberté coexistent, coopèrent ou sont en compétition, permet d'augmenter le champ des phénomènes nouveaux intéressants et d'envisager des matériaux multifonctionnels. Différents types de phases peuvent ainsi apparaître. C'est le cas de phases magnétiques complexes présentes dans des intermétalliques à base de terres rares où la frustration est due à l'interaction RKKY et où la dégénérescence des ordres magnétiques est absorbée par d'autres degrés de liberté (charge, réseau). On peut ainsi étudier des systèmes « cage » dans lesquels la prise en compte des mouvements atomiques de l'atome magnétique dans une cage surdimensionnée permet d'envisager des comportements magnétiques nouveaux alliés à des propriétés originales de transport thermique et électronique.

#### d) Oxydes et propriétés fonctionnelles<sup>70</sup>

Les composés d'oxydes complexes présentent une grande richesse de propriétés physiques (supraconductivité, magnétisme, transition métal-isolant, piézoélectricité, multiferroïcité, ...), ajustables en fonction de paramètres internes structuraux et pilotables par des paramètres externes (dopage contrôlé, température, champ électrique, champ magnétique, pression et tension d'interface). Ces dernières années ont vu l'explosion de la combinaison des propriétés précédentes parfois opposées par principes fondamentaux. On peut ainsi citer l'apparition de nouvelles propriétés aux interfaces entre isolants polaires/non polaires dont l'archétype est le gaz électronique 2D supraconducteur, voire magnétique... De même, la multiferroïcité, déjà décrite plus haut, est observée principalement dans les composés oxydes complexes ou composites. Enfin la maîtrise de l'ordre cristallin à la fois cationique et aussi par rapport à l'oxygène (lacunes, ) grâce aux observations à l'échelle locale (spectroscopies, microscopies, ) permettent de combiner des propriétés fonctionnelles comme le magnétisme et les propriétés semiconductrices dans les oxydes ferrimagnétiques, dans une perspective de transport électronique polarisé en spin. Cette approche est a priori contradictoire car les oxydes ferrimagnétiques sont isolants à large bande interdite, et donc la stabilisation de niveaux accepteurs et donneurs peu aisées. Néanmoins la structuration en films minces stabilise par la contrainte interfaciale ou la technique de dépôt, des phases qui sont instables à l'état massif. Cela permet d'ouvrir le champ des propriétés combinées, par les effets d'alliage, tels que développés depuis des décennies dans les métaux ou les semiconducteurs.

## **B) Etats électroniques non-conventionnels dans les phases topologiques et les systèmes confinés**

### **1) Phases topologiques**

**Depuis moins de dix ans de nouvelles phases dites « topologiques » ont fait une entrée fracassante dans le champ de la matière condensée.** Ce nouveau champ d'étude a été initié par une prédiction théorique<sup>71</sup> qui fut suivie par l'observation de l'effet Hall quantique de spin dans les isolants topologiques 2D que sont les puits quantiques de HgTe en 2007<sup>72</sup>. La même année l'existence d'isolants topologiques tridimensionnels a été prédite<sup>73</sup> et les premières preuves expérimentales de l'existence de ces nouvelles phases furent données en 2008 par des mesures de spectroscopie de photoélectrons résolue en angle dans des cristaux de la famille  $Bi_{1-x}Sb_x$ <sup>74</sup>. Depuis, un très grand nombre d'études ont été menées autour des matériaux topologiques. **En particulier, de nouvelles phases topologiques ont été prédites comme les supraconducteurs topologiques, les**

<sup>70</sup> L. Bocher *et al.*, Phys. Rev. Lett. 111 (2013) ; B. Berini *et al.*, J. Appl. Phys. 111 (2012)

<sup>71</sup> C. L. Kane, E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. 95, 146802 (2005).

<sup>72</sup> M. König *et al.*, Science 318, 766 (2007)

<sup>73</sup> L. Fu, C.L. Kane, Phys. Rev. B 76, 045302 (2007)

<sup>74</sup> D. Hsieh *et al.*, Nature 452, 970 (2008)

**fermions lourds, les isolants de Mott topologiques et les isolants topologiques cristallins**, ces derniers découverts en 2012 dans la famille  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ <sup>75</sup>.

#### a) Isolants topologiques et couplage spin-orbite

Les isolants topologiques sont de nouveaux matériaux qui sont isolants en volume mais qui présentent des états métalliques uniques en surface<sup>76</sup>. Comme les électrons du graphène, ces états de surface possèdent une dispersion d'énergie en cône de Dirac ; mais à la différence du graphène, ils possèdent une texturation en spin tout à fait particulière. Cette texturation en spin leur procure une « protection topologique » contre la rétrodiffusion des porteurs de charge. Dans ces matériaux, on s'attend donc à pouvoir conserver intact un état quantique pendant un temps long. Toutes ces propriétés font des isolants topologiques des matériaux potentiellement très intéressants pour de futures applications en électronique, spintronique et en information quantique.

Dans les matériaux topologiques, un très fort couplage spin-orbite induit une inversion de l'ordre des bandes électroniques autour d'un point de la zone de Brillouin, provoquant l'apparition d'un ordre topologique. Ainsi, il est possible de prévoir les propriétés topologiques d'un matériau en calculant la structure de bande par des méthodes de type DFT. L'analyse des propriétés topologiques en fonction des symétries du matériau combinée à des calculs précis de structure de bande ont permis une recherche prédictive efficace de nouveaux matériaux topologiques. Cette recherche et la synthèse de nouveaux matériaux topologiques est un domaine très actif à la fois du point de vue de la chimie mais aussi des calculs théoriques qui ont su prédire l'existence de nombre d'entre eux avant leur mise en évidence expérimentale. Il n'y a cependant que peu de familles de matériaux qui ont été découvertes jusqu'à présent. De nombreux efforts sont nécessaires dans ce sens pour nous doter d'un panel de matériaux suffisant pour comprendre leurs propriétés, découvrir de nouvelles phases, puis passer aux applications et dispositifs électroniques. Le GDR MEETICC sera un lieu idéal d'échanges entre physiciens et chimistes favorisant donc l'émergence de matériaux topologiques nouveaux.

Les propriétés de transport des isolants topologiques ne présentent d'intérêt qu'à condition que le potentiel chimique se situe dans le gap. Or la plupart des matériaux découverts jusqu'à présent sont intrinsèquement dopés par des lacunes ou des substitutions avec un niveau de Fermi hors du gap: s'affranchir de cette contrainte est une étape indispensable en vue d'éventuelles applications. De plus, le processus de dopage des matériaux usuels induit des défauts structuraux (substitution, adsorption, etc...) qui peuvent être nocifs pour les propriétés de transport<sup>77</sup>. Il y a donc un enjeu de chimie des matériaux à identifier des composés stœchiométriques d'isolants topologiques tels que  $BiSbSe_2Te_3$  qui présentent un niveau de Fermi idéalement situé et qui sont exempts de défauts ponctuels.

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons résolues en angle et en spin (ARPES) ont permis de valider la présence d'états topologiques au niveau de Fermi ainsi que leur texture magnétique dans de nombreux composés. Au-delà de l'ARPES, la communauté du futur GdR réunira des équipes spécialistes de mesures de microscopie à effet tunnel ou de réponse hors d'équilibre en ARPES pulsés visant à caractériser de façon complémentaire les propriétés uniques de fermions relativistes à la surface de ces matériaux topologiques.

#### b) Phases topologiques, au-delà des isolants

La physique des isolants topologiques a ouvert les possibilités d'une nouvelle caractérisation de phases de la matière condensée, sans paramètre d'ordre local. Les possibilités de réaliser des phases en interaction, ou hors d'équilibre, et caractérisée par un ordre topologique sont extrêmement alléchantes, mais demeurent pour l'instant éloignées des réalisations pratiques. Il existe un enjeu majeur à amener les communautés de physiciens et chimistes des matériaux et de physiciens théoriciens à définir les outils de caractérisation et idéalement les matériaux de ces nouveaux genres. Il s'agit là d'un des objectifs ambitieux du futur GdR. Plusieurs axes de travail sont ainsi identifiés:

- *Isolants topologiques cristallins*

Ces isolants topologiques cristallins sont des analogues des isolants topologiques dans lesquels une symétrie cristalline se substitue au fort couplage spin-orbite. Ces matériaux se caractérisent par de nouveaux invariants topologiques<sup>78</sup>. Un an seulement après la prédiction de ce nouveau type de matériaux, la première observation

<sup>75</sup> P. Dziawa, *et al.* Nature Mater. **11**, 1023 (2012)

<sup>76</sup> M.Z. Hasan, C.L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010); X.L. Qi, S-C. Zhang, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).

<sup>77</sup> Haim Beidenkopf *et al.*, Nature Physics **7**, 939 (2011)

<sup>78</sup> Liang Fu, Phys. Rev. Lett. **106**, 106802 (2011)

expérimentale des états de surface associés à cet ordre topologique, avec un nombre pair de cône de Dirac, a été effectuée dans le  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  ( $x = 0.23$ )<sup>75</sup>. Une recherche prédictive et efficace de nouveaux isolants topologiques cristallins est d'actualité.

- *Phases semi-métalliques tri-dimensionnelles*

Ces phases, analogues en dimension trois du graphène, ont été initialement proposées dans le contexte des phases fortement corrélées en présence de couplage spin-orbite importants dans les iridates de structure pyrochlore<sup>79</sup>. Une phase semi-métallique dite de Weyl a été récemment découverte dans le  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ <sup>80</sup>. L'intérêt de cette découverte vient de la richesse des phases semi-métalliques possibles en dimension trois : alors que seuls les fermions de Dirac sont autorisés en dimension deux, réalisés dans le graphène, plusieurs relations de dispersion inéquivalentes sont possibles en dimension trois. La possibilité d'obtenir des matériaux stœchiométriques autorisant une électronique de particules relativistes en dimension trois est une perspective extrêmement séduisante. Il s'agit d'un axe de travail mêlant naturellement études fondamentales prospectives, physique et chimie de nouveaux matériaux.

- *Isolants de Mott topologiques et isolants « Kondo » topologiques*

Ces matériaux présentent une bande d'énergie interdite complète, bloquée au niveau de Fermi, due aux très fortes corrélations électroniques dans laquelle peut se développer un état de surface topologique sous l'effet de l'interaction spin-orbite. Les Isolants de Mott topologiques<sup>81,82</sup> ont été prédits très rapidement après la découverte de l'effet hall quantique de spin et ils n'ont cependant pas encore été clairement mis en évidence.  $\text{YbB}_6$  et  $\text{SmB}_6$  sont des bons candidats pour les isolants « Kondo » topologiques bien qu'il n'y ait actuellement aucun consensus dans ce sens dans la communauté scientifique. La recherche de tels matériaux est très prometteuse pour les applications car l'état de surface topologique se développe par construction au niveau de Fermi.

- *Supraconductivité topologique*

De façon analogue aux isolants, il est possible qu'un supraconducteur soit caractérisé par une propriété « topologique »<sup>83,84</sup>. Ces phases tardent à être réalisées expérimentalement. Certains isolants topologiques sont naturellement supraconducteurs quand ils sont dopés ou par effet de proximité. Ils pourraient présenter des paires de Cooper confinées à la surface avec un paramètre d'ordre triplet de spin alors que les supraconducteurs usuels ont des paires de Cooper singulet de spin. Plus généralement, les supraconducteurs non-centrosymétriques aux interactions spin-orbite forte devraient présenter des paires de Cooper avec un mélange de composante singulet et triplet de spin, ce qui en fait aussi de bons candidats pour la supraconductivité topologique. De tels supraconducteurs ont déjà été découverts dans des composés tels que  $\text{CePt}_3\text{Si}$ <sup>85</sup>. Les états de surface de tels supraconducteurs topologiques possèdent une nature remarquable : il s'agit de fermions de Majorana qui sont leur propre antiparticule<sup>86</sup>. La caractérisation de propriétés topologiques de supraconducteurs ainsi que l'identification de matériaux candidats seront au cœur des problématiques du futur GDR.

## 2) Gaz d'électron 2D et effets de corrélation

En 2004, Ohtomo et Hwang<sup>87</sup> ont mis en évidence l'existence d'un état métallique dans une hétérostructure formée de deux isolants de bande à grand gap,  $\text{SrTiO}_3$  (STO) et  $\text{LaAlO}_3$  (LAO). L'énorme intérêt suscité par ce gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) s'explique par l'appartenance de STO à la famille des oxydes de métaux de transition (TMOs). En effet, ces matériaux présentent des propriétés remarquables, telles la supraconductivité à haute température critique pour les cuprates, la magnéto-résistance colossale pour les manganites, la multiferroélectricité pour les ferrites de bismuth, ou la capacité photo-catalytique pour les titanates. On peut imaginer associer ces matériaux sous forme d'hétérostructures pour faire émerger, aux interfaces, de nouvelles fonctionnalités non réalisées par les dispositifs semi-conducteurs traditionnels. Ainsi,

---

<sup>79</sup> Xiangang Wan *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 205101 (2011)

<sup>80</sup> Sangjun Jeon *et al.*, Nat. Mater. **13**, 851 (2014)

<sup>81</sup> S. Raghu *et al.*, PRL **100**, 156401 (2008).

<sup>82</sup> S. Rachel *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 075106 (2010)

<sup>83</sup> X.L. Qi, S-C. Zhang, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011)

<sup>84</sup> W. Wu *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 094521 (2013)

<sup>85</sup> E. Bauer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 027003 (2004)

<sup>86</sup> Xiao-Liang Qi *et al.*, PRL **102**, 187001 (2009) ; L. Fu, C.L. Kane, Phys. Rev. Lett. **100**, 096407 (2008)

<sup>87</sup> A. Ohtomo & H. Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).

par exemple, le 2DEG à l'interface LAO/STO montre des transitions isolant-métal-supraconducteur<sup>88</sup>, de la magnétorésistance<sup>89</sup>, ou encore la coexistence de nano-domaines ferromagnétiques et supraconducteurs<sup>90</sup>. Des équipes du GDR MEETICC (ESPCI et LNCMI) ont trouvé également un 2DEG supraconducteur à l'interface entre LaTiO<sub>3</sub>, un isolant de Mott, et SrTiO<sub>3</sub><sup>91</sup>. Plus récemment, des travaux menés par d'autres équipes au sein du GDR MEETICC (CSNSM, LPS, SOLEIL, en collaboration avec des équipes de Thales et l'IEF) ont montré que des 2DEGs *métalliques* peuvent être créés à la surface nue de quelques oxydes *isolants et transparents*, comme SrTiO<sub>3</sub><sup>92</sup> ou KTaO<sub>3</sub><sup>93</sup>, qui présente un couplage spin-orbite 30 fois supérieur à celui du SrTiO<sub>3</sub>. Le processus extrêmement simple d'obtention de ces nouveaux 2DEGs, par dopage avec lacunes d'oxygène à la surface du matériau<sup>92</sup>, suggère des façons nouvelles pour générer des 2DEGs dans les oxydes. Ainsi, ces équipes du GDR MEETICC ont démontré par la suite la possibilité de façonner les symétries de la structure électronique de ces 2DEGs en jouant sur l'orientation de la surface de confinement, ce qui représente un premier pas vers la réalisation des 2DEGs ayant des propriétés topologiques non triviales<sup>94</sup>. Dernièrement, des expériences faites par l'équipe du CSNSM ont démontré que le 2DEG à la surface de SrTiO<sub>3</sub> présente une large polarisation de spin<sup>95</sup>, offrant des potentialités prometteuses pour le développement des dispositifs à base d'oxydes pour la spintronique.

Plusieurs équipes du GDR MEETICC sont très impliquées dans le développement de cette thématique, aussi bien dans la compréhension de l'origine et les propriétés fascinantes des 2DEGs dans des hétérostructures à base de SrTiO<sub>3</sub>, que dans la fabrication de nouveaux 2DEGs à la surface de divers oxydes multifonctionnels et/ou présentant des propriétés topologiques non triviales. Ces recherches ont pour perspective de combiner l'intérêt technologique des états protégés polarisés en spin avec les propriétés remarquables émergeant des corrélations électroniques dans les oxydes.

### 3) Effet de confinement, d'interface et de proximité

Dès 1964 Ginzburg et Kirzhnits ont conjecturé l'**existence possible de la supraconductivité à la surface de diélectriques due à des états de surface métalliques** (niveaux de Tamm) et aux phonons de surface (ondes de Rayleigh)<sup>96</sup>. Plus tard, afin d'obtenir une telle supraconductivité de surface, il a été proposé d'utiliser des films métalliques ultraminces déposés sur des semiconducteurs. Dans une telle géométrie, des métaux qui ne sont pas supraconducteurs en volume pourraient le devenir et des matériaux supraconducteurs pourraient voir leur température critique considérablement augmenter<sup>97</sup>.

Cette supraconductivité, bidimensionnelle au sens de  $k_f^{-1}$ , a été récemment observée expérimentalement dans des monocouches métalliques et à l'interface entre deux oxydes isolants en volume. Ainsi, en 2010, l'équipe du professeur Xue l'université Tsinghua de Pékin a montré qu'une monocouche atomique de plomb ou d'indium déposée sur un substrat de silicium devient supraconductrice en dessous de 2K<sup>98</sup>. Dans ce système la supraconductivité est parfaitement confinée à l'interface Pb-Si et possède un caractère parfaitement bidimensionnel à l'échelle atomique. Cela a pour conséquence qu'une marche monoatomique à la surface se comporte comme une jonction Josephson<sup>99</sup>. Une telle jonction est une des possibles briques de base pour des circuits électronique quantiques.

Depuis, le groupe de Pékin a mis en évidence le comportement supraconducteur à haute température critique d'une seule couche atomique de FeSe déposée sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub><sup>100</sup>. Comme pour tous les matériaux de la famille des chalcogénures et pnictures de fer, l'origine de la supraconductivité dans un monoplan de FeSe n'est pas encore parfaitement établie. Depuis la découverte de ce système, le groupe du prof. Xue n'a cessé d'améliorer ses techniques de fabrication d'échantillons par épitaxie par jet moléculaire jusqu'à obtenir une

<sup>88</sup> K. Ueno *et al.*, Nature Mater. **7**, 855 (2008). H. Nakamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 083713 (2009). N. Reyren *et al.*, Science **317**, 1196 (2006).

<sup>89</sup> A. Brinkman *et al.*, Nature Mater. **6**, 493 (2007).

<sup>90</sup> J. A. Bert *et al.*, Nature Phys. **7**, 767 (2011). L. Li *et al.*, Nature Phys. **7**, 762 (2011).

<sup>91</sup> J. Biscaras *et al.*, Nature Comm. **1**, 89 (2010). J. Biscaras *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 247004 (2012).

<sup>92</sup> A. F. Santander-Syro *et al.*, Nature **469**, 189 (2011).

<sup>93</sup> A. F. Santander-Syro *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 121107(R) (2012).

<sup>94</sup> C. Bareille *et al.*, Sci. Rep. **4**, 3586 (2014). T. Rödel *et al.*, Phys. Rev. Applied **1**, 051002 (2014).

<sup>95</sup> A. F. Santander-Syro *et al.*, Nature Mater. **13**, 1085 (2014)

<sup>96</sup> V.L. Ginzburg, D.A. Kirzhnits, JETP **19**, 269 (1964)

<sup>97</sup> V.L. Ginzburg, JETP **20**, 1549 (1965)

<sup>98</sup> Zhang *et al.*, Nature Phys. **6**, 104 (2010)

<sup>99</sup> C. Brun *et al.*, Nature Phys. **10**, 444 (2014)

<sup>100</sup> Q.Y. Wang *et al.*, Chin. Phys. Lett. **29** 037402 (2012)

température critique de 109K<sup>101</sup> qui est très supérieure à celle de FeSe en volume (8 K). Ils ont aussi montré que le feuillet supraconducteur peut être enterré sous une couche de FeTe isolante qui le protège de l'atmosphère tout en conservant des propriétés supraconductrices très satisfaisantes<sup>102</sup>. Ainsi la conjecture de Ginzburg selon laquelle on pourrait considérablement augmenter les températures critiques des supraconducteurs sous formes de couches ultraminces déposées sur des diélectriques se vérifie.

Les challenges actuels concernent plusieurs aspects. Le premier est la nécessaire recherche systématique de nouveaux supraconducteurs monocouches. Puisque c'est un phénomène interfacial, on peut anticiper l'émergence de supraconductivité dans des échantillons ultraminces à base de matériaux qui ne présentent pas ce phénomène en volume. Par ailleurs, le confinement interfacial provoque des effets tels que l'exaltation des corrélations électroniques et des interactions de spin-orbite Rashba. Ces phénomènes pourraient se traduire par un caractère non conventionnel de la supraconductivité et notamment par un mélange de corrélations singulet et de triplet de spin dans la fonction d'onde des paires de Cooper (voir aussi paragraphe C.1).

Enfin, certains matériaux ne sont supraconducteurs que sous très forte pression. Très récemment il a été montré (à confirmer) que du sulfure d'hydrogène sous pression serait supraconducteur avec une température record de 190K<sup>59</sup>. De telles pressions sont difficilement accessibles dans des dispositifs réels ; par contre, il est envisageable de jouer avec les contraintes d'épitaxie dans des couches ultraminces déposées sur un substrat avec un fort désaccord de maille pour engendrer d'intenses pressions effectives.

---

<sup>101</sup> Jian-Feng Ge *et al.*, Nature Mater. (2014) DOI: 10.1038/NMAT4153

<sup>102</sup> W.-H. Zhang *et al.*, Chin. Phys. Lett. **31**, 017401 (2014)

## C) Matériaux et propriétés électroniques non-conventionnelles

Les classes de matériaux présentant les propriétés électroniques non-conventionnelles étudiées dans ce GDR sont très nombreuses. Elles comprennent notamment les matériaux moléculaires et les matériaux inorganiques, avec pour ces derniers notamment des oxydes, des chalcogénures, des pnictures de métaux de transition, mais également des composés intermétalliques contenant des terres rares ou des actinides. **Le développement des thèmes abordés dans ce GDR repose de manière critique sur la capacité des chimistes à élaborer ces matériaux, à caractériser leur composition et leur structure cristallographique. La communauté réunie dans ce GDR rassemble près de vingt-cinq équipes de recherche en chimie des matériaux qui possèdent les compétences requises pour mener à bien ce vaste travail de recherche.**

Un premier aspect concerne les composés connus et évoqués dans les parties précédentes de ce projet. La demande dans ce cas émane souvent des équipes de physique qui ont besoin d'échantillons bien caractérisés afin d'évaluer de manière fiable les propriétés intrinsèques de ces systèmes. Cependant, même dans ce cas, la compréhension des propriétés requiert souvent l'introduction de dopage ou de désordre contrôlé par un jeu de substitutions atomiques.

**A l'inverse, il existe clairement une demande d'une partie de la communauté des chimistes vis-à-vis des physiciens pour étudier les nouveaux composés ou nouveaux systèmes.** Il est crucial que les interactions entre chimistes et physiciens fonctionnent également dans ce sens, puisque l'activité dans notre domaine dépend de manière critique de la découverte de nouveaux composés aux propriétés remarquables.

### 1) Recherche exploratoire de nouveaux composés

#### a) De la nécessité d'une recherche exploratoire de nouveaux composés et d'un couplage chimistes - physiciens

Un bref regard sur l'histoire de la recherche en matière condensée au cours des dernières décennies montre que les ruptures ont souvent pour origine la découverte de nouveaux composés. Les deux exemples de découverte de supraconductivité à haute température, dans les cuprates en 1986<sup>1</sup> et des pnictures/chalcogénures de fer en 2008<sup>103</sup> en sont l'illustration la plus éclatante. Ainsi, notre domaine fonctionne très souvent selon un schéma "découverte (synthèse / structure) → propriété → théorie / modélisation", dans lequel le point d'entrée repose sur la chimie de synthèse. Ce constat, qui s'applique particulièrement aux thèmes déclinés dans la partie A de ce projet, indique que la recherche exploratoire de nouveaux composés constitue souvent le socle sur lequel se construit l'édifice de la matière condensée. Cependant, les orientations de la recherche en France au cours de la dernière décennie (modes de financement sur projet et modes d'évaluation des chercheurs notamment) ont pratiquement fait disparaître la recherche exploratoire des laboratoires de chimie. Ce constat alarmant, dressé initialement par la communauté du GDR MICO, a conduit à une prise de conscience et à l'action nationale "De la nécessité d'une recherche exploratoire de nouvelles phases et d'édifices nouveaux" en 2011.

Par ailleurs, le passage de la découverte du composé à la mise en évidence de LA propriété importante ne va pas de soi ; il requiert l'existence d'une culture commune et de lieux d'échange entre chimistes et physiciens de la matière condensée. En France, la structuration le plus souvent disciplinaire des laboratoires ne favorise pas de tels échanges. Dans ce contexte, le rôle que se propose de tenir le GDR MEETICC nous semble particulièrement nécessaire et important, tout d'abord en soutenant la recherche exploratoire de nouveaux composés et offrant une structure unique permettant de tisser des liens plus étroits entre les communautés des chimistes du solide / molécularistes et physiciens de la matière condensée.

#### b) Recherche exploratoire de nouveaux matériaux : chimie LEGO et chimie virtuelle

En chimie du solide, la recherche de nouveaux composés s'est historiquement appuyée à la fois sur l'exploration systématique de diagrammes de phases et de l'obtention aléatoire de nouveaux composés, mais aussi sur la rationalisation des structures cristallines existantes, la connaissance de filiations structurales et des environnements de prédilection de certains ions, permettant parfois de "prédire" l'existence de compositions et phases nouvelles.

Le développement des méthodes de calculs de structure électroniques modernes a permis d'enrichir les stratégies visant à découvrir de nouveaux composés. Ainsi, les méthodes de type "LEGO" ou "design" cherchent à bâtir des édifices cristallins de manière rationnelle, par manipulation de sous unités structurales stables. Il

<sup>103</sup> Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).



s'agit de composés hypothétiques, qui peuvent être sondés par des calculs *ab-initio* au même titre que les phases réelles peuvent être étudiées par des mesures expérimentales. On peut ainsi exacerber des spécificités ou des propriétés particulières à souhait tant que la structure du composé virtuel est stable selon des critères thermodynamiques standards inclus dans les calculs de type DFT.

A ce niveau, différentes approches théoriques ont été développées pour "stabiliser" des composés hypothétiques. Une méthode simple mais très efficace consiste en l'établissement d'un modèle cristallographique inédit qui sera relaxé par DFT pour mesurer sa viabilité<sup>104</sup>. Les essais de synthèse postérieurs valideront ou non l'existence des composés prédits. Certaines méthodes plus systématiques impliquent l'optimisation de l'arrangement inter-atomique par la minimisation des énergies de liaison<sup>105</sup>, ou par le mapping systématique du paysage énergétique<sup>106</sup> ou autres méthodes sans aucune hypothèse structurale préalable<sup>107</sup>. D'autres méthodes utilisent des caractéristiques physico-chimiques connues pour réduire le nombre d'arrangements possibles entre des sous-unités ciblées. Il s'agit alors d'un découpage préliminaire des structures cristallines en modules élémentaires, d'où la notion de "Design" par (auto-) assemblage de sous-unités<sup>108</sup>. Ce type de développements orienté vers une chimie prédictive quasi-systématique a conduit à un certain nombre d'algorithmes tels que GINSP<sup>109</sup> ou plus récemment EMMA<sup>110</sup>, voire de banques de données de composés virtuels. Cet aspect novateur de la physico-chimie des matériaux, utilisé par certaines équipes de recherche impliquées dans le GDR MEETICC, laisse entrevoir la possibilité de nouvelles phases.

### c) Matériaux revisités sous l'impulsion de la théorie

Au-delà du schéma le plus fréquent "découverte (synthèse / structure) → propriété → théorie / modélisation" décrit plus haut, la recherche en matière condensée, notamment les thèmes déclinés dans la partie B-1 de ce projet (phases topologiques) procède parfois selon le schéma différent "prédiction théorique → synthèse/structure → propriété" dans lequel le point d'entrée est la prédiction théorique. Ainsi, l'utilisation d'approches théoriques *ab initio* bien maîtrisées a en effet récemment permis de prédire l'existence de plusieurs phases topologiques dans des composés connus, inorganiques comme  $Cd_3As_2$  ou  $Bi_2Q_3$  ( $Q = Se, Te$ )<sup>111</sup> ou certains composés moléculaires<sup>112</sup>. A ce jour, la communauté française de chimie s'est peu emparée de cette thématique en comparaison à celles d'autres pays comme la Chine ou le Japon. Il y a là une réelle opportunité d'ouverture thématique pour les communautés de chimie du solide et moléculaire françaises. Un des objectifs ambitieux du GDR MEETICC est d'aider à l'émergence de cette thématique en France, en rapprochant les physiciens aujourd'hui engagés dans la recherche sur les phases topologiques et les chimistes.

## **2) Maîtrise des structures et des propriétés aux différentes dimensions**

La recherche sur les matériaux à propriétés remarquables se développe grâce au souci constant des équipes de chimistes du solide d'explorer l'élaboration de nouveaux matériaux. Le GDR a pour objectif de favoriser une interaction forte, évidente à préconiser, mais difficile à mettre en œuvre, entre les communautés de chimistes et physiciens du solide. Au-delà de la synthèse de nouveaux matériaux à propriétés originales, le contrôle de leur élaboration à des échelles et des dimensions variées est important. Précisément, l'intégration dans des dispositifs demande de préserver les propriétés du massif à des dimensions nanométriques. De plus, la réduction des dimensions d'un objet ou la basse dimensionnalité intrinsèque d'une structure peuvent être utilisées pour faire émerger des propriétés particulières.

### a) Matériaux présentant les propriétés du composé massif : des monocristaux aux couches minces

Ce premier volet concerne la maîtrise de l'élaboration de composés présentant des propriétés intéressantes à l'état massif en vue d'études avancées de leurs propriétés ou de leur utilisation dans des dispositifs. La maîtrise

<sup>104</sup> R. David *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2**, 9457 (2014)

<sup>105</sup> S. M. Woodley *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2535 (1999)

<sup>106</sup> O. Delgado Friedrichs *et al.*, *Nature* **400**, 644 (1999)

<sup>107</sup> G. Trimarchi, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **75**, 104113 (2007).

<sup>108</sup> G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino, *Crystallography of Modular Materials*. Oxford University Press (2008).

<sup>109</sup> A. Le Bail, *J. Appl. Cryst.* **38**, 389 (2005)

<sup>110</sup> M. S. Dyer *et al.*, *Science* **340**, 847 (2013)

<sup>111</sup> Z. Wang *et al.*, *Phys. Rev. B* **88**, 125427 (2013); Z. Wang *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 195320 (2012); B. Yan *et al.*, *EPL Europhys. Lett.* **90**, 37002 (2010); H. Zhang *et al.*, *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).

<sup>112</sup> Z. F. Wang *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 1471 (2013); Z. F. Wang, *Nano Lett.* **13**, 2842 (2013).

des techniques d'élaborations de poudres et de caractérisations classiques de chimie du solide sont alors indispensables. Cependant, la mise en forme la plus recherchée sera alors le monocristal, indispensable notamment lorsque les propriétés présentent une anisotropie marquée. A ce titre, le GDR MEETICC s'appuiera sur le réseau CRISTECH, qui fédère en France les équipes menant une activité dans le domaine de la croissance cristalline. Lorsque des applications potentielles sont perçues, la mise en forme en couches minces constitue un passage obligé. On s'intéressera ainsi aux méthodes de type dépôt chimique en phase vapeur (CVD), dépôt par ablation laser pulsée (PLD) ou pulvérisation cathodique.

#### b) Matériaux et propriétés à l'interface

Ce second volet propose de mettre à profit les degrés de liberté offerts par les effets de dimensionnalité et de mise en forme pour modifier et contrôler les propriétés intrinsèques des matériaux. Les matériaux intrinsèquement de basse dimensionnalité, comme par exemple les matériaux en feuillets, permettent d'envisager un confinement des états électroniques.<sup>113</sup> On notera la grande versatilité apportée par les possibilités d'intercalation qu'offrent ces matériaux.<sup>114</sup> La réalisation de couches ultra minces contraintes par un substrat est une voie pour instiller une structure cristalline et des recouvrements orbitaux différents de ceux du massif, accompagnés de nouvelles propriétés électriques et magnétiques.<sup>115</sup> On considérera enfin la voie des hétérostructures en couches minces, pour laquelle "le matériau est l'interface".<sup>116</sup> On a eu la preuve éclatante ces dernières années avec les gaz d'électrons bidimensionnels aux interfaces entre des matériaux parfaitement isolants, que les propriétés des interfaces pouvaient être totalement différentes des propriétés des deux composés juxtaposés.<sup>87</sup> Une nouvelle chimie des interfaces est apparue et constitue actuellement une voie de recherche très active dans la communauté des chimistes du solide.<sup>117</sup> Enfin, on considérera les possibilités de contrôle des propriétés électriques et magnétiques permises par l'assemblée contrôlée de nano-objets.<sup>118</sup> Des synergies restent à mettre en place entre physiciens et chimistes du solide sur ce point.

---

<sup>113</sup> A. Coleman *et al.*, *Science* **331**, 568 (2011). V. Nicolosi *et al.*, *Science* **340**, 1420 (2013).

<sup>114</sup> G. Rogez *et al.*, *Chemical Society Reviews* **40**, 1031 (2011). F. Fernandes *et al.*, *Applied Clay Science* **100**, 2 (2014).

<sup>115</sup> D. Sando *et al.*, *Nat. Mat.* **12**, 641 (2103) ; H.Y. Hwang *et al.*, *Nat. Mat.* **11**, 103 (2012)

<sup>116</sup> J. Chakhalian *et al.*, *Nat. Mat.* **11**, 94 (2012)

<sup>117</sup> HINT (Rational Design of Hybrid Interfaces), Research Network financed by the European COST programme, Action No MP1202, section Materials, Physics and Nanosciences; <http://www.cost-hint.cnrs.fr/>

<sup>118</sup> M. Pauly *et al.*, *Small* **8**, 108 (2012).