



HAL
open science

Etude expérimentale et théorique de la relaxation des moments magnétiques dans un verre de spin Ising

Fatih Gulener

► **To cite this version:**

Fatih Gulener. Etude expérimentale et théorique de la relaxation des moments magnétiques dans un verre de spin Ising. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2001. Français. NNT: . tel-00001917

HAL Id: tel-00001917

<https://theses.hal.science/tel-00001917>

Submitted on 27 Nov 2002

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

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

Orsay, N° d'ordre

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE
Présentée
Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI
PAR

GULENER Fatih

**Etude expérimentale de la relaxation des moments
magnétiques dans un verre de spin Ising**

Soutenue le 05 Février 2001 devant la commission d'examen :

D. Bertrand
P. Bonville, rapporteur
I.A. Campbell
B. Cywinski, rapporteur
A. Keren
P. Mendels

Je remercie M. Héritier et J. Charvolin de m'avoir accueilli au Laboratoire de Physique des Solides (LPS).

Je remercie le professeur Philippe Mendels d'avoir présidé au jury ainsi que pour la bienveillance qu'il a bien voulu me témoigner.

Je remercie également Messieurs Bob Cywinski, Pierre Bonville, Amit Keren et Dominique Bertrand d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Ce fut un honneur pour moi.

J'exprime toute ma reconnaissance envers I.A. Campbell qui fut mon directeur de thèse. Je le remercie de tout le temps qu'il m'a consacré, de la patience, de la gentillesse et de la diplomatie dont il a fait preuve.

C'est avec joie aussi que je tiens à remercier les personnes qui ont contribué à ce travail : M. Godard, Nicole Blanchard, J. Borget et G. Collin pour la précieuse partie de l'élaboration chimique des échantillons, Katia Pappas et G. Kali pour les manips de neutrons, les équipes de contact local à ISIS et PSI pour les manips de muons, Luc Fruchter et J. Bobroff pour les mesures au SQUID.

J'adresse aussi un immense remerciement aux thésards et amis du labo pour leur sympathique compagnie. Il s'agit de Michel Henriot et Didier Monier avec qui je partage d'agréables souvenirs, Stéphane Deudé, Dorothee Petit, Pierre-Olivier Mari, Andréa Aburto, Laurent Limot, Stéphane Belin, Bruno Lemaire et Fabrice Bert.

Un grand merci également pour la bonne humeur du personnel du laboratoire : plus spécialement à l'administration M-F Mariotto, C. Séguy, S. Tourlet, B. Leguevel et Y. Dufour à la reprographie.

J'exprime ma gratitude envers l'équipe pédagogique du laboratoire GRPB de la faculté des Saint-Pères avec qui j'ai passé de grands moments : Abdou El Abed, Mouloud, Eric Pouzet, Yann, Yvette et Marie-Claude.

Enfin, mes chaudes reconnaissances vont vers les personnes de mon entourage pour leur soutien moral : ma famille et mes amis qui m'ont supporté largement, Samuel Chabaud, Sélim Hachem, Laurent Bouvier, Laurent Thouvenot et Eglantine.

Etude expérimentale de la relaxation des moments magnétiques dans un verre de spin Ising

Nous étudions principalement les propriétés dynamiques dans le verre de spin quasi-Ising métallique Fe_xTiS_2 où les atomes de fer sont insérés par intercalation dans une structure en feuillets. Des mesures d'aimantation statique au SQUID et de caractérisation structurale par diffraction de rayons X (diagramme de poudre, affinement Rietveld) sont présentées afin de comprendre le diagramme de phase. Nous étudions la forme de la relaxation de spin en fonction de la température et de la concentration d'impuretés x . L'intérêt de travailler avec ce type de matériau très anisotrope est de se placer dans les conditions proches des modèles théoriques et des simulations numériques. Ceux-ci, en dessous de la température de gel T_g et à $T = T_g$, montrent une relaxation de forme algébrique. Afin de sonder la dynamique au-dessus de T_g , nous utilisons les techniques de spectroscopie de dépolarisation de muons (μSR) (pour $x = 2, 3$ et 5%) et d'écho de spin de neutrons (NSE) ($x = 20$ et 36%). Ces deux procédés d'investigation ensemble donnent accès à une fenêtre de temps qui va de la nanoseconde à la microseconde. Ils révèlent un caractère quasi-statique et une dynamique lente des spins sur une plage importante de température au-dessus de T_g . La forme de la fonction d'autocorrélation dynamique spin-spin $q(t)$ est déterminée grâce à un modèle de dépolarisation de muons. L'analyse des spectres expérimentaux s'appuie sur la comparaison avec les courbes provenant de calculs numériques basés sur ce modèle ainsi que sur les ajustements effectués. Les résultats sont cohérents avec l'existence fonction $q(t)$ suivant la *forme d'Ogielski*. Le comportement thermique des paramètres microscopiques est en accord avec les simulations d'Ogielski sur des systèmes Ising 3D. Nous constatons une différence qualitative de la dynamique entre ce composé quasi-Ising et les composés Heisenberg AuFe_x et AgMn_x . Pour ce dernier, l'observation des spectres de dépolarisation indique une relaxation quasi algébrique.

Experimental study of magnetic spin relaxation in an Ising spin glass

We study dynamical properties of the metallic Ising spin glass compound Fe_xTiS_2 where iron atoms are intercalated in a layered structure. SQUID static magnetization as well as structural characterizations measurements (powder method, Rietveld refinement) are presented so as to understand the complex phase diagram of this alloy. We study the form of the spin relaxation function. One of the interests of working with such an anisotropic material is to be close to models used by theorists and numerical simulations. This ones, for temperatures below T_g and for $T = T_g$, show an algebraic behavior of the relaxation function. With the aim of giving an insight into the dynamics above T_g , muon depolarization (μSR) (for $x = 2, 3$ and 5%) and neutron spin echo (NSE) ($x = 20$ and 36%) experiments are carried out. These two spectroscopy techniques together give access to a time window extending approximately from nanosecond to microsecond. Both reveal quasi-static character and a quite slow spin dynamics, but in the case of μSR , the shape of the dynamical spin-spin autocorrelation function $q(t)$ is indirectly determined with the help of a new depolarization model. Analysis of our experimental spectra are conducted by the comparisons with curves drawn from numerical calculus based on this model and by fits using assumptions for $q(t)$. The results are coherent with $q(t)$ taking an *Ogielski form* and the thermal variations of the microscopic parameters agree well with simulations of 3D Ising spin systems. We note qualitative differences of dynamics between this quasi Ising compound and Heisenberg alloys such as AuFe_x and AgMn_x . For this last one, observation of the spectra clearly indicates a quasi-algebraic spin relaxation.

Table des matières

TABLE DES MATIERES	1
INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I : PRESENTATION GENERALE DES VERRES DE SPIN.....	7
1 LES SYSTEMES DE VERRE DE SPIN	8
1.1 LES VERRES DE SPIN METALLIQUES	9
1.2 LES VERRES DE SPIN ISOLANTS	9
2 QUELQUES PROPRIETES EXPERIMENTALES	10
2.1 SUSCEPTIBILITE LINEAIRE	11
2.1.1 <i>Susceptibilité alternative</i>	11
2.1.2 <i>Susceptibilité statique</i>	12
2.2 SUSCEPTIBILITE NON-LINEAIRE	13
2.3 CHALEUR SPECIFIQUE	14
2.4 DIFFRACTION DE NEUTRONS	14
2.5 LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	14
3 LES VERRES DE SPIN ISING.....	15

4	LA DYNAMIQUE DES VERRES DE SPIN	18
4.1	LA RELAXATION DE L'AIMANTATION A BASSE TEMPERATURE	18
4.2	LA DYNAMIQUE AU-DESSUS DE T _G	19
4.2.1	<i>Etude de la susceptibilité $\chi(\omega)$</i>	19
4.2.2	<i>Spectres de temps de relaxation</i>	20
4.3	SIMULATIONS.....	23
5	CONCLUSIONS SUR LES GENERALITES	27

CHAPITRE II : APPLICATIONS DE LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE DE MUONS (μ SR) A L'ETUDE DES VERRES DE SPIN..... 31

1.	LE MUON. PRODUCTION DE FAISCEAUX	32
1.1	LE MUON.....	33
1.2	PRODUCTION DE FAISCEAUX	34
1.3	DESINTEGRATION DU MUON.....	35
2	LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE DE MUONS (μSR)	36
2.1	PRECESSION ET RELAXATION DE SPIN : CONFIGURATIONS TF, LF ET ZF	36
2.2	LE SPECTRE D'ASYMETRIE	37
3	PREDICTIONS THEORIQUES DES FONCTIONS DE DEPOLARISATIONS P(T)	38
3.1	FONCTIONS DE RELAXATION EN ZF ET LF	39
3.1.1	<i>Cas statique</i>	39
3.1.2	<i>Cas dynamique</i>	43
3.2	FONCTIONS DE RELAXATIONS EN TF	45
4.	PREMIERES MESURES EN μSR DE LA DYNAMIQUE DANS LES VERRES DE SPIN	46
4.1	COMPORTEMENT A BASSE TEMPERATURE	47
4.2	COMPORTEMENT AU-DESSUS DE T _G	49
4.2.1	<i>La fonction de relaxation dynamique pour des champs lorentzien</i>	49
5.	UNE NOUVELLE APPROCHE COMPLEXE DE LA RELAXATION DES MUONS	51
5.1	LA RELAXATION EN EXPONENTIELLE ETIREE.....	52
5.3	GENERALISATION DE LA RELAXATION D'ABRAGAM	55
5.4	APPLICATION AUX VERRES DE SPIN DILUES	57
5.5	ETUDE ANALYTIQUE DE LA FORME DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION DE SPIN Q(T).....	58

5.5.1	<i>La relaxation spin-réseau du muon</i>	59
5.5.2	<i>Relations d'échelle dans les données de μSR et détermination de la fonction de corrélation de spin</i>	59

CHAPITRE III : Fe_xTiS_2 , UN VERRE DE SPIN ISING ELABORATION CHIMIQUE ET PROPRIETES EXPERIMENTALES..... 65

1 DIAGRAMME DE PHASE MAGNETIQUE..... 66

2 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE..... 69

3 PROPRIETES MAGNETIQUES 69

3.1	ANISOTROPIE UNIAXIALE	69
3.2	VALENCE DES IONS DU FER	69
3.3	DYNAMIQUE A BASSE TEMPERATURE.....	70
3.4	DYNAMIQUE A HAUTE TEMPERATURE.....	71

4 ELABORATION ET CARACTERISATIONS MAGNETIQUES 74

4.2	ELABORATION CHIMIQUE	74
4.2	CARACTERISATIONS MAGNETIQUES	75
4.2.1	<i>Observations de la transition verre de spin</i>	75
4.2.2	<i>Observation de l'anisotropie</i>	78

5 CARACTERISATIONS STRUCTURALES 78

CHAPITRE IV : ETUDE PAR ECHO DE SPIN DE NEUTRONS (NSE)..... 97

1 PRINCIPE DE L'EXPERIENCE 98

1.1	LE SPECTROMETRE DE PRECESSION DE LARMOR IDEAL.....	98
1.2	LE SPECTROMETRE NSE.....	101
1.3	PNSE , ECHO DE SPIN PARAMAGNETIQUE	103

2 DETERMINATION DE LA SUSCEPTIBILITE STATIQUE $\chi(Q)$ PAR ANALYSE DE POLARISATION TRIDIRECTIONNELLE DE NEUTRONS..... 107

3.	MESURES PNSE SUR LE VERRE DE SPIN HEISENBERG CUMN5%.....	109
4	NOS MESURES NSE	111
4.1	LES SPECTROMETRES NSE UTILISES	111
4.2	LE SYSTEME ISING Fe_xTiS_2	113

CHAPITRE V : ETUDE EN μ SR DE LA DYNAMIQUE DANS LES VERRES DE SPIN HEISENBERG ET ISING..... 121

1	ANALYSE « TRADITIONNELLE » EN CHAMP NUL : L'AUFHE HEISENBERG.....	122
2	NOUVELLE ANALYSE EN ZF ET SOUS CHAMP LF.....	127
2.1	INTRODUCTION. MODELE DE DEPOLARISATION DES MUONS	127
2.2	CALCULS NUMERIQUES.....	129
3	APPLICATIONS A L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DYNAMIQUE	135
3.1	MESURES SUR L'HEISENBERG $AGMn_x$	135
3.2	MESURES SUR LE QUASI-ISING Fe_xTiS_2	136
3.2.1	<i>Les faibles concentrations</i>	136
3.2.2	<i>Les fortes concentrations</i>	153

CONCLUSIONS 159

ANNEXE : SPECTRES μ SR..... 161

Introduction

La transition vitreuse et le comportement dynamique des systèmes vitreux au-dessus et au-dessous de la température de gel sont parmi les thèmes centraux du vaste domaine de la complexité. Tandis que les transitions thermodynamiques de deuxième ordre sont très bien comprises grâce au groupe de renormalisation de Kadanoff et Wilson, la transition vitreuse et l'état vitreux restent mystérieux. Il y a eu beaucoup de travaux sur la dynamique structurale dans les polymères concentrés et d'autres verres qui sont d'une très grande importance dans la vie réelle, mais sans qu'une image physique indiscutable soit dégagée. Plutôt qu'une attaque frontale sur ce problème, il est possible d'étudier des systèmes magnétiques qui partagent avec les verres structuraux des comportements caractéristiques de relaxation lente, de vieillissement à basse température, de sensibilité à la trempe... Les derniers ont l'avantage de fournir plus facilement un cadre conceptuel qui reproduit les aspects essentiels de la complexité, mais qui se laisse traiter théoriquement, numériquement et avec des outils expérimentaux adaptés.

Les verres de spin sont les systèmes magnétiques complexes dont l'étude a été la plus féconde. Ce sont des systèmes modèles qui présentent un paradigme apuré de la complexité. Si leur étude n'est pas très motivée par les applications technologiques – leur aimantation est nulle ou basse et instable et leur température de gel sont généralement en dessous de la température ambiante – en revanche les travaux accomplis ont donné naissance à deux domaines extrêmement importants : l'optimisation simulée et les réseaux de neurones numériques.

La compréhension de la physique fondamentale dans ces systèmes passe par l'étude de la dynamique. Il est important de connaître la forme de la relaxation aussi précisément que possible afin de dégager les règles qui sont suivies et de comprendre pour quelles raisons surgissent des échelles de temps macroscopiques alors que la relaxation des spins individuels isolés est très rapide. Les simulations numériques et la théorie prévoient à la température de gel T_g et en dessous une relaxation algébrique. A des températures au-dessus de T_g où les données numériques sont plus sûres mais où les résultats expérimentaux font défaut, la dynamique devient progressivement lente et fortement non exponentielle lorsque l'on descend vers T_g .

La plupart des modèles qui tentent de décrire les comportements dans les verres de spin utilisent des spins Ising qui n'existent pas dans la nature. Cette thèse traite en particulier de l'étude d'un composé verre de spin métallique Fe_xTiS_2 structuré en feuillets, conférant ainsi aux spins des propriétés quasi-Ising. L'intérêt de travailler avec ce type de matériau très anisotrope est de se placer dans les conditions les plus proches possibles des calculs théoriques et des simulations numériques auxquels nous allons pouvoir comparer les résultats.

Nous utilisons les techniques de spectroscopie de dépolarisation de muons (μ SR) et d'écho de spin de neutrons (NSE) afin de sonder la dynamique au-dessus de la température de gel dans des verres de spin quasi-Ising et canoniques Heisenberg. Ces deux procédés d'investigation ensemble donnent accès à une fenêtre de temps qui va de la nanoseconde à la microseconde.

Après un court rappel des propriétés générales des verres de spin, nous présentons une introduction à la technique μ SR et à ses applications récentes pour l'étude de la relaxation dans des verres de spin. Le chapitre III est consacré à la présentation du quasi-Ising Fe_xTiS_2 . L'accent est porté sur l'élaboration délicate de ce composé intercalaire dont le diagramme de phase est

particulièrement sensible à l'ordre chimique. Nous exposons les principales propriétés magnétiques connues (aimantation statique et dynamique) conjointement avec une présentation d'une ébauche de la caractérisation chimique et structurale de nos composés effectuée grâce des expériences de diffraction aux rayons X (diagramme de poudre, affinement Rietveld). Ensuite, dans le chapitre IV, nous montrons les résultats de diffusion inélastique de neutrons qui apportent un premier aperçu de la forme des fonctions d'autocorrélation dynamique spin-spin en fonction de la température dans les composés fortement concentrés en impuretés magnétiques, proche de la phase ferromagnétique. L'interprétation des spectres μ SR nécessite contrairement au NSE l'utilisation de modèles physiques. Les objectifs du dernier chapitre sont d'une part de déterminer dans quelles mesures les modèles simples, basés sur l'hypothèse d'une relaxation de spin purement exponentielle, sont efficaces pour rendre compte de nos données. D'autre part, en se basant sur une nouvelle approche théorique de la dépolarisation des muons, nous nous livrons à une analyse de la dynamique dans les composés dilués de verre de spin Heisenberg AgMn_x et quasi-Ising Fe_xTiS_2 en fonction de la concentration x et de la température. Les informations apportées sur les formes des fonctions de corrélation spin-spin et sur leur dépendance temporelle finale indiquent si elles sont du type « loi de puissance avec coupure » et les comportements thermiques des paramètres de la relaxation permettent une comparaison de nos résultats avec ceux des simulations Monte-Carlo sur des systèmes Ising 3D.

Chapitre I

Présentation Générale Des Verres de Spin

1	LES SYSTEMES DE VERRE DE SPIN	8
1.1	LES VERRES DE SPIN METALLIQUES	9
1.2	LES VERRES DE SPIN ISOLANTS	9
2	QUELQUES PROPRIETES EXPERIMENTALES	10
2.1	SUSCEPTIBILITE LINEAIRE.....	11
2.1.1	<i>Susceptibilité alternative</i>	11
2.1.2	<i>Susceptibilité statique</i>	12
2.2	SUSCEPTIBILITE NON-LINEAIRE	13
2.3	CHALEUR SPECIFIQUE	14
2.4	DIFFRACTION DE NEUTRONS.....	14
2.5	LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.....	14
3	LES VERRES DE SPIN ISING.....	15
4	LA DYNAMIQUE DES VERRES DE SPIN.....	18
4.1	LA RELAXATION DE L'AIMANTATION A BASSE TEMPERATURE.....	18
4.2	LA DYNAMIQUE AU-DESSUS DE TG.....	19
4.2.1	<i>Etude de la susceptibilité $\chi(\omega)$</i>	19
4.2.2	<i>Spectres de temps de relaxation</i>	20
4.3	SIMULATIONS	23
5	CONCLUSIONS SUR LES GENERALITES.....	27

A partir des années 30, l'idée est venue d'étudier des alliages constitués d'atomes possédant un moment magnétique (fer ou manganèse) dilués dans une matrice de métal noble diamagnétique (or ou cuivre). L'intérêt d'une telle démarche était de comprendre les interactions magnétiques à travers des systèmes simplifiés. Mais les expériences ont montré des comportements complexes tout à fait surprenant :

Très fortement dilué (quelques impuretés magnétiques pour un million d'atomes nobles), les impuretés isolées présentent la particularité de devenir non-magnétiques à basse température. C'est le comportement classifié depuis les années 60 sous la dénomination générale d'effet Kondo¹.

Si l'on rajoute un peu plus d'impuretés magnétiques, la dilution à une concentration d'environ 1 à 10% entraîne ces systèmes vers des propriétés coopératives tout à fait nouvelles dominées à basse température par des *effets dynamiques* et des *hystérésis* et où les spins sont dans un état « gelé » sans aimantation macroscopique. A haute température, on retrouve l'état paramagnétique classique, connu depuis fort longtemps grâce aux travaux de Pierre Curie qui, à la fin du XIX^{ème} siècle, établirent la distinction entre composés paramagnétiques, diamagnétiques et ferromagnétiques. En 1970, Coles B.R. suggéra de donner à un alliage d'AuCo le nom de « *verre de spin* » et ceci devint un terme générique pour un ensemble de composés qui constituent aujourd'hui une forme fondamentale et générale du magnétisme. L'engouement des chercheurs pour cette nouvelle phase a soulevé de nouveaux concepts et idées pour tenter de comprendre les interactions complexes qui prennent part dans ces matériaux.

1 Les systèmes de verre de spin

Avant de détailler les propriétés expérimentales constituant un verre de spin, nous présentons brièvement les exemples de composés présentant les caractéristiques fondamentales requises. Celles-ci sont au nombre de deux :

- (i) **Le désordre.** La nature des interactions entre moments magnétiques, ou leurs intensités, sont aléatoires.
- (ii) **La frustration.** Les énergies d'interaction de toutes les paires de moments magnétiques ne peuvent être simultanément minimisées. A basse température, lorsque les fluctuations thermiques sont faibles, le système tend à adopter la configuration qui correspond à l'énergie la plus basse, mais il

n'existe aucune configuration où les énergies de liaisons de toutes les paires de moments magnétiques soient simultanément minimales.

Ainsi, toutes les propriétés des verres de spin découlent de cette particularité liée à la répartition aléatoire des interactions et à l'impossibilité de minimiser en même temps l'énergie d'interaction de toutes les paires de moments. Le désordre doit être « gelé », les positions aléatoires des moments magnétiques ne doivent pas varier avec le temps quelle que soit la température ou le champ. La frustration peut être obtenue de diverses manières, selon que le verre de spin est conducteur électrique ou isolant.

1.1 Les verres de spin métalliques

Ce sont les matériaux qui, à l'origine, ont reçu la dénomination de verre de spin. Ils sont formés d'un métal noble non-magnétique (comme l'or, l'argent ou le cuivre) qui constitue la matrice recevant en faible concentration des atomes de métal magnétique (comme le fer ou le manganèse). Parmi ces alliages, on peut citer le **CuMn**, l'**AuFe** ou l'**AgMn**. Lors de la fabrication de ces composés, les moments magnétiques, en faible quantité, sont considérés en première approximation comme répartis aléatoirement et ne diffusent plus. L'interaction dominante entre ces moments se fait par l'intermédiaire du gaz d'électrons de conduction : c'est l'interaction d'échange indirecte à longue portée de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida^{2,3,4} (RKKY) conduisant à un hamiltonien effectif entre deux spins \vec{S}_i et \vec{S}_j de la forme^a

$$H_{ij} = J_0 \frac{\cos(2k_F r_{ij} + \varphi_0)}{(k_F r_{ij})^3} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{quand} \quad k_F r_{ij} \gg 1 \quad (\text{I-1})$$

où J_0 et φ_0 sont des constantes, k_F le vecteur d'onde de Fermi et r_{ij} le vecteur séparant les impuretés portant les spins \vec{S}_i et \vec{S}_j . Du fait de la nature oscillante de cette fonction par rapport à r_{ij} , le signe du couplage entre les spins dépend de leur distance mutuelle : l'interaction peut être soit ferromagnétique soit antiferromagnétique. C'est donc la position aléatoire des moments qui entraîne une distribution aléatoire des interactions. Ici, le facteur de frustration, ou la compétition entre couplage ferro et antiferro, découle naturellement du caractère oscillant du couplage RKKY ainsi que du désordre des sites magnétiques. En réalité, cette interaction RKKY n'est qu'une approximation de ce qui se passe dans les verres de spin métalliques.

1.2 Les verres de spin isolants

Pour obtenir un verre de spin, il n'est pas nécessaire que l'interaction soit à longue portée. Un exemple illustrant un système complètement frustré et à interaction courte portée est donné par le réseau triangulaire antiferromagnétique (voir figure I-1). Un isolant, ne possédant pas d'électrons de conduction, peut donc devenir un verre de spin. Le super-

^a Notons que ce couplage, en « $1/r^3$ », est à suffisamment longue portée pour influencer jusqu'à plusieurs voisins.

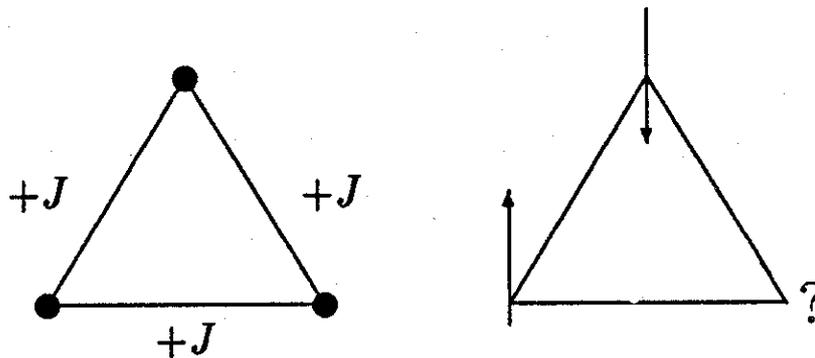


Figure I-1 : Le réseau triangulaire anti-ferromagnétique, complètement frustré. Le dernier spin non représenté ne sera jamais satisfait. Dans les verres de spin, cette frustration entraîne une dégénérescence incroyable du nombre d'états associés au fondamentale en énergie.

échange est un mécanisme d'interaction entre les spins très fréquent dans ces verres de spin isolants :

le couplage antiferromagnétique entre deux ions magnétiques, dans un état électronique d (ou f), est assuré par un ligand ou un anion intermédiaire (dans un état p) qui leur transfère un électron grâce à un mélange covalent des fonctions d'onde p et d (ou f). Mais le super-échange peut également conduire à un couplage ferromagnétique des spins, apportant ici encore une compétition entre les interactions nécessaire à la formation d'un verre de spin.

On obtient une bonne modélisation des verres de spin (surtout ceux faisant intervenir des interactions de courtes portées) en simplifiant l'écriture de l'Hamiltonien de la relation (I-1) par,

$$H_{ij} = J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (\text{I-2})$$

à condition de prendre une constante de couplage J_{ij} distribuée aléatoirement.

2 Quelques propriétés expérimentales

Le coup d'envoi historique qui a lancé l'intérêt pour les verres de spin a débuté en 1972 après une expérience de susceptibilité magnétique sur un alliage d'**AuFe** par V. Cannella et J.A. Mydosh. Leur interprétation repose sur l'existence d'une transition de phase. L'existence d'une température bien définie à laquelle s'établit un ordre magnétique fut longtemps difficile à mettre en évidence tant au niveau expérimental, les signaux à détecter sont beaucoup plus faibles que dans les cas classiques du ferromagnétisme et sensibles aux hystérésis, qu'au niveau théorique, la compréhension des verres de spin demandant des outils de calcul puissants. Mydosh⁵ a défini en quelques points ce qu'est un verre de spin d'après certains résultats expérimentaux :

- La mesure de la susceptibilité alternative

- La mesure de la chaleur spécifique
- La variation de l'aimantation avec un champ magnétique appliqué dans la phase basse température

Bien que beaucoup de techniques soient utilisées pour étudier la «transition de phase», peu d'entre elles sondent la dynamique, très importante dans les verres de spin, et souvent elles ne réalisent pas l'exigence d'un champ externe nul (ou très faible) alors qu'un champ de quelques centaines de Gauss seulement suffit déjà pour détruire la précision de la transition. Nous présentons ici quelques expériences importantes qui caractérisent et sondent les propriétés des verres de spin. Nous ne parlerons pas ici des techniques d'écho de spin, ni de spectroscopie de muons pour lesquelles ce mémoire consacre une large part d'étude dans les chapitres II, IV et V.

2.1 Susceptibilité linéaire

Il y a plusieurs façons de déterminer la susceptibilité magnétique χ d'un matériau ; la première consiste à mesurer l'aimantation M et de la diviser ensuite par la valeur du champ appliqué H . Cependant cette méthode n'est plus valable lorsque M n'est pas proportionnelle à H . Une autre manière de procéder est d'appliquer un petit champ alternatif (*ac*) h et de mesurer $\chi_{ac}(\omega)$ en calculant la dérivée $\partial M/\partial h$ à une certaine fréquence donnée, et ceci éventuellement en présence d'un champ continu (*dc*) H . Le fait de pouvoir appliquer des champs très faibles d'environ 0.1 Gauss et de pouvoir faire varier ω sur une large gamme de fréquence est très important dans l'étude des verres de spin puisque cela permet de dresser le comportement général de la partie réelle $\chi'(\omega)$ et imaginaire $\chi''(\omega)$ de la susceptibilité.

2.1.1 Susceptibilité alternative

En 1972, Mydosh et Cannella ont montré que la susceptibilité dynamique sous faible champ sur un composé de **AuFe** fait apparaître à une température finie un pic (« cusp ») d'autant plus étroit que la fréquence imposée est faible. Dans la limite de fréquence nulle, la courbe de susceptibilité marque une rupture de pente en son maximum: c'est le signe d'un phénomène collectif. Ce maximum se trouve alors à la température dite de « gel » T_g qui marque la transition de phase entre une région paramagnétique à haute température et une région basse température où les spins sont gelés dans une configuration aléatoire. Remarquer sur la figure I-2 combien l'amplitude du pic augmente avec la concentration en se décalant vers les hautes températures. A haute température, on peut analyser la queue persistante en ajustant la courbe par une loi de Curie-Weiss $\chi \propto 1/(T-\theta)$ que l'on trouve dans la phase paramagnétique des composés ferromagnétiques et où θ s'appelle la température paramagnétique de Curie. On remarque aussi qu'un champ de 200 gauss suffit pour arrondir le pic et ne laisser plus qu'un maximum large. Ces mesures ont depuis été réalisées sur une grande variété de verre de spin.

Ce qu'il faut retenir de ces études,

- (i) d'une part, c'est la grande sensibilité des verres de spin à l'application d'un champ, même les plus petits

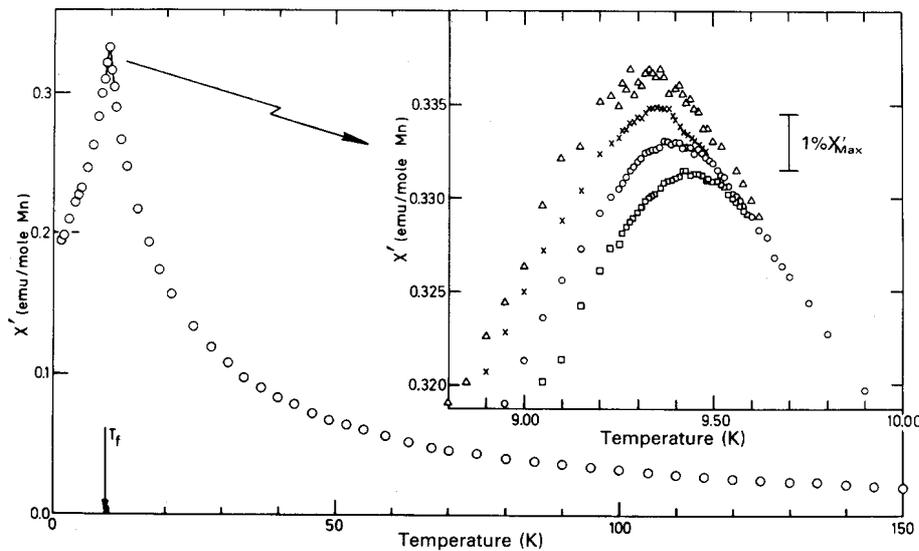


Figure I-2 : Susceptibilité χ' en champ nul en fonction de la température pour le **CuMn** (0.94 % at.). Dans l'insert, de haut en bas, 2.6 Hz, 10.4 Hz, 234 Hz, 1330 Hz. D'après Mulder *et al*¹⁶.

- (ii) et d'autre part, la dépendance de T_g par rapport aux fréquences faibles, dépendance que l'on ne retrouve pas dans les systèmes ferro- ou antiferromagnétique. Par exemple, sur la figure I-2, T_g diminue de 1% environ lorsque la fréquence varie sur 2,5 décades.

2.1.2 Susceptibilité statique

On constate de fortes irréversibilités dans la phase verre de spin lorsqu'on mesure la susceptibilité statique. Pour les observer, il faut procéder à deux types de mesures en température :

- La procédure ZFC (Zero Field Cooled). Elle consiste à descendre en température en champ nul depuis $T \gg T_g$ jusqu'à basse température. Ensuite, on mesure l'aimantation M après avoir appliqué un faible champ statique H de l'ordre de quelques gauss.
- La procédure FC (Field Cooled). Ici, le champ H est appliqué à haute température $T \gg T_g$, puis on mesure l'aimantation en fonction de la température en refroidissant l'échantillon.

La figure I-3 illustre la dépendance en température de l'aimantation (ou la susceptibilité $\chi=M/H$) pour deux échantillons de **CuMn** (1 et 2 % at.) sous un champ de 6 gauss⁶. Contrairement à ce qui se passe dans le cas alternatif χ_{ac} , ces courbes ne sont pas réversibles. L'application d'un champ dc , lorsqu'elle a lieu en dessous de T_g , crée un état métastable et

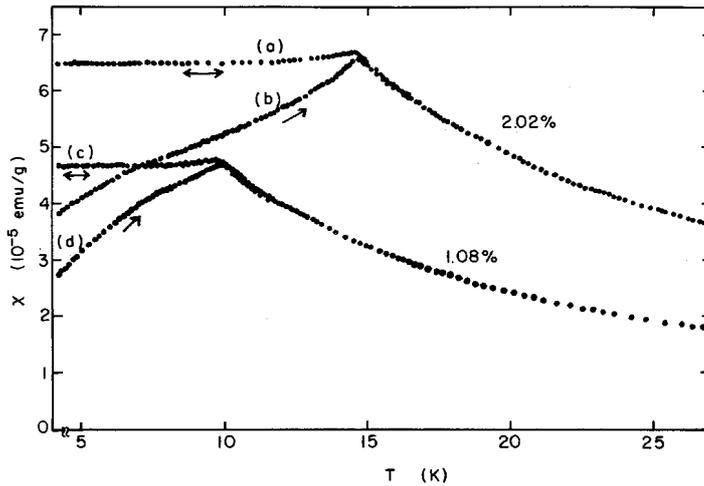


Figure I-3 : Aimantations FC (a et b) et ZFC (b, d) en fonction de la température pour le CuMn (1 et 2 % at.). D'après Nagata *et al.*⁶.

irréversible. T_g est alors définie par l'apparition de ces irréversibilités, c'est à dire de la différence entre les courbes FC et ZFC. En effet, alors que la branche FC, en dessous de T_g , est constante en température, réversible (voir la flèche à sens double sur la figure I-3) et indépendante en temps (jusqu'à des temps relativement longs), l'aimantation en ZFC quant à elle, à $T < T_g$ ne correspond pas à un état d'équilibre : elle relaxe vers la valeur FC ($\chi_{ZFC}(t \rightarrow \infty) = \chi_{FC}$) et montre une irréversibilité (flèche à sens unique).

Il est important de remarquer qu'à haute température, dans la phase paramagnétique, la susceptibilité suit l'habituelle loi de Curie-Weiss, mais elle s'en écarte assez tôt (vers T plusieurs fois T_g), signalant la présence de fortes corrélations magnétiques bien au-delà de la température de gel.

2.2 Susceptibilité non-linéaire

Ecrivons le développement de l'aimantation en série de H ,

$$M = \chi_0(T)H + \chi_2(T)H^3 + \dots$$

χ_0 est la susceptibilité linéaire et

$$\chi_2(T) = \frac{1}{6} \frac{\partial^3 M}{\partial H^3}.$$

On approxime expérimentalement la susceptibilité non-linéaire dans la limite de champ faible, par la quantité

$$\chi_{nl}(T) = \frac{1}{H^2} \left(\frac{M}{H} - \chi_0 \right)$$

Contrairement à la susceptibilité linéaire, la théorie prévoit pour χ_{nl} une divergence à T_g ⁷. Cette susceptibilité non-linéaire a été étudiée sur un échantillon d'AgMn montrant un comportement compatible avec une divergence critique⁸. Celle-ci est aujourd'hui clairement établie et constitue une preuve expérimentale convaincante de l'existence d'une transition de phase dans les verres de spin.

2.3 Chaleur Spécifique

Contrairement aux pics étroits et divergences des susceptibilités χ_{ac} et χ_{nl} , on n'observe aucun pic ou singularité dans les courbes de la chaleur spécifique magnétique C_p en fonction de la température. Dans les verres de spin, il ne semble pas se passer quoi que ce soit à T_g . On constate un large maximum à une température de l'ordre de 20 à 30 % supérieure à T_g . Mais aucune discontinuité, rupture de pente, pic ou divergence. Par exemple, la figure I-4 représente C_m/T en fonction de la température dans le CuMn⁹, ceci afin d'observer d'éventuelles cassures ou chutes rapides du taux de variation de l'entropie, puisque $dS_m/dT = C_m/T$. Il est difficile d'associer les maxima larges avec la présence d'une valeur précise de température de transition. De plus, l'extraction de la mesure de l'entropie par intégration montre que 70 à 80 % de l'entropie est utilisée au-dessus de T_g et qu'il en reste peu pour la transition, ce qui semble indiquer que les effets précurseurs du gel des spins sont très importants.

Dans tous les cas, ces mesures de chaleur spécifique laissent un peu perplexes les physiciens et les orientent plutôt vers les idées selon lesquelles la transition verre de spin serait non-conventionnelle ou bien faisant appel à des mécanismes semblables à ceux rencontrés dans les verres structuraux.

2.4 Diffraction de neutrons

Lors de diffraction de neutrons sur des composés de verres de spin, les spectres indiquent l'absence de raies d'origine magnétique, et donc d'un ordre à longue portée, alors que pour un système antiferromagnétique, également exempt d'aimantation macroscopique, la diffraction de neutrons polarisés et la présence de pics de Bragg magnétiques signent l'existence d'un ordre à longue portée.

2.5 La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer apporta vers 1966 un des premiers forts soupçons de l'existence d'une transition de phase dans les verres de spin.

C'est une technique microscopique basée sur l'absorption des rayons γ émis par des noyaux radioactifs, comme le ⁵⁷Fe, utilisés comme sondes locales. En présence d'un champ magnétique local, un champ hyperfin entraîne une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire et le spectre d'émission des rayons γ présente alors six lignes, au lieu d'une à champ local nul. On peut tirer des informations sur l'état magnétique d'un échantillon en observant cet écart d'énergie (« splitting » ou séparation) visible dans le spectre d'émissions γ , ainsi qu'en regardant les rapports d'intensité. Par exemple, pour un

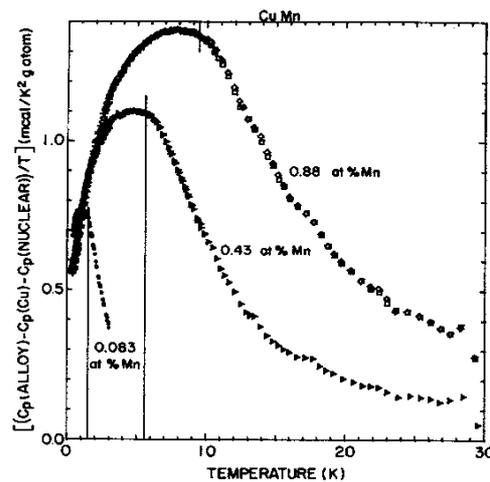


Figure I-4 : C_m/T en fonction de T dans 3 composés de CuMn. Les températures de transition sont indiquées par des lignes verticales. D'après Martin⁹.

ferromagnétique comme le fer, la valeur du «splitting» est directement reliée à l'aimantation locale et l'on a pu observer que son comportement en fonction de la température en dessous de T_c suit celui de l'aimantation globale.

A basse température. En 1966, l'étude Mössbauer de Violet et Borg¹⁰ sur un composé d'AuFe donna l'idée d'une transition de phase au sein de ces alliages métalliques désordonnés qui ne s'appelaient pas encore les verres de spin. En effet, le comportement du champ hyperfin en fonction de la température en dessous de T_g suit de près celui rencontré dans le fer pur. Remarquons que la détection de ces champs hyperfins en champ nul ne se réalisent que lorsque les spins sont statiques au-delà de 10^{-7} s ce qui est l'échelle de temps liée aux processus de désintégration nucléaire.

A haute température. Plus tard, la relaxation des moments locaux fut également étudiée, avec par exemple pour l'AuFe à 3% at., un temps de relaxation moyen τ_m passant d'environ 10^{-12} s dans la phase paramagnétique à au-delà de 10^{-7} s près de T_g . Ces résultats s'accompagnent d'une interprétation selon laquelle les temps de relaxation sont distribués selon une largeur de distribution augmentant au fur et à mesure que l'on se rapproche de la transition depuis la phase paramagnétique. Enfin, une attention plus particulière apportée aux spectres Mössbauer près de T_g permet de dessiner l'image d'un verre de spin constitué de domaines ferromagnétiques, c'est à dire d'amas (« cluster ») de spins ferromagnétiques de différentes tailles. Cette image, valable pour les composés superparamagnétiques, fut très vite écartée pour les verres de spin (voir section 4).

3 Les verres de spin Ising

Le sujet de cette thèse se concentre sur l'étude des propriétés dynamiques des verres de spin de type *Ising*. Alors que les composés *Heisenberg* possèdent des vecteurs de spin à trois degrés de liberté, les systèmes dits *XY* n'en ont que deux et les spins *Ising* n'en présentent qu'un seul. On appelle donc caractère *Ising*, la faculté des moments magnétiques de s'orienter collinéairement selon deux modes possibles, « up » ou « down ». Très souvent, l'explication de cette propriété repose sur des effets de champs électriques cristallins ressentis par les moments. Par exemple, dans le système isolant $\text{Rb}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$, le champ

électrique cristallin qui s'exerce sur les ions Co ($S=3/2$) sépare les différents états de telle sorte que seule le doublet $S=1/2$ soit peuplé à basse température. Ces champs électriques cristallins locaux, qui sont reliés à la symétrie du cristal ainsi qu'aux spins et aux moments angulaires orbitaux, produisent sur chaque moment local une forte anisotropie qualifiée de magnétocristalline qui oblige le système à choisir une orientation préférée, l'axe facile ou « easy axis ». Pour un cristal uniaxial, l'hamiltonien s'écrit généralement

$$H = -D \sum_i (S_i^z)^2, \quad (\text{I-3})$$

avec D , la constante d'anisotropie locale.

La plupart des verres de spin appartiennent à des systèmes Heisenberg. Leurs propriétés expérimentales sont souvent comparées aux simulations numériques et aux théories de champ moyen. Or, ces théories qui tentent d'expliquer les phénomènes dans les verres de spin et ces simulations qui cherchent à les reproduire, se basent généralement, par souci de simplicité, sur des systèmes de spin Ising. L'intérêt de travailler avec des matériaux Ising est donc d'espérer obtenir des résultats expérimentaux les plus proches possibles des prédictions apportées par les calculs théoriques et les simulations sur ordinateur.

Cependant, les réalisations expérimentales de verres de spin Ising sont plus rares que pour les systèmes Heisenberg, et de plus, pour une grande part d'entre elles, on obtient en réalité une réalisation seulement approchée d'un système Ising. En effet, on peut obtenir des propriétés de verres de spin Ising avec des moments magnétiques vectoriels, lorsque par exemple, uniquement une seule composante des spin gèle à la température de transition alors que les deux autres restent dans un état paramagnétique. C'est ce qu'on qualifie de caractère *quasi-Ising*. On peut classer ces systèmes (quasi-)Ising par certaines de leurs propriétés, par exemple, selon qu'ils sont conducteurs électriques ou non, mais surtout, la notion de dimensionnalité est d'une grande importance lorsque l'on sait que de nombreux travaux théoriques et de simulations affirment notamment que la température de transition T_g est nulle pour les verres de spin 2D. Donnons-en quelques exemples. Parmi les composés bidimensionnels, on trouve l'isolant $\text{Rb}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ précédemment cité, qui est un verre de spin Ising quasi-2D, en réseau carré avec un spin $1/2$, les interactions de courtes portées étant aléatoires et singulières ($\pm J$). Parmi les tridimensionnels, on peut citer le $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$, également isolant, où on a une substitution aléatoire de spins de Fe et Mn situés dans un réseau hexagonal (voir figure I-5¹¹). La distribution $P(\pm J)$ de ces interactions à courtes portées est aussi singulière mais moins symétrique que pour le composé précédent. Tandis que le caractère 3D est assuré par un couplage antiferromagnétique interplanare, le caractère Ising résulte d'une forte anisotropie uniaxiale qui alignent les spins selon l'axe c (ou hexagonal). Le composé Fe_2TiO_5 (structure orthorhombique) fait partie des verres de spin quasi-Ising 3D¹² ; la substitution aléatoire des ions de Fe dans deux types de sites cristallographiques engendre une frustration des interactions mis en jeu dans la transition. Dans cette même classe tridimensionnelle, on compte aussi le $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$, isolant électrique, structuré en couches avec l'axe facile perpendiculaire à ces couches. La nature de la phase à basse température dépend de la concentration de Mg. Alors que deux phases, antiferromagnétique et verre de spin, semblent coexister pour $x \leq 0.5$, le système, à l'appui des mesures de susceptibilité (voir figure I-6), montre un comportement de verre de spin Ising pour $x = 0.6$ ¹³. Enfin, le Fe_xTiS_2 dont la présentation générale se trouve en chapitre III, est le principal composé d'étude de ce mémoire.

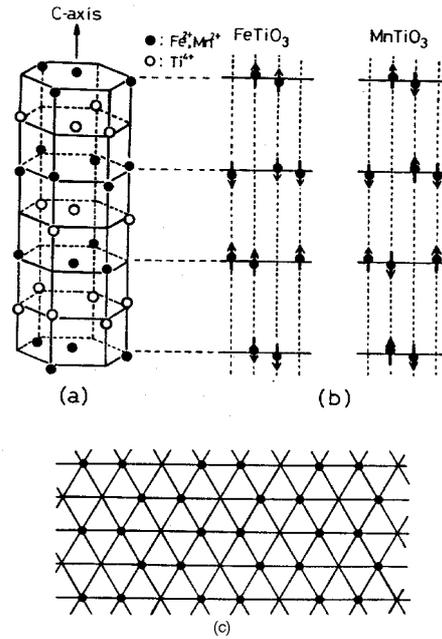


Figure I-5 : (a) Structure cristalline des composés de type ilménite dans un réseau hexagonal. (b) Structure de $FeTiO_3$ et $MnTiO_3$. (c) Disposition des ions magnétiques dans la couche hexagonale. D'après Ito *et al.*¹¹.

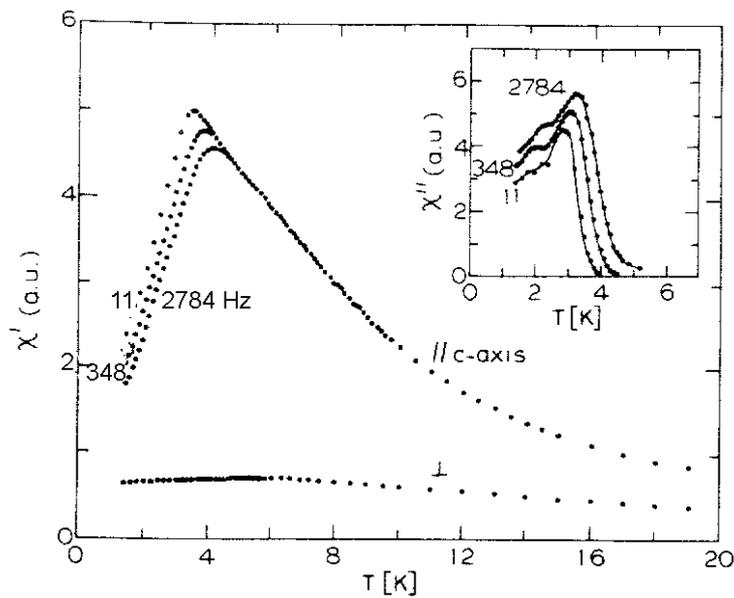


Figure I-6 : Susceptibilité magnétique en fonction de la température parallèlement et perpendiculairement à l'axe facile pour un composé de $Fe_{0.4}Mg_{0.6}Cl_2$, verre de spin Ising en 3D. D'après Wong *et al.*¹³

4 La dynamique des verres de spin

La dynamique d'un système est l'ensemble des lois qui régissent son évolution temporelle. Dans les verres de spin, elle est tout à fait particulière et son étude se révèle cruciale pour la compréhension de la phase à basse température et des phénomènes qui mènent aux gels des spins. En effet, les propriétés dynamiques des verres de spin sont beaucoup plus proches de celles des systèmes sans transition de phase tels que les verres structuraux ou les polymères que celles des phases magnétiques classiques. Pourtant, la présence d'un pic étroit dans la courbe de susceptibilité χ_{ac} révèle l'organisation d'un phénomène coopératif lié à une transition de phase et a permis de rejeter le modèle dit de « clusters » (ou amas de spins) indépendants, car celui-ci prédit la présence d'un maximum large correspondant à l'ensemble des températures de transition pour chacune des tailles différentes de ces amas de spins. Elles sont notamment caractérisées en dessous de T_g , par des temps de relaxation (après relâchement d'une contrainte) extrêmement grands et des effets dits « de vieillissement ». Au-dessus de la température de transition se manifestent des comportements de relaxation fortement non-exponentielle en même temps que la distribution des temps de relaxation s'élargit en descendant la température vers T_g .

4.1 La relaxation de l'aimantation à basse température

Il y a, de façon générale, deux protocoles expérimentales pour observer la relaxation de l'aimantation après l'application d'un champ et les effets de la dynamique dans la phase verre de spin :

- Aimantation Thermorémanente (TRM)

On applique un champ magnétique à une température T_0 ($\gg T_g$), puis on descend à vitesse constante jusqu'à la température de travail ($< T_g$). On attend alors un temps t_w avant de couper le champ et de mesurer l'aimantation résiduelle appelée *aimantation thermorémanente*

- Aimantation rémanente isotherme (IRM)

On effectue le même cycle de température, mais le champ est appliqué uniquement lorsqu'on a atteint la température de travail en dessous de la transition.

Quelle que soit la situation, une première remarque s'impose, c'est la lenteur des relaxations. Par exemple, l'extrapolation linéaire de l'aimantation thermorémanente observée dans l'**AuFe** (8 % at.) fournit un ordre de grandeur de retour vers une aimantation nulle de 10^{16} années, soit 10 000 fois l'âge de l'univers.

Ensuite, la relaxation de l'aimantation thermorémanente, pour différents temps d'attente t_w , dévoile un phénomène surprenant : plus t_w est grand, plus la relaxation est lente. En d'autre terme, comme on peut le voir sur la figure I-7¹⁴, plus le temps d'attente est long, plus le système devient rigide. Ce phénomène, également observable dans le cas de l'aimantation rémanente isotherme, s'appelle le « vieillissement » par analogie avec des effets identiques observés dans les polymères et autres systèmes vitreux.

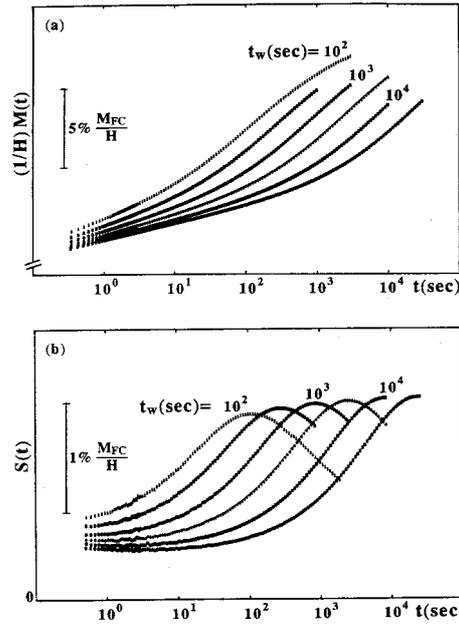


Figure I-7 : Susceptibilité ZFC et le taux de relaxation correspondant $S(t)$ pour différents temps d'attente. $\text{CuMn}(10\% \text{ at.})$. D'après Sandlund *et al.*¹⁴

Plusieurs types de fonction ont été proposés pour décrire la relaxation de l'aimantation en dessous de T_g . Finalement, la décroissance de l'aimantation est logarithmique¹⁵ lorsque $t \ll t_w$ et $t \gg t_w$,

$$M(t) \propto \ln t$$

et prend une forme en exponentielle étirée, appelé encore *loi de Kohlrausch*

$$M(t) = M_0 \exp[-(t/t_p)^{1-n}], \quad (\text{I-4})$$

pour $t \approx t_w$ et où M_0 et t_p dépendent de la température T et du temps de vieillissement t_w . Il faut alors faire une distinction qualitative entre ces deux genres de relaxation. La décroissance en $\ln(t)$ aux temps très courts et aux temps très longs marque la présence d'une *dynamique de quasi-équilibre* tandis qu'une *dynamique de non-équilibre* s'établit autour de $t \approx t_w$ entraînant un comportement en exponentielle étirée dépendant du temps d'attente.

4.2 La dynamique au-dessus de T_g

4.2.1 Etude de la susceptibilité $\chi(\omega)$

Nous allons d'abord citer trois exemples d'approche des données de susceptibilité dynamique rendant compte de la dépendance en fréquence ω de la température de gel T_g . La première consiste à utiliser la célèbre loi d'activation d'Arrhénius selon laquelle le temps τ passé par un système dans un certain état et à une température T dépend exponentiellement de la barrière d'énergie E_a qui l'empêche d'accéder à un autre état,

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{k_B T}\right] \quad (\text{I-5})$$

que l'on peut réécrire,

$$\omega = \omega_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T_g}\right]$$

où ω est notre fréquence d'application et $T_g(\omega)$ la température de gel correspondante. Or, les paramètres trouvés concernant des verres de spin canoniques prennent des valeurs tout à fait considérables^{16,b}, excluant toute vraisemblance physique de cette loi, qui est pourtant valable dans les systèmes superparamagnétiques. Ce qui veut dire que dans la transition verre de spin, il n'intervient pas uniquement un simple processus de blocage par barrière d'énergie et une activation thermique.

La seconde approche, basée sur l'étude des « vrais » verres structuraux, tente de décrire les données par une loi dite de *Vogel-Fulcher*

$$\omega = \omega_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B(T_g - T_0)}\right].$$

Cet ajustement à trois paramètres est naturellement meilleur et les valeurs trouvées sont plus raisonnables. Cependant, T_0 , généralement un peu inférieure à T_g , manque d'interprétations mais peut être notamment reliée aux couplages entre les différents clusters.

Enfin, la dernière méthode s'appuie sur la théorie standard des lois d'échelle dynamique et propose la loi de puissance,

$$\tau_{moy} = \tau_0 \left(\frac{T_c - T_g}{T_g}\right)^{-z\nu} \quad (\text{I-6})$$

où T_g est la température de gel dépendant de la fréquence et où $z\nu$ est appelé exposant dynamique. Les valeurs des paramètres que l'on trouve sont physiquement correctes, à part peut-être $z\nu$ qui semble trop élevée comparé avec les transitions conventionnelles, mais qui reste cependant en accord avec les résultats des simulations Monte-Carlo (voir section 4.3).

4.2.2 Spectres de temps de relaxation

Pour remonter aux temps mis en jeu dans les phénomènes de relaxation, une méthode indirecte consiste à mesurer les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité dynamique, et d'utiliser les relations qui tiennent compte de l'élargissement des spectres de temps de relaxation.

Les équations de Casimir-du Pré,

^b Par exemple, on trouve pour un alliage de CuMn, $\omega_0 \approx 10^{200}$ Hz et $E_a = 4400$ K.

$$\chi'(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_T - \chi_s}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\chi''(\omega) = \omega \tau \left(\frac{\chi_T - \chi_s}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)$$
(I- 7)

ne supposent qu'un seul temps de relaxation τ . Avec cette hypothèse, le maximum de χ'' , qui correspond à un point d'inflexion pour χ' , a lieu à $\omega = 1/\tau$. Ce point permet alors d'obtenir une bonne approximation de la valeur du temps moyen de relaxation τ_{moy} pour des systèmes dont la distribution du temps de relaxation est non-singulière.

Pour observer la présence d'une distribution du temps de relaxation $g(\tau)$, on préfère tracer pour chaque température, la courbe $\chi''(\chi')$ dans laquelle chaque point correspond à une fréquence. Ces diagrammes dits d'Argand, présentent une forme,

- semi-circulaire (à la fréquence $\omega\tau=1$) pour un unique temps τ
- de moins en moins arrondi au fur et à mesure que la distribution s'élargit, le caractère plat de cette forme constituant une mesure relative de la largeur de la distribution.

Pour tenir compte de cet élargissement de la distribution $g(\tau)$ entre τ_{min} et τ_{max} , on pose les équations I-7 modifiées,

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{h} \int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} m_o(\tau) g(\tau) d(\ln \tau)$$

$$\chi''(\omega) = \omega \tau \int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} m_o(\tau) g(\tau) d(\ln \tau)$$
(I- 8)

Dans ce modèle, $m_o(h)$ est l'aimantation d'un petit domaine (« cluster ») sous un champ h , et on associe une température de blocage différente pour chaque taille de domaine. L'utilisation des équations I-8 permet d'extraire assez bien $g(\tau, T)$, τ_{min} , τ_{max} et τ_{moy} dans les cas de composés superparamagnétiques ou de verres de spin isolants. On voit clairement dans l'exemple de la figure I-8b¹⁷, en même temps qu'elle s'élargit, la distribution de temps de relaxation se décale vers les temps longs lorsque la température descend vers T_g . La figure I-8a montre pour ce composé isolant que l'on peut mesurer des temps entre 10^{-6} et 1 s. Il faut aussi remarquer que seule τ_{max} semble diverger. Parmi les trois temps, c'est aussi le seul qui satisfait la loi classique d'activation d'Arrhénius (Equation I-5).

Ce procédé reste cependant inopérant pour les verres de spin métalliques (interactions RKKY) pour lesquelles il est difficile d'atteindre expérimentalement des gammes de fréquences permettant de recouvrir des spectres de temps qui sont ici incroyablement larges. En effet, comme le montre le schéma de la figure I-9, ces spectres s'échelonnent entre 10^{-12} s et des temps quasiment infinis dans la phase verre de spin où la borne supérieure n'est plus mesurable¹⁸. A haute température ($T \gg T_f$), dans la phase paramagnétique, les spins sont isolés et n'interagissent pas ; il n'y a alors qu'un seul temps de relaxation τ . En descendant la température, l'apparition de corrélations élargit le spectre de relaxation et lorsque $T \rightarrow T_f$ la présence d'interactions compétitives à longue portée décale rapidement le spectre vers les

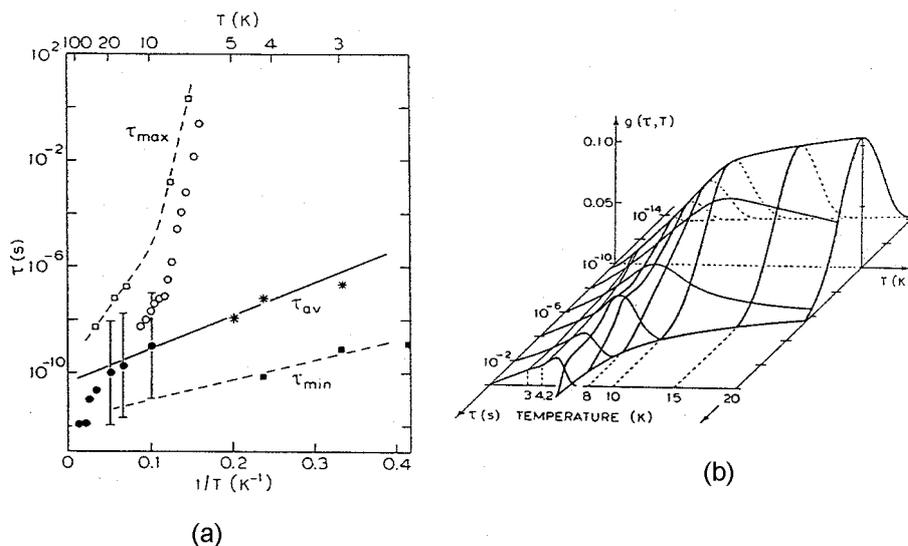


Figure I-8 : (a) temps de relaxation dans le $(\text{CoO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{SiO}_2)_{0.5}$.
 (b) Distribution du temps de relaxation en fonction de la température.
 D'après Wenger¹⁷.

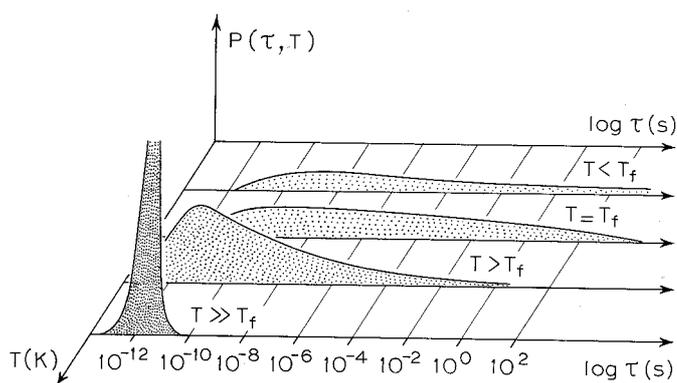


Figure I-9 : Distribution de probabilité des temps de relaxation de spin en fonction de la température.

temps longs comme on peut voir qu'au passage de la température appelée T_f , apparaît une très longue queue, ce qui peut être la signature d'une transition de phase.

On voit donc que dans un verre de spin, les temps mis en jeu à l'approche de la transition sont très longs. Dans la gamme des temps accessibles, on observe une relaxation lente et non exponentielle. Les théories d'échelle dynamique, à travers la loi de l'équation I-6, expliquent bien la divergence des temps caractéristiques moyens τ_{moy} .

Le système, selon la température, relaxe d'une manière :

- (i) **exponentielle**, à haute température dans la phase paramagnétique.
- (ii) **non-exponentielle**, à l'approche de la transition. Les temps caractéristiques se situent entre le microscopique et le macroscopique.
- (iii) **Lente, algébrique**, dans la phase verre de spin. Les temps sont macroscopiques.

La question intéressante, et pour l'instant sans réponse, est de savoir quand précisément intervient le passage de (i) à (ii), c'est à dire de déterminer le moment à partir duquel le système passe d'un comportement exponentiel à un comportement non-exponentiel. D'après Bernardi, ce passage n'a pas lieu à la température de Curie T_c du système ferromagnétique pour la même dimension¹⁹.

4.3 Simulations

La théorie du champ moyen des verres de spin a certes, permis d'expliquer l'existence d'une transition de phase, mais elle pose des désaccords quantitatifs avec les mesures d'expériences, notamment concernant les valeurs d'exposants critiques. Elle présente aussi des faiblesses qualitatives puisqu'elle ne permet pas, par exemple, de rendre compte correctement des phénomènes dynamiques, cruciaux dans l'étude des systèmes complexes. De plus, cette théorie, indépendante de la dimension d'espace, décrit les phénomènes physiques dans un espace supérieur à 6 (dimension critique).

Les modèles avec interactions à courtes portées sont plus réalistes. On y considère un ensemble de spins Ising répartis sur un réseau régulier de l'espace, le plus souvent cubique, et les interactions ne sont placées qu'entre premiers voisins : le désordre n'a donc pas lieu sur la position des atomes mais sur les interactions. Toutefois, désordre et frustration sont présents. La majorité des travaux numériques se basent sur l'hamiltonien d'Edwards et Anderson (1975²⁰)

$$H_{EA} = \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j, \quad (\text{I-9})$$

motivés par l'insuffisance de développements analytiques satisfaisants. La somme porte sur les plus proches voisins. Généralement, les simulations sont du type Monte-Carlo. Les algorithmes utilisés se basent sur les méthodes de Metropolis *et al.*²¹ pour prélever des échantillons de configurations de spin afin d'approximer la distribution de Boltzmann.

Les simulations sur les systèmes bidimensionnels (1983^{22,23}) établissent relativement facilement l'absence de transition à température non nulle. En 1985, deux groupes, Bhatt et Young²⁴ puis Ogielski et Morgenstern²⁵, ont montré l'existence d'une réelle transition de phase dans un modèle d'Ising $\pm J$ en trois dimensions pour lequel les auteurs ont trouvé que $T_g \approx 1.175$.

Pour calculer des grandeurs physiques, il faut effectuer une moyenne thermique sur un ensemble de configurations obtenues. Parmi les grandeurs caractéristiques les plus étudiées, la fonction d'auto-corrélation

$$q(t) = [\langle S_i(0) S_i(t) \rangle] \quad (\text{I-10})$$

occupe une place importante pour nous puisqu'elle fait appel à la dynamique magnétique de la population de spins. C'est le paramètre d'ordre dynamique d'Edwards et Anderson. $[\]$ et $\langle \rangle$ y représentent respectivement la moyenne sur les configurations de désordre (choix des couplages J_{ij}) et la moyenne thermique. On peut dire en quelque sorte que cette fonction constitue une mesure du temps que met le système pour oublier son état initial. Dans la phase haute température d'un ferromagnétique, la fonction d'auto-corrélation a un comportement en loi exponentiel. En effet, tous les spins subissent en moyenne dans le temps le même champ local parce qu'il y a invariance par translation, alors chacun des spins

relaxe selon le même taux de relaxation. Concernant les verres de spin, les simulations d'Ogielski sur modèle d'Ising en 3D (voir figure I-10), permettent de distinguer trois régions différentes²⁶ :

- (i)• A suffisamment haute température, c'est à dire lorsque $T > T_c = 4.51$ ou dessus de la température de transition du ferromagnétique en 3D, $q(t)$ relaxe quasiment selon une **exponentielle**. C'est la phase **paramagnétique**.
- (ii)• Pour $T_g < T < T_c$, la relaxation devient **non exponentielle**, mais la limite de $q(t)$ aux temps longs reste θ . Le système se trouve dans un régime critique puisque les lois d'échelles de transitions de phase sont respectées (Figure I-11)

$$\begin{aligned} q(t) &= \lambda t^{-x} f\left(\frac{t}{\tau}\right) && \text{pour } T \text{ plus grand que } T_g \\ q(t) &= \lambda t^{-x} && \text{pour } T \text{ égale à } T_g \end{aligned} \quad (\text{I-11})$$

Phénoménologiquement, Ogielski a proposé pour la fonction f la forme suivante,

$$f\left(\frac{t}{\tau}\right) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (\text{I-12})$$

dite en exponentielle étirée (« stretched exponentiel ») et que l'on a rencontré en section 4.1 lors de la relaxation de l'aimantation en dessous de T_g (équation I-4). λ , x , le temps de relaxation τ et l'exposant β varient tous avec la température. Dans les verres de spin, l'invariance par translation n'existe pas. On peut alors voir la relaxation comme une somme de fonctions exponentielles, et avec un choix judicieux de distribution de fonction de temps de relaxations, il est possible d'obtenir une forme de relaxation en exponentielle étirée²⁷, mais l'explication microscopique de l'existence d'une relaxation de cette forme n'est pas encore établie. Le modèle de l'hypercube (voir ci-dessous) en donne une justification en terme d'amas de percolation dans l'espace des phases. Toujours reste-t-il que l'adéquation avec les simulations est assez bonne.

- (iii)• Pour $T < T_g$, le système est dans la phase verre de spin, τ tend vers l'infini et la fonction f est une constante : $q(t)$ tend vers une valeur non nulle. On décrit donc la relaxation par une simple fonction algébrique. Elle est très lente.

La figure I-11 montre les variations de x et β en fonction de la température. On voit bien qu'au-delà de T_c , $\beta = 1$ la relaxation est exponentielle et $x = 0.5$. A la température de transition, x est très petit et β tend vers $1/3$. La figure I-12 représente les variations du temps de corrélation τ_c défini comme,

$$\tau_c = \frac{\int_0^\infty t q(t) dt}{\int_0^\infty q(t) dt} \quad (\text{I-13})$$

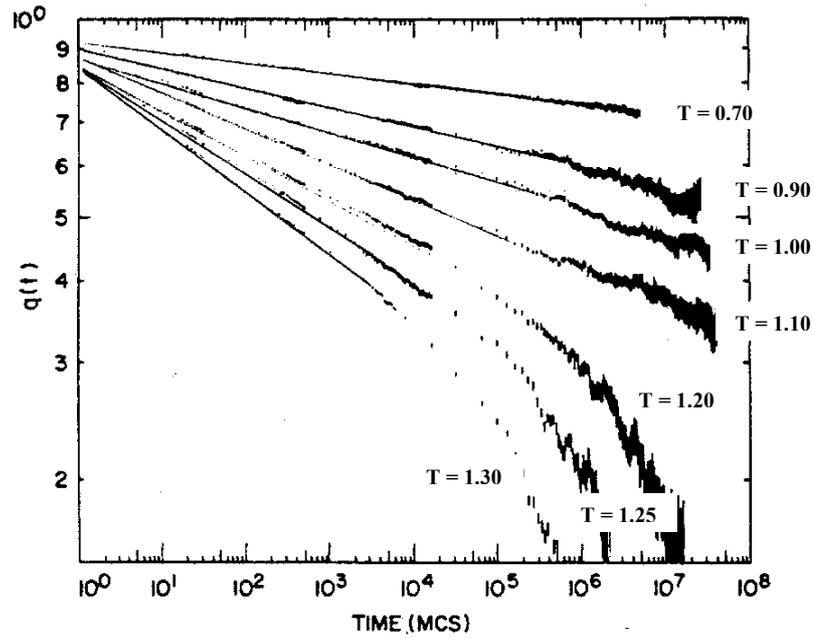


Figure I-10 : Fonctions de corrélation dynamique $q(t)$ calculées par simulations Monte-Carlo au-dessus et au-dessous de la température de transition $T_f = 1$. D'après Ogielski²⁶.

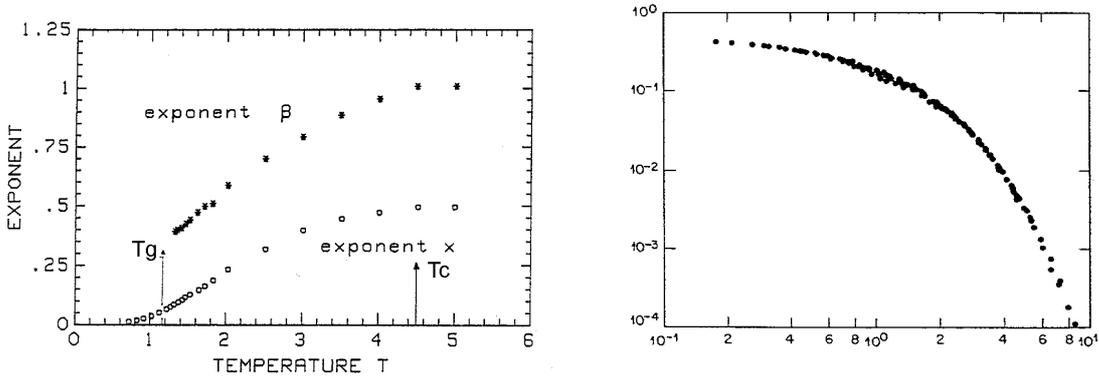


Figure I-11 : Gauche- exposants β et x en fonction de la température (Ogielski²⁶). Droite- fonction de corrélation $G(r)$ dans les verres de spin Ising 3D $\pm J$ multipliée par le facteur d'échelle $r^{d-2+\eta}$ en fonction de r/ξ , ξ longueur de corrélation²⁵.

et égale, à une constante multiplicative près, au temps de relaxation qui se trouve dans l'expression $q(t) = ct^{-x} \exp[-(t/\tau)^\beta]$. Ce temps de corrélation diverge à T_g près de laquelle la loi d'échelle suivante est vérifiée

$$\tau \propto (T - T_g)^{-z\nu}, \tag{I-14}$$

avec $z\nu = 7.9 \pm 1.0$. Bernardi et al. ont effectué de nombreuses mesures d'exposants critiques^{28,29}.

Le modèle de l'hypercube

La relaxation en loi d'exponentielle étirée se retrouve dans beaucoup de systèmes désordonnés, notamment dans la matière vitreuse. Ainsi, elle est mise en évidence par

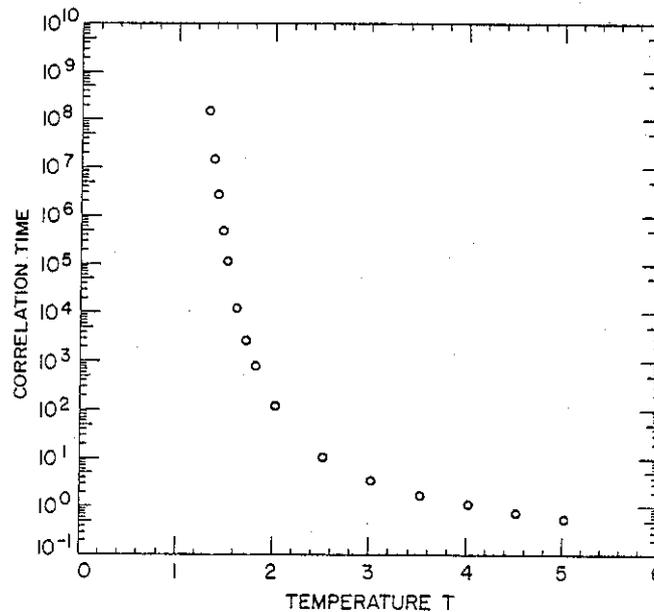


Figure I-12 : Temps de corrélation τ_c en fonction de la température (Ogielski²⁶).

exemple dans les polymères par étude de relaxation diélectrique³⁰ ou de diffusion dynamique de la lumière³¹. Pour tenter de comprendre **l'universalité de ces comportements dynamiques**, Campbell et *al.*³² et Lemke et *al.*³³ utilisent un modèle en terme de morphologie dans *l'espace des phases*. Prenons un exemple, les huit configurations de l'espace des phases d'un système de trois spins Ising peuvent être représentées sur les sommets d'un cube. Par extension, on appelle *hypercube* de dimension N, l'objet géométrique de l'espace des phases sur laquelle on peut représenter les configurations globales de N spins Ising. On peut alors concevoir la relaxation comme le mouvement d'un point représentatif du système dans l'hypercube lorsqu'il passe d'un microétat à un autre. Pour un ferromagnétique à basse température, l'ensemble des microétats accessibles se divise en deux amas selon que la direction de l'aimantation est dans un sens ou dans l'autre. Au fur et à mesure que l'on augmente la température, les deux amas se rapprochent et coalescent à T_g , exprimant ainsi que le nombre d'états accessibles augmentent. Au vu du grand nombre d'états fondamentaux de basse énergie, on suppose que pour un verre de spin, l'ensemble des états thermodynamiquement accessibles à température donnée est distribué aléatoirement sur l'hypercube. Campbell et *al.*³² ont simulé la relaxation dans un verre de spin Ising en observant la marche au hasard d'un point placé initialement dans un amas géant de microétats accessibles d'un hypercube dont les sites sont occupés avec la probabilité p . Ce dernier paramètre joue en quelque sorte le rôle de la température. Pour $p < p_c$ (basse température), il n'existe que de petits amas de sites accessibles, au-delà de cette valeur (haute température), la transition de percolation a eu lieu et un amas géant parcourt la totalité du volume. Ainsi les auteurs observent-ils une fonction d'auto-corrélation en forme d'exponentielle étirée, avec une relaxation rapide et exponentielle ($\beta=1$) pour p grand et une valeur de beta tendant vers $1/3$ lorsque $p \rightarrow p_c$. En effet, ce résultat n'est pas si étonnant puisqu'il est théoriquement prouvé que la marche au hasard dans un amas de percolation fractal se ramène dans l'espace euclidien à une fonction de Kohlrausch. *Finalement, la transition verre de spin peut-être vue comme une transition de percolation dans l'espace des phases qui, pour un système de spins Ising, ressemble à un hypercube aléatoirement occupé.*

5 Conclusions sur les généralités

La phase verre de spin est constituée de moments chacun piégé, à cause de la frustration, dans l'un de ses nombreux minima d'énergie : l'aimantation macroscopique est alors nulle mais pas la polarisation des spins. De ce fait, la valeur moyenne du carré de la polarisation constitue un paramètre d'ordre acceptable (voir figure I-13³⁴). Les propriétés générales des verres de spin découlent toutes du relief accidenté de l'espace des phases et de la multitude d'états métastables qui sont générés par la double présence du désordre et de la frustration. Dans les alliages, la phase verre de spin n'apparaît, comme on peut le voir sur la figure I-14³⁵, que sur une certaine région du diagramme de phase en $T-x$, où x est la concentration de moments magnétiques.

Dans ce chapitre d'introduction, nous n'avons souvent pas mentionné ou précisé les différentes théories et modèles autour des verres de spin. En fait, il n'existe pas encore de théorie microscopique des verres de spin. On a vu que l'Hamiltonien d'Edwards et Anderson (voir équation I-8) ne possède pas de solution analytique. Sherrington et Kirkpatrick³⁶ ont proposé un hamiltonien de champ moyen,

$$H_{SK} = \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad (\text{I-15})$$

où les interactions ont lieu entre tous les spins et sont distribuées selon une gaussienne, mais leur solution heuristique n'est pas tout à fait satisfaisante et on a vu dans la section précédente les problèmes qu'elle pose. Cependant, n'oublions pas que cette approche en champ moyen permet de comprendre la transition verre de spin comme une réelle transition du second ordre. Parisi en 1983, montra que le phénomène de gel consiste en un choix du système d'un état de Gibbs parmi beaucoup d'autres qui ne sont pas reliés entre elle par

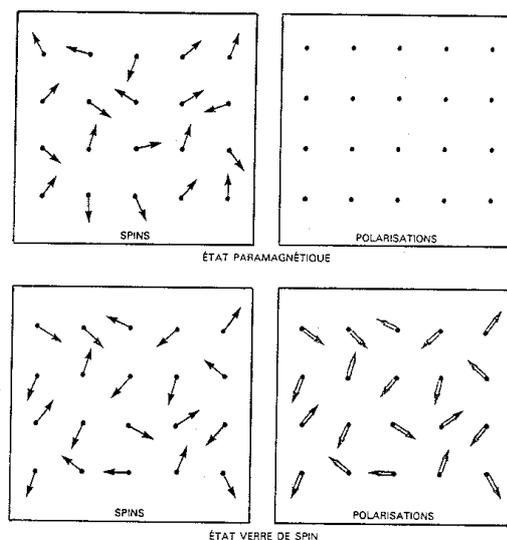


Figure I-13 : Image de la phase verre de spin comparée à celle de la phase paramagnétique (d'après Hamman et Ocio³⁴).

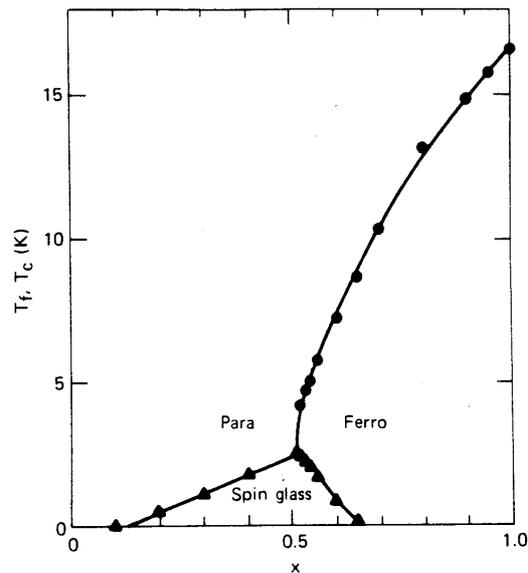


Figure I-14 : Diagramme de phase magnétique du $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}$ ³⁵

symétrie.

On a aussi vu que la dynamique lente et non exponentielle est caractéristique des verres de spin. Des modèles phénoménologiques tentent d'expliquer cette dynamique particulière Citons le modèle d'amas fractal³⁷ qui mène à la relaxation en loi de Kohlrausch et le modèle de gouttelettes³⁸ qui, lui, n'est pas compatible avec les simulations d'Ogielski. En tout cas, cette dynamique lente est liée à la difficulté pour le système de trouver un état d'équilibre dans un espace de phase complexe. Au fur et à mesure que l'on descend vers la température de transition, cet espace devient de plus en plus épars et le système passe beaucoup de temps à explorer une géométrie fractale. En conséquence, on obtient une relaxation en exponentielle étirée.

Ce travail de thèse consiste en l'étude expérimentale de la dynamique, au-dessus de la transition verre de spin, dans un système Ising, en apportant des informations sur la forme et les propriétés de la fonction d'auto-corrélation de spin $q(t)$, qui est généralement difficile à représenter directement, et en s'attachant à mettre en évidence *les effets précurseurs* de la relaxation lente. Nous avons utilisé pour cela deux techniques expérimentales issues des grands instruments : la technique d'Echo de Spin de Neutron (NSE), qui offrit historiquement la première introspection directe de $q(t)$ ³⁹ (figure IV-7) et la technique, celle-ci indirecte, de spectroscopie de muon (μSR).

Références

- ¹ Kondo J, 1964, *Prog. Theor. Phys.* **32** 37
- ² Ruderman M et Kittel C, 1954, *Physical Review Letters* **96** 99
- ³ Kasuya T, 1956, *Prog. Theo. Phys.* **16** 45
- ⁴ Yosida K, 1957, *Physical Review* **106** 893
- ⁵ Mydosh J A, 1987, *Heidelberg Colloquium on Glassy Dynamics(1986)* **24**, « Recent experiments on spin glasses : an overview »

-
- ⁶ Nagata S et al., 1979, *Physical Review B* **19** 1633
- ⁷ Suzuki M, 1977, *Prog. Theo. Phys.* **58** 1151
- ⁸ Monod et al., 1982, *J. Phys. (Paris) Lett.* **43** 145
- ⁹ Martin D L, 1980, *Physical Review B* **21** 1902
- ¹⁰ Violet C E et Borg R J, 1966, *Physical Review* **149** 545
- ¹¹ Ito A, Aruga H, Kikuchi M, Syono Y et Takei H, 1988, *Solid State Comm.* **66** 475
- ¹² Atzmony U, Gurewitz E, Melamud M, Pinto H, Shaked H, Gorodetsky G, Hermon E, Hornreich R M, Shtrikman S, Wanklyn B, 1979, *Physical Review Letters* **43** 742
- ¹³ Po-zen Wong, Yoshizawa H, Shapiro S M, Mydosh J A, Van der Berg J, Palstra T T M, 1986, *Physical Review Letters* **58** 1276
- ¹⁴ Sandlund P, Svedlindh P, Granberg P, Nordblad P et Lundgren L, 1988, *Journal of Applied Physics* **64** 5616
- ¹⁵ Norblad et al., 1986, *Physical Review B* **33** 645
- ¹⁶ Mulder C A et al., 1981, *Physical Review B* **23** 1384
- ¹⁷ Wenger L E, 1983, Heidelberg Colloquium on Spin Glasses (1983), 60. Ed. Springer Verlag.
- ¹⁸ Mydosh, J A, 1993, « Spin glasses. An experimental introduction ». edition Taylor & Francis.
- ¹⁹ Bernardi L, 1996, thèse Orsay
- ²⁰ Edwards S et Anderson P, 1975, *J. Phy. F*, **5** 965
- ²¹ Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H, 1953, *Journal of Chem. Physics* **21** 1087
- ²² Young A P, 1983, *Physical Review Letters*, **50** 917
- ²³ McMillan W L, 1983, *Physical Review B* **28** 5216
- ²⁴ Bhatt R N, Young A P, 1985, *Physical Review Letters* **54** 924
- ²⁵ Ogielski A T, Morgenstern I, 1985, *Physical Review Letters* **54** 928
- ²⁶ Ogielski A T, 1985, *Physical Review B* **32** 7384
- ²⁷ Flesselles J-M, 1989, *Contributions théoriques à l'étude des verres de spin*, Thèse à Orsay
- ²⁸ Bernardi L, Campbell I A, 1993, *Physical Review B* **49** 728
- ²⁹ Bernardi L W, Lemke N, Mari P O, Campbell I A, Alegria A, Colmenero, 1998, *Physica A* **257** 21
- ³⁰ Alvarez, Alégria, Colmenero, 1991, *Physical Review B* **44** 7306
- ³¹ Bartsch, Antonietti, Schupp, Sillescu, 1992, *Journal Chem. Phy.* **97** 6
- ³² Campbell I A, Flesselles J M, Jullien R, Botet R, 1987, *Journal of physics C* **20** L47
- ³³ Lemke N, Campbell I A, 1996, *Physica A*, **230** 554
- ³⁴ Hamman J et Ocio M, 1987, *Pour la science* Février p.40
- ³⁵ Maletta H, 1982, *Journal of Applied physics* **53** 2185
- ³⁶ Sherrington D et Kirkpatrick S, 1975, *Physical Review Letters* **35** 1972
- ³⁷ Continentino M A et Malozemoff A P, 1986, *Physical Review B* **33** 3591
- ³⁸ Fisher D S, Huse A P, 1988, *Physical Review B* **38** 386
- ³⁹ Mezei F, Murani A P, 1979, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **14** 211

Chapitre II

Applications de la technique de spectroscopie de muons (μ SR) à l'étude des verres de spin

1. LE MUON. PRODUCTION DE FAISCEAUX	32
1.1 LE MUON	32
1.2 PRODUCTION DE FAISCEAUX	33
1.3 DESINTEGRATION DU MUON	35
2 LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE DE MUONS (μSR)	36
2.1 PRESSION ET RELAXATION DE SPIN : CONFIGURATIONS TF, LF ET ZF	36
2.2 LE SPECTRE D'ASYMETRIE	37
3 PREDICTIONS THEORIQUES DES FONCTIONS DE DEPOLARISATIONS P(T)	38
3.1 FONCTIONS DE RELAXATION EN ZF ET LF	39
3.1.1 <i>Cas statique</i>	39
Kubo-Toyabe gaussien	40
Kubo-Toyabe lorentzien	42
3.1.2 <i>Cas dynamique</i>	44
3.2 FONCTIONS DE RELAXATIONS EN TF	46
4. PREMIERES MESURES EN μSR DE LA DYNAMIQUE DANS LES VERRES DE SPIN	47
4.1 COMPORTEMENT A BASSE TEMPERATURE	48
4.2 COMPORTEMENT AU-DESSUS DE T_G	50
4.2.1 <i>La fonction de relaxation dynamique pour des champs lorentzien</i>	50
5. UNE NOUVELLE APPROCHE COMPLEXE DE LA RELAXATION DES MUONS	52
5.1 LA RELAXATION EN EXPONENTIELLE ETIREE	52
5.3 GENERALISATION DE LA RELAXATION D'ABRAGAM	56
5.4 APPLICATION AUX VERRES DE SPIN DILUES	58
5.5 ETUDE ANALYTIQUE DE LA FORME DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION DE SPIN Q(T)	59
5.5.1 <i>La relaxation spin-réseau du muon</i>	59
5.5.2 <i>Relations d'échelle dans les données de μSR et détermination de la fonction de corrélation de spin</i>	60

1. Le muon. Production de faisceaux

1.1 Le muon

Découvert en 1936 par deux physiciens Anderson et Neddermeyer¹ qui étudiaient le rayonnement cosmique, le muon est une particule instable qui appartient à la famille des leptons, comme l'électron. Sa masse (105.7 MeV) est environ 200 fois celle de l'électron et 1/9 de celle du proton. Son spin vaut $\eta/2$ et son moment magnétique est parallèle au spin dans le cas du muon positif et antiparallèle dans le cas du muon négatif. Le tableau II-1 rassemble quelques propriétés fondamentales de l'électron, du muon et du proton.

	Charge	spin	masse	Moment Magnétique	Rapport Gyromagnétique $\gamma/2\pi$ (kHz.G ⁻¹)	Temps de vie (μ s)
e	$\pm e$	1/2	m_e =0.51 MeV	$657\mu_p$	2800	∞
μ	$\pm e$	1/2	$207m_e$ =105.7MeV	$3.18\mu_p$	13.5	2.19
p	$\pm e$	1/2	$1836m_e$ =938MeV	μ_p	4,26	∞

Tableau II- 1 : propriétés de l'électron, du muon et du proton.

Le muon négatif se comporte essentiellement comme un électron lourd et il est commode de se représenter le muon positif comme un proton léger, étant donné qu'on le retrouve souvent lié à un électron capturé pour former un atome de type hydrogène, le *muonium*.

On peut trouver le muon dans la nature. Il constitue une part des rayons cosmiques arrivant au niveau de la Terre. Cependant, pour les besoins de la recherche en matière condensée, il existe à travers le monde quelques intenses faisceaux de muons positifs préparés artificiellement.

La grande différence entre la technique de μ SR et la plupart de celles faisant intervenir des neutrons et des rayons-X tient au fait qu'elle ne met pas en jeu le phénomène de diffraction. Tandis que les méthodes de diffraction des neutrons utilisent le changement de l'énergie et/ou du vecteur d'onde, les muons sont *implantés* dans l'échantillon et y restent jusqu'à la fin de leur vie, sans plus ressortir. Seuls les positrons, produits lors de la désintégration des muons, s'extraient de l'échantillon pour apporter toute l'information sur l'état des spins muoniques.

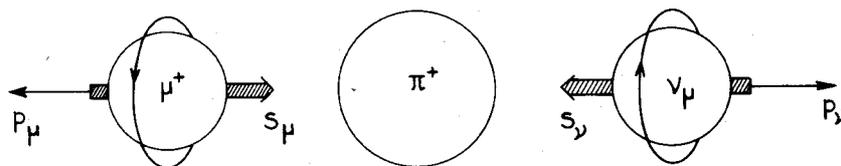
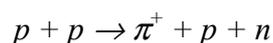


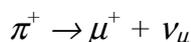
Figure II-1 : Schéma de la désintégration du pion positif².

1.2 Production de faisceaux

Pour obtenir un faisceau de muons, il faut d'abord produire des pions : en général, pour produire de grandes intensités de muons (les rayons cosmiques n'apportent environ qu'une particule par minute et verticalement par centimètre carré), de puissants accélérateurs délivrent des faisceaux de protons p de hautes énergies qui sont envoyés vers des cibles (généralement du graphite ou du béryllium) afin de produire, si l'énergie cinétique de p est supérieure à 140 MeV (seuil de production), des pions π^+ via la réaction



Le rendement de cette production devient intéressant lorsque l'énergie cinétique de p est de l'ordre de 500 à 800 MeV. Ces mêmes pions se désintègrent alors très vite (temps de demi-vie $\tau_\pi = 26.03ns$) en muons :



où ν_μ est un neutrino de muon.

Comment obtient-on un faisceau de **muons totalement polarisés** ?

Considérons les pions produits au repos dans le référentiel du laboratoire. La désintégration du pion est simple car elle ne fait intervenir que deux particules, le muon et le neutrino. Pour satisfaire la loi de conservation du moment cinétique, ils doivent avoir des moments égaux mais opposés en direction (voir la figure II-1). De plus et surtout, le pion n'ayant pas de spin, le spin du muon doit être opposé à celui du neutrino. Or celui-ci possède la propriété remarquable d'hélicité négative : le spin du neutrino est aligné antiparallèlement avec son moment cinétique, ceci impliquant pour le muon cette même propriété d'alignement. Ainsi, en sélectionnant les pions qui s'arrêtent sur la cible (et qui sont donc au repos lorsqu'ils se désintègrent), on peut produire un faisceau de muons polarisé à 100 %. C'est ce qu'on appelle un «faisceau de muons de surface». Il existe aussi un autre type de faisceau, qualifié de «rapide», utilisant les pions se désintégrant en vol et dont la polarisation finale est de 70 à 90 %. Le faisceau est acheminé, au moyen de bobines électromagnétiques jusqu'à l'échantillon dans lequel les muons sont implantés.

Une autre condition importante pour la réalisation de la μ SR et l'observation de la relaxation à l'intérieur de l'échantillon est d'obtenir de suffisamment basses énergies de muons incidents afin que les particules s'arrêtent sur une épaisseur raisonnable. Au cours du processus de désintégration du pion, le muon émerge dans le repère du pion au repos avec un moment cinétique de 29.79 MeV/c et une énergie cinétique de 4.119 MeV (Chappert et *al.*²). Or, à ces énergies, les muons thermalisent rapidement dans l'échantillon, de telle sorte également que la perte de polarisation due aux processus d'implantation et de thermalisation

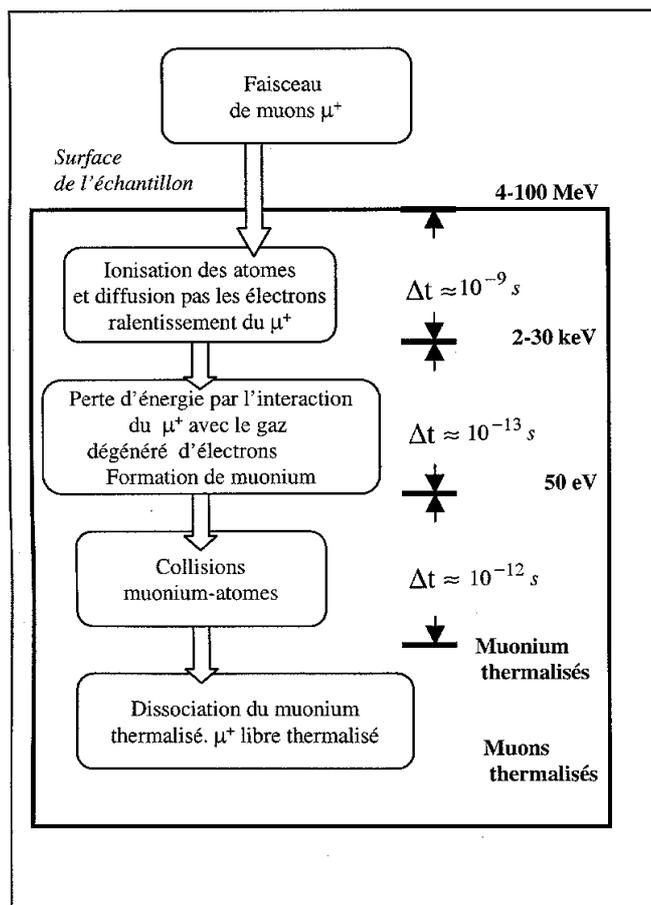


Figure II-2 : Représentation des processus d'implantation et de thermalisation du muon dans l'échantillon. Des indications d'échelles de temps et d'énergies sont données (d'après Brewer *et al.*³).

reste négligeable : les processus de thermalisation décrits dans la figure II-2 prennent un temps de l'ordre de 0.1 à 1 ns , ce qui est trop court, compte tenu de la valeur du rapport gyromagnétique, pour que le muon puisse amorcer une précession de Larmor (Brewer *et al.*³). La quantité de matière nécessaire pour arrêter « les muons rapides » est assez importante allant jusqu'à 3 g.cm^{-2} pour des muons ayant une énergie cinétique de 129 MeV , alors qu'elle est de 150 mg.cm^{-2} pour des « muons de surface ».

Enfin, il faut préciser que la μ SR est une **technique non destructive**, en ce sens que les muons se thermalisent assez loin des défauts qu'il a créés, et que seule la partie initiale de la trajectoire endommage l'échantillon. En effet, le muon qui se thermalise et qui perd son énergie, continue, lorsqu'il a franchi le seuil de production de défauts, de traverser la matière sans plus créer de lacunes, et l'information locale qu'il délivrera ne sera pas affectée³.

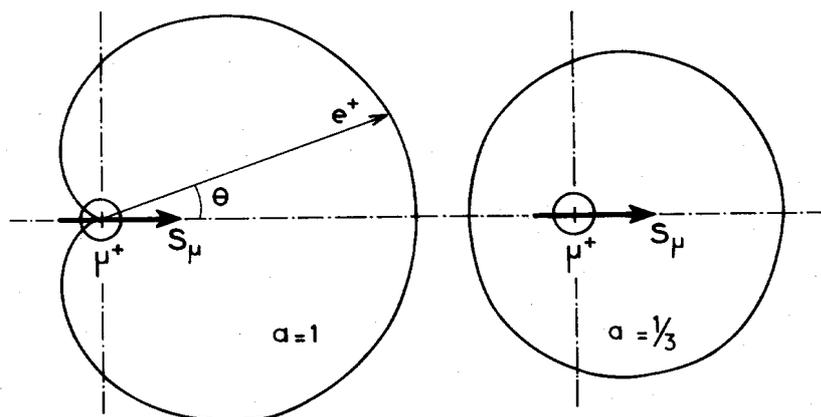
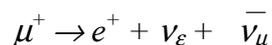


Figure II- 3 : Distributions angulaires de l'émission du positron².

1.3 Désintégration du muon

Le muon, particule instable ayant un temps de vie de $\tau_\mu = 2.197 \mu\text{s}$, se désintègre, par interaction faible, suivant la réaction à trois corps,



produisant un positron et deux neutrinos. Ces deux derniers étant pratiquement indétectables, c'est le positron qui va révéler le comportement du spin du muon dans le matériau. Pour accomplir cette tâche, deux caractéristiques importantes sont mises en jeu :

- (i) Le positron possède suffisamment d'énergie pour quitter l'échantillon, puisque son énergie moyenne est d'environ 35 MeV avec un maximum à 52.32 MeV.
- (ii) La propriété essentielle sur laquelle se base la μ SR, c'est **l'anisotropie de l'émission du positron**, conséquence de la violation de la parité dans les interactions faibles : les positrons sont émis préférentiellement selon l'axe du spin du muon. La probabilité d'émission du positron dans une direction formant un angle θ avec celle du spin du muon au moment de sa désintégration est proportionnelle à

$$w(\theta) = 1 + a \cos(\theta)$$

On appelle souvent le facteur a , le facteur d'asymétrie. C'est une fonction croissante de l'énergie des positrons et indique le degré d'anisotropie de la désintégration. La figure II-3 montre par exemple que $a = 1$ si on collecte les seuls positrons d'énergie maximale, mais l'effet est moins prononcé ($a = 1/3$) si tous les positrons sont acceptés. En pratique, on a donc intérêt à ne garder que les positrons de grandes énergies.

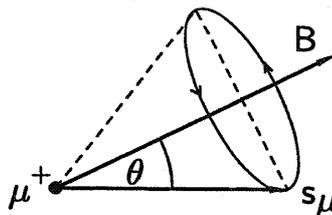


Figure II-4 : Précession du spin du muon autour d'un champ \vec{B} à un angle θ .

2 La technique de spectroscopie de muons (μ SR)

La spectroscopie μ SR (μ SR est l'acronyme anglais de «muon spin rotation» ou «muon spin relaxation» ou «muon spin resonance»), née dans les années soixante-dix, est une méthode d'investigation de la structure et de la dynamique dans la matière à l'échelle atomique. Elle repose sur un phénomène totalement magnétique. Le muon, particule instable possédant un spin $1/2$ agit comme un gaussmètre microscopique et ressent les effets de l'environnement local, champs magnétiques locaux et hyperfins. La technique consiste à implanter des muons polarisés dans un échantillon et à observer l'évolution en fonction du temps de la direction du spin du muon, permettant ainsi, entre autre, d'examiner la distribution et les fluctuations des champs internes

2.1 Précession et relaxation de spin : configurations TF, LF et ZF

Avant de se désintégrer, le muon dans le matériau précesse avec une fréquence angulaire $\omega_\mu = \gamma_\mu B$ ou γ_μ est le facteur gyromagnétique du muon, et B le *champ magnétique local* dans lequel il baigne. C'est la précession de Larmor représentée en figure II-4.

Il existe classiquement trois configurations en μ SR :

- (i) **configuration TF** : Elle correspond à l'appellation « muon spin rotation » et consiste à appliquer un champ magnétique extérieur transverse H_T (TF, « Transverse Field ») -figure II-5 d'après la thèse d'Amit Keren⁴- c'est à dire perpendiculaire à la direction initiale du spin du muon, conduisant à la *précession des spins* du muon autour de ce champ appliqué. C'est un protocole qui permet surtout de calibrer l'appareil.
Comme le montre la figure II-5, les compteurs de positrons sont placés de part et d'autre de l'échantillon, devant (F , « Forward ») et derrière (B , « Backward »). Entre le compteur B et l'échantillon se trouve un compteur de muons M qui déclenche l'horloge chaque fois qu'un muon arrive.
- (ii) **configuration LF** : le champ extérieur H_L est appliqué cette fois dans la direction initiale du spin du muon (LF, « Longitudinal Field ») -voir la figure II-5-. Dans ce

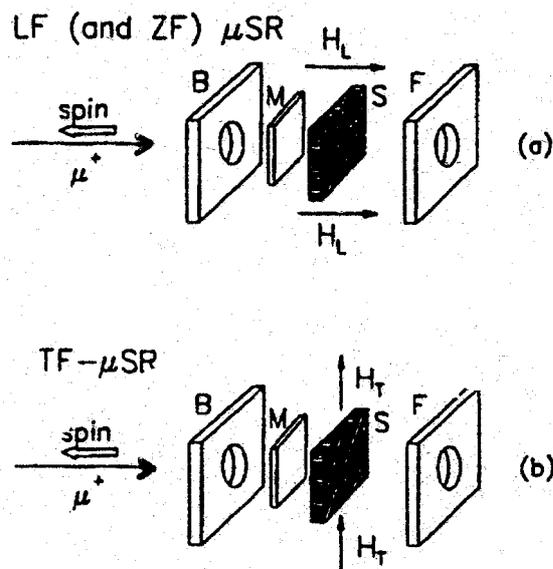


Figure II-5 : (a) Configurations longitudinale LF et en champ nul ZF. (b) Configuration transverse TF. (thèse d'Amit Keren⁴).

cas, il n'y a pas précession globale, mais *relaxation de la polarisation des spins* des muons (dépolariation). Si la polarisation initiale des muons n'a pas de composantes perpendiculaires au champ local, il n'en apparaîtra pas, et seule la polarisation selon la direction initiale est mesurée. On observe donc une dépolariation du muon par la distribution des champs locaux. Cette disposition permet d'étudier la *dynamique* de ces champs locaux en reflétant la compétition entre ces derniers qui tendent à dépolariation le spin du muon et le champ externe qui tend à le garder aligné.

- (iii) **configuration ZF** : elle correspond simplement à la configuration précédente lorsque l'on n'applique aucun champ (ZF, « Zero Field »). Seul le champ local régnant dans le matériau agit sur le spin du muon. On l'utilise souvent comme première investigation de la dynamique.

2.2 Le spectre d'asymétrie

Supposons que les muons arrivent un par un (source continue). A l'arrivée de chaque muon, le compteur M déclenche alors l'horloge ($t = 0$), pour un certain temps défini de l'ordre de $10 \mu\text{s}$, soit quelques temps de vie du muon (« $t = 0$ » devient un signal de départ collectif dans le cas d'une source dite pulsée où les muons arrivent par paquets). Lorsqu'un positron est émis et frappe le compteur B ou F, l'horloge est arrêtée (temps t) et l'événement est enregistré dans un histogramme (à chaque compteur son histogramme) et constitue la mesure d'un temps de vie individuel. On ne compte alors plus de positrons jusqu'à $t = 10 \mu\text{s}$ afin d'éviter toutes coïncidences accidentelles.

On possède alors les histogrammes $N_B(t)$ et $N_F(t)$ qui sont les mesures du nombre de positrons émis dans une direction et l'autre en fonction de la différence de temps entre l'arrivée du muon et sa désintégration dans l'échantillon : l'émission de positrons étant

anisotrope et dépendante de la direction du spin du muon, on comprend que ces deux fonctions apportent des informations sur la polarisation $P(t)$ des muons à l'instant t .

Puisque la désintégration du muon est un processus radioactif, ces fonctions seraient proportionnelles à une décroissance exponentielle, n'eussent été les termes de bruit de fond. Dans une configuration longitudinale, on trouve :

$$\begin{aligned} N_B(t) &= N_{0B} [B_B + \exp(-t/\tau_\mu)[1+aP(t)]] & \text{et,} \\ N_F(t) &= N_{0F} [B_F + \exp(-t/\tau_\mu)[1-aP(t)]] \end{aligned}$$

Où $N_{0B}B_B$ est un terme de « background » (bruit de fond) constant en fonction du temps. Le terme « $1 \pm aP(t)$ », à travers le coefficient d'asymétrie a , exprime la dépendance de l'émission de positrons par rapport à la polarisation muonique $P(t)$. Si l'on soustrait les backgrounds déterminés expérimentalement,

$$\begin{aligned} B(t) &= N_B(t) - N_{0B}B_B \\ F(t) &= N_F(t) - N_{0F}B_F \end{aligned}$$

Alors, si on appelle $A_e(t)$, l'asymétrie expérimentale brute,

$$A_e(t) = \frac{B(t) - F(t)}{B(t) + F(t)} = \frac{(1 - \alpha) + (1 + \alpha)A_0P(t)}{(1 + \alpha) + (1 - \alpha)A_0P(t)} \quad (\text{II-1})$$

avec $\alpha = N_{0F}/N_{0B}$ étant le rapport du taux de comptage brut. L'équation (1) peut être inversée pour faire apparaître l'expression de l'asymétrie corrigée, proportionnel à $P(t)$:

$$A(t) = A_0P(t) = \frac{(\alpha - 1) + (\alpha + 1)A_e(t)}{(\alpha + 1) + (\alpha - 1)A_e(t)} \quad (\text{II-2})$$

α est une quantité qui ne dépend que de la géométrie du système et reflète le rapport entre les angles solides des compteurs. Il ne dépend aucunement des interactions magnétiques entre le muon et l'échantillon, et en principe, pourrait être calculé avec les données géométriques du spectromètre. En pratique, on le calibre le plus souvent grâce à des spectres en configuration TF à une valeur qui centre les oscillations autour de zéro, ou en configuration LF à une valeur telle que $\lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = 0$ dans un spectre où la relaxation est la plus importante pour un échantillon donnée. Cependant α est assez sensible aux forts champs appliqués ainsi qu'aux faibles changements intervenant parfois dans la position de l'échantillon et du faisceau de protons sur la cible en graphite.

3 Prédictions théoriques des fonctions de dépolarisations $P(t)$

Nous avons vu qu'un muon entrant dans un échantillon perd son énergie cinétique en un temps très court (moins de 1 ns) pour s'arrêter finalement, souvent dans un site interstitiel, sans perdre sa polarisation, ce processus ne faisant pas intervenir d'interaction magnétique. On appelle $P(t)$, fonction de relaxation du spin du muon, la polarisation moyenne des spins du muon après un temps t qui suit l'implantation du muon. Typiquement, la fenêtre de temps d'observation de $P(t)$ se situe entre $t \sim 10$ ns et $t \sim 10$ μ s. Nous supposons que chaque

muon reste stationnaire après son implantation dans un site interstitiel (pas de diffusion du muon), et qu'il existe sans être lié à un électron (pas de formation de muonium).

3.1 Fonctions de relaxation en ZF et LF

3.1.1 Cas statique

Il est utile de dresser les aspects de la précession de spin pour comprendre les possibilités qu'offre la μ SR d'étudier le désordre et la dynamique en magnétisme. Si le champ magnétique local \vec{B} au niveau du site du muon fait un angle θ avec la direction initiale \hat{z} , $t = 0$, du spin du muon \vec{S}_μ à, le spin du muon précesse sur un cône de demi-angle θ autour du champ magnétique (figure II-4). Si tous les muons rencontrent un même champ \vec{B} , ils restent en phase, et la polarisation normalisée $P_z(t)$ le long de l'axe \hat{z} est donné par :

$$P_z(t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu B t) \quad (\text{II-3})$$

Si la direction du champ magnétique local est distribué aléatoirement de façon isotropique, la moyenne sur toutes les directions, où la moyenne sur une poudre, donne :

$$P_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos(\omega t), \quad (\text{II-4})$$

où $\omega = \gamma_\mu B$ et on apparaît (figure II-6a d'après Blundell⁵) une composante $2/3$ **oscillante** et un terme constant $1/3$ qui peut se comprendre en considérant qu'environ un tiers des muons voient un champ plutôt dirigé selon \hat{z} , ce qui n'engendre pas de dépolarisation : des trois composantes x , y et z du champ interne qui agit sur le muon, seule la composante suivant z ne dépolarise pas le muon.

Cependant, dans les systèmes réels, le champ local ressenti par les différents muons est rarement unique et peut varier d'un site à l'autre par la présence des moments nucléaires, d'impuretés, ou par le caractère *non-homogène* du gel des moments ioniques. Il peut également varier en fonction du temps, sur un même site, en conséquence de *fluctuations dynamiques*. Ces deux effets entraînent la relaxation du terme oscillant ($2/3$) ou de la polarisation moyenne ($1/3$).

Le champ magnétique local \vec{B} sur un site de muon, a pour origine les interactions dipolaires entre les spins nucléaires ou électroniques qui l'entourent, ainsi que les champs de contact hyperfins provenant de la densité de spin. Lorsque la direction des moments entourant le muon est distribué au hasard, comme dans le cas de champs dipolaires nucléaires ou dans la phase gelée des verres de spin, le champ local a une distribution continue.

Appelons $\rho(B_i)$ ($i=x,y,z$) la distribution de probabilité du champ interne.

La distribution gaussienne,

$$\rho_i^G(B_i) = \frac{\gamma_\mu}{\sqrt{2\pi}\Delta} \times \exp(-\gamma_\mu^2 H_i^2 / 2\Delta^2) \quad (i = x, y, z) \quad (\text{II-5})$$

$$\rho^G(|B|) = \left(\frac{\gamma_\mu}{\sqrt{2\pi}\Delta} \right)^3 \times \exp(-\gamma_\mu^2 |B|^2 / 2\Delta^2) \times 4\pi |B|^2$$

se rencontre par exemple si l'on considère la contribution des champs dipolaires nucléaires, ou celle des moments magnétiques dans un système concentré de spins. A noter que la probabilité pour B_i est centrée autour de zéro, alors que pour $|B|$, elle possède un maximum à une valeur finie Δ .

La distribution lorentzienne,

$$P^L(B_i) = \frac{\gamma_\mu}{\pi} \times \frac{a}{a^2 + \gamma_\mu^2 B_i^2} \quad (i = x, y, z),$$

$$P^L(|B|) = \frac{\gamma_\mu^3}{\pi^2} \times \left[\frac{a}{a^2 + \gamma_\mu^2 |B|^2} \right]^2 \times 4\pi |B|^2 \quad (\text{II-6})$$

se rencontre plutôt dans les systèmes dilués de spin comme les alliages dilués de verres de spin. En effet, dans la limite diluée, c'est la distribution exacte pour les systèmes de spin produisant des champs locaux avec des interactions en $1/r^3$ (enveloppe RKKY) où r exprime la distance séparant le moment du site du muon⁶. Dans cette limite, l'amplitude a est proportionnelle à la concentration des moments⁷ et le champ local au niveau des différents sites de muon a une variété plus large que dans le cas gaussien, puisque dans le cas des systèmes de spins spatialement dilués certains sites ont des moments proches alors que d'autres n'en ont pas : cette situation est bien représentée par une fonction lorentzienne.

Kubo-Toyabe gaussien

La relaxation en champ nul ZF (« Zéro Field »), dans le cas gaussien, s'obtient en moyennant l'équation II-4 par la distribution $\rho^G(|B|)$, ce qui donne

$$P_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \Delta^2 t^2) \exp\left(-\frac{\Delta^2 t^2}{2}\right), \quad (\text{II-7})$$

que l'on appelle la fonction de Kubo-Toyabe, calculée pour la première fois en 1966 (Kubo et Toyabe 1967¹⁰) et représentée ici sur la figure II-6b. Cette fonction possède une valeur constante de $1/3$ et une composante $2/3$ marquée par une oscillation amortie. Elle vaut 1 pour $t = 0$ (polarisation maximale) et décroît jusqu'à $t = \sqrt{3/\Delta}$, puis elle croît jusqu'à la valeur de saturation $1/3$ en formant un creux caractéristique. La largeur Δ de la distribution peut se calculer grâce au taux d'amortissement des oscillations. Par exemple dans le MnSi, où le muon est dépolarisé par les champs nucléaires dipolaires des noyaux de Mn environnants, le champ local moyen Δ/γ_μ est d'environ 4 G^a (figure II-7, Hayano *et al.*⁸

^a Pour comparaison, dans CuMn (1% at.), le champ atomique dipolaire est d'environ 100 G et le champ du aux électrons de conduction (RKKY) autour de 10 G. Cette dernière contribution ainsi que celle des noyaux est souvent négligeable.

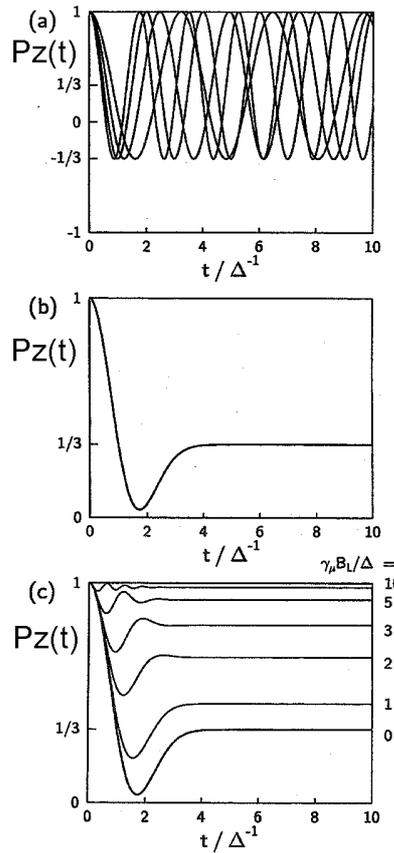


Figure II-6 : (a) Polarisation du spin du muon d'après l'équation 3 pour trois valeurs différentes de l'amplitude B du champ local. (b) La moyenne des courbes de (a) pour une distribution gaussienne de B forme cette fonction de Kubo-Toyabe avec son creux caractéristique et son recouvrement à 1/3. (c) Effets d'un champ externe B_{ext} . Le temps est mesuré en unités de Δ^{-1} et le champ longitudinal en unités de Δ/γ_μ . (Blundell⁵).

1978). Comme il a été dit un peu plus haut, cet effet d'amortissement des oscillations peut également trouver son origine dans les fluctuations dynamiques. L'application d'un champ extérieur longitudinal est une méthode pratique pour distinguer entre ces deux possibilités, les deux ayant un comportement différent dans un champ longitudinal. En effet, supposons les champs locaux toujours statiques. Si le champ extérieur B_{ext} n'est plus nul et dirigé selon \hat{z} , direction initiale de la polarisation des muons, la présence simultanée des deux types de champs conduit à une compétition : les inhomogénéités de B_x et B_y du champ interne conduisent à la dépolarisation alors que le champ appliqué s'y oppose, ce qui a pour conséquence de remonter « la queue à 1/3 » de la fonction de Kubo-Toyabe jusqu'à l'unité pour de grandes valeurs de B_{ext} (voir la figure II-6c). La fonction de relaxation LF (« Longitudinal Field ») dans un champ longitudinal B_{ext} et pour un champ local gaussien devient (Hayano *et al.*⁹ 1979, Kubo et Toyabe¹⁰ 1967)

$$P_z^G(t, B_{ext}) = 1 - \left(\frac{2\Delta^2}{\omega_{ext}^2} \right) \left[1 - e^{-\Delta^2 t^2 / 2} \cos(\omega_{ext} t) \right] + \left(\frac{2\Delta^4}{\omega_{ext}^3} \right) \int_0^t e^{-\Delta^2 \tau^2 / 2} \cos(\omega_{ext} \tau) d\tau$$

(II-8)

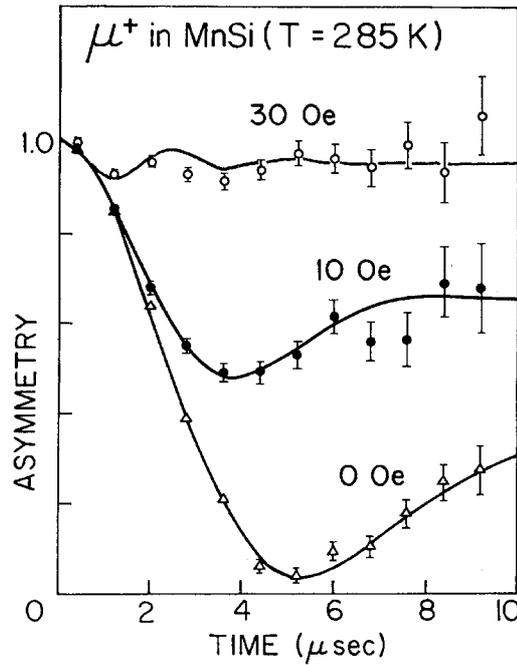


Figure II-7 : Spectres ZF et LF observés dans **MnSi** à la température ambiante où les muons sont dépolarisés par les champs dipolaires nucléaires statiques. Les lignes sont issues de fonctions théoriques de dépolarisation en présence de champs **gaussiens** $P_z^G(t, B_{ext})$. C'est la première observation de la fonction de Kubo-Toyabe. (Hayano⁸ 1978).

où $\omega_{ext} = \gamma_{\mu} B_{ext}$. On voit bien que le second et le troisième terme de l'équation II-8 deviennent négligeables lorsque $\Delta / \omega_{ext} \rightarrow 0$. Ces grands effets d'un champ extérieur longitudinal sur la relaxation des muons s'appellent le « découplage ». Ces mesures LF constituent aussi un moyen de détermination de Δ : pour une valeur fixée de $|B|$ avec une valeur de $B_{ext} = |B|$, la moyenne directionnelle du terme en \cos^2 de l'équation II-3 devient $1/2$, impliquant que l'amplitude Δ du champ aléatoire statique est à peu près comparable à la valeur ω_{ext} rétablissant à $1/2$ la composante $1/3$. La figure II-7 montre que les spectres de MnSi sont correctement ajustés par des fonctions de type Kubo-Toyabe gaussien (eq. II-8) car la distribution des champs dipolaires des moments nucléaires est bien représentée par une distribution statique gaussienne.

Kubo-Toyabe lorentzien

La relaxation ZF dans le cas d'un champ local lorentzien est donnée par (Kubo 1981¹¹, Uemura *et al.*¹² 1980),

$$P_z^L(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - at) \exp(-at) \quad (\text{II-9})$$

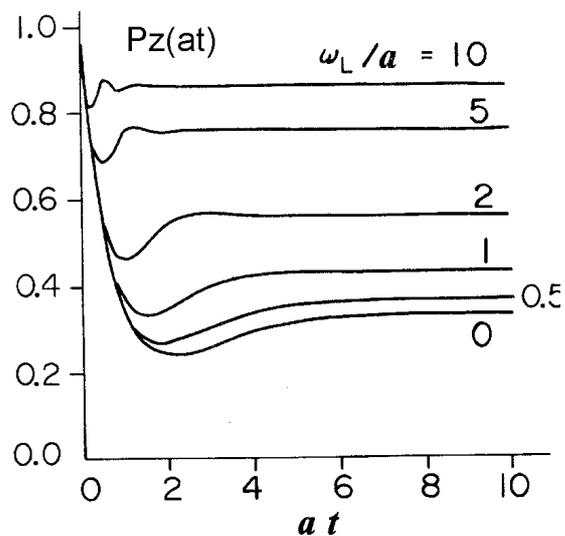


Figure II-8 : Courbes de relaxation LF en fonction de ω_L/a pour des champs locaux lorentziens (Uemura *et al.*²²).

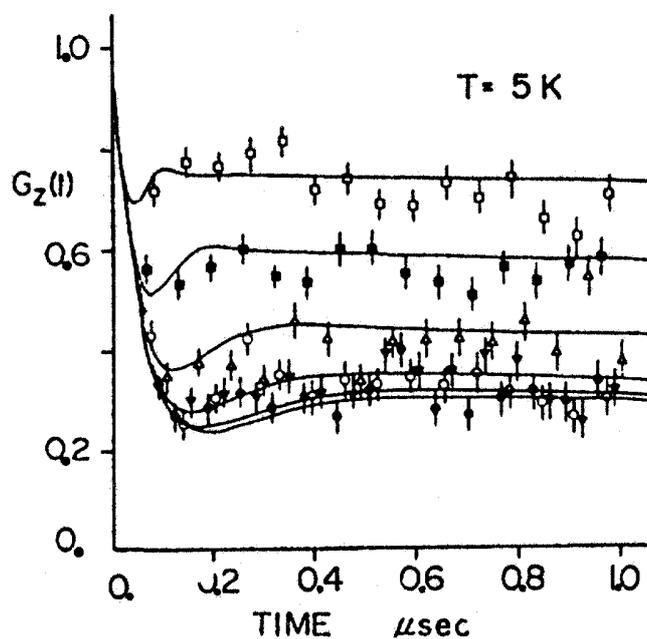


Figure II-9 : Spectres de relaxation ZF et LF dans CuMn1.1\% ($T_g = 10.8 \text{ K}$) à $T = 5 \text{ K}$. Les lignes sont des fonctions théoriques $P_z^L(t, B_{ext})$ (formules II-9 et II-10) prévues pour la dépolarisation en présence de champs lorentziens (Uemura *et al.*¹³). $B_{ext} = 0, 40, 80, 160, 320, 640 \text{ G}$.

Cette fonction (Figure II-8, $B_{ext} = 0$) possède un creux moins prononcé que la fonction de Kubo-Toyabe gaussienne (Figure II-6b) et correspondant à un amortissement plus rapide, en exponentiel simple, à cause de la plus large distribution de $|B|^b$.

La relaxation LF en champs internes lorentziens devient (Uemura *et al.*¹³ 1981, Uemura *et al.*¹⁴ 1985)

$$P_z^L(t, B_{ext}) = 1 - (a / \omega_{ext}) j_1(\omega_{ext} t) \exp(-at) - (a / \omega_{ext})^2 [j_0(\omega_{ext} t) \exp(-at) - 1] - \left[1 + (a / \omega_{ext})^2 \right] a \int_0^t j_0(\omega_{ext} \tau) \exp(-a\tau) d\tau \quad (\text{II-10})$$

où j_0 et j_1 signifient les fonctions sphériques de Bessel. Comme dans le cas gaussien précédent, la restitution de la polarisation initiale sous champ extérieur constitue une preuve du caractère statique des champs locaux. La moyenne a de l'amplitude des champs aléatoires peut s'observer en regardant soit le taux de décroissance de l'amortissement en ZF soit la dépendance en champ de la composante constante en LF. La figure II-9 montre les résultats de « fits » à partir des équations II-9 et II-10, obtenus par Uemura sur des spectres ZF et LF réalisés sur un alliage de verre de spin dilué de **CuMn** (Mn 1 at.%) à $T = 5K$, c'est à dire environ la moitié de la température de gel, $T_g = 10.8 K$. L'accord des données avec ces fits montrent qu'à cette basse température, la relaxation des muons est bien gouvernée par une distribution lorentzienne de champs statiques.

3.1.2 Cas dynamique

Si les champs internes sont dynamiques, les résultats précédents prennent progressivement une forme exponentielle, dépendant de la valeur d'un taux ν unique qui caractérise le taux de fluctuation des champs internes sur les sites du muon.

Suivons le traitement d'Uemura¹⁴. Lorsque les moments magnétiques (ex. : Mn dans **MnSi**) fluctuent, le champ local sur chaque site de muon est modulé. Considérons sur chaque site une distribution gaussienne caractérisée par une largeur Δ/γ_μ^c (équation II-5). On se base sur un modèle dit d'approximation de forte collision **SCA** (strong collision approximation) qui est une théorie stochastique des processus dynamiques et dans lequel on suppose que le champ local change de direction après un temps t qui est distribué par la probabilité $\rho(t) \propto \exp(-\nu t)$. C'est une modulation markovienne à un taux ν : B prend une valeur donnée pendant un temps $1/\nu$, puis une nouvelle valeur décorrélée de la précédente,

$$\frac{\langle B(t)B(0) \rangle}{\langle [B(0)]^2 \rangle} = \exp(-\nu t),$$

^b Par exemple, pour **CuMn** (1% at.), a est environ de $14 \mu\text{sec}^{-1}$.

^c Comme on le verra dans la section suivante, cette largeur Δ/γ_μ peut être différente d'un site à l'autre compte tenu de la configuration des impuretés environnantes. Il faut alors procéder à une moyenne spatiale pour obtenir finalement une distribution globale lorentzienne du champ interne.

On prend donc une nouvelle valeur choisie au hasard parmi la distribution $\rho_i^G(B_i)$, sans aucune corrélation avec le champ avant cette « collision ». La fonction de relaxation ZF en champ nul s'écrit,

$$P_z^G(t, \nu, \Delta) = e^{-\nu t} \left[p_z(t) + \nu \int_0^t p_z(t_1) p_z(t - t_1) dt_1 + \nu^2 \int_0^t \int_0^{t_1} p_z(t_1) p_z(t_2 - t_1) p_z(t - t_2) dt_1 dt_2 + \dots \right] \quad (\text{II-11})$$

où $p_z(t)$ est la fonction de Kubo-Toyabe, que suit la polarisation de $t = 0$ à la première collision à $t = t_1$. Cette collision bascule le système de spin vers une relaxation de la forme de Kubo-Toyabe avec un temps initial qui devient $t = t_1$. Le scénario se répète pour la deuxième collision à $t = t_2$, etc... La figure II-10 montre l'évolution de la relaxation pour plusieurs valeurs de ν/Δ (Hayano et *al.*⁹, Kubo and Toyabe¹⁰).

Il se dégage des limites intéressantes. On remarque que :

- (i) Aux grands t , la forme de $P_z(t)$ dépend fortement de ν lorsque la distribution est quasi-statique, et la fonction de Kubo-Toyabe peut-être encore utilisée à condition de placer un facteur $\exp(-2\nu t/3)$ devant $1/3$.
- (ii) La relaxation devient plus lente lorsque les collisions augmentent, c'est à dire lorsque ν est plus grand.
- (iii) Si ν/Δ est suffisamment grand, $P_z(t)$ est approchée par la formule analytique suivante (Dalmas de Réotier et Yaouanc¹⁵),

$$P_z^G(t) = \exp\left\{-\frac{2\Delta^2}{\nu^2} [\exp(-\nu t) - 1 + \nu t]\right\}.$$

- (iv) La forme gaussienne de la courbe devient une exponentielle pour des fluctuations rapides $\nu/\Delta \geq 5$ (« motional narrowing limit »), ayant pour limite l'expression

$$P_z^G(t, \nu) = \exp(-2\Delta^2 t / \nu). \quad (\text{II-12})$$

D'après Bonville et *al.*¹⁶, cette forme exponentielle ne s'applique pas pour un échantillon polycristallin, c'est à dire lorsqu'il faut effectuer une moyenne spatiale.

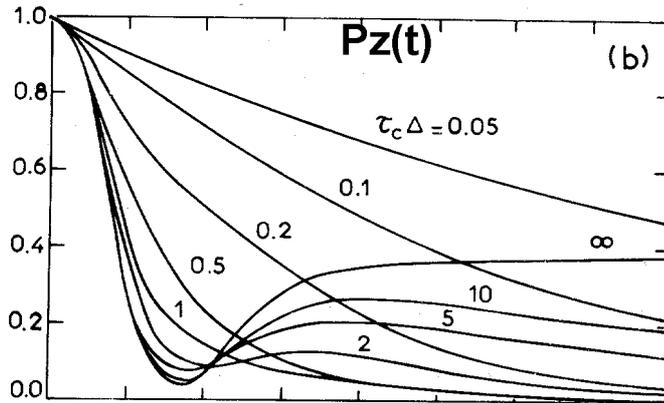


Figure II-10 : Relaxation en champ nul $P_z^G(t, \nu, \Delta)$ obtenue par l'approximation des collisions fortes pour une distribution gaussienne des champs locaux et pour différentes valeurs de ν/Δ (Hayano *et al.*⁹, Kubo et Toyabe¹⁰).

3.2 Fonctions de relaxations en TF

La configuration en champ transverse TF est la première à avoir été utilisée, et jusqu'à la fin des années 80 la plupart des expériences utilisait cette géométrie, principalement parce que les spectres sont alors moins sensibles à la qualité du faisceau de muon. Si l'on applique suivant l'axe \hat{x} un champ extérieur B_{ext} transverse, le muon précesse autour d'un champ local qui est la somme vectorielle de B_{ext} et de B , le champ interne que l'on supposera statique et isotropiquement distribué par une gaussienne. Pour $B_{ext} \gg \Delta/\gamma_\mu$, la direction du champ local est presque parallèle au champ transverse, et l'on trouve

$$P_x(t) = \cos(\omega_T t) \exp(-\Delta^2 t^2 / 2), \quad (\text{II-13})$$

avec $\omega_T = \gamma_\mu B_{ext}$. On remarque qu'aux temps courts, l'enveloppe de cette fonction se comporte comme $1 - \Delta^2 t^2 / 2$, alors qu'on a $1 - \Delta^2 t^2$ pour la fonction de Kubo-Toyabe. La polarisation est donc conservée plus longtemps en champ transverse qu'en champ longitudinal, ce qui peut se comprendre sachant qu'en configuration transverse seule la composante du champ interne parallèle au champ appliqué B_{ext} dépoliarise le muon, alors qu'en champ nul les deux composantes perpendiculaires à la polarisation initiale contribuent à la dépoliarisation.

Généralement la distribution de champs n'est pas statique. En reprenant l'approximation des processus dynamiques utilisant la théorie stochastique SCA et un taux de fluctuation ν unique, Kerh *et al.*¹⁷ ont montré que **la formule dite d'Abragam**,

$$P_x(t) = \exp\left\{-\frac{\Delta^2}{\nu^2} [\exp(-\nu t) - 1 + \nu t]\right\} \cos(\omega_T t) \quad (\text{II-14})$$

représente bien la situation intermédiaire entre le cas statique, équation II-12, et la limite des fluctuations rapides pour laquelle l'enveloppe de la dépolarisation prend une forme exponentielle :

$$P_x(t) = \exp\left(-\frac{\Delta^2}{\nu}t\right) \cos(\omega_T t). \quad (\text{II-15})$$

4. Premières mesures en μ SR de la dynamique dans les verres de spin

Nous avons vu que la μ SR est avant tout l'utilisation du muon comme une sonde magnétique locale, permettant d'apporter des informations sur les champs locaux au niveau des sites choisis par les muons ainsi que sur les variations spatiales et temporelles de ces champs, via les taux de dépolarisation et la forme des fonctions de relaxation. Il n'est alors pas étonnant que l'étude des systèmes magnétiques soit une application importante de cette spectroscopie. Avec une sensibilité aux fluctuations de champ magnétique sur une échelle de temps de 10^{-3} - 10^{-11} sec, la possibilité de détecter des champs magnétiques statiques aussi petites qu'une fraction de Gauss et aussi grande que plusieurs Teslas et avec une fenêtre de temps allant de 10 ns à environ 10 μ s, la μ SR est capable de déterminer des temps de corrélation de spins sur une large gamme dynamique reliant la technique de RMN et les expériences de diffusions de neutrons, ce qui est utile pour sonder les systèmes de spins relaxant lentement et ayant un large spectre de taux de relaxation. C'est la raison pour laquelle elle est efficacement employée pour étudier le comportement de la relaxation dans les verres de spin.

Les mesures pionnières sur le **CuMn** ont montré qualitativement qu'il y avait une augmentation rapide du taux de dépolarisation de muon dans la région de T_g ¹⁸ (Murnick *et al.* 1976). Les dépolarisations en configurations TF, LF et en champ nul ZF dans l'**AgMn** ont été analysées par Heffner *et al.*¹⁹. (1982), MacLauchlin *et al.*²⁰. (1983) et Heffner et MacLauchlin²¹ (1984) qui ont évalué la dépendance en température du temps de relaxation de spin lorsqu'on se rapproche de la température critique T_g depuis les valeurs supérieures. Ils ont également discuté du comportement à basse température. Uemera *et al.*²² (1985) ont effectué une analyse étendue des données de μ SR en dessous et au-dessus de T_g dans des composés d'**AuFe** et de **CuMn** en se basant sur un modèle qui pose la *coexistence* de champs aléatoires statiques et dynamiques ainsi que la distribution de la force des champs dipolaires locaux, puisque dans les alliages dilués il y a beaucoup de sites de muon non-équivalents. Cette série d'expériences a notamment permis d'écarter définitivement certains modèles pour le gel dans les verres de spin (modèles « inhomogènes »). Le gel n'est pas un processus par lequel certains spins deviennent statiques, et rejoints ensuite par d'autres au fur et à mesure que l'on baisse la température ; c'est un phénomène collectif où tous les spins développent une composante statique à la température de gel.

Résumons un peu les comportements trouvés par ces groupes selon les domaines de températures.

Précisons que dans ces alliages, aux températures inférieures à 200 K, les muons peuvent être considérés comme statiques et placés aléatoirement dans les sites interstitiels du réseau^{23,24,25}. Le phénomène de diffusion des muons ne prend de l'importance qu'à des températures plus élevées. Les spins magnétiques localisés sont dilués aléatoirement dans le

réseau et interagissent avec les muons essentiellement à travers une interaction dipôle-dipôle. Par chance, dans les alliages à base d'Ag et d'Au, les moments nucléaires de ces atomes matriciels sont suffisamment faibles pour négliger toute dépolarisation de muons par les noyaux. Par contre, dans le Cu, les noyaux entraîne une dépolarisation des muons ; cette nuisance peut être contournée en appliquant un petit champ longitudinal d'environ 100 G qui a pour effet de découpler cette relaxation sans pour autant influencer la dynamique intrinsèque des spins, à moins qu'on ne se trouve proche de T_g ou que la concentration d'ions magnétiques soit faible.

4.1 Comportement à basse température

(i) Commençons par la région **basse température**. Aux températures très inférieures à T_g , les spins locaux sont complètement gelés dans une des nombreuses configurations complexes qui minimisent l'énergie et présentent des directions aléatoires. Cela conduit à la dépolarisation des muons en champ nul de la forme de **Kubo-Toyabe** (équation II-7) de type lorentzien,

$$P_z^L(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - at) \exp(-at) \quad (\text{II-16})$$

conformément à la situation des systèmes dilués de spins où la largeur de la distribution des forces d'interaction est proportionnelle à la concentration x . Cette forme classique présente d'abord une décroissance jusqu'à un minimum situé à environ $at = 2$, puis tend aux temps longs vers la limite de $1/3$. En champ longitudinal (voir figure II-8²⁶), ce plateau s'élève rapidement, atteignant environ 0.9 pour des champs dix fois la valeur de la largeur a de la distribution du champ interne.

(ii) Plaçons nous maintenant à des températures plus élevées, mais toujours en dessous de T_g . Dans les systèmes réguliers (ferro ou antiferromagnétique) apparaissent des magnons, c'est à dire des fluctuations coopératives des moments locaux autour de leur position moyenne dans le temps à des fréquences caractéristiques qui sont de l'ordre de T et donc bien supérieures à celles des muons. Ici les moments locaux semblent donc toujours statiques mais avec une amplitude réduite comparée à la température nulle. En revanche, dans les verres de spin, le spectre des fréquences de magnon se révèle assez large, de sorte que des fréquences de magnons mous s'étendent jusqu'à celles des muons et bien en deçà encore. Le muon sonde assez bien ces spectres d'excitations de basses énergies dont l'existence est prédite par les simulations de Walker et Walsted²⁷. On peut se donner l'image de moments locaux avec une amplitude réduite et des fluctuations suffisamment lentes pour engendrer une dépolarisation des muons en faisant tendre vers zéro aux temps longs la composante statique $1/3$. L'effet d'un champ appliqué sur la dépolarisation ne peut être interprété sérieusement qu'à l'aide de cette image qui allie moments statiques a_s moyennés dans le temps et fluctuations ; c'est ce qu'ont fait Uemura *et al*²² (1985). L'influence de champs jusqu'à $0.5T$ a été étudiée afin d'obtenir des informations sur le spectre de bruit des fluctuations de basses fréquences. Ce spectre en fréquence a été interprété comme une loi de puissance et le taux de relaxation des muons λ chute en $H^{0.5}$. De manière générale, on s'attend à ce que λ soit proportionnel à l'intensité du bruit produit par les fluctuations à la fréquence de Larmor du muon. Cela implique qu'**en dessous de T_g** les corrélations de spins locaux diminuent **algébriquement**, et que la fonction d'autocorrélation de spin prend la forme,

$$q(t) - q(\infty) \approx ct^{-x}$$

après un temps microscopique de l'ordre de 10^{-14} sec. (Bien sûr ces analyses concernent la partie du spectre visible aux muons. Les mesures magnétiques macroscopiques standards montrent qu'il reste de la relaxation magnétique jusqu'à des temps infiniment longs). L'évolution en fonction de la température de la composante de spin statique a_s suit une courbe de type Curie, identique à ce que l'on trouve grâce aux mesures Mössbauer sur les verres de spin²².

Les systèmes de verres de spin « réentrants » offrent des comportements particuliers qui ont été théoriquement prédits par Gabay et Toulouse²⁸ (1981). Dans les séries d'alliages (comme l'**AuFe**) qui présentent un caractère verre de spin dans une certaine extrémité de la gamme de concentration et qui est ferromagnétique dans l'autre extrémité, il existe une concentration critique au-delà de laquelle le ferromagnétisme s'installe. Cependant, la manière dont l'ordre prend place dans cette région ferromagnétique n'est pas simple : lorsqu'on baisse la température, à concentration fixée, il y a d'abord la température standard de Curie T_C qui annonce l'ordre ferromagnétique, puis plus bas, T_k ou « température de canting », qui correspond au moment où les composantes de spin perpendiculaires à la direction de l'aimantation de domaine local se fige, sans qu'il y ait perte de l'ordre ferromagnétique pour les composantes parallèles à l'aimantation de domaine. En dessous de cette température apparaissent des fluctuations de basses énergies^{29,30}. Barsov *et al.*³¹ et Mirebeau *et al.*³² ont montré l'existence d'une nette augmentation du taux de dépolariation de muons à une température T_F en dessous de T_k et que l'on peut manifestement relier aux fluctuations très lentes (voir la figure II-11). Ce qui est curieux, c'est que ces fortes excitations lentes apparaissent en dessous de T_k plutôt qu'au moment de la mise en ordre, comme tel est le cas pour la transition de Curie.

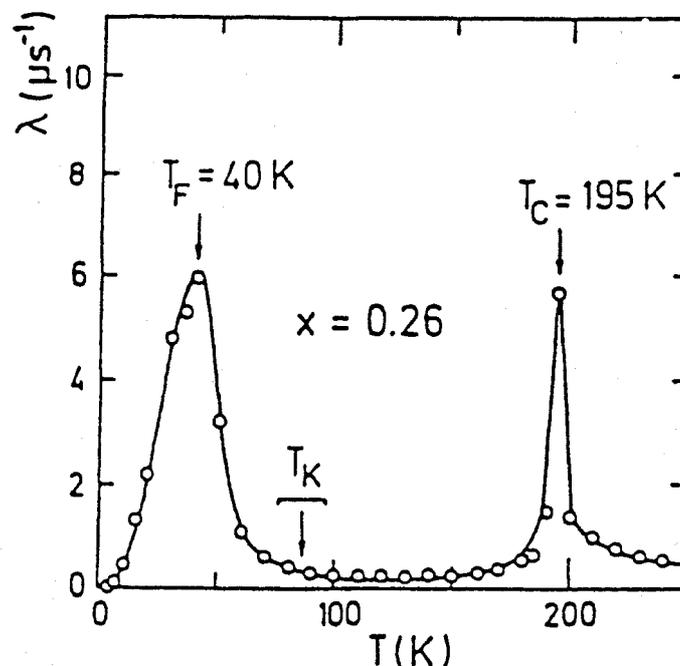


Figure II-11 : Dépendance en température du taux de relaxation dynamique dans un alliage amorphe de $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ avec $x = 0.26$. Cette figure montre l'existence de trois transitions à T_C , T_K et T_F ($T_C > T_K > T_F$) (Mirebeau *et al.*³²).

4.2 Comportement au-dessus de T_g

4.2.1 La fonction de relaxation dynamique pour des champs lorentzien

En augmentant la température, les composantes statiques des moments locaux disparaissent dès qu'on se trouve au-dessus de T_g , et la dépolarisation est purement dynamique. **La relaxation des spins est très lente à T_g à cause du ralentissement critique et devient de plus en plus rapide lorsque la température augmente.**

En première approximation, on peut supposer que tous les spins relaxent à un même taux avec un *temps caractéristique* τ . Dans le cas de systèmes de spins dilués, l'action sur les muons n'est cependant pas la même partout et varie d'un site de muon à l'autre, puisque certains muons sont proches d'un spin local (et soumis à une interaction dipolaire fortement fluctuant) et d'autres se trouvent dans des régions où il n'y a pas de spin local à proximité.

Si l'on considère sur chaque site i une « sous-distribution » gaussienne $P^G(B_i, \Delta_i)$ du champ caractérisée par une largeur Δ_i/γ_μ , il faut alors *moyenner la fonction de dépolarisation dans l'espace* selon la probabilité $\rho(\Delta)$ d'avoir une largeur Δ^2 . Cette probabilité doit satisfaire la condition

$$\rho^L(B_i, a) = \int_0^\infty \rho^G(B_i, \Delta_i) \rho(\Delta_i) d\Delta_i \quad (\text{II-17})$$

de telle façon que l'on retrouve la distribution globale lorentzienne de l'équation II-6 . L'équation II-17 conduit donc à

$$\rho(\Delta) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{a}{\Delta^2} \right) \exp\left(-\frac{a^2}{2\Delta^2} \right) \quad (\text{II-18})$$

Uemura et *al.*^{22,33} ont mené ce calcul de la fonction de relaxation en champ nul ZF $P_z^L(t, a, \nu)$ pour des champs dynamiques lorentziens avec un seul taux de fluctuation τ à partir du cas gaussien et dont la fonction de relaxation $P_z^G(t, \Delta, \nu)$, présentée dans le chapitre précédent (équation II-10), est établie dans l'approximation des collisions fortes. Ils obtiennent

$$P_z^L(t, a, \nu) = \int_0^\infty P_z^G(t, \Delta, \nu) \rho(\Delta) d\Delta \quad (\text{II-19})$$

La figure II-12a montre ces fonctions théoriques pour différentes valeurs de ν/a . La fonction $P_z^L(t, a, \nu)$, à l'instar des données expérimentales sur l'**AuFe** de la II-12b, montre une dépendance par rapport au taux de fluctuation τ , ce qui n'aurait pas été le cas si l'on avait appliqué directement la formule II-10 en partant de la fonction statique lorentzienne de l'équation II-16. *Cela montre l'importance dans les systèmes aléatoires de l'ordre de ces deux opérations : on dynamise d'abord puis on moyenne dans l'espace.*

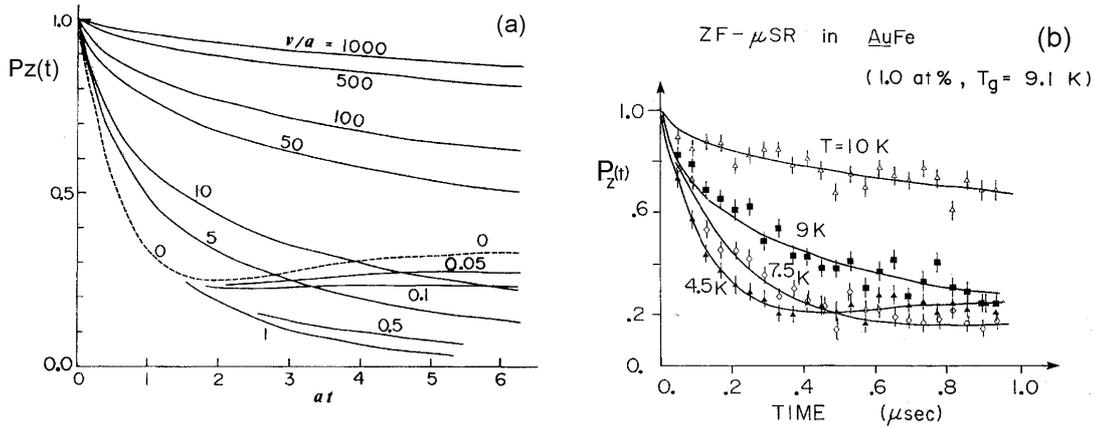


Figure II-12 : (a) Fonctions de relaxation de spin du muon en champ externe nul et pour des champs locaux lorentziens. Ces fonctions sont obtenues par le modèle de collisions fortes et après avoir moyenné dans l'espace sur l'ensemble des largeurs de distribution de champs sur les sites muoniques (b) Spectres en champ nul dans un alliage dilué de verre de spin AuFe (1 % at.) (Uemura et al.^{12,14,26}).

Dans la limite de modulation rapide $a\tau < 0.2$, l'équation II-19 se réduit à une forme de dépolarisation que l'on appelle « root exponentiel », c'est à dire une exponentielle étirée avec un exposant égale à $\sigma = 1/2$,

$$P(t) = \exp[-(\lambda t)^{1/2}]$$

avec $\lambda = 4a^2\tau$. La forme en exponentielle étirée provient donc du fait que l'on moyenne des fonctions exponentielles avec des taux de fluctuations $1/T_1$ différentes, correspondant à différentes largeurs Δ_i des champs internes. Uemura et al.²² (1985) présentent dans leur figure 4 un ensemble de courbes calculées pour différentes valeurs de $a\tau$. Ces comportements ne reflètent pas totalement ceux rencontrés expérimentalement et il faudra tenir en compte d'autres mécanismes qui sont abordés dans le paragraphe suivant. Le temps de relaxation des spins locaux $\tau(T)$ change dramatiquement près de T_g passant d'une valeur de 10^{-8} sec proche de T_g à 10^{-12} sec à environ $2T_g$. Si l'on suppose que $\tau(T)$ a un comportement critique standard, alors la divergence observée suit la loi $(T-T_g)^n$. La valeur trouvée pour l'exposant n est 2.8³⁴. Cette valeur expérimentale est en fait plus faible que celle trouvée par les simulations numériques d'Ogielski³⁵ sur des systèmes Ising qui montre un temps caractéristique qui diverge comme $(T-T_g)^7$ (voir chapitre I section 4.3). On ne sait pas si cette différence est intrinsèque. Bien au-dessus de T_g , les interactions entre les spins deviennent négligeables par rapport aux interactions entre chaque spin et le bain thermique, et la relaxation devraient être la conséquence d'un mécanisme purement intrinsèque. Le taux de relaxation devrait être indépendant de la concentration et sa variation en fonction de la température caractéristique de ce mécanisme intrinsèque. Par exemple, les interactions avec les électrons de conduction dans un métal devraient mener à une relaxation à haute température de type Korringa en $1/T$. De plus, à haute température peut s'amorcer la diffusion des muons, ce qui conduit soit au phénomène de « rétrécissement par le mouvement » ou « motional narrowing », c'est à dire que plus les moments locaux relaxent

vite, plus la dépolarisation des muons est lente^d, ou bien soit le muon peut être piégé par les impuretés magnétiques³⁶.

Alors que l'application d'un champ longitudinal n'a aucun effet dans la région des fluctuations rapides $\omega_L \tau \ll 1$ ou ω_L est la fréquence de Larmor du muon²², lorsqu'on applique un champ transverse intense le taux de dépolarisation $\lambda(H)$ peut augmenter considérablement (Heffner et al.²). C'est un effet d'élargissement inhomogène statique ; la polarisation des moments locaux qui suivent le champ appliqué varie d'un site de muon à l'autre en fonction de l'environnement local. En conséquence de quoi, le champ dipolaire n'est pas le même sur l'ensemble des sites muoniques et les taux de précession de Larmor présentent une certaine distribution, alors λ augmente avec le champ H . Cet effet d'interaction spin-spin est observable jusque bien au-delà de T_g ².

5. Une nouvelle approche complexe de la relaxation des muons

Dans la section précédente, on suppose explicitement qu'à température donnée il n'existe qu'un seul taux de relaxation du moment local et que la relaxation est exponentielle. Ces deux hypothèses sont-elles toujours valables ? Nous allons voir des exemples expérimentaux qui montrent un écart à la valeur $\beta = 1/2$ préconisée par Uemura.

5.1 La relaxation en exponentielle étirée

En réalité, le taux de relaxation peut varier fortement d'un spin à l'autre puisque dans un alliage les environnements locaux des spins individuels ne sont pas les mêmes¹⁷. De plus le taux de relaxation instantané de n'importe quel spin peut très bien dépendre de la configuration de ses voisins : en d'autre terme, la relaxation d'un spin donné peut être dépendante du temps, c'est à dire **non exponentielle**. Ces deux effets sont observés dans les simulations numériques sur un système modèle, où les orientations des spins individuels sont enregistrées³⁷ (Komori et al.1995). Les détails du comportement de la relaxation dans les systèmes réels, incluant ces deux effets, sont d'un grand intérêt mais la difficulté réside dans la façon de les extraire des données provenant de l'intégration de tous les muons, qui sont les informations fournies par l'expérience.

Campbell et al.³⁶ ont réalisé une étude des courbes de μ SR sur des alliages modérément concentrés d'AgMn (5, 7 et 10% at.) et d'AuFe (5%) en partant de la constatation que les fonctions de dépolarisations au-dessus de T_g se fittent effectivement assez bien par des exponentielles étirées (ou loi de Kohlrausch),

$$P(t) \propto \exp[-(\lambda t)^\sigma] \quad (\text{II- 20})$$

où λ est un taux de dépolarisation et σ un exposant, les deux dépendants de la température. La figure II-13 montre clairement que λ augmente lorsque la température diminue, ce qui est prévisible à cause du ralentissement critique des moments des ions de Mn ou Fe, σ chute depuis une valeur proche de 1 à haute température jusqu'à une valeur limite près de $1/3$ lorsqu'on approche T_g . Ce comportement remarquable semble être très général et il a été

^d on peut aussi dire que si le moment local relaxe exponentiellement avec un taux de $1/\tau$ alors le taux de dépolarisation du muon est proportionnel à $A^2 \tau$ où A exprime la force de couplage entre le moment et le spin du muon

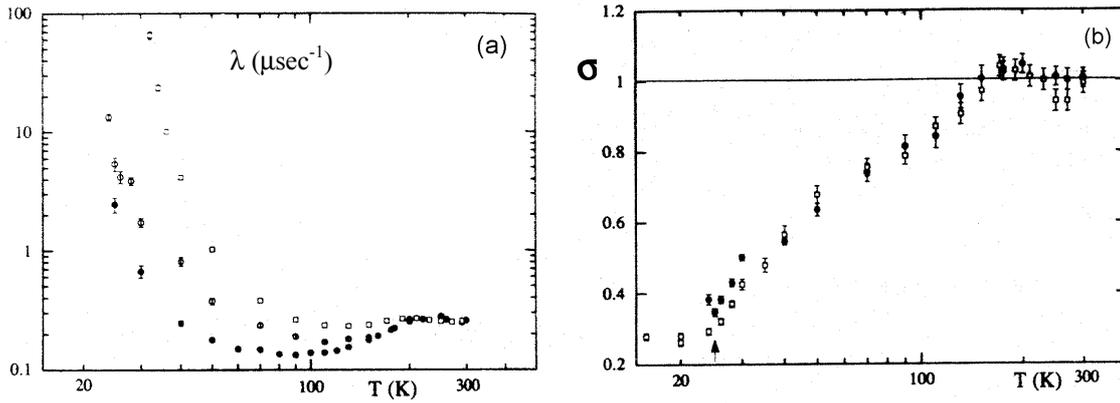


Figure II-13 : (a) Dépendance en température du taux de dépolarisation des muons λ défini comme dans l'équation II-20 pour des spectres en champ nul et pour trois échantillons d'AgMn (10% at. de Mn : carrés, 7% at. de Mn : cercles ouverts, 5% at. de Mn : cercles fermés). (b) Exposant σ de l'exponentielle étirée en fonction de la température pour de spectres en champ nul dans un échantillon d'AgMn (7% at. de Mn). La flèche indique la T_g (Campbell et *al.*³⁶).

montré qu'un grand nombre d'autres verres de spin suivent le même exemple, qu'il s'agisse de verres de spin canoniques métalliques³⁷ ou de verres de spin non-orthodoxes^{38,39,40} ou bien de verres de spin isolants⁴¹, et même dans le cas de verre de spin pyrochlore⁴². Le mécanisme purement géométrique de Uemura (voir section 4.2.1) basée sur l'hypothèse d'un unique temps de relaxation τ pour l'ensemble des spins locaux et qui mène au comportement de $P(t)$ en exponentielle étirée avec σ égale à $1/2$ n'est pas une explication adéquate. Tout d'abord, la distribution des champs internes rencontrés par les muons ici n'est pas si large puisque nous avons des composés relativement concentrés ; en effet, contrairement aux cas dilués, presque tous les muons ont au moins un moment local dans leur proximité. Il n'y a donc pas par exemple de sites où le taux de dépolarisation du muon est très lent puisqu'il n'y a pas de site interagissant très faiblement avec n'importe quel moment local, interaction qui rappelons-le s'effectue via un couplage de type dipôle-dipôle,

$$H = A[\vec{S}_i \cdot \vec{I} - 3(\vec{S}_i \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})/r^2]$$

Deuxièmement, ce modèle de Uemura devrait conduire à un **exposant d'étirement σ indépendant de la température**, ce qui n'est pas le cas observé comme dans les modèles supposant un unique temps de relaxation τ . $P(t)$ serait donc plutôt gouverné par une distribution intrinsèque des temps de relaxation de spin, plutôt que par un effet géométrique de distribution de la force de couplage A . En effet, Campbell et *al.* pensent plutôt que tous ces comportements relevés s'expliquent par le double effet d'un **élargissement du spectre des taux de relaxation du spin local** combiné à une **relaxation non-exponentielle sur les sites individuels**. Lorsque σ atteint environ 1 à haute température, c'est le signe que l'on entre dans un régime dans lequel la relaxation est « normal », c'est à dire où tous les spins relaxent selon une unique exponentiel simple. Lorsque σ prend des valeurs plus faibles, cela veut dire que le spectre de relaxation spécifique des verres de spin s'élargit. Très près de T_g , $\lambda(T)$ diverge et la distribution du taux de relaxation prend une forme standard pour tous les échantillons ce qui résulte en une dépolarisation des muons de la forme,

$$P(t) \propto \exp\left[-(\lambda t)^{1/3}\right]$$

Le crossover vers une dépolarisation exponentielle apparaît très souvent bien au-dessus de T_g , généralement à une température entre 5 et $10T_g$.

Ce comportement est étonnamment universel et la valeur limite $1/3$ de σ se retrouve dans beaucoup d'autres systèmes. Cette universalité implique celle de la forme de la dynamique que l'on associe à la dépendance en température du spectre du taux de relaxation dont l'élargissement est une conséquence nécessaire à l'établissement de l'ordre dans les verres de spin.

Campbell *et al.* ont également cherché à inverser l'information, c'est à dire à dériver la forme de la fonction de relaxation d'autocorrélation de spin $q(t)$ directement depuis la forme des courbes de μ SR $P(t)$. Ils utilisent des hypothèses strictes qui ne sont peut-être pas justifiées :

(i) La dynamique des verres de spin est traitée en terme de distribution de processus individuels et locaux de relaxation exponentielle. Le taux de dépolarisation de muon λ sur un site donné est alors proportionnel au temps de relaxation des spins locaux τ qui se trouvent dans son entourage immédiat, $\lambda \propto A\tau$. Ces approximations supposent donc que la décroissance de la fonction d'autocorrélation est donnée par une somme de relaxations exponentielles individuelles chacune avec un certain poids déterminé par la distribution de τ . Cette approximation d'une somme de temps de relaxation est proche d'un modèle de « clusters » relaxant indépendamment qui a été utilisé pour analyser des données de Mössbauer⁴³.

Ce qui est sûr, c'est que même si $P(t)$ n'est pas réellement une exponentiel étirée, il est clair qu'une faible valeur de σ dans la dépolarisation va entraîner une large distribution des temps de relaxation et alors $q(t)$ pendra un comportement fortement non-exponentiel.

Si on suppose que chaque muon i possède un taux de relaxation exponentiel λ_i alors la forme totale de $P(t)$ reflète la distribution de λ_i à travers une transformation de Laplace

$$P(t) = \int_0^{\infty} G(\lambda_i) \exp(-\lambda_i t) d\lambda_i \quad \text{soit}$$

$$G(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} P(t) \exp(\lambda t) dt$$

Si on prend l'exemple de $P(t) = \exp[-(\lambda t)^{1/2}]$, les manuels donnent une formule analytique pour $G(\lambda_i)$

$$G(\lambda_i) = \left[\frac{\lambda^2}{2(\pi\lambda_i^3)^{1/2}} \right] \exp\left(-\frac{\lambda^4}{4\lambda_i}\right).$$

(ii) De plus, la deuxième approximation de Campbell *et al.* consiste à dire que chaque muon i reflète la relaxation d'un spin local avec un seul temps de relaxation τ_i proportionnel à λ_i (voir la note d). La relaxation *globale* de la fonction d'autocorrélation de spin est alors donnée par,

$$q(t) = \int_0^{\infty} G(\lambda_i) \exp(-t/a\lambda_i) d\lambda_i,$$

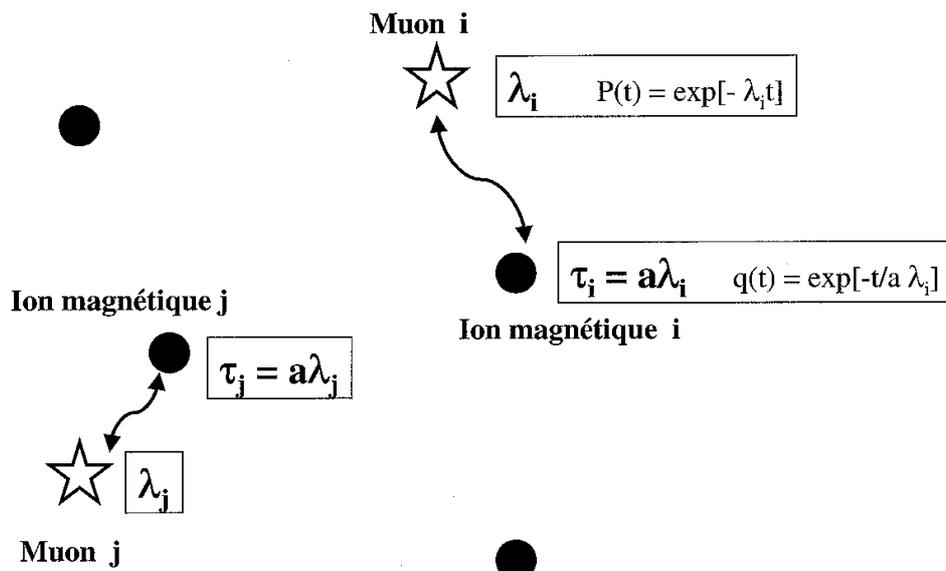


Figure II-14 : Schéma expliquant le modèle utilisé par Campbell et *al.* Chaque muon relaxe exponentiellement avec un taux λ_i différent selon le site où il se trouve. De plus, il ne reflète la relaxation que d'un seul spin local avec un seul temps de relaxation $\tau_i \propto \lambda_i$.

où $\tau_i = a\lambda_i$. Le calcul donne,

$$q(t) = \frac{1}{\left(1 + \frac{4t}{a\lambda^4}\right)^{1/2}}$$

et montre ainsi par cette méthode qu'une dépolarisation non-exponentielle $P(t)$ découle d'une relaxation fortement non-exponentielle de la corrélation de spin $q(t)$ mais qui n'a pas la forme d'une exponentielle étirée. Il faut cependant garder des réserves sur la forme exacte de $q(t)$ puisque les hypothèses énoncées ne sont peut-être pas exactes : la forme précise de $P(t)$ peut ne pas être une exponentielle étirée (celle-ci consistant juste à une approximation de fit convenable mais sans signification fondamentale), la relaxation de chaque spin local individuel peut ne pas être purement exponentielle et plus d'un seul spin peut contribuer à la relaxation d'un muon.

En conclusion de cette étude de Campbell et *al.*, on peut dire que dans les systèmes réels de verres de spin comme dans les systèmes des simulations de verres de spin Ising, $q(t)$ devient fortement non-exponentielle (avec distribution des taux de relaxation de spin local) en dessous d'une certaine température caractéristique bien au-dessus de T_g . Cela peut-être lié au fait de moyennner spatialement différentes formes exponentielles ou bien une dynamique non-markovienne explique-t-elle cette constatation ou bien les deux raisons à la fois. La forme de $q(t)$ continue de s'élargir au fur et à mesure que la température baisse **jusqu'à T_g où $q(t)$ prend une forme proche de $\exp[-(\lambda t)^{1/3}]$** , puisque les calculs numériques effectués

montrent que pour chaque fonction $P(t)$ avec un exposant σ différent, la fonction $q(t)$ correspondante possède une forme qui lui est similaire

5.3 Généralisation de la relaxation d'Abragam

Il est difficile en partant de la méthode SCA d'obtenir une fonction analytique pour la relaxation des muons dans le domaine $\nu/\Delta \sim 1-5$. Abragam en 1961 apporte une première expression approximative dans cette région concernant la fonction de relaxation en champ transverse TF

$$P_x^G(t, \nu) = \exp\left[-\frac{\Delta^2}{\nu^2} \left\{e^{-\nu t} - 1 + \nu t\right\}\right],$$

que l'on appelle la « formule d'Abragam ». Amit Keren a proposé en 1994 une nouvelle expression analytique généralisant cette fonction de relaxation d'Abragam dans le cas d'un champ nul ZF et longitudinal LF et en appliquant les résultats obtenus à l'étude de la fonction de polarisation dans les verres de spin⁴⁴.

On a vu que la méthode SCA, basée sur un modèle semi-classique de dynamique de Kubo-Toyabe (DKT), intègre aussi bien la relaxation statique que dynamique ainsi que l'effet d'un champ longitudinal extérieur. De plus, elle peut s'appliquer à n'importe quelle distribution de champ et taux de collisions ν et elle permet également de rendre compte du recouvrement de $P(t)$ en dynamique très lente. Cependant on peut reprocher à ce modèle de ne pas avoir un résultat analytique. Keren utilise un développement en perturbation développé par McMullen et Zaremba⁴⁵ et obtient une formule analytique très utile en champ nul ZF et longitudinal LF,

$$P_z(t, \nu, \omega_L) = \exp[-\Gamma(t)t]$$

où

$$\Gamma(t)t = \frac{2\Delta^2}{(\nu^2 + \omega_L^2)^2} \left[(\omega_L^2 + \nu^2)\nu t + (\omega_L^2 - \nu^2) \left\{ 1 - e^{-\nu t} \cos(\omega_L t) \right\} - 2\nu\omega_L e^{-\nu t} \sin(\omega_L t) \right] \quad (\text{II-21})$$

Aucune hypothèse n'est faite concernant la distribution de champ et il est seulement supposé que la forme de la fonction de corrélation champ-champ prend la même forme exponentielle que dans le modèle SCA

$$\Phi(t) = 4 \frac{\Delta^2}{\gamma_m^2} \exp(-\nu t)$$

où Δ/γ_m est le second moment de la distribution de champ et ν l'inverse du temps de corrélation. Comme dans tout traitement en perturbation, cette expression n'est valable que sur un domaine limité des paramètres et il n'est pas possible de discuter le cas de fluctuations statiques à $t \rightarrow \infty$ et de retrouver le recouvrement à $1/3$. En effet, l'équation II-21 est une bonne approximation de la relaxation des muons pour $\Delta/\nu < 1$ ainsi que pour $\nu t < 1$. Examinons-en certaines limites intéressantes,

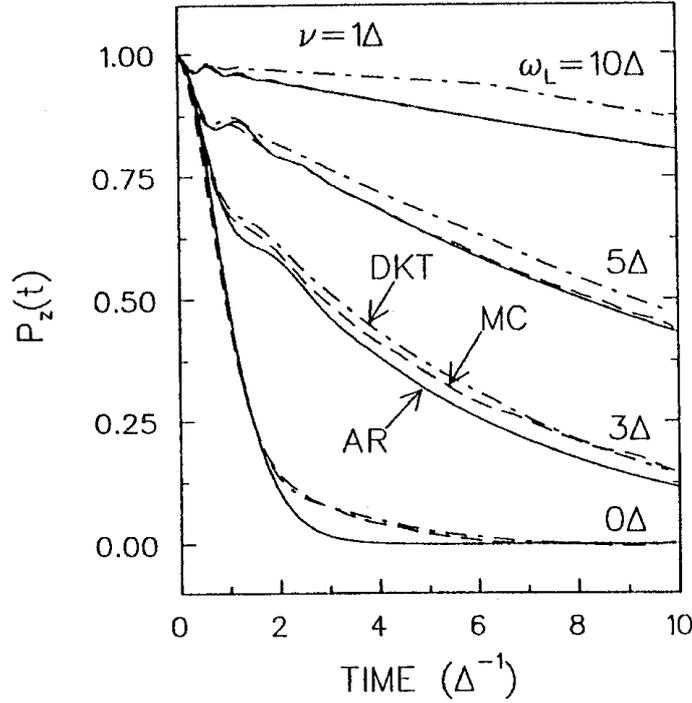


Figure II-15 : Comparaison de fonctions de relaxation en champ nul ZF et longitudinaux LF obtenues par le modèle SCA (DKT), les simulations numériques (MC) et l'approximation analytique de Keren (Equation II-21) (AR) (Keren⁴⁴).

- (i) Dans la limite du champ nul ($\omega_L \rightarrow 0$), cette expression prend la forme

$$\Gamma(t)t = \frac{2\Delta^2}{\nu^2} (e^{-\nu t} - 1 + \nu t)$$

similaire à la formule d'Abragam mais avec un facteur 2 devant le taux de relaxation traduisant qu'en champ longitudinal deux composantes des fluctuations du champ interne contribuent à la dépolarisation.

- (ii) Dans la limite des fluctuations rapides $\Delta/\nu \ll 1$, on trouve un taux de relaxation $\lambda = \Gamma(t)$,

$$\Gamma(t)t = \frac{2\Delta^2 \nu t}{\nu^2 + \omega_L^2} \propto t$$

et une dépolarisation de forme exponentielle. Ce résultat est aussi retrouvé par le modèle SCA.

- (iii) Dans la limite des temps courts, on a

$$\Gamma(t)t = \Delta^2 t^2 + O(t^3)$$

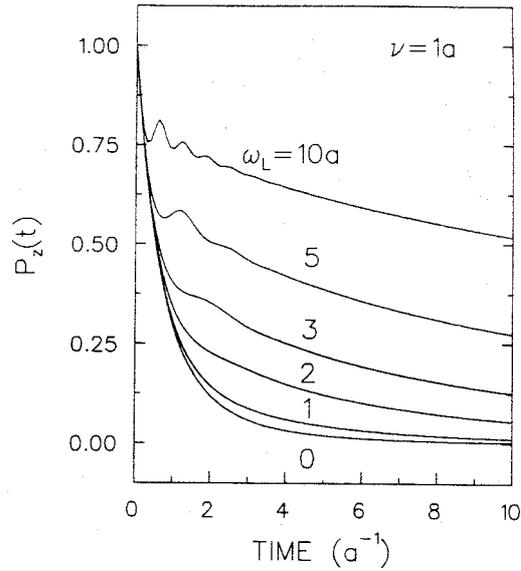


Figure II-16 : Fonctions de relaxation du muon dans un verre de spin dilué en champs longitudinaux pour différentes valeurs de ω_L . Ces courbes proviennent de l'équation II-22 (Keren⁴⁴).

ce qui montre *une relaxation gaussienne* ne dépendant ni du champ externe ni du taux de fluctuation mais uniquement du second moment de la distribution du champ.

La figure II-15 montre la comparaison de ces résultats avec ceux du modèle SCA et ceux fournis par des simulations Monte-Carlo. L'accord entre ces trois méthodes est relativement bon. Notons que dans tous les cas, on observe des **oscillations aux temps courts** $\nu t \rightarrow 0$. Tandis que les résultats du modèle SCA se rapprochent des simulations à faible champ LF, ce sont les résultats analytiques de Keren qui semblent plus proches des simulations à fort champ LF. Ces courbes de dépolarisation relaxent plus vite que celles du modèle SCA et sont plus difficiles à dépolariser.

5.4 Application aux verres de spin dilués

Keren a appliqué ces nouvelles fonctions de relaxation analytiques au cas des verres de spin dilués pour lesquels il faut, comme nous l'avons vu au paragraphe 4.2.1, procéder à une moyenne spatiale de la fonction de dépolarisation sur l'ensemble des largeurs Δ , selon la formule de l'équation II-19. Il trouve,

$$\begin{aligned}
 P_z(t) &= \int_0^{\infty} \exp[-\Gamma(t)t] \rho(\Delta) d\Delta \\
 &= \exp\left(-\sqrt{2a^2\gamma(t)t}\right)
 \end{aligned}
 \tag{II-22}$$

ou

$$\gamma(t) \equiv \Gamma(t) / \Delta^2$$

La figure II-16 montre cette fonction $P_z(t)$ pour plusieurs valeurs de champs appliqués. Notons tout d'abord à nouveau la présence **d'oscillations aux temps courts à la fréquence ω_L** . On remarque que le recouvrement en champ (découplage) est moins effectif que dans le cas d'une seule largeur Δ . On remarque aussi deux particularités dans le cas des verres de spin : dans la limite des fluctuations rapides, en utilisant $\Gamma(t)$ de l'équation II-22, la relaxation devient une **exponentielle étirée** avec un exposant $1/2$ au lieu d'une exponentielle « simple », et on constate que dans la limite des temps courts, la forme de la relaxation n'est plus gaussienne mais exponentielle.

5.5 Etude analytique de la forme de la fonction d'autocorrélation de spin $q(t)$

Depuis ces dernières années, notamment avec l'utilisation massive de simulations sur ordinateur, il y a de fortes évidences expérimentales montrant la nature **fortement non-exponentielle** de certaines relaxations. La μ SR est un outil efficace pour examiner ce comportement non-exponentiel dans les verres de spin ainsi que la forme de la fonction d'autocorrélation dynamique spin-spin $q(t)$. Dans le calcul de la fonction de dépolarisation du paragraphe précédent, Keren suppose simplement que la fonction de corrélation champ-champ est de forme exponentielle.

5.5.1 La relaxation spin-réseau du muon

Dans la section précédente, l'analyse de Campbell *et al.* ne repose que sur des mesures en champ nul ZF. On peut aller plus loin en exploitant les mesures effectuées en champs appliqués. En effet, lorsque les champs locaux fluctuent selon la fonction d'autocorrélation

$$\frac{\langle B(0)B(t) \rangle}{\langle B(0)^2 \rangle} = \exp(-\nu t),$$

on peut faire la transformée de Fourier pour obtenir le spectre en puissance dans l'espace des fréquences $PW(\omega) \propto \nu / (\nu^2 + \omega^2)$. L'application d'un champ longitudinal LF crée des niveaux de Zeeman pour les spins des muons avec une différence d'énergie de $\eta\omega_L$. Les transitions entre ces niveaux ont lieu avec une probabilité proportionnelle à la composante $\omega = \omega_L$ du spectre de puissance des fluctuations de champ $PW(\omega)$. La probabilité de transition entre niveaux de Zeeman constitue donc une mesure de la puissance spectrale des fluctuations des champs locaux à la fréquence de Larmor du muon²¹. Ainsi, ce processus de dynamique de « spin flipping » mène-t-elle à un taux de relaxation $1/T_1 \propto \nu / (\nu^2 + \omega_L^2)$. On obtient la fonction de dépolarisation des muons

$$P_z^G(t, \nu, \omega_L) = \exp\left[-\frac{2\Delta^2 \nu t}{\nu^2 + \omega_L^2}\right]$$

Cette expression exponentielle n'est valable que dans la limite des fluctuations rapides $\nu/\Delta \gg 1$, où la relaxation est principalement causée par ce « spin flipping ». Une telle transition entre les niveaux de Zeeman demande un échange d'énergie entre les spins et le réseau, c'est pourquoi on appelle aussi ce processus « relaxation spin-réseau » ou processus « T_1 ». Lorsque ν est plus proche de Δ , la relaxation du spin du muon reflète à la fois le processus de déphasage sans échange d'énergie et le processus dynamique « T_1 ». On peut aussi voir que ce taux de relaxation dynamique $1/T_1$ dépend faiblement du champ appliqué LF puisque ω_L est souvent très faible comparée aux taux de fluctuations typiques dans les solides^e.

5.5.2 Relations d'échelle dans les données de μ SR et détermination de la fonction de corrélation de spin

L'étude de la dynamique apporte une lumière importante sur la compréhension de la transition vitreuse⁴⁶. Le comportement de la relaxation dans les verres de spin est notamment mesuré par une quantité décisive, la fonction d'autocorrélation dynamique spin-spin,

$$q(t) = \langle S_i^z(t) S_i^z(0) \rangle$$

En dessous de la température de gel T_g , il est établi que cette fonction $q(t)$ décroît, après un certain temps microscopique de l'ordre de 10^{-14} sec, comme une **loi de puissance** (LP)²⁰, à savoir une fonction invariante en échelle de temps,

$$q(t) - q(\infty) \approx c \frac{1}{t^x}$$

MacLauchlin *et al.*²⁰ ont montré ce comportement dans un échantillon d'AgMn. Toutefois, au-dessus de T_g , où $q(\infty) = 0$, la forme de $q(t)$ est énormément débattue. Les expériences penchent pour la forme en loi de puissance et l'exponentielle étirée (EE), dont l'échelle de temps est définie par $1/\lambda$,

$$q(t) \approx c \exp[-(\lambda t)^\beta]$$

Les lois d'échelle générales près des transitions de phase impliquent plutôt une **loi de puissance avec un temps de coupure** (LPC),

$$q(t) \approx c \frac{1}{t^x} f(\lambda t)$$

avec λ tendant vers zéro lorsque $T \rightarrow T_g$.

^e Par exemple, ω_L prend la valeur 85.1 MHz pour un champ LF de $H_L=1000$ G. Les taux de fluctuations typiques dans les solides se situent plutôt entre $\nu = 10^{13}$ - 10^{12} /sec.

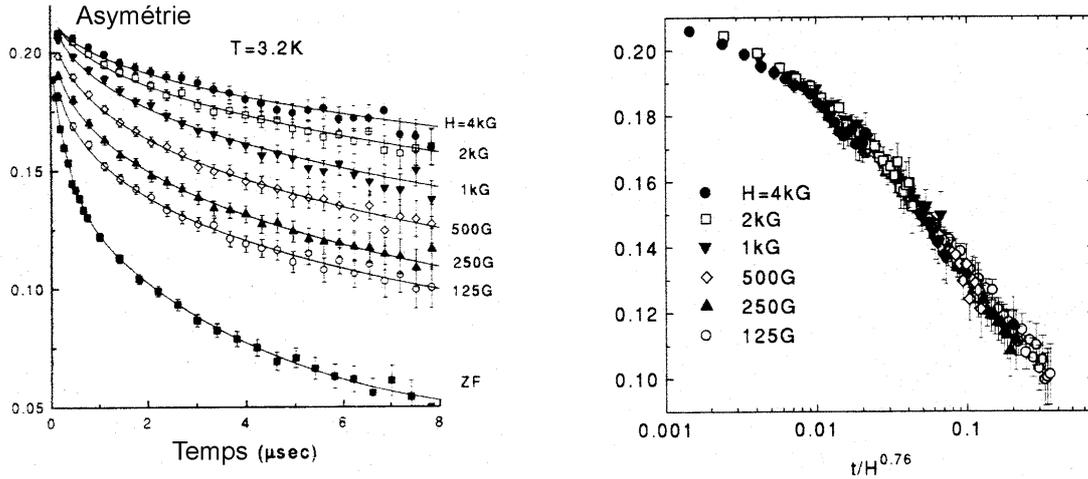


Figure II-17 : A gauche, courbes de dépolarisations obtenues à $T = 3.2 \text{ K}$ ($T_g = 2.95 \text{ K}$) avec l'AgMn(0.5 % at.) pour différentes valeurs de champs appliqués (les lignes ne sont que des guides visuels). A droite, on retrouve ces mêmes courbes exprimées avec en abscisse $t/H^{0.76}$ (Keren et *al.*⁴⁷).

Keren et *al.*⁴⁷ ont effectué des mesures de μSR en champs longitudinaux LF sur un verre de spin Heisenberg très dilué l'AgMn (0.5% at.) et ont trouvé que cette dernière équation LPC décrit le mieux les données puisqu'elle explique bien les relations d'échelle qui ressortent des courbes de μSR . Ces relations d'échelle réduisent, à température donnée et par transformation d'échelle sur le temps et le champ appliqué, tous les spectres de relaxation des muons à une forme unique. Elles se justifient par l'analyse qui se base sur le travail de Heffner et *al.*²¹ et présenté dans la section précédente 5.5.1 qui montre que dans la phase paramagnétique d'un verre de spin ou dans **la limite des fluctuations rapides** $\Delta\tau \ll 1$, si l'on néglige l'effet du champ externe H sur $q(t)$, la dépolarisation dans un champ \vec{B} est directement reliée au spectre en puissance des fluctuations du champ dipolaire sur le site du muon,

$$P_z(t, H) = \exp\left[-2\Delta^2 \frac{t}{\tau(H)}\right] \quad (\text{II-23})$$

où Δ est le second moment de la distribution du champ interne et le temps caractéristique de dépolarisation,

$$\frac{1}{\tau(H)} = \int_0^\infty \frac{\langle \vec{B}(t) \vec{B}(0) \rangle}{\langle \vec{B}^2 \rangle} \cos(\gamma_\mu H t) dt$$

est proportionnel à la transformée de Fourier de $q(t)$ si, comme l'ont justifié Heffner et *al.*²¹, on remplace la fonction de corrélation de champ par $q(t)$. En plus de la distribution de Δ , Keren et *al.* ont aussi supposé que si tous les moments ont la même forme de relaxation $q(t)$, chaque spin cependant ont un préfacteur c . Cette dépendance spatiale de $1/\tau(H)$ à travers celle d'un préfacteur c ,

$$1/\tau(H) = c \times 1/t(H)$$

conduit à moyenner l'équation II-23 sur toutes les valeurs possibles de Δ et c . La polarisation de muon obtenue obéit alors asymptotiquement à la relation d'échelle

$$P_z(t, H) = P_z\left(\frac{t}{H^\gamma}\right). \quad (\text{II-24})$$

Si $q(t)$ est une loi de puissance alors $\gamma = 1 - x$ ce qui est exactement la relation qui découle de Heffner *et al.*²¹. On trouve la même chose pour une loi de puissance coupée. Si $q(t)$ est une exponentielle étirée alors $\gamma = 1 + \beta$ pour $\gamma_\mu H \gg \lambda$. Ainsi, la valeur de γ permet-elle de distinguer parmi plusieurs fonctions d'autocorrélation $q(t)$.

Les courbes expérimentales de dépolarisation de l'AgMn à $T=3.2K$ (figure II-17) et à différents champs longitudinaux LF montrent, lorsqu'elles sont représentées en $t/H^{0.76}$, que la valeur de l'exposant critique dynamique à cette température est de $\gamma = 0.76 \pm 0.05$, ce qui autorise à ne **retenir que la LP et la LPC pour la forme de $q(t)$** . Cependant les auteurs penchent plutôt pour la loi de puissance avec un temps de coupure : 1) parmi les deux, c'est la seule fonction qui montre « un crossover » entre les hautes et basses fréquences, ce qui explique que la courbe en champ nul ZF, relaxe en temps fini malgré la prédiction de l'équation II-24 selon laquelle le muon doit relaxer instantanément lorsque $H \rightarrow 0$. 2) si on « fitte » les données avec une forme de dépolarisation en exponentielle étirée (section 5.1)

$$A_0 \exp[-(\lambda t)^\sigma] \quad ,$$

et que l'on trace la courbe $\lambda = \{-\ln[P(H, t_1)]\}^{1/\sigma}$ avec t_1 et σ fixé, celle-ci se rapproche assez bien de la transformée de Fourier de la **fonction dite d'Ogielski**,

$$\frac{1}{t^{0.25}} \exp[-(\lambda t)^{0.6}] \quad (\lambda \text{ fixé}).$$

Cette fonction est une approximation d'une loi de puissance coupée que l'on retrouve dans les simulations numériques sur les verres de spin Ising³⁵. Signalons enfin que la fonction de polarisation des muons décroît selon une exponentielle étirée avec $\sigma \rightarrow 1/3$ lorsque $T \rightarrow T_g$ conformément à l'étude de Campbell *et al.*³⁶

En résumé, Keren *et al.* ont montré que parmi les trois fonctions, seule la loi de puissance avec un temps de coupure est en accord avec les données expérimentales. Cela constitue la première détermination expérimentale de $q(t)$ au-dessus de T_g dans les verres de spin.

Références

¹ Neddermeyer S H et Anderson C D, 1937, *Physical Review* **51** 884

² Chappert *et al.*, 1984, Principles of the μ SR Technique dans « Muons and Pions in Material Research » édité par Chappert et Grynszpan (North Holland)

- ³ Brewer et al., 1975, « Muon Physics » Vol. III édité par Hugues V W et Wu C S, Academic Press, New-York
- ⁴ Thèse d'Amit Keren, 1994, Columbia University
- ⁵ Blundell, 1999, *Contemporary Physics* **40** 175
- ⁶ Walstedt et Walker, 1974, *Physical Review. B* **9** 4857-67
- ⁷ Luke G M, Le L P, Sternlieb B J, Wu W D, Uemura Y J, Brewer J H, Riseman T M, Isibashi Sand Uchida S, 1991, *Physica C* **185** 1175
- ⁸ Hayano et al., 1978, *Physical Review Letters* **41** 1743
- ⁹ Hayano et al., 1979, *Physical Review B* **20** 850
- ¹⁰ Kubo et Toyabe, 1967, *Magnetic Resonance and Relaxation* p.810 (North Holland, Amsterdam), édité par Blinc R.
- ¹¹ Kubo R, 1981, *Hyperfine Interactions* **8** 731
- ¹² Uemura et al., 1980, *Physical Review Letters* **45** 583
- ¹³ Uemura et al., 1981, *Solid State Communications* **39** 461
- ¹⁴ Uemura et al., 1985, *Physical Review B* **31** 546
- ¹⁵ Dalmas de Réotier et Yaouanc, 1992, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 4533
- ¹⁶ Bonville P, Dalmas de Réotier P, Yaouanc A, Polatsek G, Gubbens P C M et Mulders A M, 1996, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 7755
- ¹⁷ Kerh K W, Honig G et Richter D 1978 *Z.Phys. B* **32** 49-58
- ¹⁸ Murnick D E, Fiory A T, et Kossler W J, 1976, *Physical Review Letters* **36** 100
- ¹⁹ Heffner R, Leon M, Schillaci M E, Maclauchlin D E et Dodds S A, 1982, *Journal of Applied Physics* **53** 2174
- ²⁰ Maclauchlin D E, Gupta L C, Cooke D W, Heffner R H, Leon M et Schillaci M E, 1983, *Physical Review Letters* **51** 927
- ²¹ Heffner R, Maclauchlin D E, 1984, *Physical Review B* **29** 6048
- ²² Uemura Y J, Yamazaki T, Harshman D R, Senba M et Ansoldo E J, 1985, *Physical Review B* **31** 546
- ²³ Hartmann O, 1979, *Hyperfine Interactions* **6** 206
- ²⁴ Clawson C W, Crowe K M, Rosenblum S S, Kohn S E, Huang C Y, Smith J L, Brewer J H, 1983, *Physical Review Letters* **51** 114
- ²⁵ Brown J A et al., 1981, *Physical Review Letters* **47** 261
- ²⁶ dans « Muon science. Muons in physics, chemistry and materials », 1999, édité par LEE S, Kilcoyne S H, Cywinski R. Proceedings of the fifty first scottish universities summer school in physics, Août 1998
- ²⁷ Walker L R et Walsted R E, 1983, *Journal of Magnetism and Magnetic materials* **14** 1289
- ²⁸ Gabay M et Toulouse G, 1981, *Physical Review Letters* **47** 201
- ²⁹ Hennion B et al., 1984, *Journal of Physics F* **14** 489
- ³⁰ Hennion B et al., 1986, *Physica B* **49** 136
- ³¹ Barsov S G et al., 1994, *Hyperfine Interactions* **85** 357
- ³² Mirebeau et al., 1997, *Hyperfine Interactions* **104** 343
- ³³ Uemura Y J, Yamazaki T, Hayano R S, Nakai R et Huang C Y, 1980, *Physical Review B* **31** 546
- ³⁴ Pinkvos H, Kalk A et Schwink C, 1990, *Physical Review B* **41** 590
- ³⁵ Ogielski A T, 1985, *Physical Review B* **32** 7384
- ³⁶ Campbell I A, Amato A, Gygax F N, Herlach D, Schenk A, Cywinsky R et Kilcoyne S H, 1994, *Physical Review Letters* **72** 1291
- ³⁷ Komori T, Hukushima K et Takayama H, 1995, *Journal of the Physical Society of Japan* **64** 4418
- ³⁸ Cywinski R, Rainford B D, 1994, *Hyperfine Interactions* **85** 215
- ³⁹ Telling M T L, Ritter C et Cywinski R, 1998, *Journal of Magnetism and Magnetic materials* **177** 1480
- ⁴⁰ Stewart J R, Hillier A D, Kilcoyne S H, Manuel P, Telling M T F et Cywinski R, 1998, *Journal of Magnetism and Magnetic materials* **177** 602 ? ? ?
- ⁴¹ Campbell et al., unpublished
- ⁴² Dunsiger S R et al., 1996, *Physical Review B* **54** 9019
- ⁴³ Meyer C, Hartmann-Boutron, Greneche J M et Varret F, 1988, *Journal de Physique (Paris), Colloq.* **49** C8-1155 ; Pösinger A. et al., 1991, *Journal of Physical Condensed Matter* **3** 2713
- ⁴⁴ Amit Keren, 1994, *Physical Review B* **50** 10 039
- ⁴⁵ McMullen T et Zaremba E, 1978, *Physical Review B* **18** 3026
- ⁴⁶ Bouchaud J. P. et al., 1996, **226A** 243
- ⁴⁷ Keren A, Mendels P, Campbell I A, 1996, *Physical Review Letters* **77** 1386

Chapitre III

Fe_xTiS_2 : un verre de spin Ising Elaboration chimique et propriétés expérimentales

1	DIAGRAMME DE PHASE MAGNETIQUE	66
2	STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE	66
3	PROPRIETES MAGNETIQUES	69
3.1	ANISOTROPIE UNIAXIALE	69
3.2	VALENCE DES IONS DU FER.....	69
3.3	DYNAMIQUE A BASSE TEMPERATURE	70
3.4	DYNAMIQUE A HAUTE TEMPERATURE	71
4	ELABORATION ET CARACTERISATIONS MAGNETIQUES	74
4.2	ELABORATION CHIMIQUE	74
4.2	CARACTERISATIONS MAGNETIQUES	75
4.2.1	<i>Observations de la transition verre de spin</i>	75
4.2.2	<i>Observation de l'anisotropie</i>	78
5	CARACTERISATIONS STRUCTURALES	78

Les métaux de transition dichalcogènes TX_2 (T, groupe IV, V, VI ; X, chalcogène) sont des matériaux structurés en couches et caractérisés par l'existence de ce qu'on appelle des gaps de van der Waals, c'est à dire des plans sur lesquels on peut insérer divers atomes M pour former des *composés d'intercalation*, M_xTX_2 . Parmi les atomes intercalés les plus étudiés, on trouve les métaux de transition 3d (V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni). Les propriétés de ces métaux 3d dans le groupe dichalcogène V, comme le M_xTiS_2 , révèle un caractère itinérant des électrons¹. Parmi ceux-là, le Fe_xTiS_2 est un matériau tout à fait unique qui présente des propriétés magnétiques différentes selon la concentration x d'atome de fer. L'existence de tels matériaux remontent à 1956². Ils constituent le principal composé d'étude de ce travail de thèse.

1 Diagramme de phase magnétique

Trois phases magnétiques de Fe_xTiS_2 sont indiquées en fonction de la concentration x sur la figure III-1³. A faible concentration ($x < 0.20$), le comportement magnétique est celui d'un *verre de spin*. A forte concentration ($x > 0.40$), une phase *ferromagnétique* apparaît et dans la région intermédiaire ($0.2 < x < 0.4$), on se trouve dans la phase dite d'amas de spin ou « *cluster glass* ». Qu'entend-on par « *cluster glass* » ? Tandis que dans la phase verre de spin les interactions indirectes RKKY sont responsables du gel coopératif des spins, la région intermédiaire, appelée également phase mictomagnétique, trouve son appellation dans l'existence d'amas de spin géants parcourant tout l'échantillon et où un ordre atomique local à tendance à se former, mais les propriétés générales que l'on y rencontre sont celles des verres de spin « classique ». Une différence toutefois, est à noter : La température de transition ne varie presque pas dans la phase d'amas de spin, tandis que dans les régions de concentration verre de spin et ferromagnétique elle croît linéairement en fonction de x . Les frontières entre ces différents comportements sont floues et peuvent fluctuer, entre autre, d'un échantillon à l'autre et selon la technique expérimentale d'étude. L'intéressante question de savoir s'il existe dans les grandes concentrations une phase réentrante reste en réalité posée. Si Satoh *et al.*⁴ semblent discerner cette réentrance en observant la relaxation de l'aimantation rémanente isotherme, elle n'apparaît pas au travers de l'analyse de l'aimantation en fonction d'un champ extérieur.

2 Structure cristallographique

La matrice TiS_2 est un cristal de structure hexagonale dont la structure est de type 1T-CdI₂. Elle consiste en la répétition de trois couches S-Ti-S perpendiculaires à l'axe c : une couche métallique de titane entre deux plans non-métalliques de soufre. Le composé Fe_xTiS_2 est

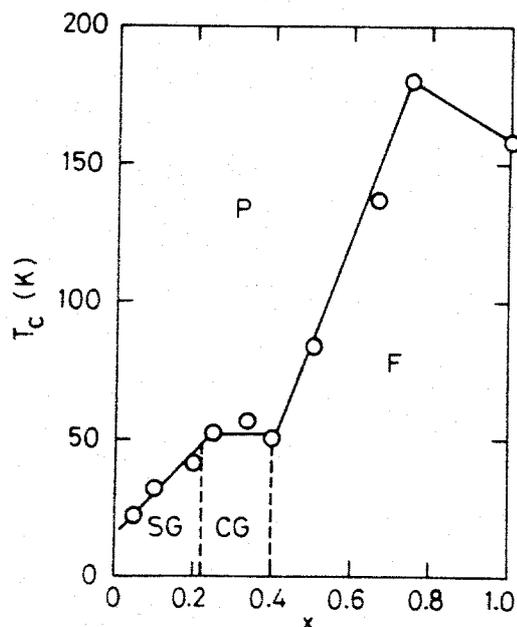


Figure III-1 : Diagramme de phase magnétique T_c - x de Fe_xTiS_2 . (SG) verre de spin, (CG) cluster glass, (F) ferromagnétisme. Neghisi *et al.*⁹

formé de l'intercalation de fer dans des sites octaédriques entre deux couches consécutives de soufre. Les atomes de fer occupent les couches dites de gap de van der Waals. Ces couches correspondent, dans un matériau lamellaire, à des couches manquantes. Les couches restantes de part et d'autre sont alors faiblement liées par des forces de van der Waals (figure III-2). Ces insertions de fer entraînent souvent une déformation des paramètres de maille et parfois la formation de surstructure pour certaines concentrations (cf. paragraphe 5).

Il existe deux types de phases cristallines selon l'arrangement des atomes de fer. Lorsque $x = 1/4, 1/3, 1/2$, les atomes de fer sont supposés être disposés de façon ordonnée dans les plans de van der Waals donnant lieu à une phase ordonnée. Pour toutes les autres valeurs prises par x , les atomes sont supposés être disposés de manière désordonnée donnant lieu alors à une phase désordonnée⁴.

Des études de diffraction ont été réalisées afin de déterminer la structure cristallographique des composés d'intercalation et d'étudier, pour des teneurs particulières, les surstructures des atomes de fer dont l'arrangement influe fortement sur les propriétés magnétiques. Ces arrangements atomiques sont à courtes portées dans la région verre de spin ($x < 0.2$), et à longues portées dans la phase « d'amas de spin » ($0.2 < x < 0.4$).

- **TiS₂**. La symétrie du cristal de TiS₂ est trigonale et son groupe d'espace est $P\bar{3}m1$.
- **Fe_{x=0.15}TiS₂**. La structure locale des atomes de fer pour Fe_{x=0.15}TiS₂ a une symétrie hexagonale et s'établit en un super-réseau $2a \times 2a \times 2c$ où a et c sont les paramètres de réseau de TiS₂^a. Cependant, l'ordre établi dans cette phase verre de spin ($x < 0.2$) étant à courte portée, les atomes de fer ne s'y ordonnent pas toujours clairement en super-réseau.

^a Pour une concentration x allant de 0 à 0.5, a et c évoluent entre 3.408 - $3.437(5)$ Å et 5.698 - $5.749(5)$ Å respectivement¹¹.

- $Fe_{x=1/4}TiS_2$. L'ordre des ions de fer s'étend à longue portée, des réflexions $2\sqrt{3}a \times 2a \times 2c$ de diffusion diffuse de rayons X apparaissent et la symétrie du

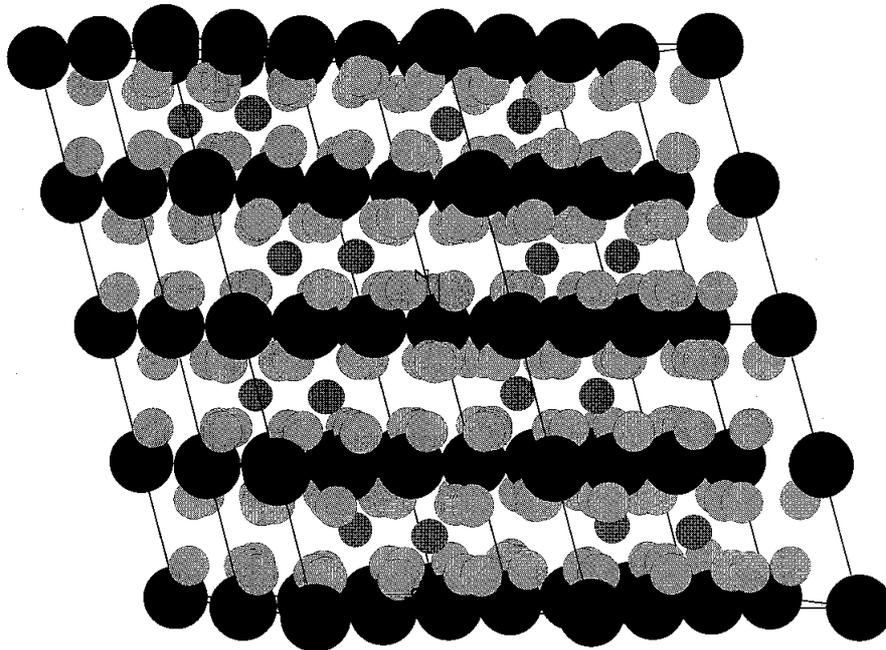
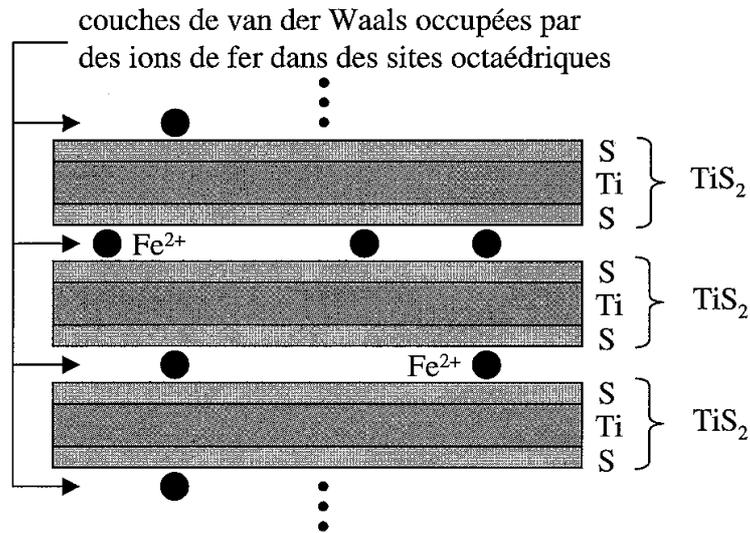


Figure III-2 : - haut, schéma de la nature lamellaire de Fe_xTiS_2 . - Bas, quatre mailles de $Fe_{1/3}TiS_2$, groupe d'espace $P\bar{3}1c$. Ti: noir, S: gris clair, Fe: gris foncé. Les cations de fer sont ordonnés en surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ entre deux plans successifs de soufre.

cristal devient monoclinique avec pour groupe d'espace $C2/m$. Cet agencement des atomes de fer $2\sqrt{3}a \times 2a \times 2c$ n'a été trouvé que dans une région étroite autour de $x = 1/4$.

- **Fe_{x=1/3}TiS₂**. Le super-réseau adopte une structure $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a \times 2c$ et le groupe d'espace du cristal, trigonal, devient $P\bar{3}1c$ ⁵. Ce réseau $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a \times 2c$ se retrouve dans des matériaux non-stoechiométriques où $x = 0.29$ et $x = 0.39$ (voir figure III-2¹¹).

Parlons un peu de cette phase d'amas de spin. Le point clé de cette phase, c'est le faible taux d'occupation des sites de fer, inférieur à 1 et donnant lieu à des défauts (figure III-3). Remarquons qu'il est surprenant de voir dans cette phase une telle différence de structure entre composés en teneurs relativement proches $x = 1/4$ et $x = 1/3$. Ceci n'est peut-être pas sans rapport avec certains résultats de simulations Monte-Carlo publiés en 1993 et basés sur un modèle de percolation de sites dans un réseau triangulaire 2D incluant les 1^{ers}, 2^{èmes} et 3^{èmes} voisins. Koyano *et al.*⁶ ont trouvé que lorsqu'on inclut les voisins les plus éloignés, la concentration critique entre la phase verre de spin et « amas de spin » est $x_c = 0.22$. Par contre, si l'on ne s'attache qu'à la percolation provenant des deuxièmes voisins, $x = 1/4$ est en dessous du seuil de percolation alors que pour $x = 1/3$ les sites sont suffisamment denses pour former un « amas géant ». Des différences expérimentales de propriétés magnétiques sont également reportées par les mêmes auteurs⁶.

3 Propriétés Magnétiques

Les propriétés magnétiques de Fe_xTiS₂ dépendent de la teneur en ions de fer. Soulignons dans la suite quelques-unes d'entre elles.

3.1 Anisotropie uniaxiale

Une des caractéristiques majeures de la structure du Fe_xTiS₂, c'est de manifester une *forte anisotropie magnétique uniaxiale*. On le voit sur la figure III-4, la forme en « marche » de la croissance de M en fonction de H , pour un échantillon $x = 0.42$, s'interprète comme une inversion des domaines magnétiques, dont les directions sont initialement aléatoires⁷. Des mesures de susceptibilité ac sur des monocristaux ordonnés de Fe_{1/4}TiS₂ révèlent le caractère *Ising* des spins des ions de fer qui préfèrent s'aligner selon l'axe c du cristal⁸ (figure III-4). D'autres mesures d'aimantation³ illustrent la même chose sur des monocristaux $x = 0.20$ et $x = 1/3$. Comme les sites occupés par ces ions sont les mêmes, que les composés soient cristallographiquement ordonnés ou pas, on peut affirmer que cette nature Ising reste une propriété des ions de fer pour n'importe quelle valeur de la concentration x . La structure lamellaire des composés est à l'origine de cette forte anisotropie. Comme on l'a vu dans le chapitre I (section 3), c'est la présence d'un champ électrique cristallin qui sépare les niveaux électroniques d du Fe²⁺ ($3d^6$).

3.2 Valence des ions du fer

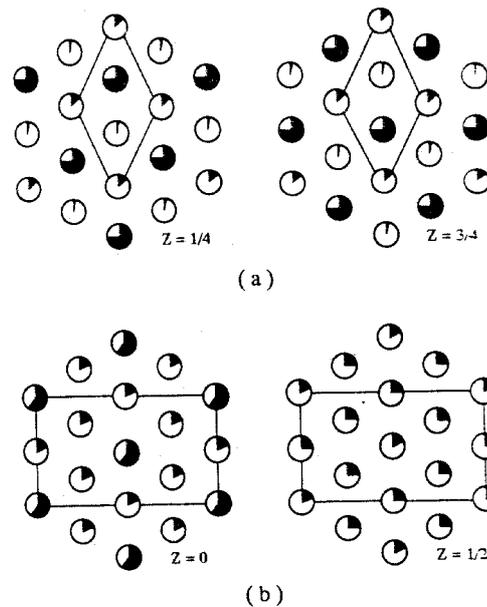


Figure III-3 : arrangement des atomes Fe dans Fe_xTiS₂, (a) $x = 1/3$ et (b) $x = 1/4$. Les régions noircies indiquent le taux d'occupation des sites. Les mailles élémentaires sont représentées en traits pleins.

Ce composé est marqué par la présence de fortes hybridations des atomes de fer ainsi que des atomes d'accueil avoisinants Ti ou S. Comme on l'a dit, les atomes de fer intercalés occupent des sites octaédriques. Ils sont dans des états d'ions divalents ou trivalents⁹. Des mesures de spectroscopie Mössbauer effectuées sur Fe_{0.42}TiS₂ indiquent, en accord avec des mesures d'aimantation¹⁰, que le fer se trouve dans l'état ionique Fe²⁺ ($S=2$)⁷ (en outre, la forme du spectre ainsi que son élargissement indiquent la présence, lorsqu'on baisse la température, d'une distribution de champs internes au niveau des ions Fe²⁺, témoignant de la proximité du gel des spins dans la phase désordonnée). D'autres résultats d'étude de l'aimantation montrent que les ions du fer sont trivalents Fe³⁺ pour $x = 1/4$ mais divalents pour $x = 1/2$ ¹¹.

3.3 Dynamique à basse température

Relaxation de l'aimantation via des mesures de résistivité de Hall

C'est sur la base de la relation de proportionnalité entre la mesure de la décroissance en fonction du temps de la résistivité de Hall et la relaxation de l'aimantation, que des groupes de japonais ont publié il y a quelques années toute une série d'articles concernant la dynamique à **basse température** en dessous de T_g dans Fe_xTiS₂ ($x = 0.20, 0.25$ et 0.33)^{12,13,14,15}. Ils déterminent, aux temps courts, pour la forme de la relaxation de l'aimantation rémanente (TRM) après application d'un champ, une loi de puissance $M_r(t) \propto t^{-m}$. Ils constatent que l'exposant $m(T)$ varie non-linéairement et augmente considérablement lorsque la température approche T_g . Des simulations numériques utilisant la « théorie de domaine » développée par Koper et Hilhorst sont en accord avec ces résultats. Elles ont permis de dresser les spectres de relaxation en équilibre en dessous de la température de gel des spins, et de constater que,

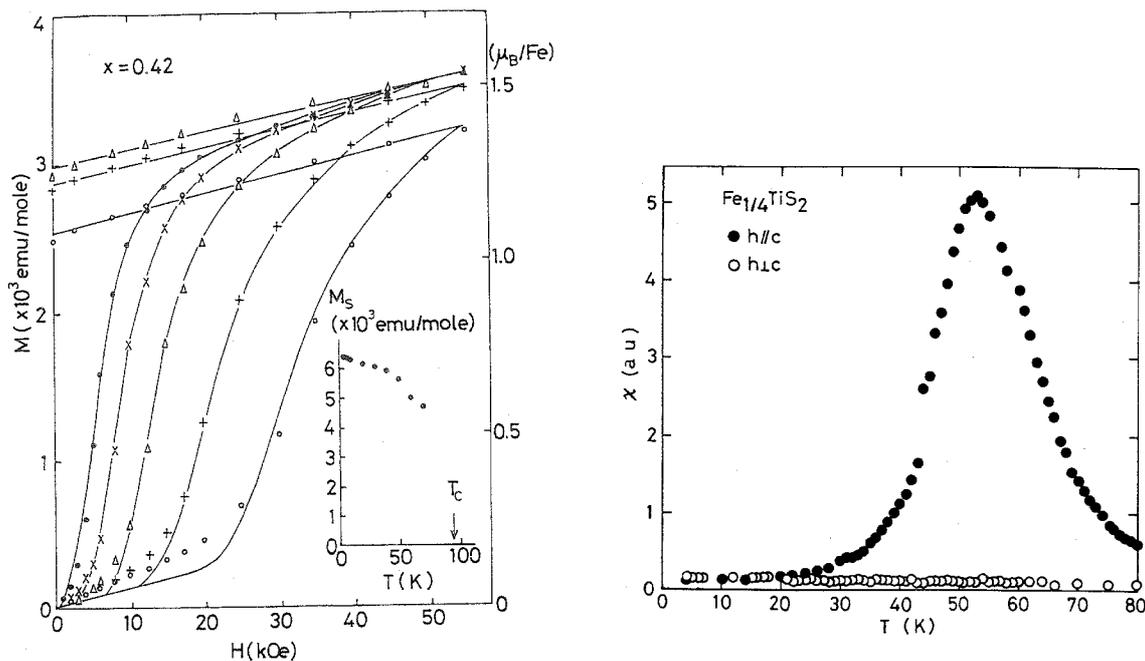


Figure III-4 : -gauche, $M(H)$ pour $Fe_{0.38}TiS_2$. Cercles ouverts 4.2 K, croix 10 K, triangle 20 K, x 30 K, cercles foncés 40 K. Satoh *et al.*⁴ - Droite, anisotropie dans la susceptibilité ac de $Fe_{1/4}TiS_2$. Inoue *et al.*⁸

- Ces spectres deviennent étroits lorsque la température augmente vers T_g (figure III-5)
- Le temps minimal de relaxation t_0 dépend moins de la température T dans la phase amas de spin que dans la région verre de spin. Par exemple pour $x = 0.20$, t_0 varie, en dessous de T_g , entre 10^{-13} - 10^{-5} s alors que pour $x = 0.25$, il se situe entre 10^{-5} - 10^{-3} s.
- Le temps maximal de relaxation, dépendante du temps, $\tau_{max}(t)$ décroît fortement et linéairement dans les deux régimes de concentrations, et se situe, selon la valeur de t , sur une gamme de valeurs comprise entre 10^3 s près de T_g jusqu'à 10^7 s pour la plus basse température explorée.
- Une différence notable existe au sein même de la région d'amas de spin, entre les cas $x = 0.25$ et $x = 0.33$. Le spectre de relaxation pour différentes concentrations (figure III-5) indique clairement que pour $x = 0.33$ le spectre est plus large et l'amplitude est plus faible, comparé au cas de la teneur $x = 0.25$. Ceci s'explique pour $x = 0.33$ par la faible présence de petits clusters relaxant rapidement mais une quantité importante de tailles plus grandes qui possèdent des temps de relaxation de spin beaucoup plus longs.

3.4 Dynamique à haute température

dépendance en fréquence de la susceptibilité χ_{ac}

D'autres groupes de chercheurs japonais ont étudié la dynamique, cette fois **au-dessus de** T_g , dans différentes phases de Fe_xTiS_2 . En effectuant des mesures en température de la

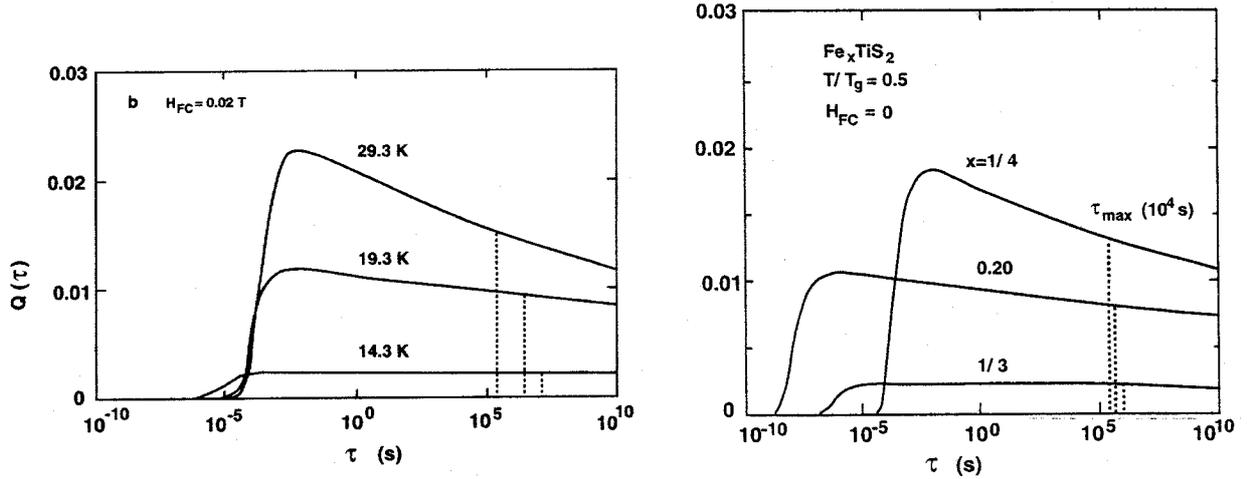


Figure III-5 : - Gauche, variations du spectre de relaxation et du maximum de temps de relaxation τ_{\max} (lignes en pointillés) pour $x = 1/3$ en fonction de la température et pour un champ FC de 0.02 T. Hara *et al.*¹⁴ - Droite, variations des spectres de relaxation en champ nul, à $T/T_g = 0.5$ pour $x = 0.20, 1/4$ et $1/3$. Neghisi *et al.*¹⁵

susceptibilité χ_{ac} à différentes valeurs de fréquence imposée f et en analysant la variation de la température de transition T_g en fonction de la fréquence, ils ont proposé plusieurs équations décrivant la dépendance en température du temps de relaxation des spins τ_m considéré comme la valeur maximale de la distribution $g(\tau)$ ¹⁶. Ces équations sont présentées dans le chapitre I-4.2.1.

- Le comportement en *loi de puissance*

$$\tau_m = \tau_0 \left(\frac{T_c - T_g(f)}{T_g(f)} \right)^{-z\nu}, \quad (\text{III-1})$$

à l'instar de la plupart des systèmes de verres de spin¹⁷, est valable pour $x = 0.05$ et $x = 0.10$ et suggère que le gel des spins s'accompagne d'un comportement critique autour d'une température de transition de phase. $z\nu$ vaut 13.8 et 9.8 pour $x = 0.05$ et 0.10 respectivement.

- La loi de *Vogel-Fulcher*

$$\tau_m = \tau_0 \exp \left[\frac{E_a}{k_B (T_g(f) - T_0)} \right], \quad (\text{III-2})$$

semble convenir au composé plus concentré $x = 0.20$, mais également à celui $x = 0.10$. Ce résultat laisse plutôt supposer que le gel des verres de spin est un processus analogue à celui rencontré dans les systèmes vitreux et souligne la présence d'amas de spin dans les composés Fe_xTiS_2 fortement concentrés qui sont responsables de la relaxation superparamagnétique^b, présence confirmée

^b L'équation de Vogel-Fulcher fut proposée par Néel pour décrire la relaxation dans un matériau superparamagnétique.

par l'importance relative de sa susceptibilité comparée à celle pour $x = 0.05$ et $x = 0.10$

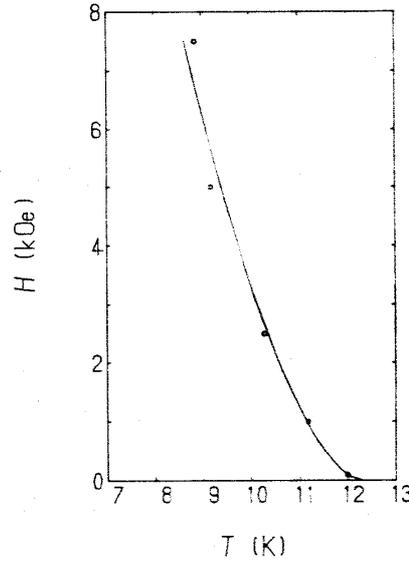


Figure III-6 : Les cercles montrent pour chaque champ H , la température pour laquelle la différence $M_{FC}-M_{ZFC}$ devient nulle. La courbe est un fit d'après l'équation de la ligne d'Almadel-Thouless (AT). Matsukura *et al.*²⁰

La forme de la fonction de distribution des temps de relaxation $g(\ln \tau)^c$ a été estimée pour $Fe_{0.05}TiS_2$ grâce à l'étude de la susceptibilité $\chi(\omega)$ (chapitre I, 4.2.2) et de la relaxation TRM sur l'appui des relations,

$$\chi(\omega) = \chi(0) \int_0^{+\infty} \frac{g(\ln \tau)}{(1 + i\omega\tau)} d(\ln \tau) \text{ et} \quad (\text{III-3})$$

$$M_{TRM} \propto \int_0^{+\infty} \exp(-t/\tau) g(\ln \tau) d(\ln \tau), \quad (\text{III-4})$$

supposant pour chaque τ une relaxation de Debye. La forme de relaxation qui s'adapte le mieux aux courbes expérimentales pour T proche de T_g , est constituée¹⁸,

(i) d'une partie constante aux temps courts $\tau_0 \leq \tau \leq \tau_1$

(ii) et d'une partie linéairement décroissante aux temps plus longs $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$.

La distribution est nulle en dehors de $[\tau_0, \tau_2]$ et la plus petite valeur τ_0 est fixée à 10^{-12} s. Le temps maximal de relaxation τ_2 , au-dessus de la transition, varie entre 10^2 à 10^3 s. Ceci étant, les auteurs suggèrent l'existence d'une queue aux temps longs ce qui élargirait encore la distribution à l'approche de T_g , conformément à la figure I-9 du chapitre d'introduction. Le fait que cette forme trouvée soit en accord avec les simulations numériques de Takayama¹⁹ effectuées sur un système de spins Ising tridimensionnel avec interactions à

^c L'échelle de temps logarithmique est plus adaptée à l'étude des spectres qui sont larges dans les VdS.

courte portée et donnant lieu à des dynamiques critiques de type verre de spin et que le temps de relaxation moyen, tiré de cette distribution, suive une loi de puissance du type de l'équation III-1, suggèrent à nouveau que la transition à champ nul dans Fe_{0.05}TiS₂ est bien une *transition de phase du second ordre*. Plus, Matsakura et al.²⁰ affirment que le gel des spins dans Fe_{0.05}TiS₂ est probablement également une transition de phase dans le cas d'un *champ appliqué non-nul*, résultat en accord avec les prédictions théoriques de champ moyen du modèle d'interactions à portée infinie de Sherrington et Kirkpatrick (SK) (voir figure III-6), mais en contradiction avec le modèle des gouttelettes (interactions de courte portée). Ainsi les phénomènes dynamiques observés dans Fe_xTiS₂ où les interactions sont du type RKKY, donc de longue portée, semblent plus conformes au modèle SK d'interactions infinies qu'à un modèle d'interactions courte portée.

4 Elaboration et caractérisations magnétiques

4.2 Elaboration chimique

Nos échantillons ont été élaborés grâce aux soins et à la collaboration de M. Godard, Nicole Blanchard et M^{me} Borget du service de cristallogénèse du laboratoire de physique des solides à Orsay. L'élaboration des échantillons n'est pas facile car les propriétés physico-chimique de ce composé ne sont pas évidentes. L'origine des soucis de synthèse tient aux problèmes de non stœchiométrie, déjà rencontrés lors de la synthèse de TiS₂²¹. La nature intercalaire, et non substitutive, des ions de fer complique la réalisation de ces composés. En réalité, le Fe_xTiS₂ n'est pas un matériau dense, ce qui explique la relative facilité d'introduction du fer dans les gaps de van der Waals. Sa densité ρ s'écrit

$$\rho = \frac{xM_{Fe} + M_{Ti} + 2M_S}{Nabc} \quad \begin{array}{l} M = \text{masse molaire, } N = \text{nombre d'Avogadro} \\ a, b, c = \text{paramètres de maille} \end{array}$$

Par exemple pour $x = 0.05$ elle vaut $\rho = 2.87 \text{ g/cm}^3$, ce qui est faible comparée à celles d'autres métaux comme le cuivre et le fer, valant 8.9 et 7.9 g/cm³ respectivement.

Voici le **protocole d'élaboration** adopté : Le Fe_xTiS₂ polycristallin a été synthétisé, par unité de 2g pour limiter les risques d'explosion éventuelle, en explorant les voies de synthèses suivantes

- en combinant **Fe + TiS₂** (poudres commerciales) dans des rapports stœchiométriques molaires de $x:1$
- en mélangeant les éléments purs **Fe + Ti + S** ce qui facilite certainement l'intercalation du fer entre les plans de soufre consécutifs et un produit final plus pur. Cette méthode fut celle retenue pour toute la série des mesures physiques de grands instruments. Dans ce protocole, il faut veiller à respecter un palier vers 450°C qui est la température de réaction du soufre et du titane.

Les poudres sont scellées dans des tubes en quartz contenant un gaz inerte, l'argon sous 300 mm Hg, afin d'éviter tout contact prolongé avec l'air dont l'humidité et le pouvoir oxydant détériorant sont à craindre. La pesée des poudres fait également l'objet d'attentions particulières et s'effectue en boîte à gants, sous atmosphère inerte d'argon. Afin d'optimiser la propreté des constituants utilisés, on peut faire sécher le TiS₂ en étuve et réduire le fer

sous hydrogène lorsque c'est nécessaire. Les échantillons ont été synthétisés dans un four horizontal, avec un programme de chauffe tel que la vitesse de réaction du Ti + S soit supérieure à la vitesse de vaporisation du soufre, afin d'éviter l'explosion de l'ampoule. Pour ce faire, nous avons toujours effectué un long palier vers 450°C puis une montée très lente (5°C/h) jusqu'à un palier final de 100 h qui se situe entre 600°C et 900°C, selon les synthèses. D'après Danot M., lorsque la concentration désirée est inférieure à environ 0.25, il est préférable de rester sur un plateau de 600°C ; au-delà, il risque de se former des composés parasites comme $TiFe_2$ ²². Cependant, une cuisson vers 900°C semble améliorer la production de nos échantillons. Le mode de refroidissement rapide est préconisé afin de figer les atomes de fer dans des configurations désordonnées puisqu'à 800°C ou 900°C l'agitation thermique est suffisante pour répartir les atomes magnétiques de façon aléatoire. Par contre, le mode de refroidissement lent (10°C/h ou au rythme du four arrêté) permet de faciliter l'établissement de surstructures ordonnées d'atomes de fer. Avant d'être soumises à un recuit le plus souvent un peu moins long (la montée en température s'effectue en 24h et la stabilisation sur le palier dure environ 80h), les poudres sont mélangées et finement broyées par l'action mécanique d'un mortier qui va en quelque sorte favoriser, lors du prochain recuit, une plus grande homogénéisation du fer dans la matrice TiS_2 . Fabriquées de cette manière, nous possédons 6 concentrations de poudres de Fe_xTiS_2 de qualité et en quantité suffisante pour les expériences:

$x = 0.02, 0.03, 0.05, 0.20, 0.36$ et 0.37 . Seules les trois concentrations les plus élevées font l'objet d'une étude par diffusion inélastique de neutrons (Chapitre IV), les autres sont plutôt dédiées à l'analyse par spectroscopie de muons (chapitre V).

4.2 Caractérisations magnétiques

4.2.1 Observations de la transition verre de spin

Les caractérisations magnétiques des échantillons pour tester et évaluer la transition verre de spin sont mises en œuvre grâce au magnétomètre à SQUID permettant de mesurer l'aimantation macroscopique longitudinale. Les performances de cet appareil sont utiles et souvent indispensables lorsqu'on veut mesurer de faibles valeurs notamment sur les échantillons les plus dilués ou sur le TiS_2 pur, matrice qui ne montre pas de propriétés magnétiques remarquables (figure III-7). On effectue donc des mesures en modes ZFC et FC de l'aimantation statique de l'échantillon placé sous un faible champ de quelques Gauss environ et on vérifie les principaux points de la caractérisation :

- La courbe $M(T)$ doit avoir une allure commune : *pic étroit* autour de la transition, à basse température une partie *ZFC linéairement croissante* et une partie *FC quasiment constante* puis un comportement en Curie-Weiss au-dessus de la transition.
- La température de transition T_g se situe au niveau de la séparation des modes FC et ZFC. Sa valeur, dépendante de la teneur x , ne doit pas être très éloignée de celle trouvée dans les diagrammes de phase de la littérature scientifique (figure III-1). Notons qu'il n'est pas étonnant de trouver des valeurs relativement proches de T_g pour des concentrations $x = 0.20$ et $x = 0.37$ assez éloignées, puisque ces échantillons se trouvent dans la phase d'amas de spins caractérisée par un palier dans le diagramme de phase $T-x$.

- *L'ordre de grandeur de l'aimantation* est important. Trop faible ou trop forte, elle peut révéler des anomalies de structures et d'organisation des éléments donc des propriétés magnétiques.

Les raisons d'obtention d'une mauvaise ou d'une absence de transition magnétique sont multiples. Le plus souvent, il s'agit d'une répartition inhomogène des atomes de fer dans la matrice TiS_2 avec des régions microscopiques fortement concentrées (concentration locale $> x$) et d'autres qui sont faiblement distribuées (concentration locale $< x$). Ces inégalités peuvent aussi bien apparaître en surface, au niveau des plans de gap de van der Waals qu'en volume. Cette inhomogénéité peut entraîner la création de larges domaines dans lesquelles dominent des interactions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques, ce qui a pour effet d'éloigner les propriétés de ceux d'un verre de spin. Il faut aussi tenir compte parfois de la présence de composés parasites : $TiFe_2$, soufre pur, SiS_2 ou des matrices $Ti_{1+x}S$ non-stœchiométriques. Toutes ces traces trahissent des défauts de structure (lacunes, substitution...) et constituent souvent des sources d'erreur dans la détermination de la concentration effective en ion magnétique.

Finalement, un pic large de la susceptibilité peut-être le résultat du gel successif des différentes parties du matériau inégalement distribué en fer, une valeur « anormale » de T_g est plus grave encore et explique probablement une concentration effective en moments locaux différente de celle prévue par la stœchiométrie initiale, la difficulté est alors de

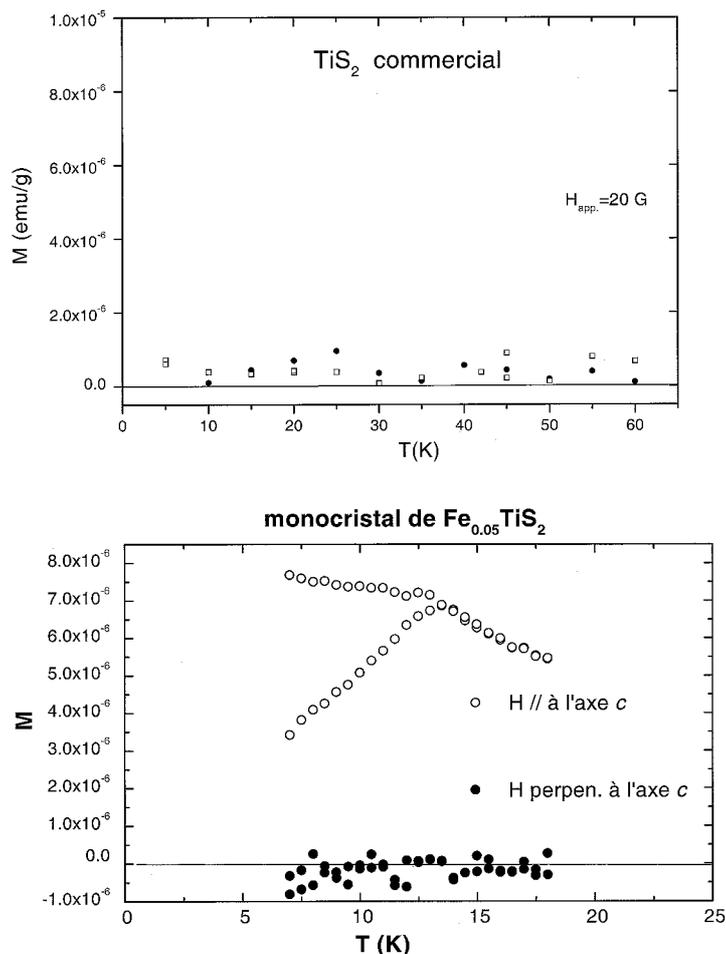


Figure III-7 : Courbes d'aimantation $M(T)$ au SQUID, FC et ZFC . – haut, poudre de TiS_2 commercial. – bas, mise en évidence de l'anisotropie uniaxiale dans un monocristal de $Fe_{0.05}TiS_2$.

déterminer où et sous quelle(s) forme(s) se trouve le fer introduit. Autre anomalie, on rencontre parfois des courbes FC adoptant en dessous de la transition un comportement croissant à mesure que la température diminue et qui tend souvent vers une constante; ce signe distinctif d'une allure paramagnétique persistante révèle de faibles corrélations magnétiques entre les spins probablement dues à leur isolement respectif, c'est pourquoi on rencontre le plus souvent ce genre de courbe pour les échantillons les plus dilués.

Le tableau III-1 donne l'ensemble de nos poudres dont les courbes d'aimantation FC-ZFC se trouvent sur les figures III-11 à III-18 :

- (i) **Fe_{0.02}TiS₂** : transition verre de spin autour de 4.8 K. La zone FC en dessous de 5 K n'est pas linéaire ni même très régulière, probablement à cause de l'instabilité de la température de mesure dans cette région ($T < 4.2\text{K}$) où les fluctuations thermiques du cryostat sont souvent importantes.
- (ii) **Fe_{0.03}TiS₂** : transition verre de spin autour de 7.05 K.
- (iii) **Fe_{0.05}TiS₂_O** : élaboré à Orsay. Transition verre de spin autour de 15.5 K.
- (iv) **Fe_{0.05}TiS₂_J** : élaboré au Japon. Transition verre de spin autour de 16 K.
- (v) **Fe_{0.20}TiS₂** : transition verre de spin autour de 35 K.
- (vi) **Fe_{0.36}TiS₂** : (figure III-14) transition verre de spin autour de 40 K. Cet échantillon appartient à la phase d'amas de spin. Comme le suivant, il possède de larges interactions ferromagnétiques. Ce genre d'aimantation FC-ZFC se retrouve dans la littérature pour des composés proches de la phase ferromagnétique.
- (vii) **Fe_{0.37}TiS₂** : (figure III-15) transition verre de spin autour de 35 K. Phase d'amas de spin. A $T = 10\text{K}$, les deux types d'aimantation rémanente TRM et IRM se rejoignent près de la valeur de saturation. Ce comportement est celui rencontré dans les verres de spin canoniques à l'instar de **AuFe_{0.005}**²³.
 Nous avons regardé la courbe d'hystérésis $M(H)$ à $T = 5\text{K}$: à 10 kG, l'aimantation effective est de **1.03 μ_B par atome de fer**, valeur proche, avec le même champ, de celle trouvée par Satoh *et al.*⁴ pour leur échantillon Fe_{0.38}TiS₂ qu'ils qualifient de matériau ferromagnétique Ising. Cependant l'aimantation à saturation M_s à 5 K tend ici vers **$M_s(5\text{K}) \approx 16 \text{ emu/g}^d$** , résultat environ trois fois inférieure à celui trouvé pour Fe_{0.38}TiS₂. Il y a donc présence de larges interactions ferromagnétiques au sein de structures d'amas de spin, mais M_s pourrait atteindre une valeur plus élevée n'eusse été la forte anisotropie de ces composés.
- (viii) **Fe_{0.40}TiS₂** : cet échantillon n'est pas un verre de spin mais d'avantage un matériau ferromagnétique contenant des amas de spin probablement de très grandes tailles. L'aimantation est énorme et l'irréversibilité commence très tôt au-dessus de la température des maxima de FC et ZFC, dont le premier est le double de l'autre.

^d Pour comparaison, l'aimantation de saturation du fer pur, à $T = 0\text{K}$, vaut $M_s(0\text{K}) = 221.7 \text{ emu/g}$.

échantillons	T _g (K)	Observations en μ SR	Observations en NSE
Fe _{0.02} TiS ₂	4.80(5)	×	.
Fe _{0.03} TiS ₂	7.05(5)	×	.
Fe _{0.05} TiS ₂	15.5(5)	×	.
Fe _{0.05} TiS ₂	16.05(5)	.	.
Fe _{0.20} TiS ₂	35.0(5)	.	×
Fe _{0.36} TiS ₂	40(0.5)	.	×
Fe _{0.37} TiS ₂	35(0.5)	×	×
Fe _{0.40} TiS ₂	50(5) (T _c)	.	.

Tableau III-1 : Ensemble des échantillons avec leur température de transition. Une croix indique si ils ont été analysés par l'une ou l'autre des techniques de spectroscopie.

4.2.2 Observation de l'anisotropie

Nous avons effectué une mesure de contrôle de la nature *quasi-Ising* des spins sur un monocristal de Fe_{0.05}TiS₂ provenant d'échantillons fournis par le professeur Neghisi au Japon. La figure III-7 montre la susceptibilité statique du composé parallèlement, puis perpendiculaire à l'axe facile (l'axe *c*). La masse d'échantillon mise en place et les signaux étant faibles, les courbes sont quelque peu bruitées, mais il est clair que lorsque le champ appliqué est parallèle à l'axe *c*, la courbe d'aimantation montre une transition vers T = 13.5K, tandis qu'elle disparaît, remplacé par un plateau à valeur quasi-nulle, lorsque le monocristal est tourné de 90° de telle sorte que le même champ soit maintenant appliqué parallèlement aux couches. Ce composé Fe_{0.05}TiS₂ est donc un matériau verre de spin très anisotrope dont l'axe facile est parallèle à l'axe *c* du cristal. On peut affirmer qu'en principe, tous les composés Fe_xTiS₂ sont des verres de spin quasi-Ising.

5 Caractérisations structurales

Il a été nécessaire, lors de ce travail de recherche, d'essayer de bien connaître et peut-être de bien comprendre la nature cristallographique et la composition chimique réelle des échantillons préparés. Ce sont des points qu'il est utile d'aborder pour pouvoir par la suite appréhender correctement les données de spectroscopies magnétiques.

Nous avons donc réalisé pour cela des séries de diagramme de poudre aux rayons X grâce à un diffractomètre à deux cercles munis d'un mouvement dit « θ - 2θ ». Lorsque le faisceau incident de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 1.542 \text{ \AA}$ (anode de cuivre) fait un angle θ avec les plans réticulaires (*h, k, l*), il se trouve diffracté sous un angle 2θ donné par la loi de Bragg

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda_{Cu},$$

d_{hkl} étant la distance entre plans réticulaires. Tous les clichés de poudres présentent l'intensité de rayonnement en fonction de l'angle 2θ dont la gamme de variation s'étend le plus souvent entre 4° et 60°. Les principales raies du TiS₂ sont indexées.

Nous présentons dans ce paragraphe des résultats d'analyse aux rayons X de la structure et de la composition de nos échantillons de Fe_xTiS₂.

Outre les spectres de TiS₂, du soufre S, et de « TiS₂ + 10% de S » (tous produits du commerce) qui ont été établis afin de servir de référence pour déceler dans les échantillons la présence de soufre libre, nous montrons les clichés d'une plus large variété de poudre et de concentration qu'il n'est répertorié dans le tableau III-1, ceci pour permettre de mieux voir à travers les exemples, l'influence de la teneur x dans la fabrication des échantillons. Ainsi, nous traitons également d'une poudre de

- **Fe_{0.20}TiS₂ dont la T_g=16K** est bien plus faible que celle du composé à teneur identique $x = 0.20$ mais à T_g=35K. présente en tableau III-1. Nous discutons aussi d'un échantillon de
- **Fe_{0.25}TiS₂ (T_g=16 K)** et de
- deux autres composés dilués à 36 % de fer, le **Fe_{0.36}TiS₂_2a (_2b)** et **Fe_{0.36}TiS₂_3a (_3b)**, la lettre finale indiquant s'il s'agit du composé avant (a) ou après (b) un recuit thermique.
- un autre composé à $x = 0.37$, **Fe_{0.37}TiS₂_2**, dont la transition magnétique est très étroite et située à 44.5 K (figure III-15).

Les raies indexées (*001*, *100*, *002*, *101*, *102*, *003*, *110*, *111* et *103*) sont celles de la structure du TiS₂ dont le groupe d'espace est bien connu, $P\bar{3}m1$.

On a également indiqué les raies du soufre (notées « S »), du SiS₂, et de surstructure d'atomes de fer (notées « @ »).

Indiquons les principales positions des raies

- du soufre : 23° puis un ensemble de pics entre 25° et 30°.
- du SiS₂ : 19.1°, 29.3°, 32.6°, 35.9°.
- des surstructures : 16.9°, 21.7°, 26°, 27.3°, 27.9°, 41.1°.

Diminution de l'intensité des raies 001

Précisons un point qui concerne la diminution de l'intensité des raies *001* entre le spectre de TiS₂ et ceux de Fe_xTiS₂. Souvent, les rapports entre les intensités de raies diffèrent d'un spectre à l'autre. On constate notamment que les raies *001* ont tendance à diminuer lorsqu'on intercale du fer. Cela n'est pourtant pas la conséquence d'un effet trivial de "texture" des échantillons qui favoriserait l'intensité d'une raie plutôt qu'une autre à cause d'une éventuelle anisotropie d'orientation des particules des poudres. En effet, nous veillons à ce que les poudres dans les porte-échantillons présentent des directions isotropiques. Il s'agit plutôt en réalité de l'effet volumique joué par les atomes de fer qui viennent briser la symétrie du cristal dans la direction *001* en distordant les plans de soufre : en effet, aux endroits où se trouvent les atomes de fer dispersés en interstitiel, l'intercalation entraîne une variation locale du paramètre cristallin et de ce fait diminue la symétrie du cristal dans la direction *c*. Le pas du réseau perpendiculairement aux couches variant d'un point à l'autre, l'intensité des pics de Bragg *001* diminue.

Les faibles concentrations sont plus faciles à réaliser

Une première remarque générale s'impose aux vues des courbes de caractérisation magnétique et structurale : L'intercalation du fer entre les feuillets de TiS₂ se réalise plus facilement lorsqu'il est en plus faible quantité. En effet, pour $x = 0.02$, 0.03 et 0.05 , dès leur première synthèse, les courbes d'aimantation montrent de vrais comportements de verre de spin et les clichés de rayons X sont propres, c'est à dire révélant beaucoup moins de produits

sulfurés (S, SiS₂) que lorsque la concentration de fer est plus élevée. Ainsi peut-on dire que *la synthèse de composés verre de spin Fe_xTiS₂ est plus aisée et mieux réussie lorsque la concentration de fer est faible ($x < 0.20$)*. Généralement à ces teneurs, on n'observe pas de raies de surstructure du fer. A l'inverse, l'élaboration de produits plus concentrés en moments magnétiques est laborieuse et demande des recuits successifs avant d'exhiber une transition verre de spin étroite. Avec des comportements magnétiques non conventionnels et non canoniques (maxima arrondis et larges (4.2.1)), ces produits faiblement dilués sont souvent chimiquement moins purs et leur diagramme de poudre révèle souvent la présence, en plus ou moins grande quantité, de traces de produits « parasites » comme le soufre ou SiS₂ qui disparaissent par l'action d'un certain nombre de recuits nécessaires (le silicium provient directement de l'ampoule de préparation ; c'est pourquoi à la sortie du four, elles revêtent parfois un aspect blanchâtre indiquant sa corrosion). Un seul composé ($x = 0.36$, non présenté ici) possède même des traces de pyrite (FeS₂).

Effets du recuit thermique

Il est sans conteste que la procédure de recuit d'un échantillon améliore la transition magnétique verre de spin en terme d'aimantation FC/ZFC. Deux constatations majeures s'imposent en regardant les spectres de rayons X de **Fe_{0.36}TiS₂_2** et **_3** avant puis après recuit :

1) Surstructure du fer et transition VdS

Clairement, broyages et recuits successifs ont pour conséquence d'homogénéiser et d'ordonner la distribution des cations de fer. Ils s'accompagnent, comme on peut le voir pour **Fe_{0.36}TiS₂_2b** et **Fe_{0.36}TiS₂_3b** sur la figure III-17, en même temps qu'une transition magnétique étroite, de *l'émergence de raies de substructures du fer* qui existent déjà avant le recuit mais avec des intensités plus faibles. La raie principale se situe environ à 16.9°. La présence de cet ordre des ions de fer semble bien être nécessaire à l'établissement d'une transition verre de spin puisqu'on les retrouve systématiquement dans les composés à fortes concentrations de fer ($x > 0.25$) présentant une transition vs étroite, comme pour **Fe_{0.37}TiS₂_2** (fig. III-15), **Fe_{0.36}TiS₂_2b** et **Fe_{0.36}TiS₂_3b** (fig. III-17), et qu'elles sont au contraire absentes ou en faibles intensités sur les clichés représentant des transitions magnétiques larges, à l'instar de **Fe_{0.37}TiS₂** (fig. III-15) et **Fe_{0.36}TiS₂** (fig. III-14). Cette constatation, en premier lieu, semble constituer un paradoxe car elle se place en contradiction avec l'idée de nécessité fondamentale de désordre dans un verre de spin.

2) Le recuit élimine les « produits parasites »

A part quelques traces dans les **Fe_{0.05}TiS₂**, on ne trouve pas de soufre libre dans nos échantillons faiblement concentrés. Il en apparaît quelques raies pour $x = 0.20$ et $x = 0.25$. Au-delà de ces valeurs de x , le soufre, combiné avec du silicium, se trouve plutôt sous la forme de SiS₂. Le SiS₂ est surtout présent dans les « mauvais échantillons » : **Fe_{0.36}TiS₂_2a** et **_3a**, **Fe_{0.37}TiS₂** et **Fe_{0.40}TiS₂**. Sa présence indique donc une transition large. Par contre, on n'en constate presque aucune présence dans **Fe_{0.36}TiS₂_2b** et **_3b**, **Fe_{0.37}TiS₂_2**. Le recuit a donc pour effet évident d'éliminer les traces sulfurées en réintégrant le soufre dans la structure d'accueil TiS₂.

Ces deux points de constat appellent quelques idées d'interprétation suivantes.

Pour la première remarque, on peut dire qu'en réalité, la présence de surstructures de fer et son apparente nécessité pour la création d'un ordre verre de spin étroit n'est pas si paradoxale. En effet, la surstructure n'apparaît pas exactement comme un ordre entre les

atomes de fer ou les lacunes, mais plutôt comme un ordre entre sites octaédriques plus ou moins occupés²⁴. C'est ce qu'exprime aussi la figure III-3 qui représente les arrangements des atomes de fer pour $x = 0.33$ et $x = 0.25$ en montrant un arrangement régulier, une surstructure de sites de fer dont les taux d'occupation de fer sont égaux. En effet, il existe souvent à forte concentration dans la phase monoclinique plusieurs types de sites Fe octaédriques cristallographiquement non équivalents qui sont spécifiés par leur taux d'occupation. Par exemple, la figure III-3a indique, via des résultats de diffusion de neutrons, que pour **Fe_{0.33}TiS₂** tous les sites de fer n'ont que trois valeurs possibles de taux d'occupation, 0.16(5), 0.75(5) et 0.05(4), et sont classés en trois types de sites différents appelés ici *2a*, *2c* et *2d*. La surstructure consiste alors en l'établissement d'un ordre (à plus ou moins longue portée) entre ces sites. Ce ne sont donc pas les atomes de fer qui s'ordonne spécifiquement. Ce sont les sites *2a*, *2c* et *2d* qui sont disposés en ordre dans les plans, mais leur taux d'occupation étant inférieur à 1, ils peuvent être occupés ou non. C'est pourquoi cet ordre surstructurel, cet ordre qualifié « *d'imparfait* »²⁴, avec du désordre dans l'ordre, laisse tout de même de la place à du désordre de position et donc magnétique, et qu'il n'est pas incompatible avec la signature d'une transition VdS.

Plus, on peut penser qu'avec de si fortes concentrations de fer, une absence de surstructure, constatée sur les échantillons aux comportements « non canoniques », nuit à l'étroitesse et à la qualité de la transition. En effet, lorsque la densité de moments locaux est élevée ($x > 0.25$), une distribution totalement aléatoire des positions des spins conduit très probablement à la création d'amas de spin (« clusters ») denses, chimiquement ordonnés et à l'intérieur desquels règnent de fortes corrélations magnétiques ferro ou antiferromagnétiques entre les ions de fer, plus fortes que lorsque les spins sont dilués en surstructures et que l'occurrence de telles unités est plus rare. Or la présence de ces amas de spin denses et possédant souvent un moment total non nul, entraîne ce que l'on observe dans nos échantillons ne possédant pas de surstructures, c'est à dire un maximum assez large que l'on interprète parfois comme une conséquence de l'existence de nombreuses températures de gel, chacune liée à la taille d'un amas.

A faible concentration ($x = 0.02, 0.03, 0.05$ et 0.20), on ne constate aucune surstructure. La densité de fer étant petite et les distances inter-cations importantes, les corrélations entre les atomes de fer sont trop faibles pour observer un certain ordre surstructural en même temps qu'une distribution complètement aléatoire des spins n'entraîne pas ici la formation d'amas de spin denses chimiquement ordonnés.

Discutons de la deuxième remarque selon laquelle la présence de composés sulfurés s'accompagne toujours d'un comportement magnétique non conventionnel, i.e. transition VdS large et valeurs élevées de l'aimantation comparées à celles que l'on trouve pour des échantillons purs et présentant une courbe d'aimantation comme celle de **Fe_{0.37}TiS₂_2**. Prenons le cas des deux échantillons $x = 20\%$, ceux dont les T_g si différentes l'une de l'autre, valent 16 K et 35 K. On constate que c'est celui possédant la T_g la plus élevée qui porte aussi le plus de soufre libre. Comment relier cette présence de soufre à un comportement magnétique différent dans un cas et dans l'autre?

En fait, la présence de soufre libre signifie forcément qu'il y a aussi des atomes Ti excédentaires et que les produits en question ne sont plus effectivement stœchiométriques, mais plutôt décrits par la formule de composition $Fe_xTi_{(1-y)}S_2$ où y représente la proportion d'atomes de titane ayant quitté sa couche. La question est donc de savoir où se placent ces atomes en excédent. Or, il a été constaté dans le cas de composés de disulfure de titane $Ti_{(1+x)}S_2$ que les cations de Ti sont toujours responsables de la non-stœchiométrie et que ces atomes en excès trouvent leur place dans les mêmes couches lacunaires et dans les mêmes sites octaédriques que ceux du fer, avec qui il entre en compétition. Ces nouveaux éléments dans les plans de fer expliquent certainement pourquoi la T_g est si forte dans les composés qui possèdent beaucoup de soufre libre. En effet, même si le titane n'est pas magnétique, il

peut tout de même renforcer les corrélations entre les moments du fer en jouant le rôle de lien entre les ions Fe²⁺ via des interactions d'échange ou coupler les amas de spin entre elles. Les traces de soufre ou de SiS₂ sont parfois considérables (Fe_{0.25}TiS₂ (T_g=16K) Fe_{0.36}TiS₂, Fe_{0.36}TiS₂_2a et _3a Fe_{0.37}TiS₂ et Fe_{0.40}TiS₂) et le Ti n'est donc pas toujours en quantité négligeable parmi les atomes de fer.

Ainsi, c'est parce que les atomes de Ti peuvent favoriser les interactions entre les moments de fer que la température de transition est plus élevée, la valeur de l'aimantation plus importante dans les échantillons montrant du soufre en grande quantité (jusqu'à quelques 1/10^e d'emu/g pour un champ appliqué de 10 G environ et trois fois plus importante dans Fe_{0.25}TiS₂ (T_g=35K) que Fe_{0.25}TiS₂ (T_g=16K)).

On comprendrait aussi pourquoi la présence de soufre dans les composés à basse concentration de fer (traces négligeables pour Fe_{0.05}TiS₂_J et plus conséquentes pour Fe_{0.05}TiS₂_O) est moins gênante dans cette région du diagramme de phase, puisque le rôle médiateur du Ti devient moins performant au niveau des plans lacunaires où les distance interatomiques Fe-Ti et Fe-Fe sont plus grandes. En conséquence, il n'est pas étonnant de constater que les échantillons avec $x = 0.05$ possèdent des valeurs de T_g proches.

Surstructure : symétrie hexagonale ou monoclinique ?

Nous avons effectué, grâce au travail de G. Collin et N. Blanchard, une analyse d'affinement Rietveld des profils de raie des spectres du **Fe_{0.03}TiS₂** ainsi que du **Fe_{0.37}TiS₂_2**, choisis pour leur faible teneur en soufre. Les enregistrements tracent la forme précise des pics grâce à une grande densité de point de mesure. Les analyses ont permis de dégager clairement que la symétrie cristalline est hexagonale pour le premier composé dilué et monoclinique pour le deuxième plus concentré.

La méthode consiste à ajuster les spectres expérimentaux avec des courbes calculées en proposant un groupe d'espace et en faisant varier d'une part les paramètres géométriques du réseau pour rendre compte des positions des raies et d'autre part en laissant libre les paramètres de positions des atomes et leur taux d'occupation dans une maille ainsi que le facteur d'agitation thermique pour approcher au mieux le profil des raies. La figure III-8 présente pour les deux échantillons les profils calculés et leur différence avec les mesures. Ces dernières entrent pour une large part dans le bruit de fond statistique. Aussi peut-on dire que les adéquations avec les spectres réels sont relativement bonnes. Le tableau III-2 rassemble les paramètres géométriques trouvés pour ces deux composés.

(i) Sans surprise, la solution qui correspond au spectre de **Fe_{0.03}TiS₂** est basée sur une symétrie **hexagonale** (groupe d'espace $P\bar{3}m1$) et les positions obtenues des atomes Ti et S sont les mêmes que dans TiS₂.

(ii) Avec le **Fe_{0.37}TiS₂_2**, les analyses sont plus compliquées car les spectres montrent de nouvelles raies, soit de surstructures, soit celles relatives à la diminution de la symétrie (figure III-9). Trois structures différentes, proposées par Takashaki *et al.*¹¹, ont été testées successivement. Seule la symétrie **monoclinique** avec le groupe d'espace **C12/m1** donne un ajustement satisfaisant de nos spectres. Or cette structure est préconisée par les auteurs pour une concentration d'impureté $x = 0.25$, et ni la structure hexagonale trouvée pour $x = 0.33$, et pourtant la plus proche en concentration de notre échantillon, ni l'autre système monoclinique (**I2/m**) calculé par les mêmes auteurs pour $x = 0.5$ ne donnent de résultats convaincants.

Il y a dans la structure monoclinique que nous proposons six sites non équivalents pour le fer dont trois seulement sont occupés^e. Cependant nous n'obtenons pas, conformément à la composition chimique, une somme des taux d'occupation proche de 0.37 mais plutôt un résultat autour de 0.25. De plus, l'angle β trouvé diffère de 90° et vaut $90.451(1)^\circ$. Ceci nous conduit à penser que $Fe_{0.37}TiS_{2_2}$ est un composé complexe, constitué probablement du *mélange des deux phases cristallines monocliniques*, celles associées aux concentrations $x = 0.25$ et $x = 0.5$.

	Groupe d'espace	a	b	c	α	β	γ
$Fe_{0.03}TiS_2$	$P\bar{3}m1$	3.40837(8)	3.40834(2)	5.6982(2)	90(0)	90(0)	120.000(1)
$Fe_{0.37}TiS_{2_2}$	$C12/m1$ $I2/m$	11.8383(3)	6.8493(2)	11.4030(3)	90.000(0)	90.451(1)	90.000(0)

Tableau III-2 : Groupes d'espace et paramètres du réseau (a, b et c sont en Å; α , β et γ sont données en degrés) obtenus pour les deux composés analysés par la méthode d'affinement Rietveld.

Les principales distances interatomiques peuvent être également calculées à partir des données sortant du programme, mais puisque qu'elles ne rendent pas précisément compte de la nature exacte de notre échantillon, elles ne sont donc pas fiables. Néanmoins elles témoignent par exemple d'une réelle *distorsion des sites octaédriques* de Ti et de Fe, et donnent aussi un ordre de grandeur de la distance Fe-Fe entre moments locaux, environ 6.85 Å, ce qui est grand pour un système de spins concentrés et proche de la phase ferromagnétique.

Si cette étude n'apporte pas toute la lumière sur la structure de $Fe_{0.37}TiS_{2_2}$, car il faudrait pour cela tenter de regarder une série d'échantillons avec $x = 0.25, 0.33, 0.5, 0.66, 0.75$ et 1 , elle révèle en tout cas la grande complexité du diagramme de phase de Fe_xTiS_2 dans la région de forte concentration de fer.

En conclusion

Absence de raies de surstructures et présence d'autres appartenant au soufre ou SiS_2 sont les indications sur les clichés de diffraction de poudre, d'échantillons Fe_xTiS_2 qui ne présentent pas de propriétés magnétiques de verres de spin attendues ou usuelles, mais dont les susceptibilités statiques peuvent montrer une transition assez large, des valeurs de T_g différentes de celles indiquées dans le diagramme de phase ou des valeurs d'aimantation élevées, à la limite de celles que l'on trouve dans la phase ferromagnétique. Ces deux indications peuvent être interdépendantes : un excès de Ti dans les plans de lacunes ne facilitent probablement pas l'établissement d'une surstructure de fer.

On peut se demander si toutefois tous les atomes de fer sont en interstitiels, si certains d'entre eux ne se situent pas ailleurs que sur les plans de van der Waals, par exemple sur les plans de soufre, augmentant par ce fait les corrélations entre les plans de fer, ce qui aurait pour conséquence ici encore de conférer des propriétés ferromagnétiques.

Notons que si les atomes Fe se comportent dans les couches incomplètes de façon analogue à celle des atomes Ti en excès dans $Ti_{(1+x)}S_2$, alors on peut préciser²¹ que pour les composés Fe_xTiS_2 fortement concentrés ($x = 0.25, 0.33$) l'ordre intra-couche est à longue portée, avec

^e Dont les taux d'occupation sont 0.088(3), 0.123(3) et 0.041(2).

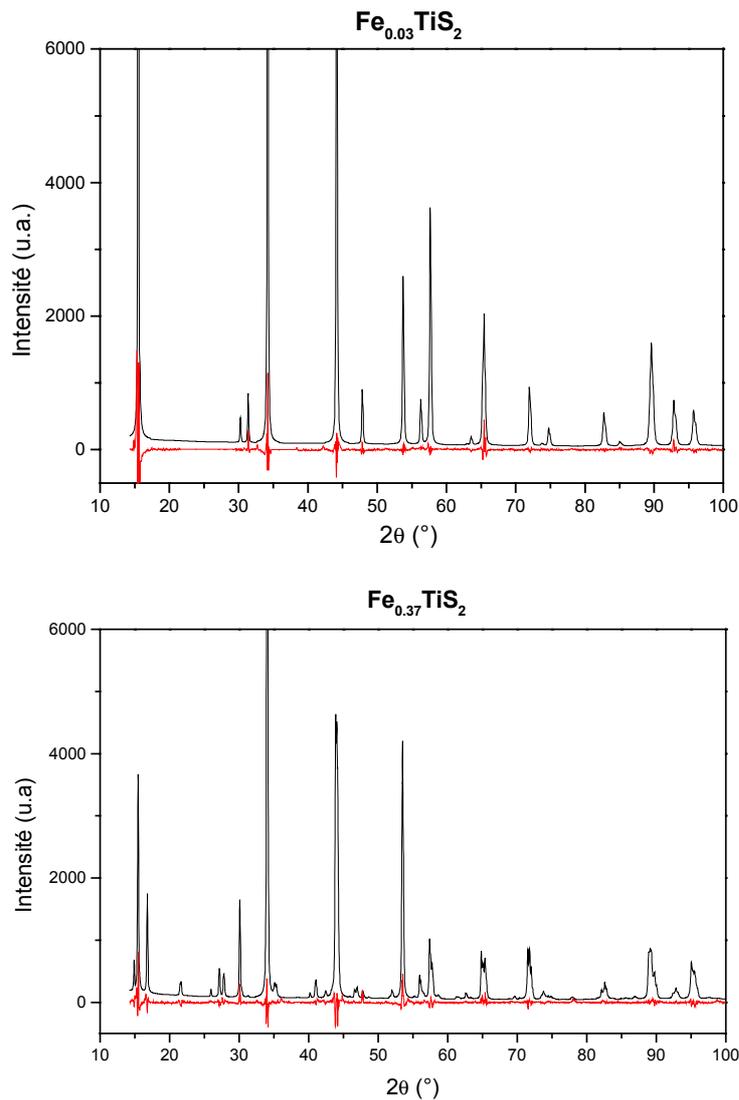


Figure III-8 : Représentations pour Fe_xTiS_2 ($x = 0.03$ en haut, $x = 0.37$ en bas) du calcul du spectre de diffraction et sa différence avec les mesures.

un ordre selon l'axe c plus ou moins réalisé, mais que l'ordre des atomes de fer reste partiel pour des concentrations inférieures.

Enfin, l'élaboration correcte de ces composés lamellaires est plus difficile lorsque la concentration désirée x est importante ($x > 0.05$) car plus sensibles aux conditions expérimentales : une distribution non homogène des spins sous forme d'amas et une stœchiométrie non respectée risque de lui conférer des propriétés, si ce n'est ferromagnétiques, en tout cas différentes de ceux d'un verre de spin. Ainsi, malgré des conditions de préparation identiques, au gré de fluctuations locales de température et de pression, obtient-on souvent des composés parfois différents et non reproductibles.

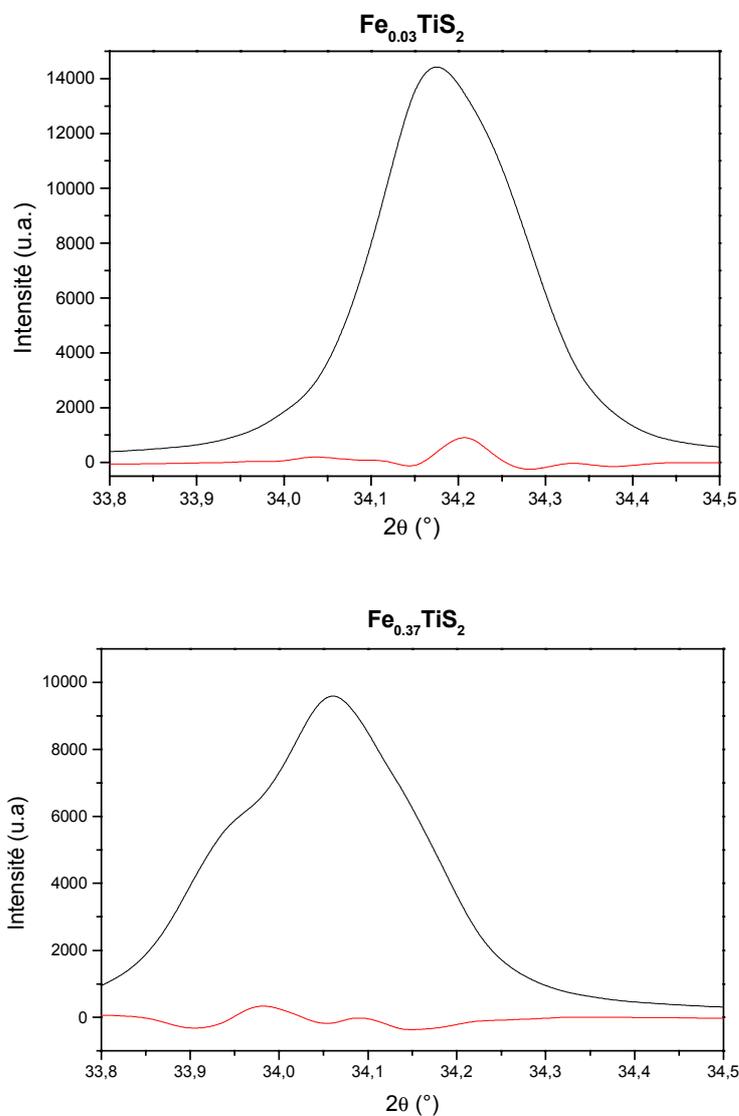
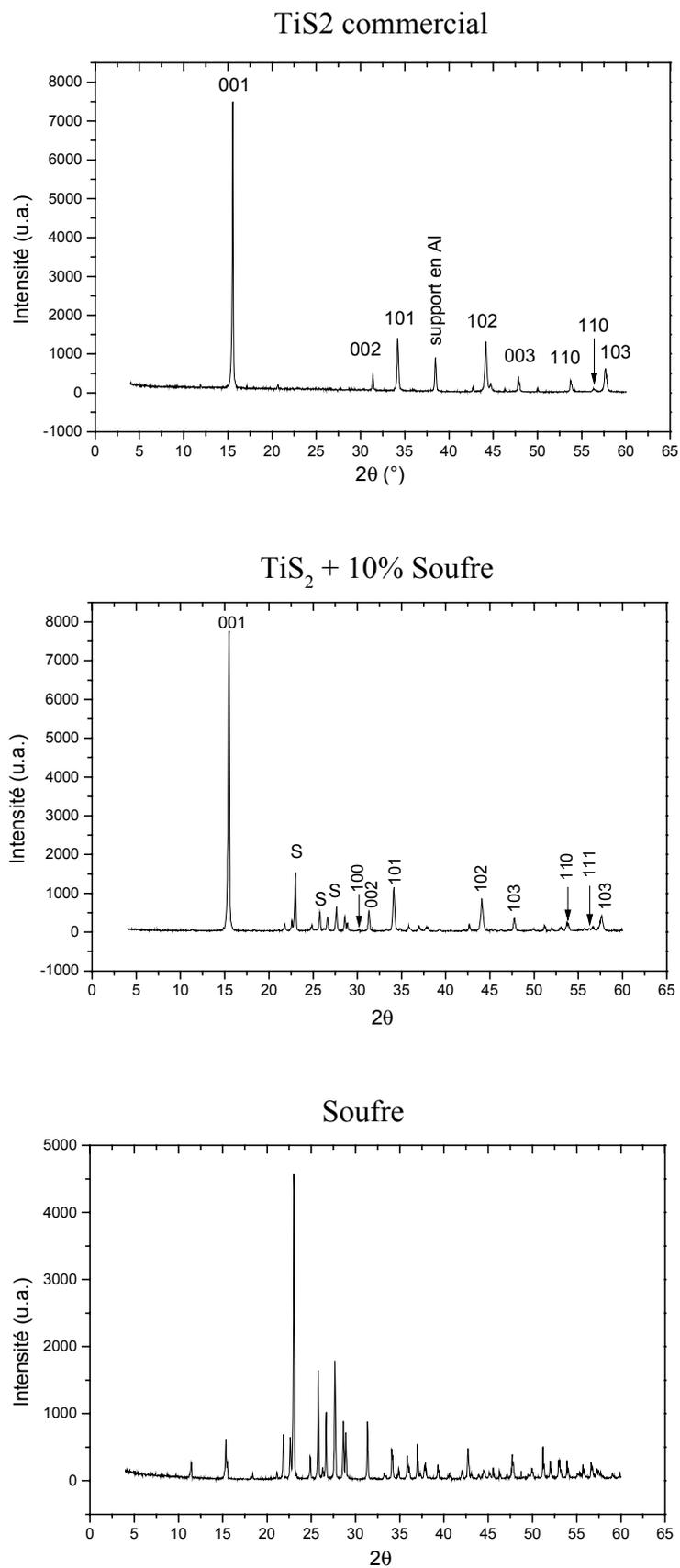


Figure III-9 : Comparaison des profils « d'une raie » calculés pour $Fe_{0.03}TiS_2$ (*haut*) et $Fe_{0.37}TiS_2$ (*bas*). Cette dernière montre un net élargissement par rapport au composé dilué qui s'explique par l'effet conjugué de la superposition de raies de Bragg par diminution de la symétrie du cristal ainsi que par l'apparition d'une raie de surstructure sous la forme d'un coude.

**Figure III- 10** : Diagrammes de poudre de TiS₂, S et TiS₂+10%S.

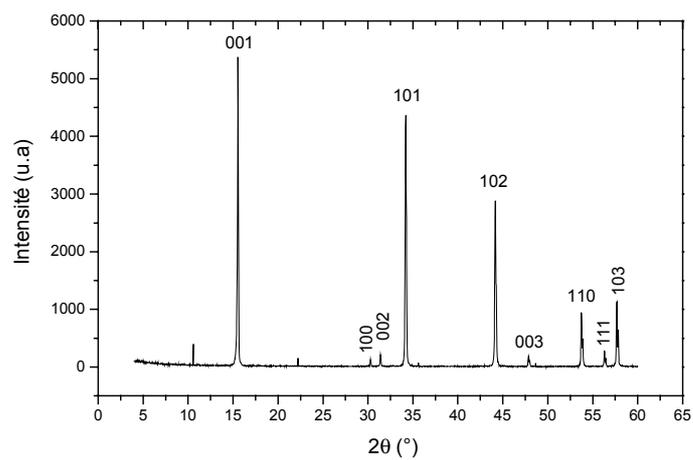
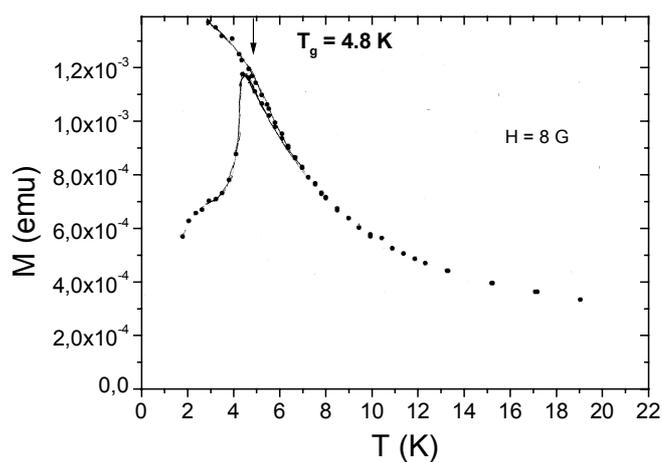
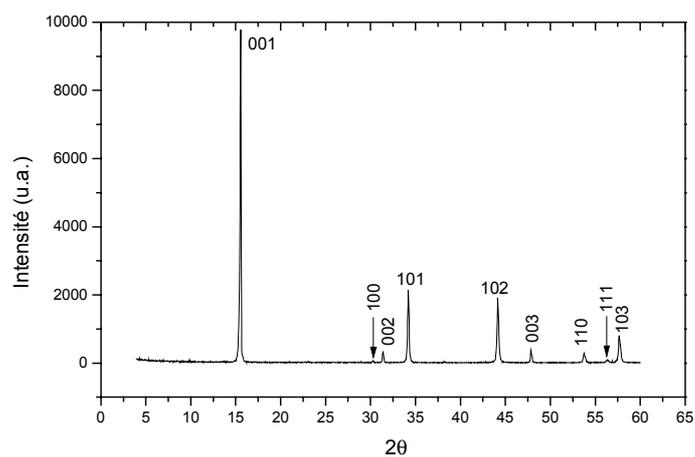
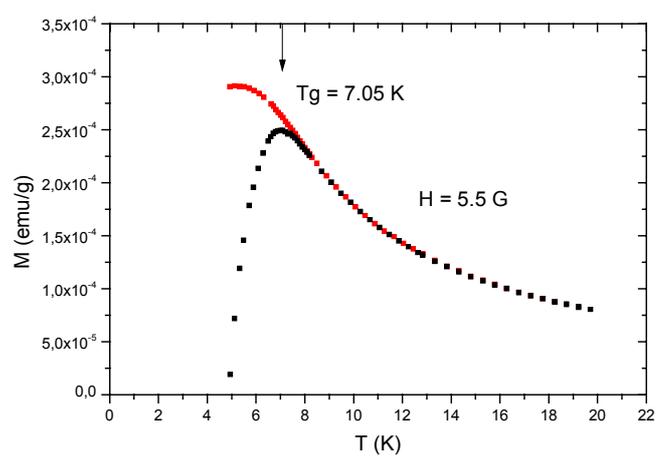
Fe_{0.02}TiS₂**Fe_{0.03}TiS₂**

Figure III- 11 : Courbes d'aimantation $M(T)$ et diagrammes de poudre de $Fe_{0.02}TiS_2$ $Fe_{0.03}TiS_2$

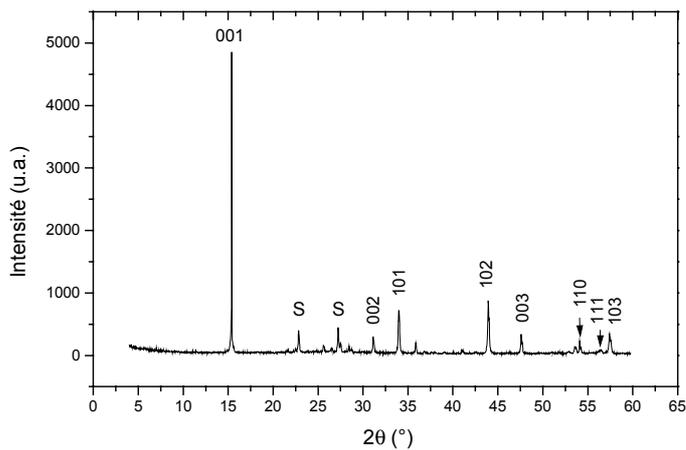
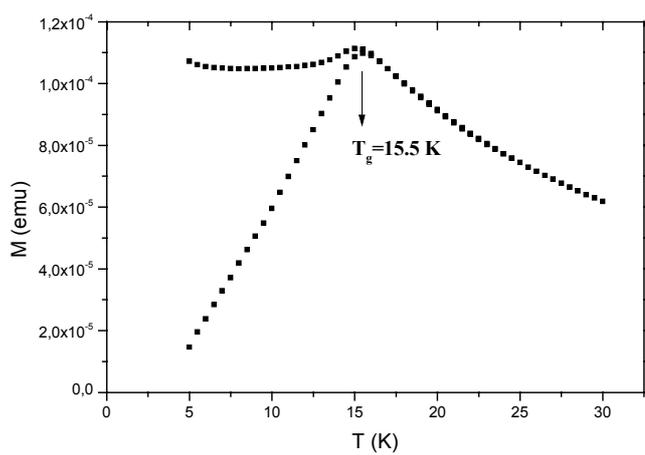
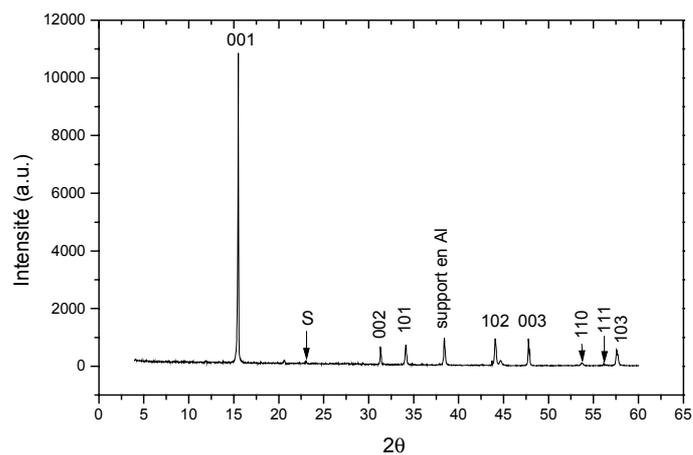
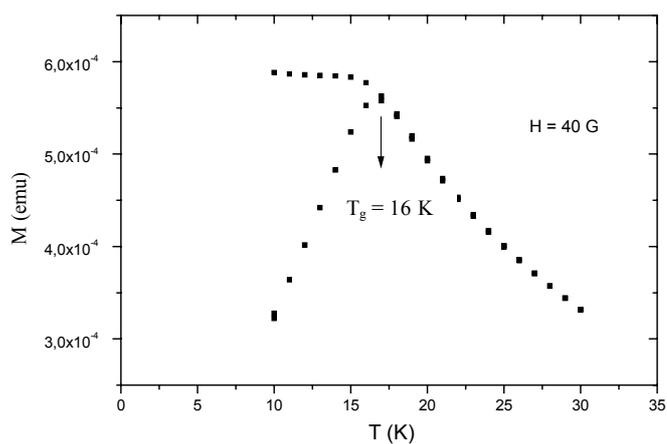
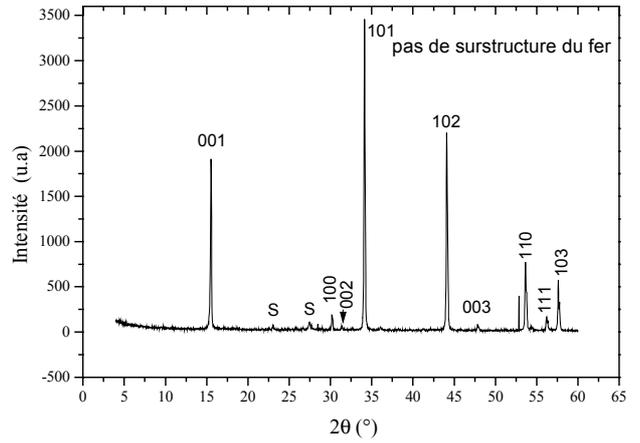
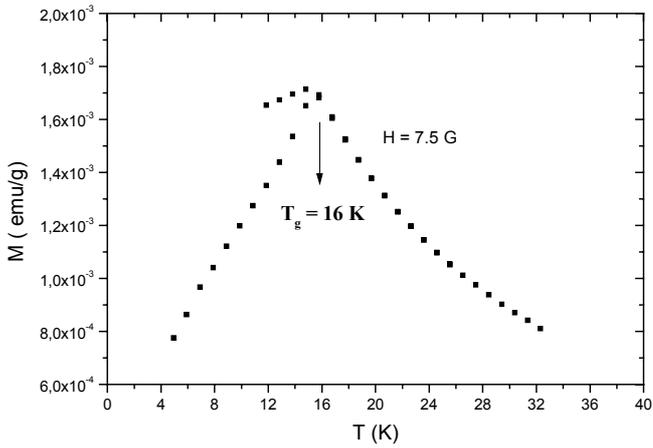
$Fe_{0.05}TiS_2_O$  $Fe_{0.05}TiS_2_J$ 

Figure III- 12 : Courbes d'aimantation $M(T)$ et diagrammes de poudre de $Fe_{0.05}TiS_2_O$ et $Fe_{0.05}TiS_2_J$.

$Fe_{0.20}TiS_2$ ($T_g=16$ K)



$Fe_{0.20}TiS_2$ ($T_g=35$ K)

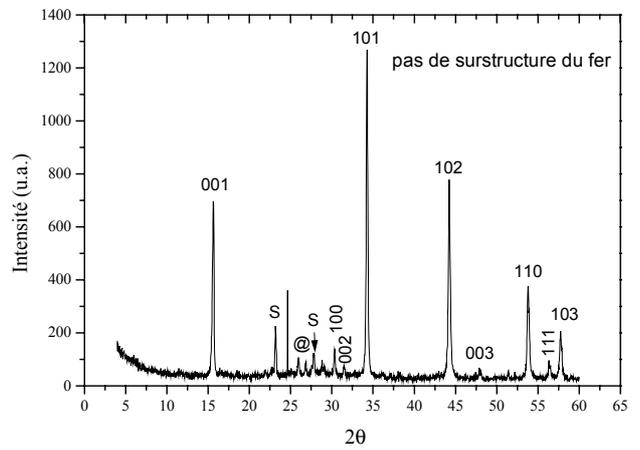
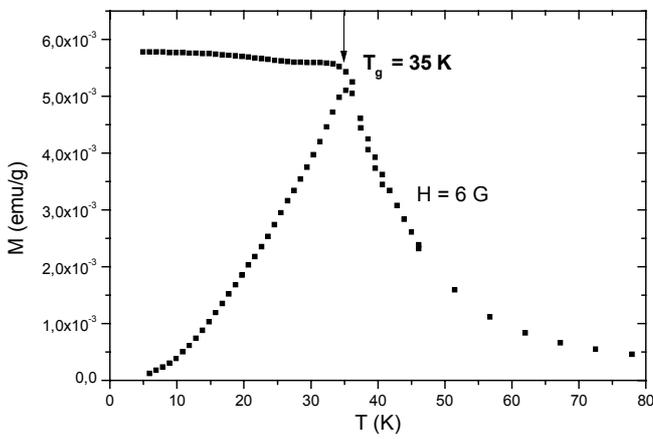
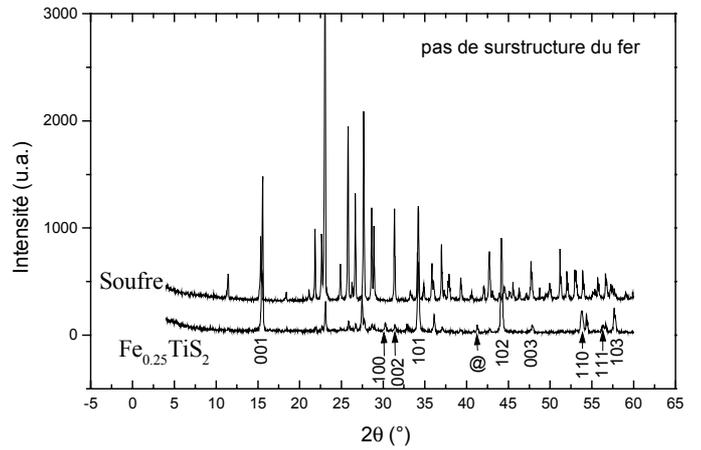
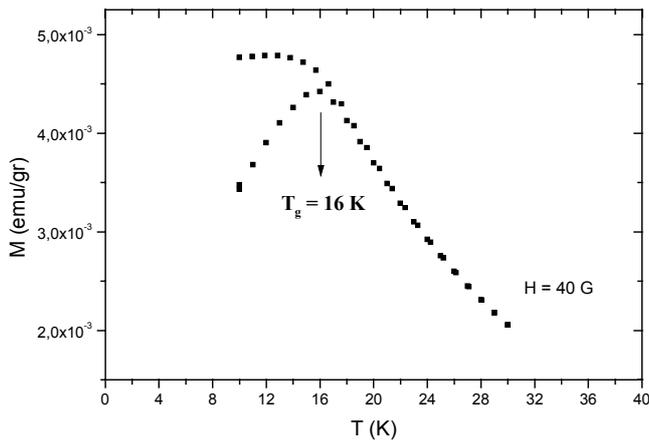


Figure III- 13 : Courbes d'aimantation $M(T)$ et diagrammes de poudre de $Fe_{0.20}TiS_2$ $T_g=16$ K et $Fe_{0.20}TiS_2$ $T_g=35$ K.

$Fe_{0.25}TiS_2$



$Fe_{0.36}TiS_2$

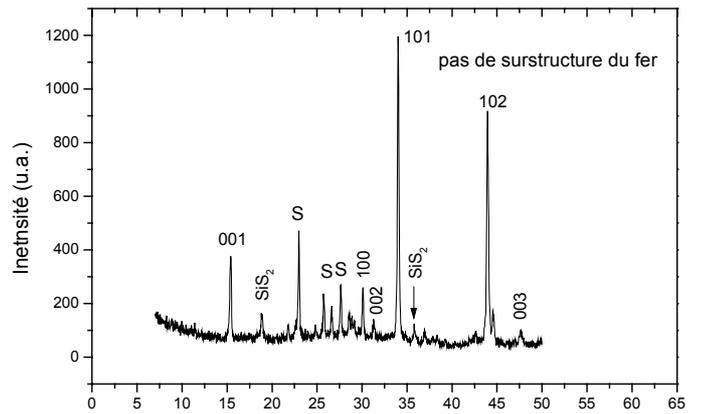
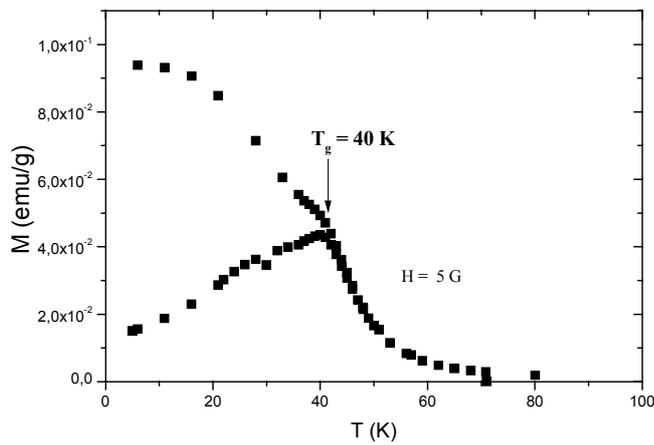


Figure III- 14 : Courbes d'aimantation $M(T)$ et diagrammes de poudre de $Fe_{0.25}TiS_2$ et $Fe_{0.36}TiS_2$.

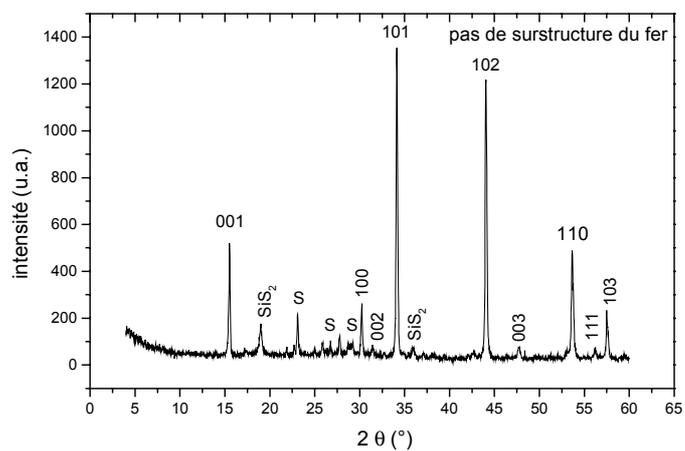
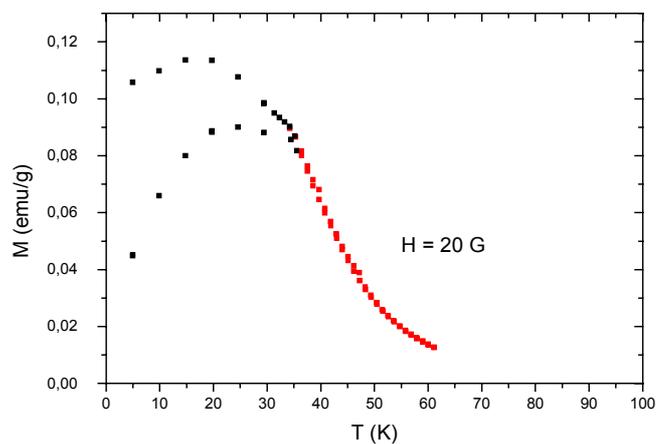
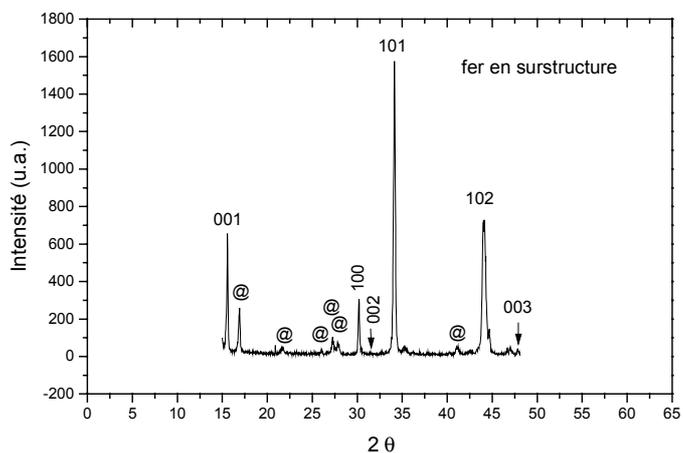
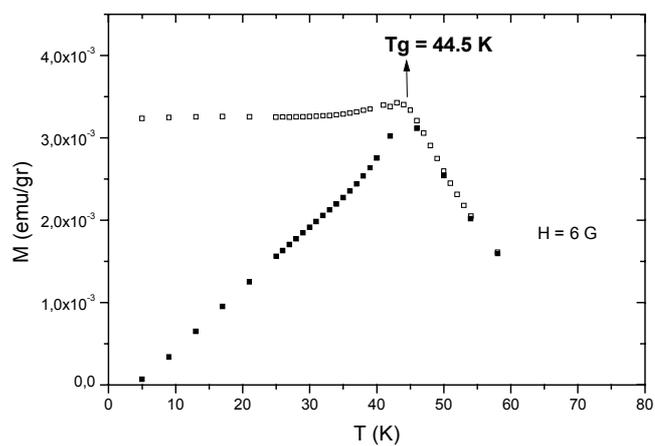
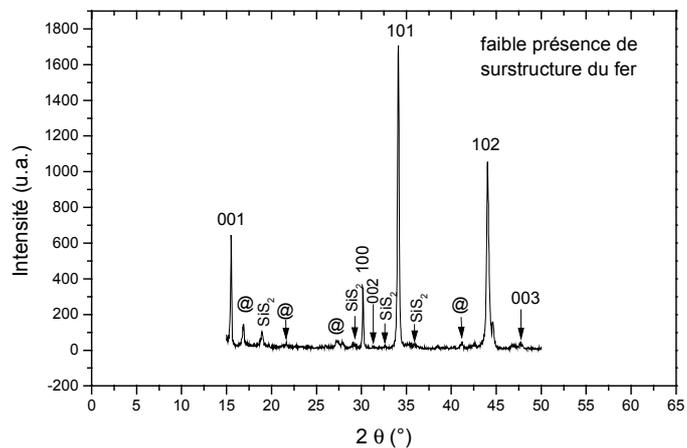
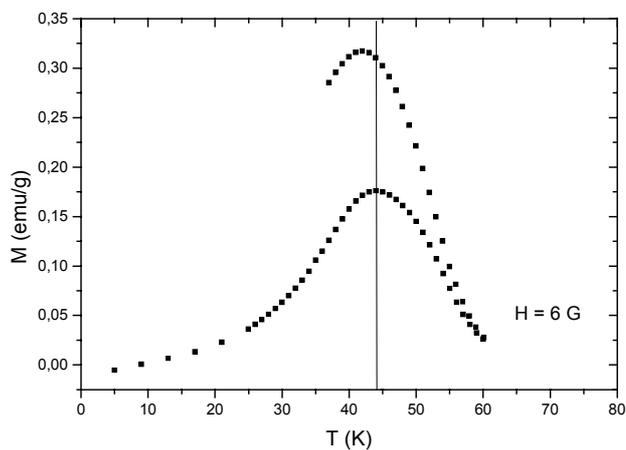
$Fe_{0.37}TiS_2$  **$Fe_{0.37}TiS_2_2$** 

Figure III- 15 : Courbes d'aimantation $M(T)$ et diagrammes de poudre de $Fe_{0.37}TiS_2$ et $_2$.

Fe_{0.36}TiS₂_2a



Fe_{0.36}TiS₂_3a

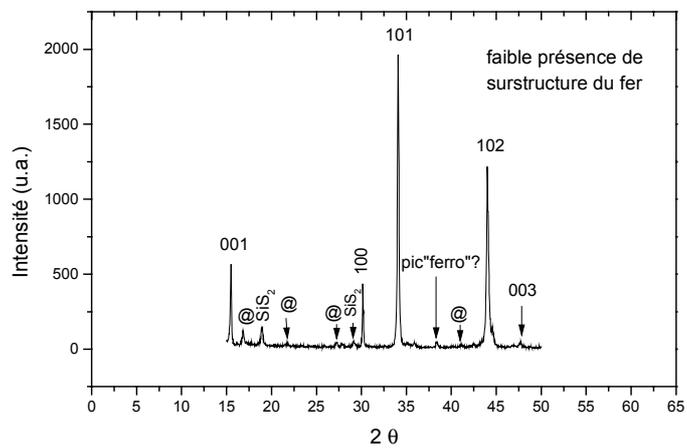
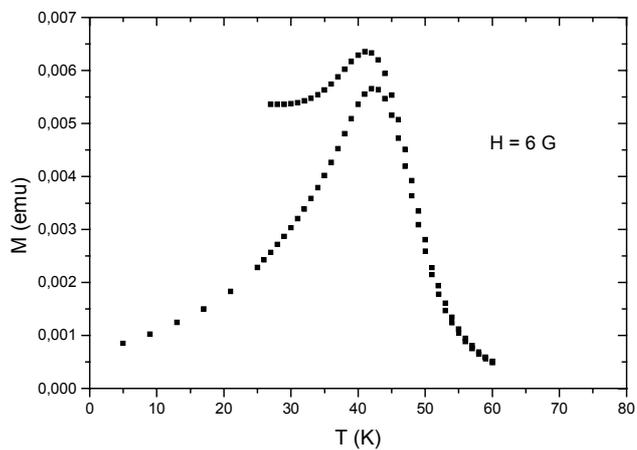


Figure III- 16 : Courbes d'aimantation M(T) et diagrammes de poudre de Fe_{0.36}TiS₂_2a et _3a, avant un recuit thermique .

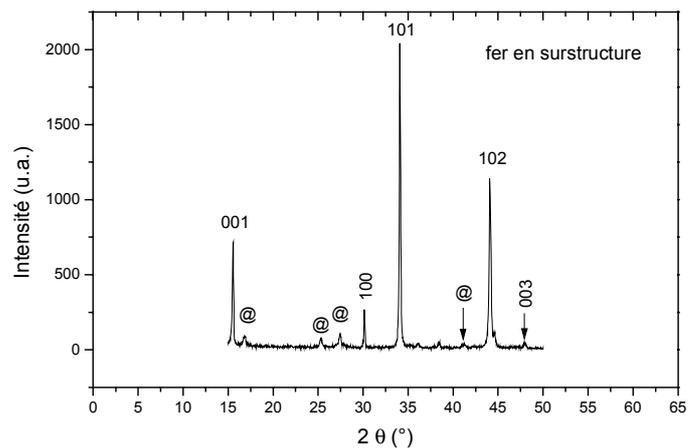
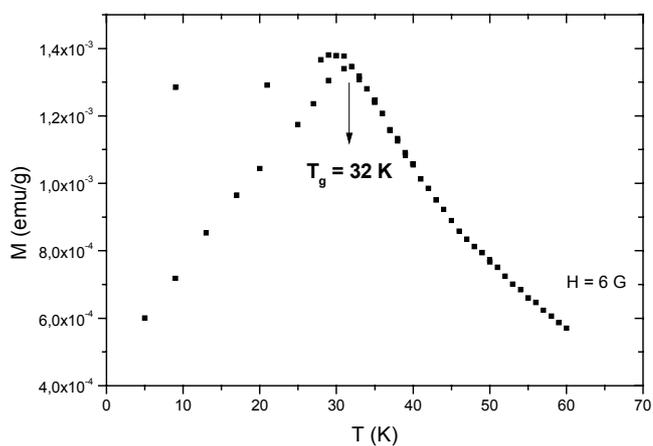
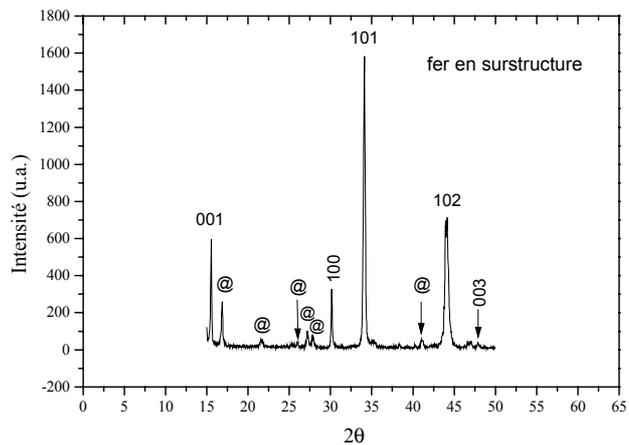
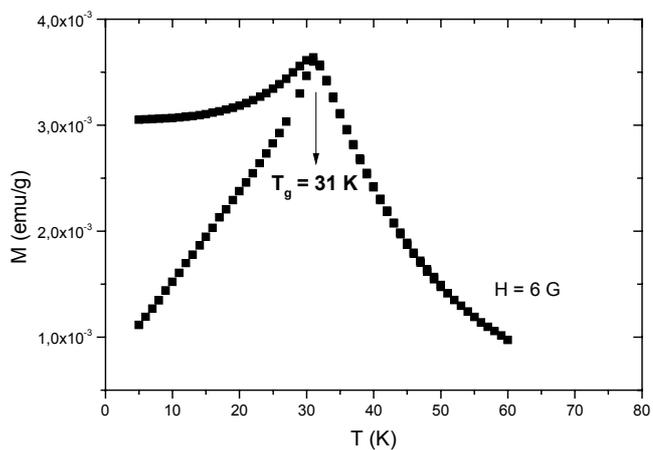
$Fe_{0.36}TiS_2$ _2b **$Fe_{0.36}TiS_2$ _3b**

Figure III- 17 : Courbes d'aimantation $M(T)$ et diagrammes de poudre de $Fe_{0.36}TiS_2$ _2b et _3b, après un recuit thermique .

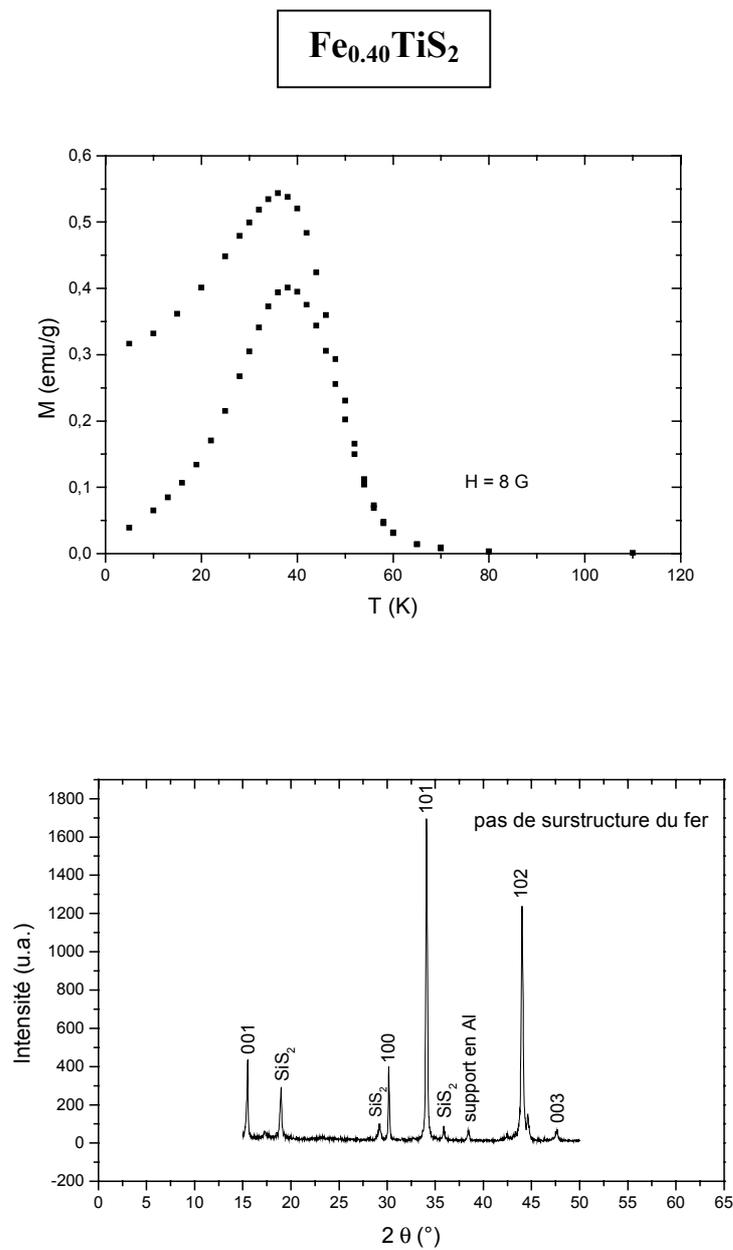


Figure III-18 : Courbe d'aimantation $M(T)$ et diagramme de poudre de $Fe_{0.40}TiS_2$ échantillon présentant un comportement ferromagnétique.

Références

- ¹ Ueda Y, Negishi H, Koyano M, Inoue M, Soda K, Sakamoto H et Suga S, 1986, *Solid State Communication*, **57** 839
- ² Hahn H, Harder B et Brockmüller W Z, 1956, *Anorg. Allg. Chem.* **288** 260
- ³ Negishi H, Ohara S, Koyano M, Inoue M, Sakakibara T, Goto T, 1988, *Journal of Physical Society of Japan* **57** 4083
- ⁴ Satoh T, Tazuke Y, Miyadai T, Hoshi K, 1988, *Journal of Physical Society of Japan* **57** 1743
- ⁵ Kuroiwa Y, Nishimura M, Nakajima R, Abe H, Noda Y, 1994, *Journal of Physical Society of Japan* **63** 4278
- ⁶ Koyano M, Suezawa M, Watanabe H, Inoue M, 1994, *Journal of Physical Society of Japan* **63** 1114
- ⁷ Tazuke Y, Yoshioka T, Hoshi K, 1986, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, **54** 73
- ⁸ Inoue M, Matsumoto M, Negishi H, Sakai H, 1985, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, **53** 131
- ⁹ Negishi H, Shoube A, Takahashi H, Ueda Y, Sasaki M, Inoue M, 1987, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, **67** 179
- ¹⁰ Yoshioka Y, Tazuke J, 1985, *Journal of Physical Society of Japan*, **54** 2088
- ¹¹ Takahashi T, Yamada O, 1972, *Journal of solid state chemistry* **7** 25
- ¹² Hara Y, Gao W X, Negishi H et Inoue M, 1994, *Journal of Magnetism and Magnetic materials* **135** 311
- ¹³ Hara Y, Negishi H, Sasaki M, Inoue H, 1996, *Journal of Magnetism and Magnetic materials* **159** 125
- ¹⁴ Hara Y, Yamasaki A, Negishi H, Sasaki M, Inoue M, 1997, *Journal of Magnetism and Magnetic materials* **168** 213
- ¹⁵ Negishi H, Yamasaki A, Sasaki M, Inoue M, Kadomatsu H, 1998, *Journal of Magnetism and Magnetic materials* **185** 85
- ¹⁶ Matsukura F, Tazuke Y et Miyadai T, 1989, *Journal of Physical Society of Japan*, **58** 3355
- ¹⁷ Souletie J et Tholence J-L, 1985, *Physical Review B* **32** 516
- ¹⁸ Tazuke Y, Matsukura F, 1996, *Journal of Physical Society of Japan* **65** 2994
- ¹⁹ Takayama H et Yoshino H, 1994, *Physica A* **204** 650
- ²⁰ Matsukura F et Tazuke Y, 1993, *Journal of Physical Society of Japan* **63** 1474
- ²¹ Thèse de Roger Moret, 1977, Université de Pierre et Marie Curie
- ²² Danot M, communication privée
- ²³ Tholence et Tournier R, 1974, *J. Physique(Paris)* **35** C4-229
- ²⁴ Danot M et Rouxel J, 1974, *Material Research Bulletin* **9** 1383

Chapitre IV

Etude par écho de spin de neutrons (NSE)

1	PRINCIPE DE L'EXPERIENCE	98
1.1	LE SPECTROMETRE DE PRECESSION DE LARMOR IDEAL	98
1.2	LE SPECTROMETRE NSE.....	101
1.3	PNSE , ECHO DE SPIN PARAMAGNETIQUE.....	103
2	DETERMINATION DE LA SUSCEPTIBILITE STATIQUE $\chi(Q)$ PAR ANALYSE DE POLARISATION TRIDIRECTIONNELLE DE NEUTRONS	107
3.	MESURES PNSE SUR LE VERRE DE SPIN HEISENBERG CUMN5%	109
4	NOS MESURES NSE.....	111
4.1	LES SPECTROMETRES NSE UTILISES	111
4.2	LE SYSTEME ISING Fe_xTiS_2	113

Nous commençons la présentation de l'étude de la dynamique dans Fe_xTiS_2 en montrant des résultats de mesures d'écho de spin de neutrons (NSE pour « neutron spin écho »). Cette technique, introduite par F. Mezei il y a presque trente ans¹, trouve largement son application dans l'étude des phénomènes de relaxation lente aussi bien dans la matière molle que dans les systèmes magnétiques. En magnétisme, cette méthode est unique car elle permet de déterminer *directement* la fonction de corrélation de paires de spin $\mathbf{S}(\mathbf{q}, \mathbf{t})$ en sondant les effets de la dynamique sur des temps de l'ordre de la *nanoseconde* : de 10^{-11} à 10^{-7} s. Cette fenêtre de temps est complémentaire de celle de la μSR , qui suit l'évolution de la polarisation des muons sur une échelle de quelques microsecondes. La première expérience NSE sur un verre de spin fut réalisée par Murani et Mezei¹, en 1979, avec un échantillon de CuMn5\% . Cette partie de la thèse expose des résultats de NSE sur Fe_xTiS_2 qui sont tout à fait originaux et apportent un éclairage nouveau sur les comparaisons entre la relaxation dans les verres de spin Heisenberg et Ising.

1 Principe de l'expérience

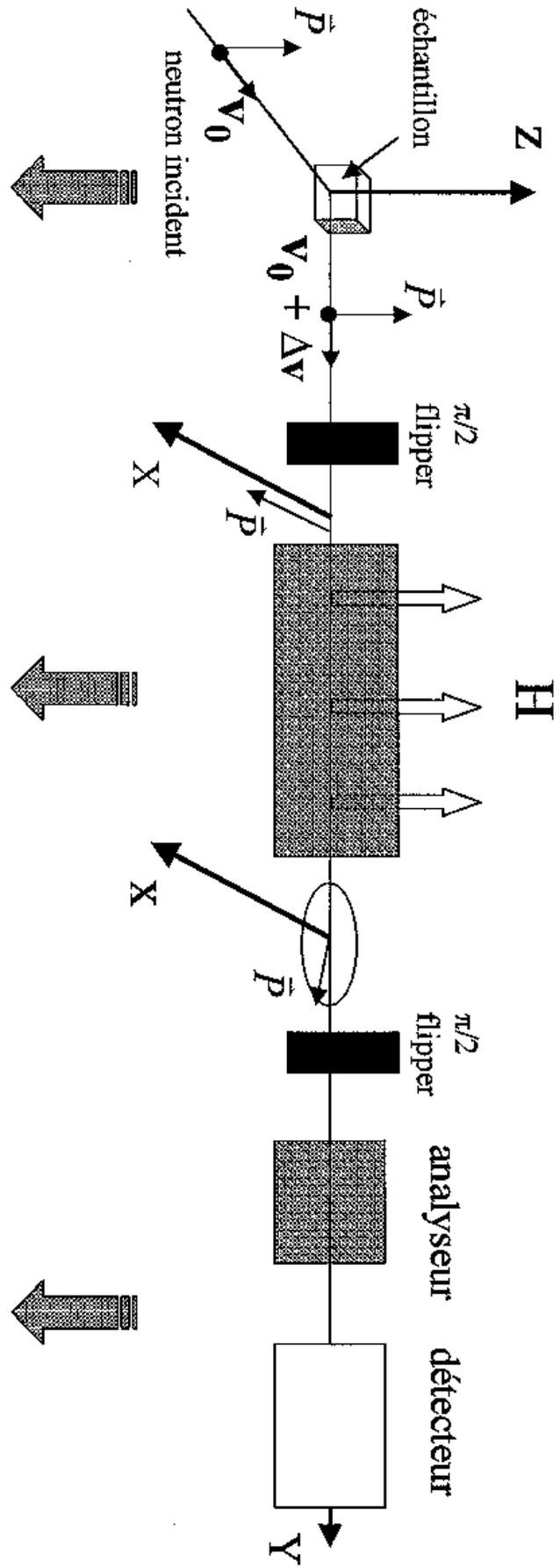
Les processus de diffusion inélastique de neutrons conduisent à un changement de l'énergie, et donc de la vitesse des ces particules. Les techniques de mesure correspondantes, comme le TOF (temps de vol), backscattering ou TAS (spectroscopie à trois axes), déterminent *séparément* l'énergie incidente E_i et l'énergie finale E_f des neutrons. La précision de mesure de E_i et E_f limite ainsi la précision de la détermination du transfert d'énergie $\Delta E = \mathbf{H}\omega$, qui ne peut dépasser $\Delta E/E \approx 10^{-3}$. En NSE par contre, la différence de vitesse du faisceau de neutrons avant et après la diffusion par l'échantillon est mesurée *directement* à l'aide de la précession du spin des neutrons dans un champ magnétique. C'est pour cette raison que cette méthode atteint la plus grande résolution en énergie parmi les méthodes de diffusion inélastique de neutrons et permet de mesurer des différences relatives jusqu'à $\Delta E/E \approx 10^{-5}$.

1.1 Le spectromètre de précession de Larmor idéal

La figure IV-1 présente le schéma d'un spectromètre idéal basé sur le principe de la précession de Larmor des spins de neutrons. Le faisceau incident est polarisé et monochromatique. La polarisation est maintenue grâce à un champ magnétique extérieur, dit « champ de guidage », qui lui est parallèle. Nous supposons, que tous les neutrons ont la même vitesse initiale v_0 , mais ressortent de l'échantillon avec une différence de vitesse Δv . Le transfert d'énergie du au processus inélastique s'écrit

$$\mathbf{H}\omega = mv_0\Delta v.$$

Un spectromètre idéalisé de précession de Larmor



- Transfert d'énergie
- Précession des neutrons
- Mesure de $\langle P_x \rangle = S(q,t)$

Figure IV-1 : Schéma d'un spectromètre idéal de précession de Larmor.

Après l'échantillon, le faisceau n'est donc plus strictement monochromatique. Le spectre de Δv est donné par la distribution de probabilité pour qu'un neutron échange une énergie $\eta\omega$ avec le matériau et est donc lié à la « fonction de diffusion » $\mathbf{S}(\mathbf{q},\omega)$, qui contient l'information physique sur la dissipation d'énergie $\mathbf{H}\omega$ dans l'échantillon, q étant le module du vecteur de diffusion.

Après l'échantillon, un flipper $\pi/2$ bascule la polarisation dans le plan xy et la rend perpendiculaire au champ magnétique extérieur qu'on appellera dans ce cas là « champ de précession ». Le champ de précession est appliqué sur une distance l et son module est égal à H . Les spins des neutrons effectuent alors un nombre de précessions de Larmor, qui est proportionnel à H et au temps qu'ils passent dans le champ magnétique ($t_{TOF} = l/(v_0 + \Delta v)$). Par la suite, un deuxième flipper $\pi/2$ ramène la composante P_x de la polarisation suivant la direction z du champ extérieur de sorte à ce qu'elle puisse traverser un analyseur et soit mesurée par un détecteur de neutrons. La valeur de P_x est une mesure directe de Δv :

$$P_x = P \cos \varphi,$$

où φ est l'angle de précession. En effet, on trouve

$$\varphi = \frac{\gamma_L H l}{v_0} \left[1 - \frac{\Delta v}{v_0} \right],$$

avec γ_L , le facteur gyromagnétique du neutron^a. Ainsi, chaque transfert d'énergie $\eta\omega$ contribue à la composante P_x de la polarisation,

$$\begin{cases} P_x = P \cos t(\omega - \omega_0) \\ \text{où } t = \frac{\gamma_L H l \mathbf{H}}{m v_0^3} \text{ et } \omega_0 = \frac{m v_0^2}{\mathbf{H}} \end{cases}, \quad (\text{IV-1})$$

avec un facteur de poids qui est $S(q, \omega)$. Alors, la polarisation moyenne selon l'axe x s'écrit,

$$\langle P_x \rangle = P \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} S(q, \omega) \cos t(\omega - \omega_0) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} S(q, \omega) \omega}, \quad (\text{IV-2})$$

soit

$$\langle P_x \rangle = P \frac{S(q, t)}{S(q, t=0)}. \quad (\text{IV-3})$$

La technique de NSE repose donc sur la mesure de la polarisation moyenne des neutrons suivant une direction de l'espace $\langle P_x \rangle$, quantité qui est proportionnelle, comme on le voit, à la transformée de Fourier temporelle de $\mathbf{S}(\mathbf{q},\omega)$, c'est à dire à $\mathbf{S}(\mathbf{q},t)$, appelée

^a $\gamma_L \approx -1.832 \times 10^8 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$.

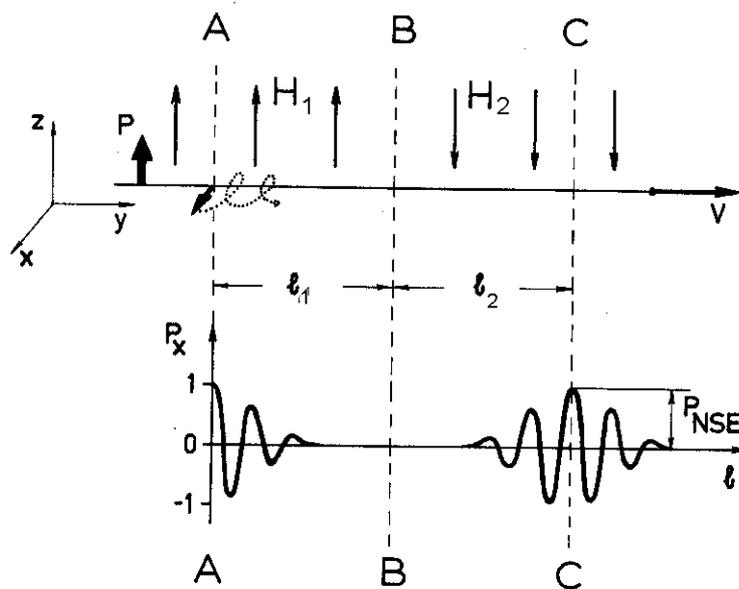


Figure IV-2 : Précession de spin de Larmor sous deux champs opposés et effets de l'écho de spin.

« **fonction de diffusion intermédiaire** », qui, dans le cas des systèmes magnétiques comme les verres de spin, correspond à la fonction d'autocorrélation dynamique spin-spin.

Dans la pratique, la vitesse du faisceau incident est fixée et nous mesurons $S(q,t)$ en fonction de t , dit temps de Fourier, en faisant varier le champ H (cf. relations IV-1).

Ce type de spectromètre est très sensible. Pour illustrer ceci, nous considérons des neutrons avec une longueur d'onde de 10 \AA , une énergie de 0.82 meV et une vitesse de $v = 3956/\lambda \approx 400 \text{ m.s}^{-1}$. En traversant un champ de 0.1 T appliqué sur une longueur de 1 m , ces particules complètent presque 7000 précessions. Si l'on peut estimer la phase avec une précision de $10^{-2} \cdot 2\pi$, la sensibilité en énergie ΔE de l'appareil peut atteindre $0.82 \text{ meV} \cdot 10^{-2} / 7000$, c.à.d. quelques neV .

1.2 Le spectromètre NSE

En réalité, pour ne pas souffrir d'un flux de neutrons trop faible, les neutrons incidents présentent une distribution de vitesses assez large, typiquement $\Delta\lambda/\lambda \approx 15 \%$ FWHM. Dans ces conditions, la polarisation $\langle P_x \rangle$ s'évanouit rapidement même dans une situation de diffusion purement élastique. L'astuce consiste alors à établir deux zones de précession, l'une avant et l'autre après l'échantillon, de telle sorte que les spins effectuent le *même angle de précession* dans un sens puis dans l'autre (figure IV-2). Dans un processus de diffusion *purement élastique*, la polarisation $\langle P_x \rangle$, qui correspond à $S(q,t)$, est reconstruite à nouveau : on obtient *l'écho de spin* du signal initial et l'amplitude

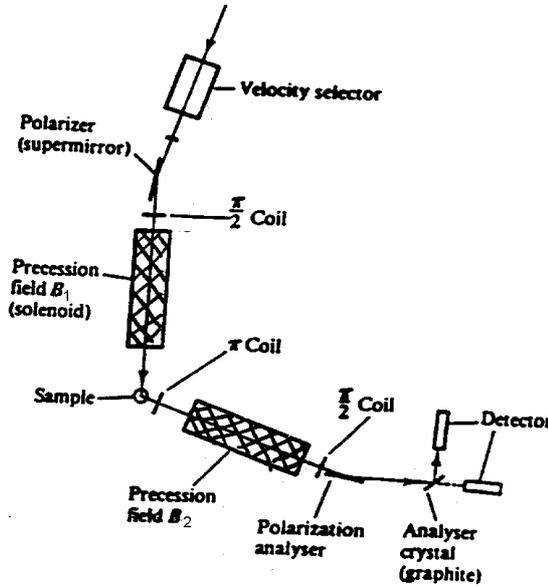


Figure IV-3 : Disposition des éléments dans un spectromètre NSE réel.

maximale E du signal est retrouvée. Pour un processus *inélastique*, l'amplitude du signal d'écho est réduite suivant la forme de $S(q,t)$.

Pour ce faire on pourrait, comme sur la figure IV-2, simplement inverser la direction du champ H_2 dans la seconde bobine de précession. En pratique les champs H_1 et H_2 gardent la même direction, ce qui assure l'existence d'un champ homogène au niveau de l'échantillon, et on utilise un flipper π situé près de l'échantillon pour renverser la polarisation des neutrons (cf. Figure IV-3) : ainsi, dans la deuxième région, les spins tournent dans le même sens que dans la première zone, à ceci près que les spins « en retard » deviennent les spins « en avance » et vice versa. Comme on le verra par la suite, la diffusion magnétique joue le rôle d'un flipper π . Dans la configuration de *l'écho de spin paramagnétique* (PNSE) le flipper π n'est donc pas utilisé, ce qui conduit à une séparation univoque de l'écho magnétique des contributions structurales.

Afin de mesurer $\langle P_x \rangle$ pour un champ de précession donné, on cherche à « symétriser » les deux régions de précession (figure IV-4). En faisant varier le champ dans une des branches de précession (« balayage asymétrique » de réglage), on trouve la valeur du champ pour laquelle les intégrales de champ sont identiques $H_1 l_1 = H_2 l_1$ et le signal d'écho *maximum*. Cette amplitude maximale est proportionnelle à $S(q,t)$ pour la valeur de t fixée par l'intégrale de champ via la relation IV-1. Pour balayer le temps de Fourier t dans $S(q,t)$, il faut faire varier les intégrales de champ en même temps (« balayage symétrique » car $H_1 l_1 = H_2 l_1$).

La *calibration* du spectromètre est une étape importante de la mesure, car même pour une diffusion strictement élastique, des inhomogénéités du champ conduisent à une chute du signal d'écho $S^{Elas}(q,t)$ aux temps longs. Pour tenir compte des imperfections instrumentales et obtenir $S(q,t)$, il faut donc normaliser le signal mesuré $S^{Mes}(q,t)$ par le signal $S^{Elas}(q,t)$ obtenu sur un échantillon qui diffuse élastiquement :

$$S(q,t) = \frac{S^{Mes}(q,t)}{S^{Elas}(q,t)}. \quad (\text{IV-4})$$

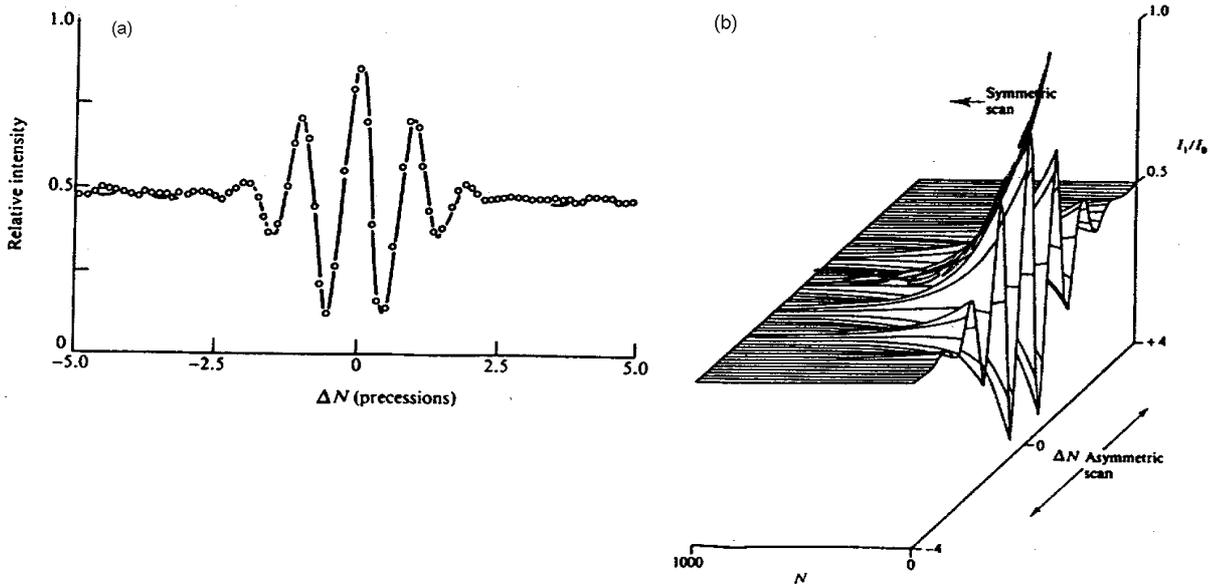


Figure IV-4 : Réponse du spectromètre NSE. (a) scan asymétrique seul avec écho ($\Delta N = 0$). (b) scan symétrique et asymétrique.

1.3 PNSE , écho de spin paramagnétique

Les propriétés d'isotropie magnétique des verres de spin, aussi bien dans la phase paramagnétique que dans la phase gelée, offrent des spécificités pour l'étude en NSE. La technique de diffusion des neutrons dans ces milieux se base sur le principe de la *diffusion paramagnétique*, et est définie généralement comme la diffusion sur un échantillon magnétique macroscopiquement isotropique (c'est à dire avec des orientations aléatoires d'éventuels domaines localement ordonnés). La polarisation \vec{P}' après la diffusion par l'échantillon est liée à la polarisation initiale \vec{P} par la relation :

$$\vec{P}' = \frac{-\vec{q} \cdot (\vec{P} \cdot \vec{q})}{q^2} \quad \text{IV-5}$$

\vec{q} étant le vecteur de diffusion. Cette diffusion implique à la fois un processus de retournement de spin (spin flip) et de non retournement de spin (non spin flip). Par exemple, dans le cas d'une diffusion quasi-élastique, ce qui est toujours le cas dans un verre de spin, si l'on suppose que \vec{q} est parallèle à l'axe x et la polarisation initiale dans le plan xy (figure IV-5), la moitié des composantes de la polarisation subit une précession $\phi \rightarrow -\phi$, nécessaire à l'écho de spin,

$$\vec{P}'_1 = \left(-\frac{P_x}{2}, \frac{P_y}{2} \right),$$

tandis que l'autre moitié voit uniquement la phase de son angle de précession de Larmor changer de 180° et ne donne pas d'écho,

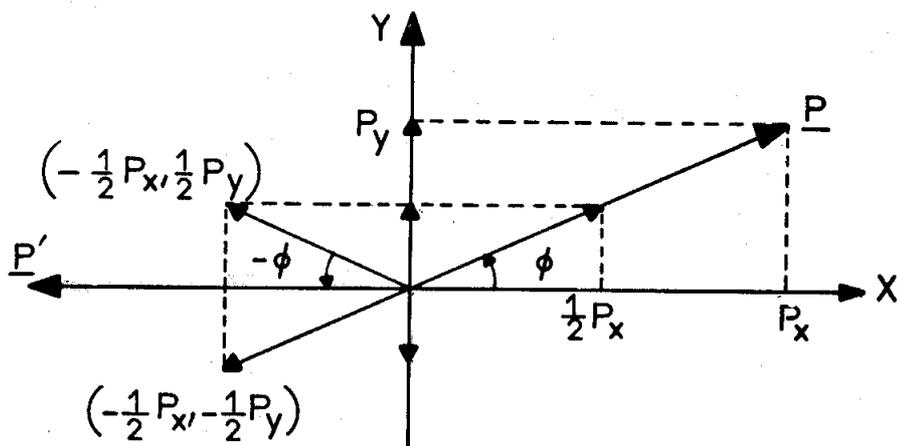


Figure IV-5 : Les neutrons arrivent dans l'échantillon avec leur polarisation selon \mathbf{P} et faisant un angle ϕ avec l'axe x . Après diffusion, la polarisation \mathbf{P}' est selon l'axe x et se divise en deux composantes $(-1/2P_x, 1/2P_y)$ et $(-1/2P_x, -1/2P_y)$. Murani et al.¹

$$\mathbf{R}_{P'} = \left(-\frac{P_x}{2}, -\frac{P_y}{2} \right).$$

Dans la configuration écho de spin paramagnétique la moitié du signal magnétique donnera donc un écho sans flipper π au niveau de l'échantillon. C'est là un énorme avantage pour l'étude des systèmes magnétiques isotropes : *l'écho de spin paramagnétique ne mesure que la diffusion magnétique* I_M , écartant toutes autres contributions non magnétiques I_0 .

En revanche, en pratique, le signal magnétique est souvent faible comparé à la moyenne non magnétique^b, entraînant un faible rapport signal/bruit. Cela explique pourquoi les études NSE de la relaxation dans les verres de spin donnent fréquemment des spectres avec de grandes fluctuations et des barres d'erreurs conséquentes, contrairement à ceux de la relaxation dans les polymères qui sont certainement plus propres et plus précises car ces derniers proviennent de la diffusion structurelle de neutrons sur l'ensemble des noyaux. Pour illustrer ceci considérons par exemple le verre de spin Fe_xTiS_2 . Dans ce système les ions magnétiques ne représentent qu'une fraction de l'ensemble des ions. De plus, la contribution magnétique mesurée aux neutrons ne sera que le tiers de la contribution totale I_M possible puisque seules les composantes perpendiculaires à \mathbf{q} vont donner un signal. Or, l'amplitude du signal d'écho n'est constituée que du quart de cette dernière contribution, soit seulement $I_M/12$. Le bruit de fond par contre rassemble un terme magnétique égal au signal d'écho ($I_M/12$) et un terme du à la contribution structurelle ce qui conduit à un faible rapport signal/bruit. La situation est différente pour les systèmes non-magnétiques où la diffusion cohérente est prépondérante, comme les polymères deutérés. Dans ces systèmes le signal est du à la diffusion cohérente des neutrons sur l'ensemble des noyaux et la totalité de ce signal contribue aux spectres NSE, qui sont souvent beaucoup plus précis que ceux obtenus dans les systèmes verres de spin. C'est pourquoi ces études nécessitent de grandes quantités de matériaux et des échantillons

^b Les sections efficaces magnétiques sont plus faibles que celles des noyaux. Cela explique par exemple pourquoi les études NSE de la relaxation dans les polymères sont plus aisées.

fortement magnétiques, c'est à dire avec des concentrations de moments locaux élevées. Pour cette raison et afin de bénéficier d'un plus fort signal magnétique, nous avons principalement étudié des échantillons de Fe_xTiS_2 proches de la région ferromagnétique du diagramme de phase, avec x autour de 37%.

Analyse de polarisation tridirectionnelle

Afin de *normaliser* les signaux d'écho PNSE, il faut évaluer l'intensité magnétique totale, intégrée sur tous les transferts d'énergie, $I_M = S(q)$. Pour ceci nous utilisons la technique d'*analyse de polarisation tridirectionnelle*, qui est basée sur la relation IV- 5 et a été mise au point F. Mezei. Si nous désignons par I_M , I_M^+ et I_M^- , l'intensité du signal magnétique total (que l'on cherche à déterminer), l'intensité de neutrons en spins « up »[↑] et l'intensité de neutrons en spins « down »[↓] respectivement. La formule IV-3 prédit que :

$$\begin{cases} \text{si } \vec{P} // \vec{q} \text{ alors } \vec{P}' = -\vec{P} \text{ et } I_M^+ \leftrightarrow I_M^- = I_M \\ \text{si } \vec{P} \perp \vec{q} \text{ alors } \vec{P}' = \vec{P} \text{ et } I_M^+ = I_M^- = \frac{I_M}{2} \end{cases}$$

Dans le cas où \vec{q} est compris dans le plan xy , fait un angle a avec l'axe x , et la polarisation du faisceau à l'échantillon est appliquée suivant les trois directions de l'espace x , y , et z , l'intensité diffusée mesurée pour les six configurations possibles est donnée par le tableau III-1. Ainsi l'intensité du signal magnétique est donnée par :

$$I_M = 2 \left[I_x^\downarrow + I_y^\downarrow - 2 I_z^\downarrow \right] = -2 \left[I_x^\uparrow + I_y^\uparrow - 2 I_z^\uparrow \right] = S(q).$$

La mesure consiste donc à appliquer la polarisation suivant les directions x , y et z , à mesurer les intensités diffusées « up »[↑] et « down »[↓] et à déduire l'intensité magnétique à partir de la modulation du signal.

Toute valeur d'écho E sera donc normalisée par l'intensité totale provenant de l'analyse de polarisation tridirectionnelle, en tenant compte que, comme il a été noté plus haut, uniquement la moitié du signal magnétique $S(q)/2$ contribue à l'écho :

$$S(q, t)_T^{Mes} = \frac{E(T)}{(S(q)_T / 4)}.$$

Mesure NSE

La figure IV-6 montre un exemple d'intensité du signal d'écho en fonction du champ de réglage asymétrique. La période est connue et est liée à la longueur d'onde moyenne du faisceau incident. Pour estimer l'amplitude E de l'écho on mesure quatre points autour du centre, séparés par $\pi/2$:

^c L'analyseur ne laisse passer que les neutrons « up ». Pour mesurer l'intensité « down » on fait basculer la polarisation du faisceau à l'aide d'un flipper π , qui est placé loin de l'échantillon à l'amont du spectromètre. Dans la suite nous considérons que le flipper a une efficacité de 100%.

Polarisation initiale	$\vec{P} // x$	$\vec{P} // y$	$\vec{P} // z$
down ↓	$I_o^\downarrow + (I_M/2)\sin^2 a + I_M \cos^2 a$	$I_o^\downarrow + (I_M/2)\cos^2 a + I_M \sin^2 a$	$I_o^\downarrow + I_M/2$
up ↑	$I_o^\uparrow + (I_M/2)\sin^2 a$	$I_o^\uparrow + (I_M/2)\cos^2 a$	$I_o^\uparrow + I_M/2$

Tableau III-1 : Analyse en polarisation en 3 directions. Représentation des intensités magnétiques I_M et nucléaires (non magnétiques) I_o^\downarrow et I_o^\uparrow dans chacune des configurations.

$$E_1 = Moy + E.\sin\Phi$$

$$E_2 = Moy - E.\cos\Phi$$

$$E_3 = Moy - E.\sin\Phi$$

$$E_4 = Moy + E.\cos\Phi$$

Alors $Mo = (E_1 + E_2 + E_3 + E_4)/4$ et $E = \text{sqrt}((E_1 - Mo)^2 - (E_2 - Mo)^2 - (E_3 - Mo)^2 - (E_4 - Mo)^2) / \text{sqrt}(2)$.
Ce type de quatre mesures est répété pour chaque champ H désiré.

Dans le cas des verres de spin la résolution de l'appareil est obtenue sur le même échantillon étudié mais à une température très en dessous de T_g , typiquement $\sim 0.1 T_g$, car on suppose qu'à cette température les spins sont gelés et la diffusion est purement élastique :

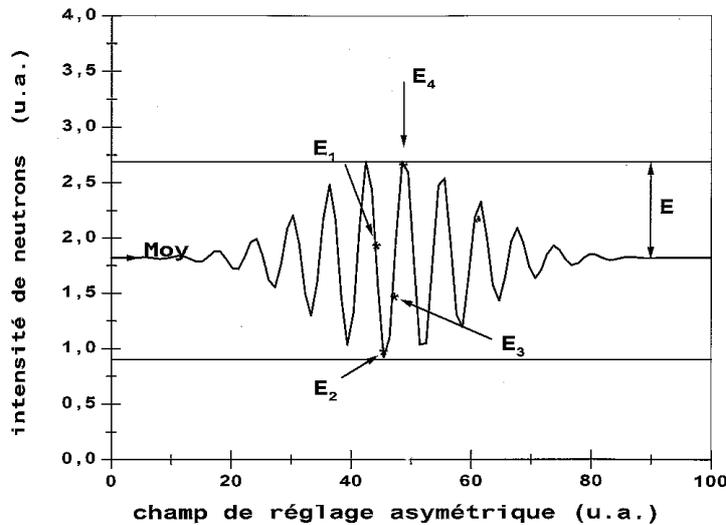


Figure IV-6 : Détermination de l'amplitude d'écho à partir de quatre points mesures E_1, E_2, E_3 et E_4 .

$$S(q,t)_{T=2K}^{Elas} = \frac{E(T=2K)}{(S(q)_{T=2K}/4)}$$

$S(q,t)$ est obtenue en fonction de la température T , après la normalisation (relation IV-4) :

$$S(q, t)_T = \frac{\frac{E(T)}{(S(q)_T / 4)}}{\frac{E(T = 2K)}{(S(q)_{T=2K} / 4)}} \quad (\text{IV-5})$$

2 Détermination de la susceptibilité statique $\chi(q)$ par analyse de polarisation tridirectionnelle de neutrons

Comme nous l'avons noté plus haut, $S(q)$ est déterminée par analyse de polarisation tridirectionnelle. Par la suite nous allons montrer, que $S(q)$ est directement liés a la susceptibilité statique $\chi(q)$.

La fonction de diffusion des neutrons dans un milieu isotrope s'écrit :

$$S(q, \omega) = \frac{F^2(q)}{N\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sum_{i,j} \langle S_i(0) S_j(t) \rangle \exp(iq r_{ij}^{\text{RR}}) \right] \exp(-i\omega t) dt$$

où N est le nombre de spins, $\langle S_i(0) S_j(t) \rangle$ la fonction de corrélation de paires entre moments locaux séparés par une distance r_{ij} et $F(q)$ le facteur de forme des spins atomiques. $S(q, \omega)$ peut avoir une composante statique liée aux processus de diffusion élastique ($\omega=0$) (diffusion cohérente de Bragg ou diffusion diffuse) et une composante dynamique liée aux processus inélastiques et qui mesure les corrélations entre les fluctuations de spin :

$$S_D(q, \omega) = \frac{F^2(q)}{N\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i,j} \left[\langle S_i(0) S_j(t) \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \right] \exp(iq r_{ij}^{\text{RR}} - \omega t) dt.$$

D'après le théorème de fluctuation-dissipation, l'expression contenant les corrélations peut être remplacée par un terme incluant la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée $\chi''(q, \omega)$ et le facteur thermique de Bose-Einstein $n(\omega) = [\exp(\eta\omega / k_B T) - 1]^{-1}$,

$$S_D(q, \omega) = \frac{2F^2(q)}{\pi g^2 \mu_B^2} \left[\frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega / k_B T)} \right] \chi''(q, \omega).$$

En utilisant l'approximation

$$\chi(q, \omega) = \frac{\chi(q)}{1 + i\omega\tau}$$

où $\chi(q)$ est la susceptibilité statique et τ est le temps de relaxation caractéristique du système de spins, on peut réécrire $S_D(q, \omega)$:

$$S_D(q, \omega) = \frac{2F^2(q)}{g^2 \mu_B^2} \left[\frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega / k_B T)} \right] \omega \chi(q) f(\omega)$$

où $f(\omega)$ est une fonction lorentzienne :

$$f(\omega) = \frac{\tau}{\tau^2 + \omega^2}.$$

Si l'on introduit une distribution de temps de relaxation $g(\tau)$, ce qui est le cas pour un verre de spin suffisamment proche de la transition, le facteur de diffusion devient

$$S_D(q, \omega) = \frac{2F^2(q)}{\pi g^2 \mu_B^2} \left[\frac{\omega}{1 - \exp(-\mathbf{H}\omega / k_B T)} \right] \chi(q) \int_0^{+\infty} f(\omega) g(\tau) d\tau.$$

En utilisant l'approximation quasi-statique, $\eta\omega \ll k_B T$, vérifiée aux alentours de T_g et à basse température dans les verres de spin car on sonde des énergies de l'ordre de quelques μeV au plus ($1 \text{ meV} \approx 10 \text{ K}$), on a

$$S_D(q, \omega) = \frac{2F^2(q) k_B T}{\pi g^2 \mu_B^2 \mathbf{H}} \chi(q) \int_0^{+\infty} f(\omega) g(\tau) d\tau.$$

En analyse de polarisation tridirectionnelle, on mesure l'intensité magnétique totale qui correspond à l'intégration de $S_D(q, \omega)$ sur toutes les énergies,

$$S_D(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_D(q, \omega) d\omega = \frac{2F^2(q) k_B T}{\pi g^2 \mu_B^2 \mathbf{H}} \chi(q) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} f(\omega) g(\tau) d\tau d\omega.$$

Or,
$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega = 1$$

On obtient finalement,

$$S_D(q) = \frac{2F^2(q) k_B T}{g^2 \mu_B^2 \mathbf{H}} \chi(q) \int_0^{+\infty} g(\tau) d\tau$$

On voit donc clairement que $S_D(q)$ est proportionnelle à la susceptibilité statique multipliée par la température

$$S_D(q) \propto T \chi(q).$$

L'approximation lorentzienne de la densité spectrale $f(\omega)$ implique pour $S(q, t)$ une somme de relaxation exponentielle

$$\begin{aligned} S(q, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} S_D(q, \omega) \cos \omega t d\omega = \frac{2F^2(q) k_B T}{\pi g^2 \mu_B^2 \mathbf{H}} \chi(q) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{\tau \cos \omega t}{\tau^2 + \omega^2} g(\tau) d\tau d\omega \\ &= \frac{2F^2(q) k_B T}{g^2 \mu_B^2 \mathbf{H}} \chi(q) \int_0^{+\infty} \exp[-t/\tau] g(\tau) d\tau \end{aligned} \quad (\text{IV-6})$$

et,

$$\frac{S(q, t)}{S(q, 0)} = \int_0^{+\infty} \exp[-t/\tau] g(\tau) d\tau.$$

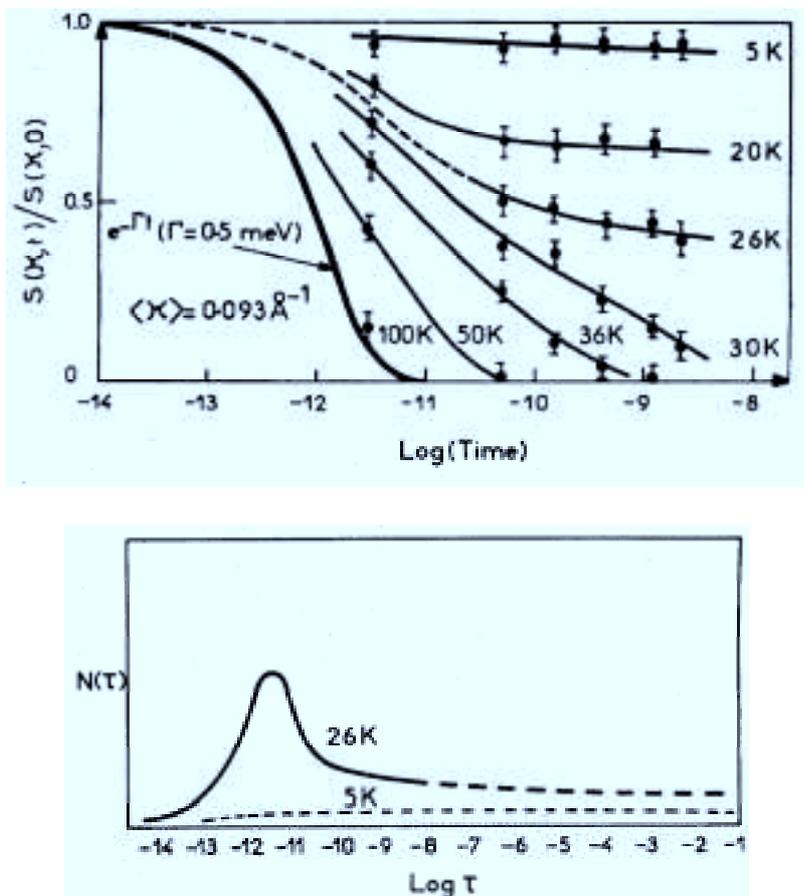


Figure IV-7 : Haut -mesures à plusieurs températures de la fonction de corrélation dynamique de spin dans CuMn5%. Seul le trait épais est un ajustement en exponentiel, les autres ne sont que des guides visuels. Bas – Densité des temps de relaxation $g(\tau)$ à $T = 26$ K et 5 K dérivées des mesures de $S(q,t)$ ci-dessus. Murani et al.¹

3. Mesures PNSE sur le verre de spin Heisenberg CuMn5%

Murani et Mezei publièrent en 1979 les premiers résultats de mesures de spin écho effectuées sur un échantillon de verre de spin, l'Heisenberg CuMn5% ($T_g=27.4$ K). Les courbes $S(q,t)/S(q,0)$ vs. t , représentées sur la figure IV-7 pour des temps allant de 0.005 ns à environ 3 ns, sont indépendantes de q sur toute la gamme $0.047 - 0.37 \text{ \AA}^{-1}$. En réalité les mesures NSE relèvent des fonctions de corrélations de paires de spin, mais grâce à cette indépendance en q du signal, on peut les extrapoler à des fonctions d'autocorrélation de spins. Les points de mesures ne sont pas nombreux, mais la température s'échelonne de $T \approx T_g$ jusqu'à $3T_g$ environ. Ces résultats illustrent un comportement exponentiel de la relaxation à haute température, en loi de puissance près de T_g et quasi logarithmique dans la phase gelée à 5 K.

Notons qu'à 30 K, soit quelques Kelvins seulement au-dessus de T_g , la forme de la relaxation décroît toujours rapidement, et ce n'est que très près de la transition que la courbe "décroche" en développant une queue de temps longs. Le ralentissement critique et le processus de gel des spins interviennent donc rapidement, sur une étroite région de température.

Le seul fit représenté est une forme exponentielle $\exp(-t/\tau)$ pour $T = 100$ K, traduisant une dynamique à un seul temps de relaxation $\tau \approx 2.10^{-12}$ s. Afin de montrer l'élargissement du spectre de relaxation lorsque la température approche la transition vitreuse, Murani et Mezei. ont établi, en se basant sur l'expression IV-1, une analyse de la forme de $S(q,t)$ à $T = 5$ K et 26 K en terme de spectre de temps de relaxation $g(\tau)$. La seule hypothèse utilisée est la variation lente de $g(\tau)$. On a

$$\frac{S(q,t)}{S(q,0)} \approx \int_t^{+\infty} g(\tau) d\tau,$$

car si $g(\tau)$ varie lentement selon τ , sa contribution “ $\tau < t$ ” à l'intégrale est négligeable. Ainsi peut-on voir $g(\tau)$ comme la dérivée de la fonction de corrélation dynamique de spin,

$$g(\tau) \approx \frac{d}{d\tau} \left(\frac{S(q,\tau)}{S(q,0)} \right)$$

Les formes dérivées $g(\tau)$ extraites de $S(q,t)/S(q,0)$ pour $T = 5$ K et 26 K sont montrées sur la figure IV-7. L'observation de spectres nettement non singuliers apporte la preuve qu'à l'approche de la transition, la relaxation des spins devient non-exponentielle. Ce comportement est qualitativement en accord avec l'image de la formation de différents petits amas de spins corrélés dont les tailles et les temps de relaxation augmentent au fur et à mesure que la température diminue vers T_g .

Ces spectres témoignent clairement pour ce composé Heisenberg de l'évolution de la dynamique de relaxation qui, même près de T_g , reste pour une large part relativement rapide avec un temps de relaxation le plus probable situé autour de $\tau \approx 10^{-12}$ s. En revanche, à basse température $T = 5$ K, on observe un sévère ralentissement la relaxation, dont le spectre en temps, comme on le voit, s'aplatit, renvoyant sa limite supérieure vers des temps très grands.

Ces mesures de diffusion quasi-élastique de neutrons montrent que dans le verre de spin Heisenberg CuMn5%, la dynamique au-dessus de la transition reste persistante et dominante pratiquement jusqu'à T_g . D'autres travaux NSE ont confirmé la présence de ce type de comportement dans les verres de spin. On note les mesures faites sur l'isolant réentrant $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}^2$, et le système Heisenberg $\text{AuFe}^{3,4}$ (cf 2.4).

Dans une étude qui se place sur des temps plus grands, on peut voir sur la **figure IV-8** les fonctions d'autocorrélation de spin $q(t)$ obtenues pour deux composés différents par analyses de susceptibilité $\chi(\omega)$. La première est la décroissance en loi de puissance $\{\tau_c/(\tau_c+t)\}^{0.13}$ que l'on obtiendrait pour AgMn0.2% et 0.5% ($T_g \approx 1.2$ K et 2.9 K respectivement) à la température de transition, en se basant sur les valeurs d'exposants dynamiques publiées par L.Lévy⁵. Nous avons choisi un temps de coupure initiale $\tau_c = 1$ ns préconisé par l'auteur. La série de trois fonctions concerne un composé quasi-Ising, $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ ⁶. Nous représentons $q(t) = \{\tau_c/(\tau_c+t)\}^{0.05}$ attendue à $T_g = 20.9$ K pour ainsi que la forme empirique d'Ogielski $q(t) = \{\tau_c/(\tau_c+t)\}^x \exp(-(\lambda t)^\beta)$ à $T = 1.03 T_g$ où $x = 0.07$ et $\beta = 0.25$ et à $T = 1.09 T_g$ où $x = 0.095$ et $\beta = 0.35$. Bien sûr la nature de ces alliages, les concentrations et les valeurs de T_g sont différentes du CuMn5%, mais cette comparaison néanmoins illustre la cohérence des expériences NSE avec celles de la susceptibilité réalisées dans le domaine de basse fréquence. De plus, la comparaison entre AgMn et FeMnTiO_3 laisse indiquer que la relaxation est plus lente dans le système Ising que dans

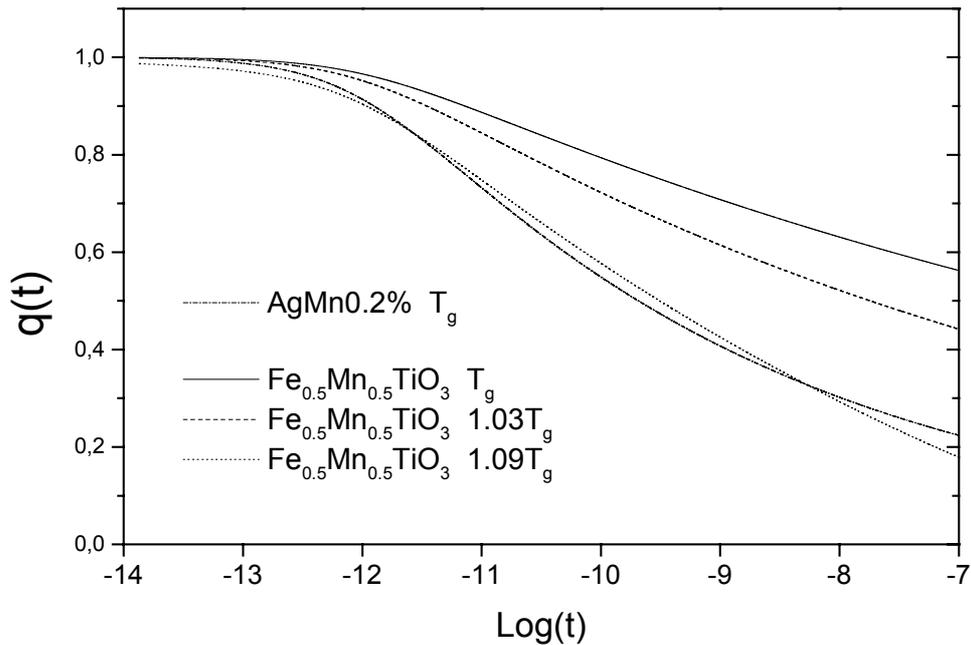


Figure IV-8 : $q(t)$ dans AgMn0.2% (à $T_g \approx 1.2$ K) et le quasi-Ising $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ (à $T = T_g, \approx 20.9$ K, $1.03T_g, 1.09T_g$), extraites d'études de la susceptibilité $\chi(\omega)$.

le système Heisenberg, de façon semblable à ce qui se passe comme nous le verrons dans FeTiS_2 .

4 Nos mesures NSE

En NSE, nous avons regardé trois échantillons de Fe_xTiS_2 différents:

- $x = 0.20$ ($T_g = 35\text{K}$)
- $x = 0.36$ ($T_g = 40\text{K}$)
- $x = 0.37$ ($T_g = 35\text{K}$)

Les courbes $M(T)$ de ces échantillons sont données au chapitre précédent. Nous notons que ces trois échantillons possèdent des valeurs de T_g assez proches les unes des autres puisqu'ils se trouvent sur le palier « d'amas de spin » du diagramme de phase, là où T_g varie peu en fonction de la concentration x . Les échantillons avec $x = 20\%$ et 37% sont remarquables pour avoir des courbes d'aimantations dissemblables mais des valeurs de température de transition à peu près identiques, avec des concentrations de spins qui diffèrent presque du simple au double.

4.1 Les Spectromètres NSE utilisés

Les mesures ont été effectuées sur les spectromètres **SPAN⁷ de HMI** (« Hahn Meitner Institut », Berlin) et **IN15⁸ de ILL** (« Institut Laue Langevin », Grenoble).

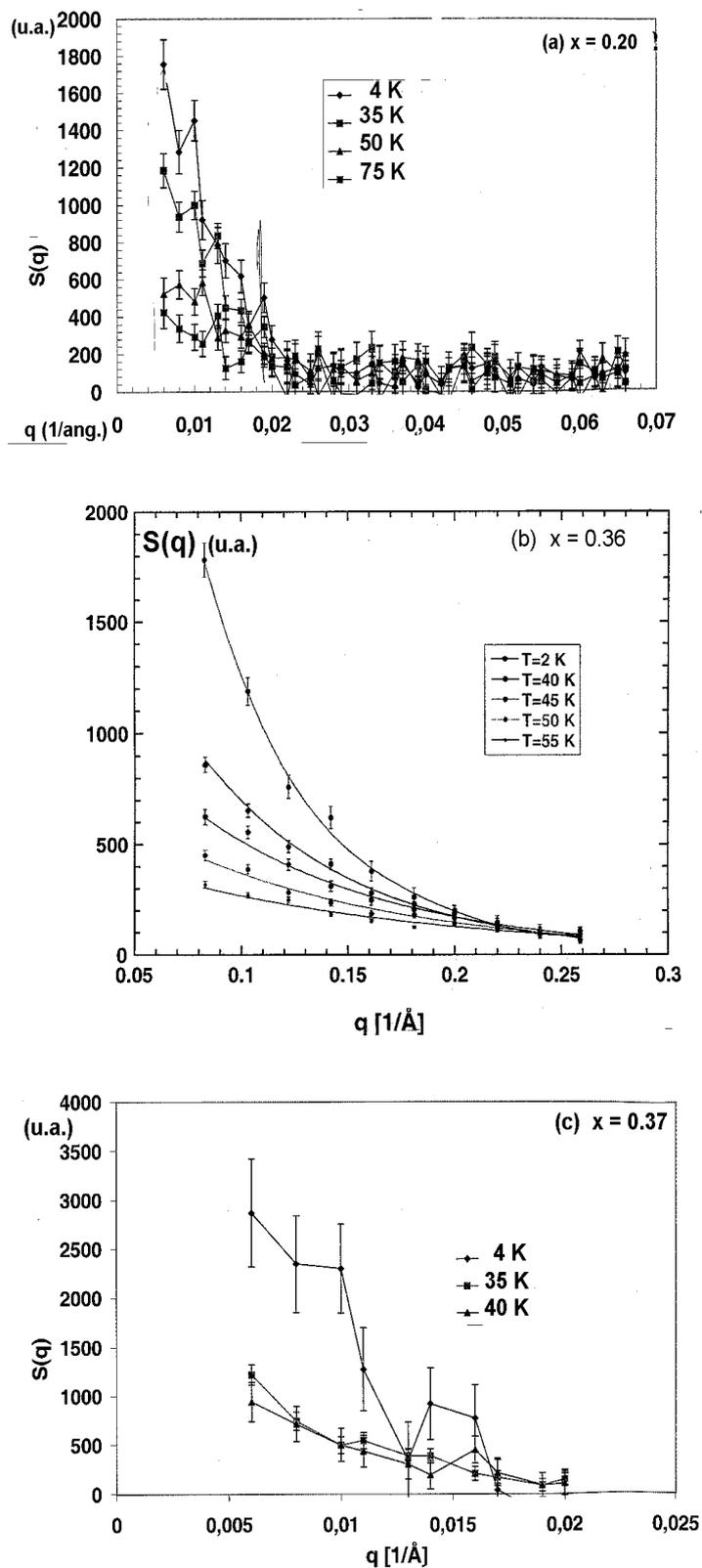


Figure IV-9 : Susceptibilité statique $\chi(q)$ des échantillons Fe_xTiS_2 ($x = 0.20, 0.36, 0.37$). La courbe est nettement plus régulière pour $x = 0.36$ car les mesures ont bénéficiées d'une meilleure statistique.

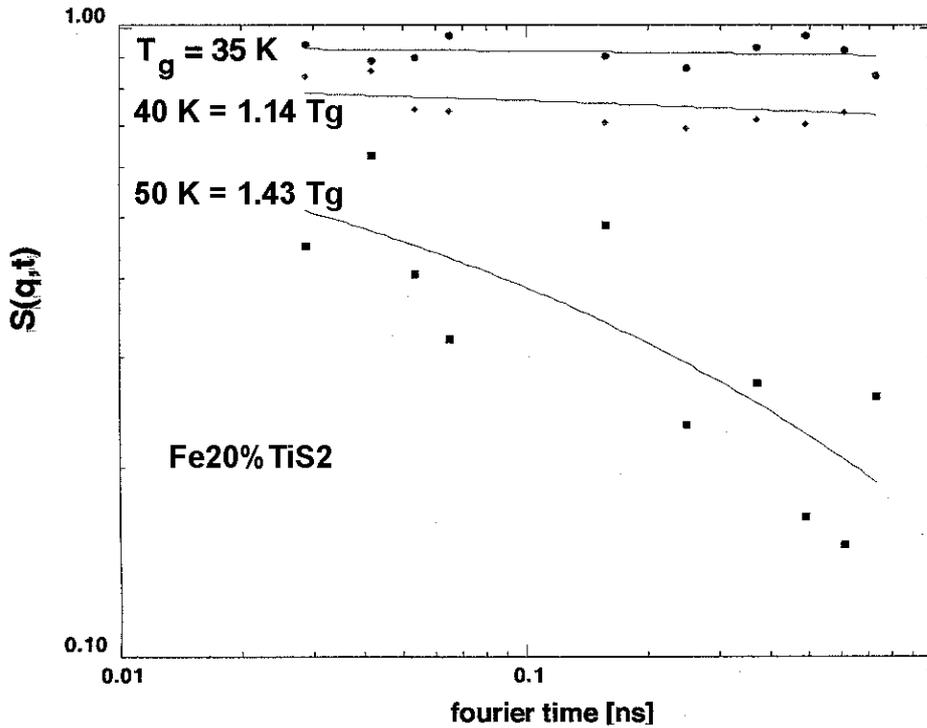


Figure IV-10 : $S(q,t)$ pour $\text{Fe}_{0.20}\text{TiS}_2$ à $T = T_g = 35 \text{ K}$, $1.14T_g$, et $1.43T_g$ et pour un temps de Fourier $0.02 \text{ ns} < t < 0.8 \text{ ns}$. Les courbes ne sont que des indications.

La configuration de champ et les longueurs d'onde incidentes sont les principales différences entre les deux spectromètres. Le temps de Fourier varie comme le cube de la longueur d'onde suivant la relation IV- 7. C'est la raison pour laquelle sur SPAN, pour lequel $\lambda = 4.5 \text{ \AA}$ a été choisie, les données sont enregistrées de 6 ps à 0.8 ns , alors que sur IN15, à $\lambda = 15 \text{ \AA}$, elles s'étendent de 0.2 ns , jusque environ 160 ns . La combinaison des données des deux spectromètres permet donc de couvrir un peu moins que 5 ordres de grandeur en temps de Fourier.

4.2 Le système Ising Fe_xTiS_2

Comme nous l'avons déjà noté, par NSE nous déterminons directement $S(q,t)$, ce qui permet une analyse détaillée de la fonction d'autocorrélation de spin en comparaison avec les prédictions théoriques :

- à T_g la fonction d'autocorrélation de spin devrait décroître comme $S(q,t) \propto t^{-x}$ et x devrait être relié aux exposants critiques standards statiques et dynamiques à travers la formule : $x = (d-2 + \eta) / 2z$.
- la relaxation des spins à l'approche de T_g et au-dessus devrait prendre la forme : $S(q,t) \propto t^{-x} \exp[-(\lambda t)^\beta]$ avec $\beta \rightarrow 1/3$ lorsque $T \rightarrow T_g$.

Nous avons donc voulu comparer la forme de la relaxation au-dessus de T_g dans un verre de spin expérimental avec les expressions ci-dessus. Les diffractions inélastiques de neutrons que nous avons menées sur Fe_xTiS_2 apportent un résultat original pour un système Ising.

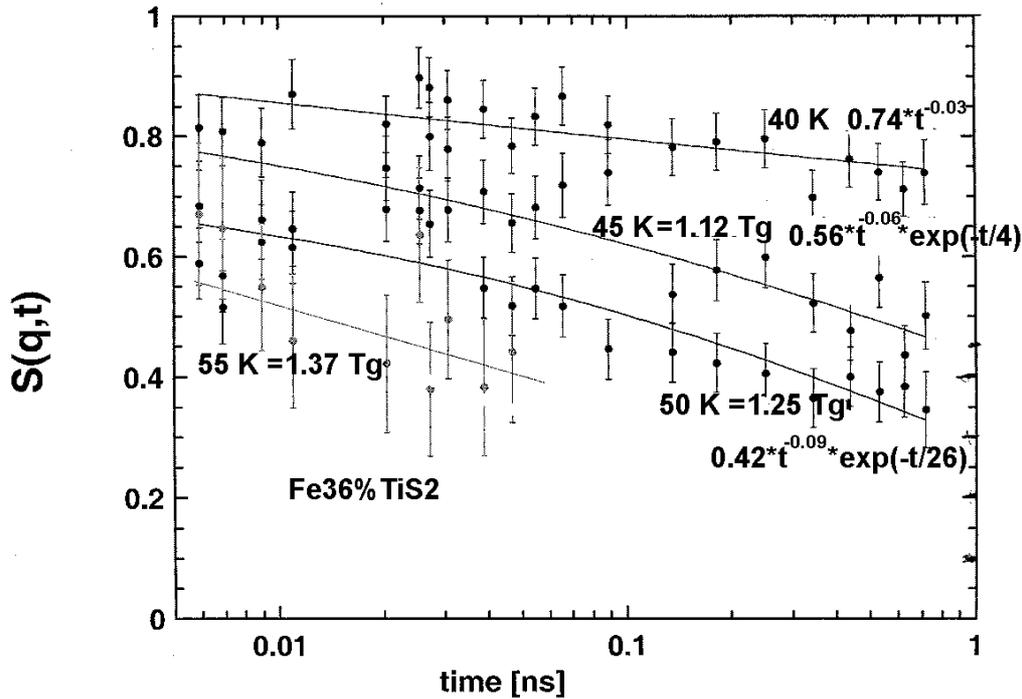


Figure IV-11 : $S(q,t)$ pour $\text{Fe}_{0.36}\text{TiS}_2$ à $T = T_g = 40 \text{ K}$, $1.12T_g$, $1.25T_g$ et $1.37T_g$ et pour un temps de Fourier $0.02 \text{ ns} < t < 0.8 \text{ ns}$. Le spectre à T_g est ajusté par la forme $q(t) \propto t^{-x}$, les autres par une fonction $q(t) \propto t^{-x} \exp(-(t/\tau)^\beta)$ (τ en ns).

Les mesures NSE sur SPAN ont été effectuées en collaboration avec Catherine Pappas (HMI, Berlin) pour $0.06 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.26 \text{ \AA}^{-1}$ et pour des temps de Fourier s'étendant de 30 ps à 0.8 ns. Seul l'échantillon $x = 0.36$ et à $T = 40 \text{ K}$ a été mesuré sur IN15 pour $0.06 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.26 \text{ \AA}^{-1}$ et pour des temps de Fourier allant de 1 ns jusqu'à 160 ns. Les spectromètres étaient utilisés en mode PNSE et $S(q,t)$ a été obtenu en normalisant le signal NSE par l'amplitude de diffusion magnétique déterminée par analyse dépolariation tridirectionnelle. Des mesures NSE bien en dessous de T_g , à $T = 2 \text{ K}$, une température où les spins sont gelés et la diffusion magnétique est purement élastique, ont été utilisées pour déterminer la résolution des appareils. Lors des mesures le champ magnétique appliqué au niveau des échantillons n'a pas dépassé 3 Gauss.

La figure IV-9 montre $S(q)$ pour les trois échantillons. Dans tous les cas le signal est fort aux petits q , indiquant de fortes corrélations ferromagnétiques. Aussi la diffusion magnétique est plus importante dans $\text{Fe}_{0.36}\text{TiS}_2$ et surtout dans $\text{Fe}_{0.37}\text{TiS}_2$ à cause de la présence de corrélations ferromagnétiques plus marquées. Cependant nous possédons peu de quantité de ce dernier composé, ce qui a entraîné une faible statistique de nos données. La précision de détermination de $S(q,t)$ est donnée par le bruit de fond important^d, provoqué par la diffusion non magnétique des échantillons et par la faible diffusion magnétique de nos échantillons dont nous ne disposons pas de grandes quantités.

^d Le bruit de fond provient de la diffusion non magnétique et de la diffusion du cryostat. Ces deux contributions ne sont pas négligeables aux petits angles si le signal magnétique est faible.

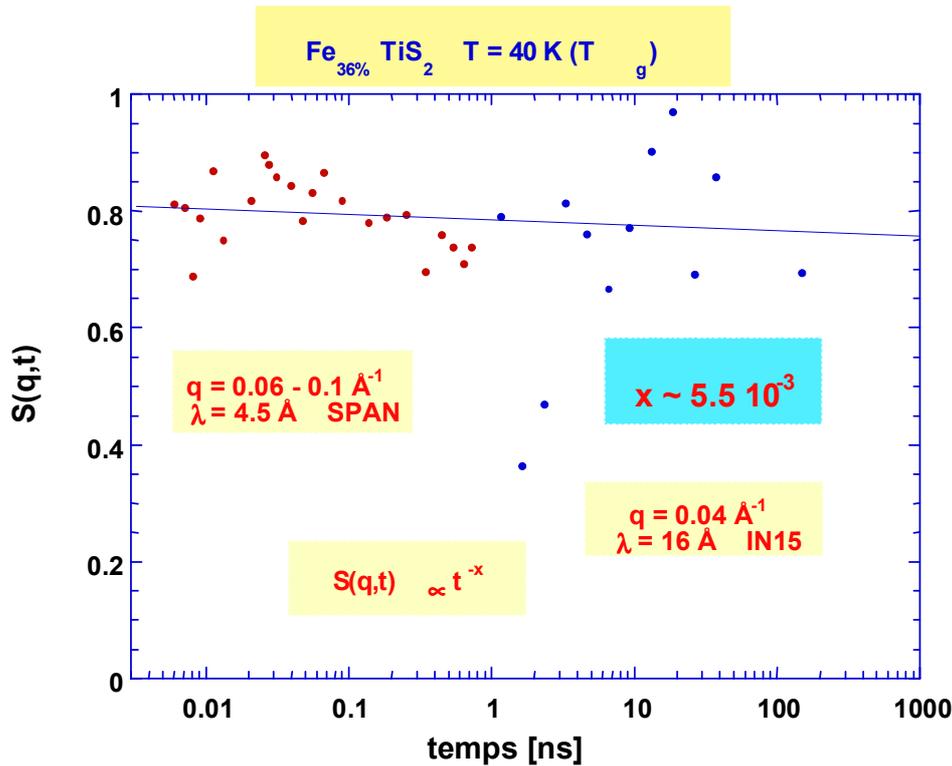


Figure IV-12 : $S(q,t)$ pour $\text{Fe}_{0.36}\text{TiS}_2$ à $T_g = 40 \text{ K}$, une gamme de temps $5 \cdot 10^{-3} \text{ ns} < t < 160 \text{ ns}$, ajustée par la loi de puissance $q(t) \propto t^{-x}$ avec $x \approx 5.5 \cdot 10^{-3}$.

Ici encore on peut parler aux sujets de $S(q,t)$ de fonctions d'autocorrélation de spin car le signal ne change pratiquement pas avec q .

La figure IV-10 montre $S(q,t)$ dans la phase paramagnétique et jusqu'à la transition, à $T_g = 35 \text{ K}$, $T = 40 \text{ K}$ et 50 K pour l'échantillon $x = 0.20$. A 75 K (non représentée), la dynamique est trop rapide sur la fenêtre de temps de nos mesures, et la fonction de diffusion intermédiaire est déjà pratiquement à zéro au temps de Fourier le plus court.

La figure IV-11 montre $S(q,t)$ pour $x = 0.36$ à $T_g = 40 \text{ K}$, 45 K , 50 K et 55 K . Les traits sont des ajustements à la forme algébrique ct^{-x} pour $T_g = 40 \text{ K}$ et à la forme $ct^{-x} \exp(-t/\tau)$ pour les autres températures. La figure IV-12 représente sur une même courbe les spectres de cet échantillon mesurés à $T_g = 40 \text{ K}$ sur SPAN et sur IN15, avec des temps de Fourier atteignant 160 ns .

Quant à notre échantillon $x = 37 \%$, le signal de l'écho est si faible qu'il faut raisonnablement renoncer d'en extraire des informations sur $S(q,t)$.

A l'instar du CuMn , ces résultats montrent clairement que pour le verre de spin Ising la relaxation est fortement non exponentielle à une température bien supérieure à T_g .

Mais plus surprenant, on constate dans ce système que la relaxation est particulièrement lente sur une grande plage de température au-dessus de la transition. La dynamique du système Ising semble différente des cas Heisenberg où la relaxation à T_g est bien plus rapide. On peut le voir en effet pour $\text{CuMn}5\%$ (figure IV-7) et $\text{AuFe}14\%$ (Pappas et al.³ figure IV-13, tableau IV-1) pour lesquels, comparé à Fe_xTiS_2 , non seulement la fonction $S(q,t)$ est plus basse à T_g , mais en plus pour les températures juste supérieures à T_g , la relaxation « décroche » vers le bas indiquant que la dynamique devient rapide à quelques Kelvins seulement au dessus de la transition. On voit clairement que pour $\text{AuFe}_{0.14}$ à T/T_g

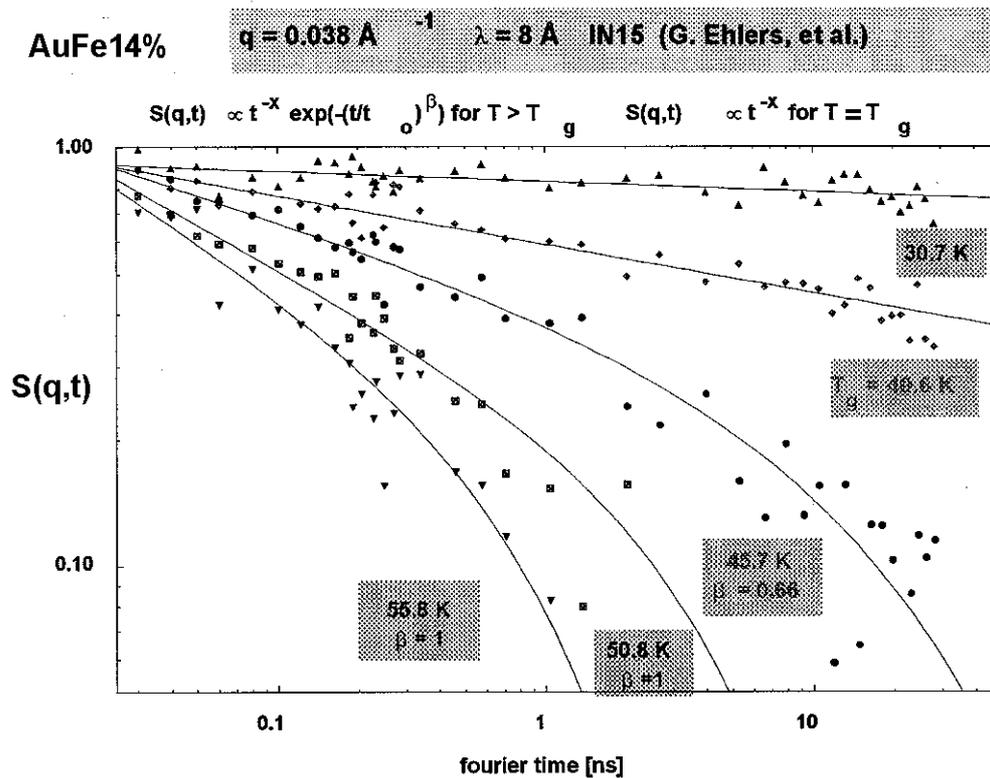


Figure IV-13 : $S(q,t)$ pour AuFe14% et pour une gamme de temps $0.03 \text{ ns} < t < 30 \text{ ns}$. Les ajustements se font avec la forme $(a/t^x)\exp[-(t/\tau)^\beta]$ dont les paramètres sont présentés dans le tableau IV-1. Pappas et al.

~ 1.1 les spins fluctuent beaucoup plus rapidement et $S(q,T)$ tend rapidement vers zéro. Pour illustrer cette différence nous notons que pour AuFe14% et CuMn5%, $S(q, 20 \text{ ns})$ et $S(q, 3 \text{ ns}) \sim 0.1$ à une température relative $T/T_g \sim 1.13$ et 1.09 respectivement, tandis que pour $\text{Fe}_{0.20}\text{TiS}_2$ et $\text{Fe}_{0.36}\text{TiS}_2$ $S(q, 1 \text{ ns}) \sim 0.7$ et 0.45 à $T/T_g \sim 1.14$ et 1.13 respectivement. Lorsque l'on trace sur un même graphe $S(q,t)$ pour $x = 0.20$ et 0.37 à T_g (figure IV-14), on constate avec surprise, que les spectres sont semblables, aux erreurs expérimentales près, malgré la grande différence de concentration des échantillons. Ainsi ces résultats NSE, qui sont les tous premiers concernant un verre de spin Ising, indiquent que pour le système Fe_xTiS_2 la dynamique est pratiquement gelée à T_g et qu'elle reste lente bien au-dessus de T_g . Ce comportement est sensiblement différent de celui des systèmes canoniques Heisenberg où la fonction de corrélation dépendante du temps $S(q,t)$ relaxe rapidement et de manière visible aussi bien au-dessus qu'à T_g . Nous pourrions donc déduire que Fe_xTiS_2 est plus un verre de spin « de type Edward Anderson » que les systèmes CuMn ou AuFe. Ces résultats NSE sont confirmés et complétés par des mesures de μSR , qui se placent toutefois sur une fenêtre de temps décalée vers des temps plus grands, puisque les fluctuations de spin sondées par les muons se situent sur une gamme de temps différente de celles des neutrons.

Ces courbes NSE sont également en accord avec la théorie et les simulations numériques.

T (K)	T/T _g	a	x	β	τ (ns)
55.8	1.37	0.178	0.413	1	1.18
50.8	1.25	0.23	0.23	1	5
45.7	1.13	0.429	0.2	0.66	20.6
40.6	1	0.589	0.115	-	-
30.7	0.76	0.832	0.24	-	-

Tableau IV-1 : Paramètres de fits de la fonction d'Ogielski $(a/t^x)\exp[-(t/\tau)^\beta]$ obtenus à partir des courbes $S(q,t)$ concernant **AuFe14%**. La NSE donne des valeurs approximatives de ces paramètres de relaxation de spin.

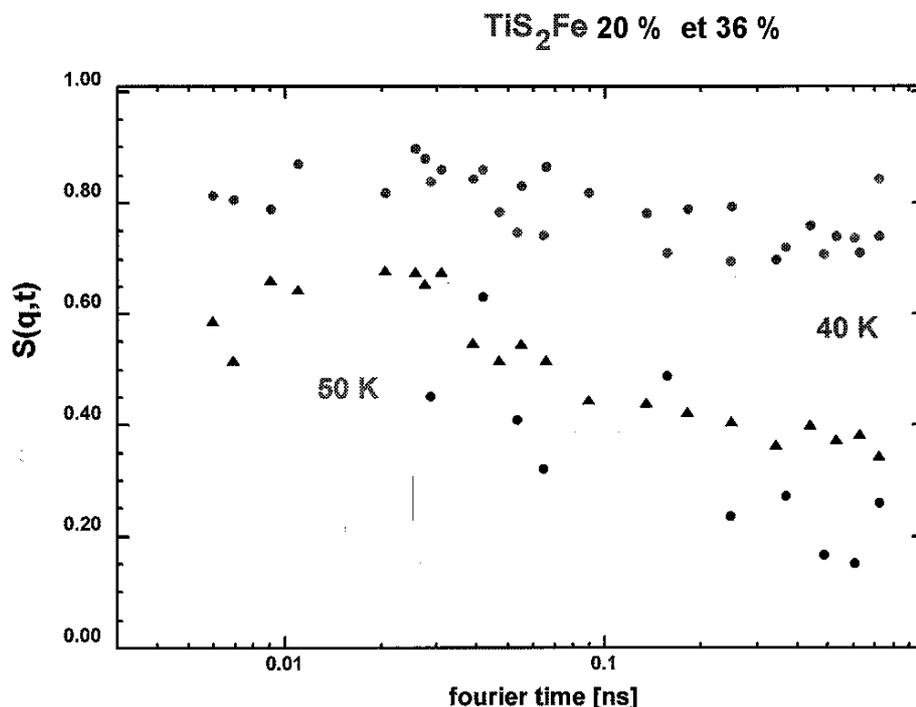


Figure IV-14 : Comparaison entre des fonctions de corrélation $S(q,t)$ pour $\text{Fe}20\%\text{TiS}_2$ et pour $\text{Fe}36\%\text{TiS}_2$ mesurées à $T=40\text{ K}$ et 50 K .

La figure IV-12 montre un ajustement de la relaxation à t^{-x} pour $\text{Fe}_{0.36}\text{TiS}_2$ aussi bien aux temps courts (SPAN) que pour les temps longs (IN15). Cet ajustement fournit une petite valeur pour le coefficient $x \sim 5.10^{-3}$ à comparer avec les résultats d'Ogielski, $x \sim 0.065$ à T_g (figure I-11). En dehors de cette température, tenter un ajustement avec $t^{-x}\exp[-t/\tau]$ demande un trop grand nombre de paramètres pour que les résultats soient complètement significatifs. Comme pour **AuFe14%**, on peut néanmoins voir que le coefficient de loi de puissance x augmente avec T , en suivant des valeurs qui sont conformes avec les simulations de dynamique de spin et les analyses de μSR sur $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (chapitre II 2.4.1)(figure IV-15). La figure IV-10 montre pour $\text{Fe}_{0.20}\text{TiS}_2$ des ajustements de spectres avec la loi

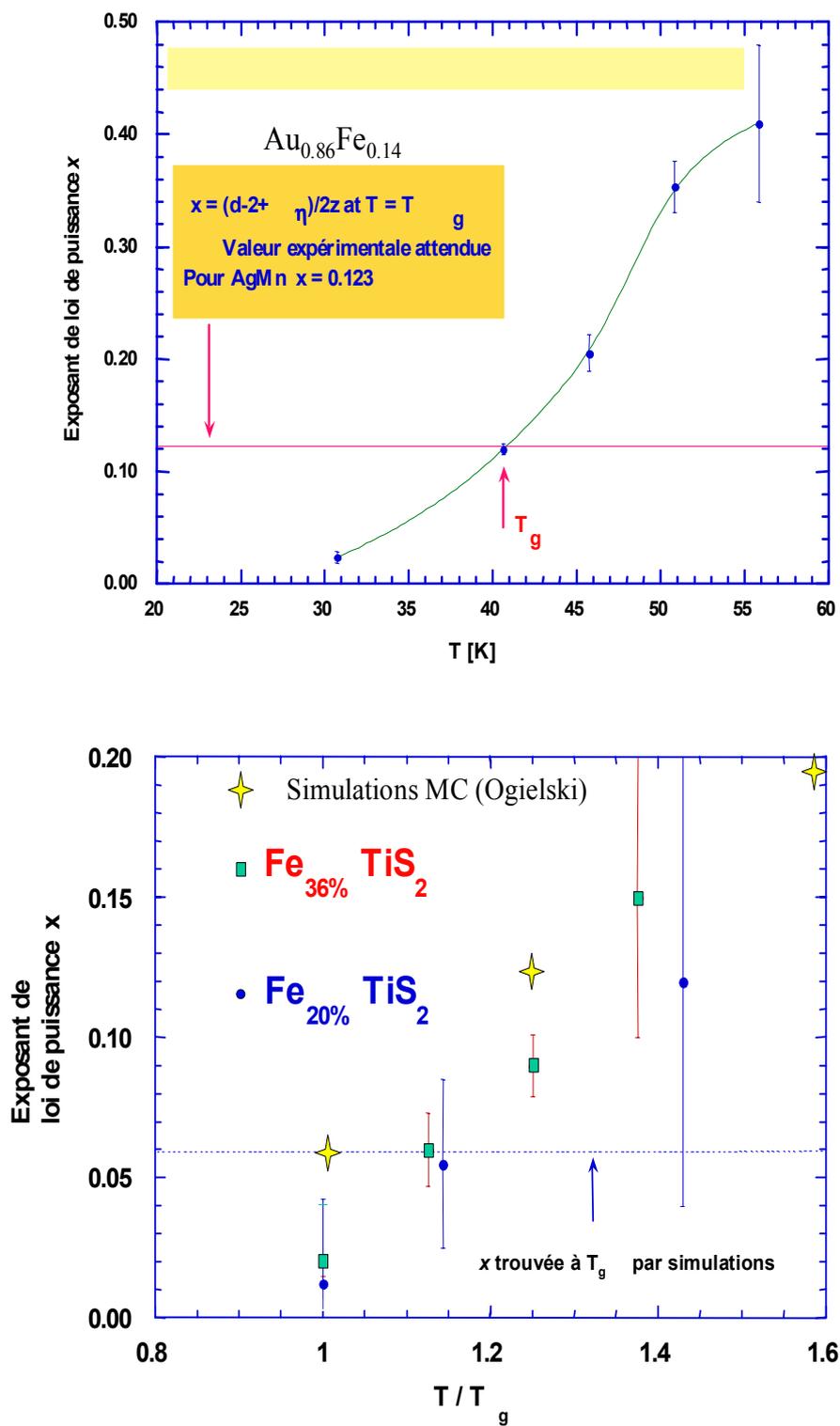


Figure IV-15 : Variations de l'exposant de puissance x en fonction de la température relative T/T_g déterminés par NSE, pour $\text{AuFe}_{14\%}$ (haut, Pappas et *al.*) puis $\text{Fe}_{20\%}\text{TiS}_2$, $\text{Fe}_{36\%}\text{TiS}_2$ et par les simulations d'Ogielski (Bas).

de Kolrausch $\exp[-(t/\tau)^\beta]$, mais le bruit important et la fenêtre de temps étroite empêchent de se prononcer sur les résultats. Le comportement en exponentielle étirée est clairement vu en revanche dans un système magnétique désordonné et amorphe qualifié d'anisotropie aléatoire, α -Er₇M₃ (M = Fe, Ni)⁹, présentant des comportements vitreux avec β approchant 1/3 près de T_g, ainsi que dans des particules Fe de monodomains magnétiques où la dynamique de spin montre des corrélations en exponentielle étirée paramétrisée grâce à un modèle phénoménologique faisant intervenir la taille des particules¹⁰.

En conclusion, il est important de souligner que les expériences de NSE délivrent des résultats absolus pour $q(t)$, sans avoir besoin de fournir au préalable un modèle et aussi avec un champ magnétique appliqué sur l'échantillon quasiment nul. Cependant

l'observation est toutefois limitée à des temps inférieurs à environ 10^{-7} s. De plus, la faible susceptibilité des verres de spin entraîne un petit signal NSE même à des concentrations d'impuretés proche de la limite de la phase ferromagnétique. Cela est d'autant plus vrai lorsque nous disposons de faibles quantités d'échantillons. Il est ainsi pratiquement exclu d'utiliser cette technique pour étudier des composés relativement dilués de l'ordre de 1%. A cause de l'insuffisance statistique des comptages, les solutions de fits à plusieurs paramètres restent ambiguës. Seul à T = T_g, où la théorie des transitions de phase prédit $q(t) \sim t^{-x}$, un fit à deux paramètres (A et x dans $A t^{-x}$) donne $x = 0.02(2)$ (pour Fe_{0.36}TiS₂), une estimation proche des simulations numériques.

Références

-
- ¹ Murani A P, Mezei F, 1979, *Lectures notes in physics, Neutron Spin echo, Proceedings Grenoble, édité par F.Mezei, Springer Verlag* **128** 104
- ² Shapiro S M, Maletta H, Mezei F, 1985, *Journal of Applied Physics* **57** 3485
- ³ Pappas K, Ehlers G, Campbell I A, Mirebeau I, Mezei F, *en publication*
- ⁴ Sarkissian B V, 1996, *Philosophical Magazine B* **74** 211
- ⁵ Levy L, 1988, *Physical Review Letters B* **38** 4963
- ⁶ Gunnarsson K, Svendlinh P, Nordblad P, Lundgren L, Aruga H, Ito A, 1988, *Physical Review Letters* **61** 754
- ⁷ Pappas C, Kali G, Krist T, Böni P, Mezei F, 2000, *Physica B* **283** 365
- ⁸ Schleger P, Ehlers G, Kollmar A, Alefed B, Barthelemy J F, Casalta H, Farago B, Giraud P, Hayes C, Lartigue C, Mezei F, Richter D, 1999, *Physica B* **266** 49
- ⁹ Manuel P, Cywinski R, Bewley R I, 1999, *ILL experiment report*
- ¹⁰ Casalta H, Schleger P, Bellouard C, Hennion M, Mirebeau I, Ehlers G, Farago B, Dormann JL, Kelsch M, Linde M, Phillipp F, 1999, *Physical Review Letters*, **82** 1301

Chapitre V

Etude en μ SR de la dynamique dans les verres de spin Heisenberg et Ising

1	ANALYSE « TRADITIONNELLE » EN CHAMP NUL : L'AUFÉ HEISENBERG	122
2	NOUVELLE ANALYSE EN ZF ET SOUS CHAMP LF	127
2.1	INTRODUCTION. MODELE DE DEPOLARISATION DES MUONS	127
2.2	CALCULS NUMERIQUES	129
3	APPLICATIONS A L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DYNAMIQUE	135
3.1	MESURES SUR L'HEISENBERG $AGMn_x$	135
3.2	MESURES SUR LE QUASI-ISING Fe_xTiS_2	136
3.2.1	<i>Les faibles concentrations</i>	<i>136</i>
3.2.2	<i>Les fortes concentrations</i>	<i>153</i>

Parmi les travaux μ SR présentés précédemment, on trouve d'une part les modèles dynamiques de Uemura et Keren qui rendent compte de la dépolarisation des muons dans les verres de spin *canoniques* à partir de facteurs physiques comme un temps de corrélation unique ou une largeur de la distribution des champs internes dans les matériaux. Il y a d'autre part l'étude phénoménologique de Campbell et *al.* qui observent dans la phase paramagnétique une dépolarisation en champ nul de forme exponentielle étirée dans les verres de spin *Heisenberg* modérément concentrés comme **AgMn** (5, 7 et 10 %) et **AuFe** (5%) et dont l'interprétation se base une relaxation non exponentielle des spins locaux et un élargissement progressif du spectre de relaxation à lorsque $T \rightarrow T_g$.

Dans ce cadre d'approche « classique », une rapide analyse de la relaxation dans l'**AuFe** est présentée dans la première partie de ce chapitre. Ensuite, l'objectif de l'étude est double : procéder à l'analyse des spectres d'un matériau *quasi-Ising* Fe_xTiS_2 à partir d'une nouvelle approche de la dynamique à la rencontre des deux précédentes, puisqu'elle se base sur un modèle physique de la dépolarisation en champ ZF et LF qui peut intégrer l'influence d'une fonction d'autocorrélation de spin non exponentielle. Les conclusions sont étayées par l'étude conjointe de spectres calculés ainsi que par la comparaison avec les résultats sur des composés *Heisenberg* **AgMn**.

1 Analyse « traditionnelle » en champ nul : l'**AuFe** *Heisenberg*

Nous avons réalisé des mesures de μ_+ -SR à PSI sur des alliages **AuFe_x** ($x = 0.08$ et 0.1) en champ nul et en champ longitudinal. A l'instar de nombreux verres de spin standards et ainsi qu'il a été souligné dans le chapitre II, la fonction de dépolarisation $A(t, H)$ des muons dans ces composés canoniques *Heisenberg* modérément concentrés peut être utilisée pour estimer le temps de corrélation des moments Fe en la paramétrisant par une exponentielle étirée $\exp[-(\lambda t)^\sigma]$ ¹.

Détails expérimentaux généraux

On utilise le spectromètre en mode LF délivrant des champs allant jusqu'à 5000 G. Comme il a été expliqué dans les généralités (chapitre II 2.1), ce mode permet de mesurer l'asymétrie A des positrons désintégrés dans la direction parallèle et antiparallèle à la polarisation initiale des muons.

Cette asymétrie est proportionnelle à la dépolarisation $P_z(t, H)$ des muons à condition toutefois de lui soustraire au préalable un terme de ligne de fond (« background line », chapitre II-2.2). Ce terme en général constant en fonction du temps t et du champ H désigne une partie des muons incidents (de l'ordre de quelques %) qui s'implantent ailleurs que dans l'échantillon (porte-échantillon en argent ou en aluminium pur, fenêtre du cryostat) et qui ne relaxent quasiment pas durant plusieurs temps de vie τ_μ . Cette composante en pratique pose souvent de gros problèmes d'analyse de données puisqu'il n'est pas toujours évident d'estimer sa hauteur notamment à haute température lorsque les muons dans l'échantillon relaxent peu et lentement eux-mêmes. On mesure ainsi $A(t, H)$ pour chaque concentration, à différentes températures T et champs H .

Rappelons enfin un problème de technique expérimental : celui de la sensibilité aux forts champs des spectres $A(t, H)$ dont les variations proviennent, lorsque H est fort^a, d'un changement de la trajectoire des positrons, ce qui affectent leur comptage. Il est alors nécessaire de rectifier la valeur du facteur d'asymétrie α (équation II-1). Au premier ordre en $\varepsilon \ll \alpha$,

$$A_{\alpha+\varepsilon}(t, H) = A_{\alpha}(t, H) + \frac{\varepsilon}{2\alpha} + O(\varepsilon^2). \quad (\text{V-1})$$

Cela signifie que lorsque la modification de α est petite, ce qui est souvent le cas, le champ fort affecte la polarisation par un simple décalage $\varepsilon/2\alpha$ de sa ligne de fond. Si la perturbation est trop forte, il faut revenir aux spectres d'asymétrie expérimentale brute et ajuster une nouvelle valeur α' afin de créer un spectre $A_{\alpha'}(t)$ correctement situé (équation II-1 et 2).

Mesures

La figure V-1 présente les spectres ZF enregistrés pour $x = 0.08$ et $x = 0.1$ à des températures au-dessus de la transition ($T_g = 25.9$ K et 27.5 K respectivement). Les lignes représentent les ajustements avec la loi de Kohlrausch

$$A(t, H) = A \exp\left[-(\lambda t)^\sigma\right] + B \quad (\text{V-2})$$

Pour les deux composés, on peut voir que l'accord est relativement bon entre les données et cette formule V-2 qui est empirique. Le taux de dépolarisation $\lambda(T)$ tend à diverger à mesure que l'on approche de la température critique tandis que le coefficient d'étirement σ décroît vers une valeur proche de $1/3$ à T_g (figure V-2). En extrapolant l'écriture, vue au chapitre II-5.5.1, de la fonction théorique de dépolarisation en champ nul dans la phase paramagnétique, $P(t) = \exp[-2\Delta^2 \pi t]$, à celle possédant un exposant σ , il est possible d'estimer à chaque température le temps de corrélation τ des moments Fe à partir de λ le taux de décroissance des muons. Par identification

$$\tau = \frac{\lambda}{2\Delta^2} \quad (\text{V-3})$$

Δ (μs^{-1}) est la largeur de la distribution du champ dipolaire atomique sur les sites de muon (équation II-5). Elle représente la force moyenne d'interaction entre le muon et le spin et dépend de la valeur du moment local. Dans la limite des systèmes dilués, sa valeur est distribuée d'un site à l'autre de telle sorte que la distribution globale des champs est lorentzienne de largeur a (μs^{-1}). a est alors linéairement proportionnelle à la concentration d'impuretés magnétiques². Ici dans la relation (V-3), nous utilisons des estimations de Δ en identifiant $\Delta \equiv a$ et en se référant à la valeur $a = 6 \mu\text{s}^{-1}$ donnée par Uemura concernant le composé dilué $\text{AuFe}_{0.01}$. Cela donne environ $\Delta = 48$ et $60 \mu\text{s}^{-1}$ pour $x = 0.08$ et $x = 0.1$ respectivement. Nous pouvons également, en observant *directement* $P(t)$ à basse température ($< T_g$, 15 K et 20 K pour $x = 8\%$ et 10% respectivement), aux temps courts pour lesquels l'expression (II-22) de la dépolarisation dans le cas de spins dilués combinée avec la limite des temps courts $\Gamma(t)t \rightarrow \Delta^2 t^2$, prévoit une chute exponentielle,

^a Typiquement à PSI les spectres commencent à être affectés à partir d'un champ de 2000 G.

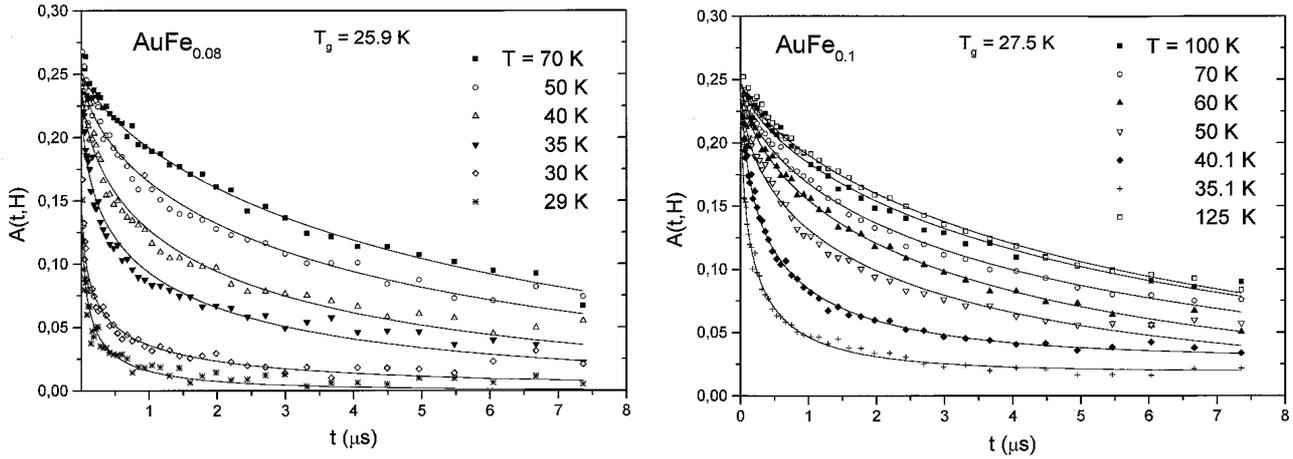


Figure V-1 : Spectres μ SR en champs nuls de AuFe8% et AuFe10%.

$$P(t) = \exp(-\sqrt{2}at) \approx 1 - \sqrt{2}at \quad (\text{V-4})$$

totaleme nt gouverné par le champ dipolaire statique, obtenir $\Delta \equiv a = 44(11) \mu\text{s}^{-1}$ et $47(12) \mu\text{s}^{-1}$ (8% et 10% respectivement). Ces dernières estimations sont certes proches de celles de Uemura mais sont peu précises.

Sur la figure V-3 est tracé en échelle log-log le temps de corrélation en fonction de $1-T/T_g$ obtenu avec ces spectres μ SR-ZF mais aussi les valeurs τ obtenues par NSE sur AuFe14% (chapitre IV, Pappas et al.³). On voit clairement l'effet du ralentissement critique sur le système de spin lorsque $T \rightarrow T_g$, mais bien que τ augmente quand T diminue, il n'en reste pas moins que ce temps moyen ne diverge pas au passage de T_g .

- (a) Les mesures μ SR sont en accord relatif avec celles de la figure V-4 concernant AuFe1% et 1.4%. Ceci montre d'une part que nos estimations de Δ^2 ne sont pas incorrectes et que d'autre part AuFe10% peut être toujours vu comme un système dilué puisque en ne considérant pas $\Delta \equiv a \propto x$ (x , concentration de spin) mais plutôt $\Delta^2 \equiv a^2 \propto x$ nous aurions obtenu d'autres valeurs de Δ , qui ne modifiant en rien l'inclinaison de la courbe $\tau(T)$ en log-log, translateraient tous les points d'un facteur proche de 100. Il n'est pas surprenant que les estimations μ SR et NSE de τ ne soient pas tout à fait équivalentes puisque la formule V-3 suppose implicitement une relaxation exponentielle des spins alors que le temps de corrélation en NSE est directement extraite de fonctions de type Ogielski, et que les gammes de temps caractéristiques associées à ces techniques sont différentes.
- (b) On constate surtout que l'ensemble des points pour ces trois mesures a tendance à se placer sur une même droite décroissante. Pour comparaison on donne de précédents résultats représentés de façon similaire sur des composés **CuMn** et **AuFe** à des concentrations différentes et qui montre également une dépendance particulière de τ , similaire pour tous les échantillons (figure V-4). Par contre, les ordres de grandeur que nous trouvons sur nos alliages AuFe sont un peu plus élevés que ces précédentes valeurs : le temps de corrélation moyen passe d'environ $3 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ pour $T \approx 1.1 T_g$ à $2 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ pour $T \approx 5 T_g$. Le comportement linéaire ainsi observé sur des gammes de temps propres à la μ SR et à la NSE montre que le temps de corrélation semble dépendre de la température suivant la loi de puissance (équation I-6)

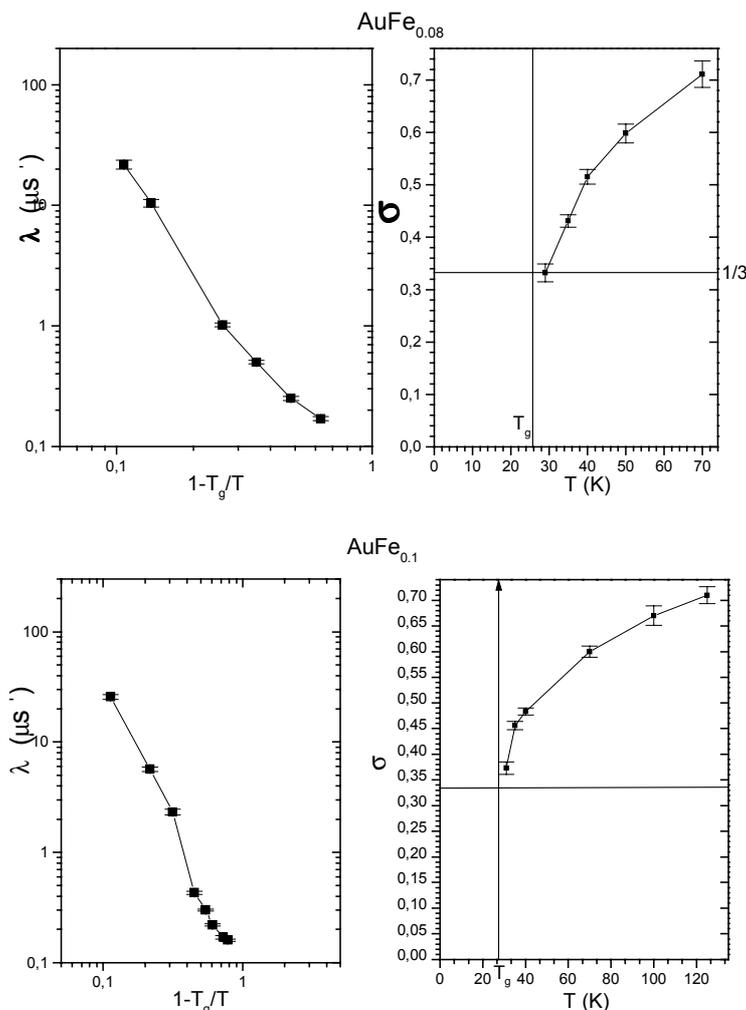


Figure V-2 : Evolution des paramètres λ et σ de la relaxation des muons en fonction de la température.

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T - T_g}{T} \right)^{-n} \quad (\text{V-5})$$

qui s'appuie sur une théorie de loi d'échelle dynamique. Les trois droites sont des ajustements effectués avec cette fonction V-3. On trouve en moyenne $\tau_0 \approx 8.10^{-12} s$ et des exposants dynamiques n pratiquement identiques, autour de $n \approx 2.8$, et qui se situent exactement dans l'éventail des valeurs trouvées avec les muons, soit 2.6 - 2.9 (on a toujours la même pente quelle que soit la largeur de distribution choisie). *Ceci n'explique cependant pas pourquoi la μ SR donne systématiquement à des estimations de n beaucoup plus petits par rapport à ceux des simulations, environ $n \equiv z\nu \approx 8^4$, ou encore ceux des études de susceptibilité χ_{ac} , par exemple $n \approx 5.5$ pour CuMn4.6%.*

Meyer et *al.* ont procédé à l'étude du temps de relaxation dans AuFe3% à partir de résultats de spectroscopie Mössbauer qui est une autre technique local et dont la gamme de temps caractéristique est légèrement inférieure à celle des muons. Leur temps de relaxation va de $10^{-11} s$ à $10^{-10} s$ lorsque la température passe de $T \approx 1.8T_g$ à $T \approx 1.2T_g$.

Les mesures μ SR en champ longitudinal sont également intéressantes bien que trop peu nombreuses pour permettre d'effectuer une analyse en terme de représentation d'échelle « t/H^Y »

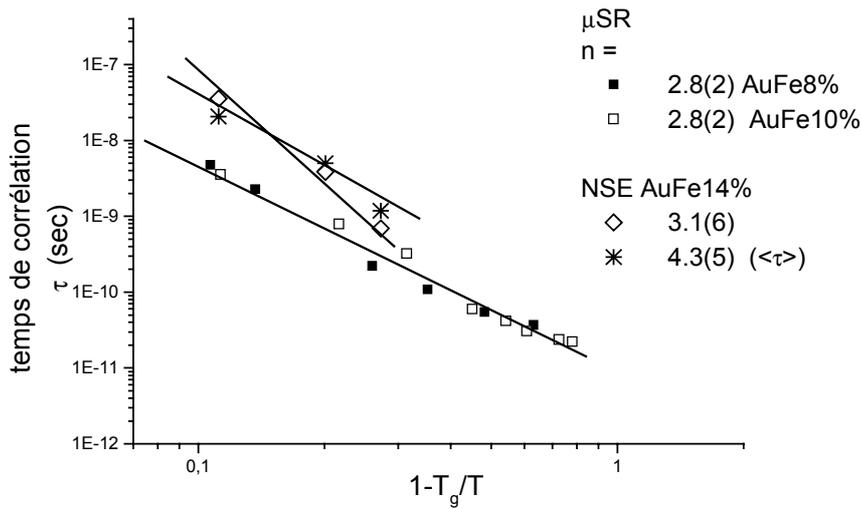


Figure V-3 : Temps de corrélation dans AuFe extraits de mesures μ SR et NSE. La définition de $\langle \tau \rangle$ est exprimée en 4.1.

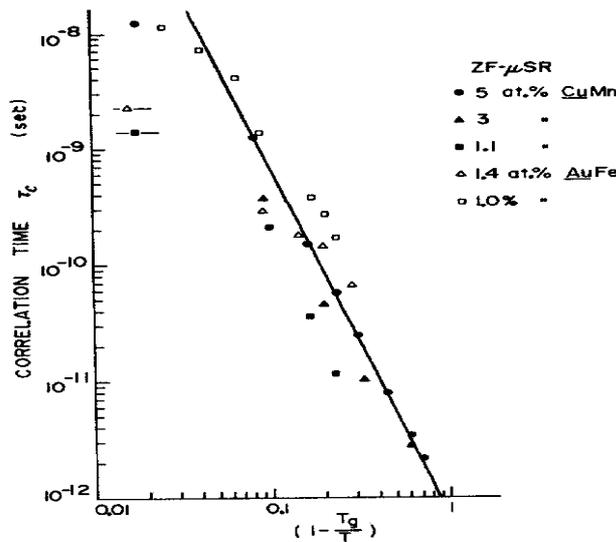


Figure V-4 : Temps de corrélation dans AuFe et CuMn (Uemura et al.²)

des données, telle qu'il a été évoqué au chapitre II. Elles montrent néanmoins clairement qu'il y a des effets de dynamique assez importants même près de la transition. Par exemple pour AuFe_{0.10} on n'observe à $T = 50$ K (un peu moins de $2T_g$) aucun découplage, aucun effet du champ sur les spectres malgré pratiquement le maximum applicable $H = 5800$ G (figure V-5). Mais plus surprenant, à $T = 30$ K, soit quelques K seulement au-dessus de la transition, et un champ $H = 1000$ G, les muons dans AuFe_{0.08} se dépolarisent toujours de façon conséquente avec un spectre très proche de celui en champ nul (figure V-5). Ces derniers résultats sont interprétés avec plus de détails dans la suite, à la lumière d'un modèle et de calculs numériques, mais d'ores et déjà,

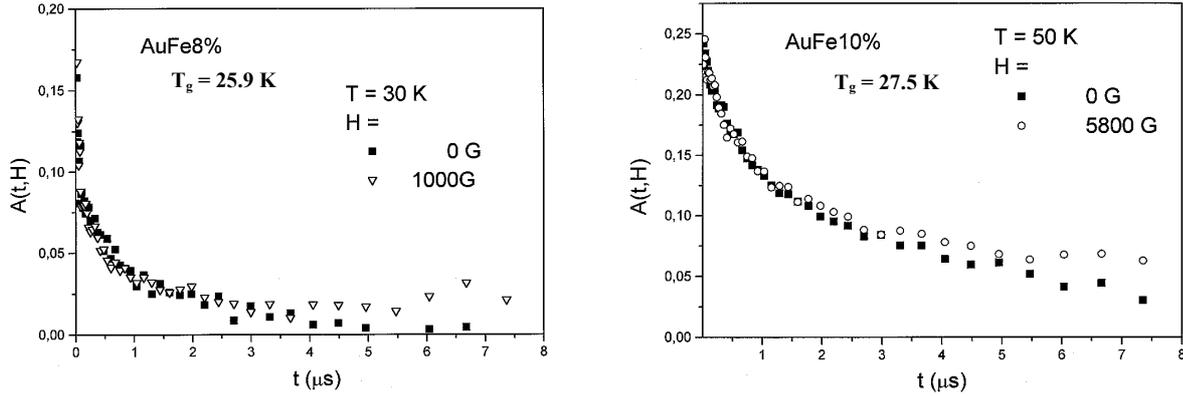


Figure V-5 : $A(t,H)$ avec un champ appliqué de 1000 G (AuFe8%, $T=30$ K) et 5800 G (AuFe10%, $T=50$ K).

on peut voir que ces mesures sont compatibles avec les spectres $S(q,t)$ obtenus en NSE sur AuFe14% montrant un changement qualitatif de régime de la fonction d'autocorrélation de spin (à partir d'une température $T \approx 1.1T_g$) au-delà de laquelle les spins semblent relaxer beaucoup plus vite, ce qui entraîne certainement pour les spectres de muons les faibles découplages en champ que l'on observe.

2 Nouvelle analyse en ZF et sous champ LF

2.1 Introduction. Modèle de dépolarisation des muons

Nous avons vu au chapitre II (5.4) comment en partant d'une expression généralisée d'Aragam, on peut rendre compte *analytiquement* de la fonction de dépolarisation de muons ZF et LF dans des verres de spin dilués. Cependant cette démarche est restrictive puisque que la fonction dépendante du temps $\mathcal{P}(t)$ est calculée à partir l'hypothèse trop simplificatrice selon laquelle la fonction de corrélation champ-champ au niveau des sites de muons prend une **forme exponentielle**. Dans le cadre de ce modèle, la dépolarisation longitudinale des muons $P_z(t)$ dans un verre de spin dilué prend systématiquement dans la limite des fluctuations rapides une forme en exponentielle étirée dite « root exponential », c'est à dire avec un exposant $\sigma = 1/2$ et dans la limite des temps courts une forme exponentielle suivie d'oscillations à la fréquence ω_L proportionnelle au champ extérieur (figure II-16).

On peut élargir le domaine et les hypothèses d'étude et d'application de ce modèle perturbatif afin de rendre compte de façon plus précise de l'ensemble des données de μ SR $P_z(t)$ que l'on obtient expérimentalement, et de « remonter » à la forme de la fonction qui nous intéresse, l'autocorrélation dynamique spin-spin $q(t)$. Les expériences de μ SR LF et ZF correspondent bien à des mesures de temps de relaxation spin-réseau (T_1) et déterminent en quelque sorte le temps t qu'il faut à la polarisation P d'un muon pour atteindre un équilibre, mais en réalité elles apportent des informations sur la fonction d'autocorrélation dynamique champ-champ,

$$Q(t) = 2\gamma_\mu^2 \langle \vec{B}_\perp(t) \vec{B}_\perp(0) \rangle$$

où \vec{B}_\perp est le champ magnétique dipolaire sur le site de muon perpendiculaire au champ extérieur \vec{H} . Si l'on veut donc utiliser nos résultats pour la compréhension de la dynamique des spins des

impuretés, il faut supposer également que la forme de la fonction de corrélation est la même pour les fluctuations de champs locaux sur les sites de muons et pour celles des spins des impuretés^b. Cette supposition n'est pas très étonnante puisque le champ aléatoire sur un site est principalement du au champ dipolaire atomique provenant des moments locaux voisins, mais encore faut-il écarter par exemple toute contribution nucléaire. Or concernant le Fe_xTiS_2 , nous savons que les moments nucléaires sont faibles : pour Fe environ 2% des noyaux ont un moment qui est très faible, pour S seulement 0.7% des noyaux sont magnétiques et la valeur du moment est aussi très faible et pour Ti par contre 12% des noyaux ont un faible moment d'environ 0.7 et 1 μ_N , ce qui reste néanmoins négligeable comparé avec les valeurs des moments atomiques du fer dans Fe_xTiS_2 , soit environ 3 μ_B , i.e. environ 6000 μ_N . Cependant le moment nucléaire est statique; si le moment magnétique de spin relaxe vite, les noyaux Ti peuvent agir sur les muons. Or le facteur de comparaison de la force d'interaction nucléaire entre celle dans FeTiS_2 et CuMn par exemple, où 100 % des noyaux de cuivre possèdent un moment d'environ 1.1 μ_N , est de l'ordre de 0.02^c. L'influence des noyaux Ti n'est pas nulle mais on peut la négliger dans la pratique.

Ainsi, dans un contexte plus général, on écrit l'argument de la fonction de dépolarisation

$$P_z(t, H) = \exp(-\Gamma(t, H)t)$$

$$\Gamma(t, H)t = \int_0^t (t-t')Q(t') \cos(\gamma_\mu H t') dt' \quad (\text{V-6})$$

avec

$$Q(t) = 2\gamma_\mu^2 \langle B_\perp^2 \rangle q(t) \quad (\text{V-7})$$

et où la fonction de d'autocorrélation q peut prendre d'autres formes que l'exponentielle simple, c'est à dire une **loi de puissance**, une **loi de Kohlrausch** ou une **loi de puissance avec fonction de coupure** etc...

Phénoménologiquement, on prend pour la dépolarisation longitudinale l'expression suivante

$$P_z(t, \omega_L) = \exp\left[-(\Gamma(t, \omega_L)t)^\sigma\right] \quad (\text{V-8})$$

dans laquelle intervient, contrairement à la formule II-21, un coefficient σ qui ici rend directement compte d'une situation inhomogène $\sigma \neq 1$ lorsque qu'il est nécessaire par exemple d'intégrer l'expression de la dépolarisation dans l'espace, sur Δ^2 ou sur d'autres paramètres de la fonction Q comme les temps de relaxation de spin.

$\Delta^2 = \gamma_\mu^2 \langle B_\perp^2 \rangle$ (s^{-2}) est le carré de la largeur de la distribution du champ dipolaire atomique sur les sites de muons.

• Dans le cas de systèmes *de spins denses*, il traduit une distribution gaussienne de ces champs locaux et l'équation V-8 s'identifie alors à l'équation II-21 mise à part qu'ici $q(t)$ peut être différente d'une exponentielle. Dans ce cadre, Δ^2 est proportionnelle à la concentration, $\Delta^2 \propto x$

^b Cette similarité de comportement entre les champs dipolaires exercés sur les muons et les spins des impuretés est par exemple affirmée par Heffner et MacLaughlin lorsqu'ils comparent des données de μ SR à celles de NSE. Heffner R, MacLaughlin D E, 1984, *Physical Review B* **29** 6048.

^c $(0.7/1.1)^2 \cdot (1/3) \cdot (0.12) \approx 0.02$, calculé en estimant respectivement les rapports de moment nucléaire, du nombre d'impureté par atome de la formule chimique (\sim concentration effective) et du pourcentage de noyaux magnétiques.

• Par contre nous avons vu que dans le contexte de *spins dilués*, cette largeur peut être distribuée dans l'espace selon l'environnement atomique des sites et l'on obtient alors une moyenne spatiale de cette largeur, notée a qui traduit une distribution globale lorentzienne et qui dépend aussi linéairement de x . Ainsi dans le cadre d'étude des verres de spin dilués, il faut considérer la formule V-8 comme une extension de l'équation II-22 aux cas généraux de fonctions de corrélation et pour $\sigma \neq 1/2$ en identifiant Δ à la largeur totale a , $\Delta \equiv a \propto x$.

Uemura *et al.*² donnent quelques valeurs numériques théoriques de l'amplitude de ces champs aléatoires qui sont en bons accords avec les résultats d'expérience. Par exemple, expérimentalement $a = 70 \mu s^{-1}$ pour $CuMn_{0,05}$, donc $a \approx 13 \cdot 10^2 * x \mu s^{-1}$ pour $CuMn_x$.

Il faut remarquer que dans ce formalisme aussi nous retrouvons aux *temps longs* les résultats présentés au chapitre II, ceux pour lesquels on observe la limite $\Gamma(t)t \rightarrow \lambda t$ ainsi que les relations d'échelle $P(t/H^\sigma)$ (5.5.2 chapitre II). En effet lorsque $t \rightarrow \infty$,

$$\Gamma(t, \omega_L) \rightarrow \lambda(\omega_L) = \Delta^2 \int_0^\infty q(t') \cos(\omega_L t') dt' \quad (V-9)$$

ce qui entraîne $P_z(t) = \exp[-(\lambda t)^\sigma]$, c'est à dire la forme de dépolarisation retenue par Campbell *et al.* pour des alliages modérément concentrés d'**AgMn** et **AuFe** (paragraphe 1 et chapitre II-5.1). Egalement dans cette limite, en tenant compte de la dépendance en ω_L , on obtient pour P_z , à l'exposant σ près, une expression similaire à celle II-23 qui conduit à dire que la dépolarisation de muon sous champ est reliée au spectre en puissance des fluctuations du champ dipolaire ou encore que le taux de relaxation de spin du muon λ est la transformée de Fourier de $q(t)$. Ce résultat conduit à la prédiction des relations d'échelle qui autorisent par exemple dans le système Heisenberg **AgMn**(0.5%) pour Q la forme

$$Q(t) = ct^{-x} f(t/\tau). \quad (V-10)$$

Elles sont néanmoins limitées aux *temps longs* et aux *champs élevés* et surtout ne permettent pas de détailler la nature de la fonction de coupure f (τ : temps de coupure long), ni même d'interpréter les variations en température du préfacteur c ou de l'exposant x ⁵.

2.2 Calculs numériques

Avant d'étudier les résultats expérimentaux sur Fe_xTiS_2 , voyons un ensemble de spectres de dépolarisation issus de calculs numériques basés sur l'équation V-8 ci-dessus et qui reflètent les comportements de dépolarisation de muons en fonction de la forme de q et de la valeurs des paramètres utilisés σ , c , x , τ . Cette démarche permet d'observer directement et du moins qualitativement l'effet de la variation des conditions choisies sur la forme de la dépolarisation en fonction du temps et du champ extérieur. L'objet de l'exposé est donc de cerner les principaux facteurs physiques pertinents responsables du comportement des spectres réels.

Pour cela nous partons de l'expression générale de la fonction d'autocorrélation de spin q avec ou sans fonction de coupure f (équation V-10), à un détail près puisqu'il faut prêter attention aux problèmes de singularité que pose cette écriture car elle présente une divergence en $t = 0$ ce qui n'est pas compatible avec la condition de définition d'une fonction de corrélation, à savoir $q(0) = 1$. C'est la raison pour laquelle on introduit un paramètre supplémentaire, le temps de coupure initiale ou de temps court τ_c qui supprime la divergence à l'origine. La coupure aux temps longs

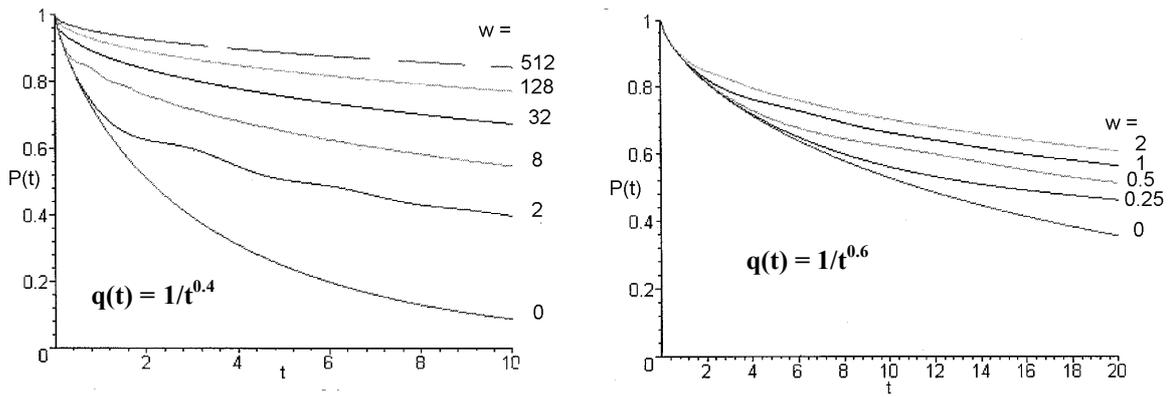


Figure V-6 : Fonctions de dépolarisation calculées à partir de $q(t)$ en loi de puissance. Si t s'exprime en μs , l'échelle en champs utilisée est la suivante : $\omega = 1 \equiv 11.8 G$. Pour tous les calculs, on prend $\Delta = 6$ (en μs^{-1}).

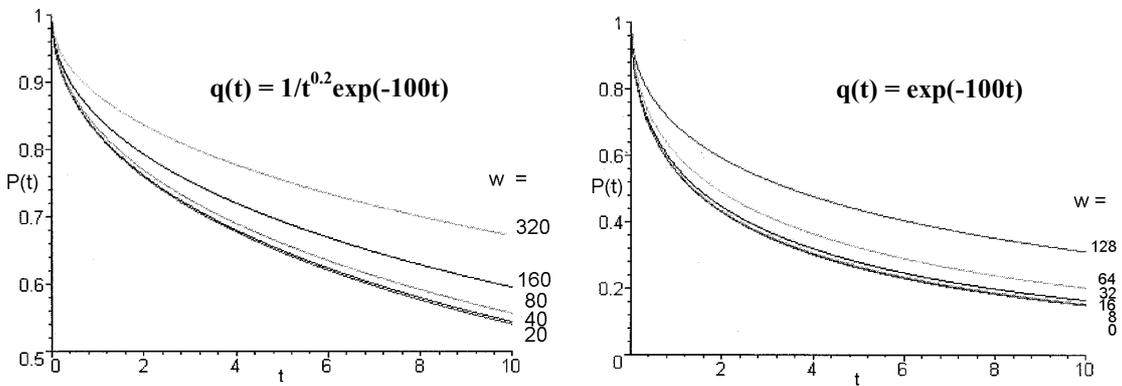


Figure V-7 : Fonctions de dépolarisation calculées à partir de $q(t)$ en loi de puissance coupée par une exponentielle (gauche) et $q(t)$ en exponentielle pure (droite).

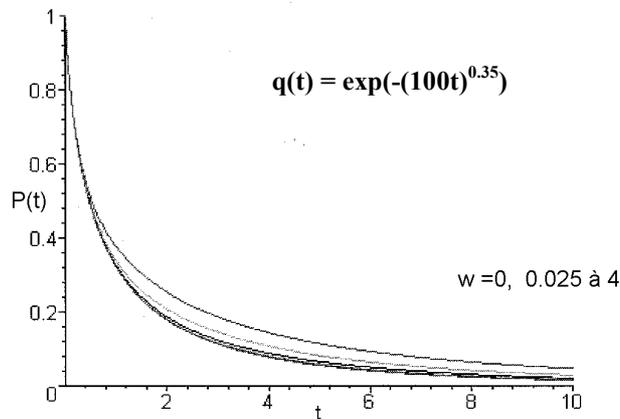


Figure V-8 : $P(t)$ en fonction du champ ω , calculée à partir de $q(t)$ en exponentielle étirée.

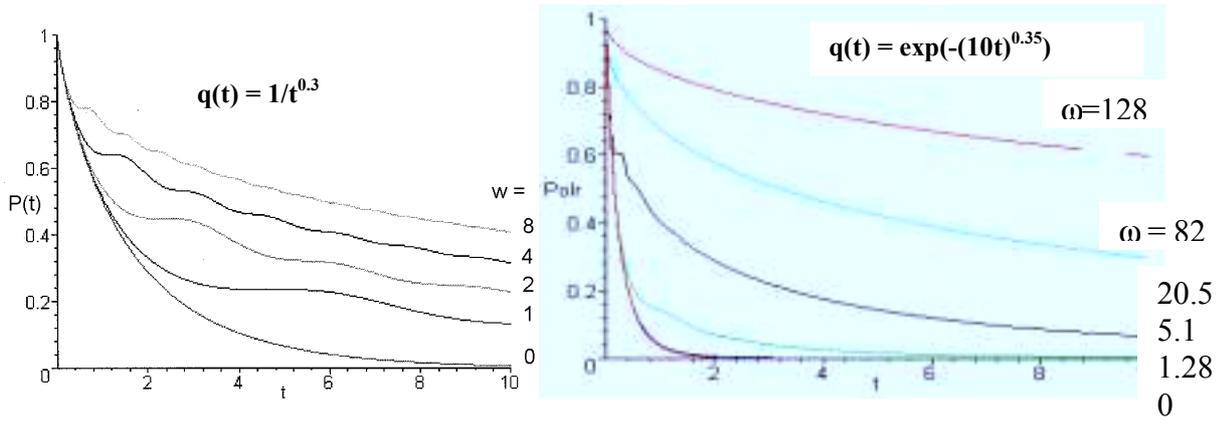


Figure V-9 : Comparaison de l'effet du champ ω sur $P(t)$ calculée à partir de $q(t)$ en loi de puissance (gauche) et en exponentielle étirée (droite).

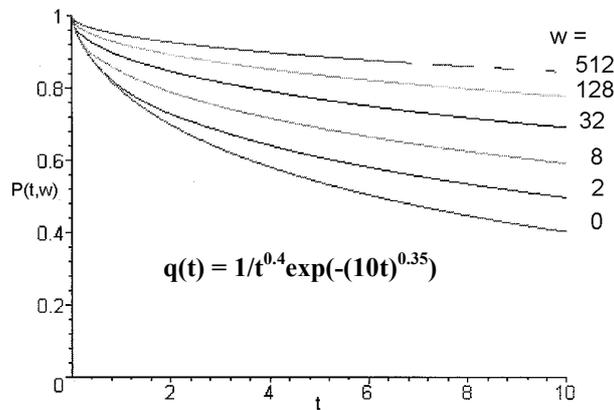


Figure V-10 : $P(t)$ sous champs ω , calculées à partir de $q(t)$ produit d'une loi de puissance par une exponentielle étirée (« forme d'Ogielski »).

est réalisée le plus souvent par une fonction f de type exponentiel. Ici on pose f exponentielle étirée, conformément au choix de q préconisée par Ogielski pour les simulations de systèmes Ising (chapitre II),

$$Q(t) = 2\Delta^2 \left(\frac{\tau_c}{t + \tau_c} \right)^x \exp[-(vt)^\beta]. \tag{V-11}$$

Au total ce modèle contient 6 paramètres à gérer : σ , Δ , x , v , τ_c et β (ω_L est fixé). Plusieurs conditions générales sont adoptées :

- (i) On décide de fixer la valeur du coefficient σ dans l'argument de l'expression V-3 à $\sigma = 1/2$, d'une part par soucis de cohérence des résultats au regard du grand nombre de paramètres mis en jeu, mais aussi parce que cette valeur $1/2$ est celle que l'on trouve dans la phase paramagnétique des verres de spin dilués. On la suppose constante en fonction de la température.

- (ii) On pose également $\tau_c = 10^{-12}$ sec, valeur approximative suggérée notamment par les expériences de NSE mais dont la valeur précise n'a pas ici une grande influence sur les spectres.
- (iii) Précisons l'échelle des temps et des champs sur laquelle on travaille. Si l'on décide de fixer $t = 1$ comme unité de μs , alors $\tau_c = 10^{-6}$ et $\omega_L (= \gamma_\mu H) = 1$ correspond à un champ réel $H \approx 11.8$ G^d.

Nous considérons cinq situations de « test » différentes qui correspondent à des situations physiques microscopiques différentes

- a) $q(t) = t^{-x}$
 b) $q(t) = \exp(-\nu t)$
 c) $q(t) = t^{-x} \exp(-\nu t)$
 d) $q(t) = \exp(-\nu t)^\beta$
 e) $q(t) = t^{-x} \exp(-\nu t)^\beta$

(Pour alléger la présentation, nous n'indiquons pas l'écriture faisant intervenir le temps de coupure τ_c , formule V-11)

Voici quelques remarques importantes soulignant les principaux comportements de ces spectres numériques $P(t)$:

- 1) On constate que changer la valeur de l'interaction moyenne $\Delta \rightarrow \Delta'$ revient à effectuer, excepté aux temps courts, une transformation d'échelle en temps de l'ensemble des courbes selon un facteur proche de $1/\Delta^2$.
- 2) Si q suit une loi de puissance pure $q(t) = t^{-x}$, l'effet d'un très faible champ extérieur ω_L est tout de suite visible sur la dépolarisation des muons, même lorsque x est grand, c'est à dire lorsque la corrélation décroît plus vite et que le découplage reste faible (figure V-6). Si l'on appelle γ_{loc} le coefficient d'échelle « local », celui qui relie deux courbes de champs consécutifs H_1 et H_2 , $P(t_1, H_1) = P(t_2, H_2)$, soit

$$\gamma_{loc} = \frac{\log\left(\frac{t_1}{t_2}\right)}{\log\left(\frac{H_1}{H_2}\right)}$$

alors dans le cas d'une relaxation algébrique des spins, on constate que ce coefficient tend assez rapidement, dès les champs faibles, vers la limite $\gamma_{loc} \rightarrow \gamma = 1-x$ de la loi d'échelle globale des courbes de relaxation des muons.

- 3) Par contre si q est une exponentielle $q(t) = \exp(-\nu t)$ ou une loi de puissance coupée par une exponentielle $q(t) = t^{-x} \exp(-\nu t)$, $P(t)$ est quasiment insensible au champ sur toute la gamme de temps tant que $\omega_L < \nu/2$ environ (figure V-7). Ce résultat est bien établi pour l'exponentielle où il apparaît de façon implicite dans le traitement de Uemura (chapitre II) mais il est nouveau pour la loi de puissance coupée. Il permet par observation d'avoir une idée fiable de la valeur de la fréquence ν sans avoir besoin de connaître x . Lorsque le champ appliqué est faible γ_{loc} tend vers 0 et dans les deux cas de q , le « crossover » vers la limite $\gamma = 1+\beta = 2$ (exponentielle) et $\gamma = 1-x$ (algébrique coupée) s'effectue lentement en fonction de ω_L , à condition que ν ne soit pas trop fort sinon $P(t)$ est indépendant du champ. Cela a d'évidentes

^d $\gamma_\mu \approx 8.5161 \cdot 10^4 \text{ rd.s}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$

implications sur le traitement des données de μSR pour ces deux types de relaxation de spin puisque il vient alors que la détermination expérimentale du coefficient d'échelle apparent reste très souvent inférieure à sa limite réelle γ et ce sur toute la gamme de champ parcourue lors des mesures.

- 4) Si q suit une loi de Kohlrausch $q(t) = \exp(-\nu t)^\beta$ les comportements sont qualitativement différents du cas 3) ci-dessus. En effet le champ commence à agir visiblement sur $P(t)$ pour une valeur ω_L nettement inférieure à $\nu/2$. Par exemple si $\nu = 100$ et $\beta = 0.35$, on peut voir que la règle qui fournit le champ minimal nécessaire pour modifier la dépolarisation n'est pas vérifiée ici puisque un champ aussi faible que $\omega_L = 1$ déjà provoque des changements par rapport à $P(t)$ en champ nul (figure V-8). En ce qui concerne γ_{oc} on peut dire que sa valeur, même avec des champs importants, reste en dessous de $\gamma = 1 + \beta$ sans toutefois se situer très loin. Par exemple, toujours avec $\beta = 0.35$, on trouve $\gamma_{oc} = 1.1$. Disons qu'une relaxation des spins en exponentielle étirée avec un exposant β relativement faible agit sur la dépolarisation des muons d'une manière plutôt comparable à celle provoquée par une loi de puissance pure $q(t) = t^x$ avec $x = 0.3$, à ceci près que les valeurs de γ sont différentes (figure V-9).
- 5) Lorsque la loi de puissance est coupée par une exponentielle étirée $q(t) = t^x \exp(-\nu t)^\beta$ (figure V-10), les calculs sont plus lourds et plus lents mais indiquent clairement que γ_{oc} partant d'une valeur faible approche la valeur limite $\gamma = 1 - x$ lorsque le champ augmente. Cependant si x est trop faible, γ_{oc} passe d'abord par une région proche de $1 + \beta$.

Conclusions

Puisque Δ traduit la force d'interaction locale entre muons et impuretés, sa valeur n'a pas de raison d'évoluer en fonction du champ ou de la température et il faut la fixer également, à une estimation qui se rapproche de celle de la limite statique à basse température. Ainsi en général, les variations de « c » dans l'expression V-10 de Q ou celles des préfacteurs de l'expression V-11 avec Δ et τ_c fixés (voir plus loin), doivent reproduire les comportements de τ_c , plus physiques et refléter ceux de x respectivement.

Dans les données d'expérience, il est important de considérer les spectres aux champs les plus bas afin de dégager approximativement la valeur du champ extérieur à partir de laquelle l'influence sur la dépolarisation des muons se fait sentir. Cette valeur permet d'avoir sans calcul une estimation de ν dans le cas d'un facteur exponentiel de q , ou tout du moins d'obtenir sa limite inférieure dans le cas d'un facteur en exponentielle étirée. Cependant, si dans les calculs on peut repousser autant que l'on veut la résolution en temps, en revanche en pratique à haute température ($T = 2T_g$ ou $3T_g$), il n'est pas toujours possible d'utiliser ce critère car à cette température les muons ne se dépolarisent que très lentement, la polarisation reste élevée au bout de quelques temps de vie, ce qui rend difficile la mesure du champ de découplage.

A l'instar des courbes calculées et présentées précédemment (figure II-16) pour lesquelles $q(t) = \exp(-\nu t)$ et qui sont le résultat d'une intégration sur Δ , on retrouve ici plus généralement une chute initiale exponentielle de $P(t)$, mais surtout on constate aussi la présence d'oscillations (« wiggles ») aux temps courts et à la fréquence ω_L . Celles-ci sont nettement plus marquées lorsque la fonction de corrélation décroît lentement, c'est à dire lorsque q est algébrique avec x petit (en dessous de 0.4 environ) ou (/et) lorsque qu'elle suit la loi de Kohlrausch avec β suffisamment faible (figure V-9). Ces oscillations expriment dans la réalité qu'une certaine partie des spins de muon n'ont pas encore relaxé au bout d'un laps de temps et tournent en phase autour de la somme vectoriel du champ interne (relativement statique pour T proche de T_g) et externe. En pratique une condition importante pour observer cette sensibilité particulière au champ extérieur est d'avoir des champs internes peu distribués sinon les divers contributions des muons

vont très vite s'annuler entre elles, mais il faut aussi que le champ extérieur soit plus fort que le champ interne. Autrement dit, un champ interne important rend impossible la création des ces oscillations. C'est pourquoi on les trouve de manière spécifique dans les données de verres de spin dilués Fe_xTiS_2 ou AgMn_x . Dans les cas *d*) et *e*) de relaxation q , elles s'éteignent après une durée qui dépend fortement de la valeur ν du taux de relaxation, et pour q exponentielle précisément, elles ne sont observables que pendant un temps $t_o \approx 1/\nu$.

Ces calculs numériques rappellent les limites de l'analyse en loi d'échelle t/H^γ des données de μ SR. Si pour $q(t) = t^{-x}$ le procédé, en repérant et en s'appuyant sur les sommets des oscillations, est valable à partir de champ très faibles, on constate en revanche lorsque $\exp(-\nu t)$ est le terme dominant de q qu'il faut atteindre d'abord $\omega_L > \nu/2$, ce qui implique que la détermination expérimentale de γ dans ce contexte risque souvent d'être inexacte et en dessous de sa valeur. Par exemple, dans le cas extrême où ν est très grand, de l'ordre de 1000, $\Delta = 6$ et ω_L allant jusqu'à 256 (environ 3000G), alors $P(t)$ est quasiment indépendante de ω_L et l'on trouve toujours $\gamma_{oc} = 0$ soit $x = 1$, or on ne peut pas préconiser pour q une décroissance purement algébrique. De même, si $q(t) = t^{-x} \exp(-\nu t)$ sans que le terme exponentiel soit dominant, prenons $x = 0.3$ et ν jusqu'à 5, le regroupement des courbes $P(t, \omega_L)$ a lieu pour une valeur $\gamma < 1$ indiquant une décroissance de q en loi de puissance. Cette mauvaise estimation n'est pas très étonnante si l'on se souvient que la dépolarisation des muons aux temps longs (où les lois d'échelle sont applicables) est essentiellement dominée par le comportement de q aux temps courts. Or dans le dernier cas, la relaxation q est initialement dominée par t^{-x} . Finalement on peut dire que cette procédure de réduction des courbes $P(t, \omega_L)$ constitue une première approche des données en fournissant une idée de la fonction de corrélation $q(t)$, mais avant d'interpréter correctement les valeurs trouvées

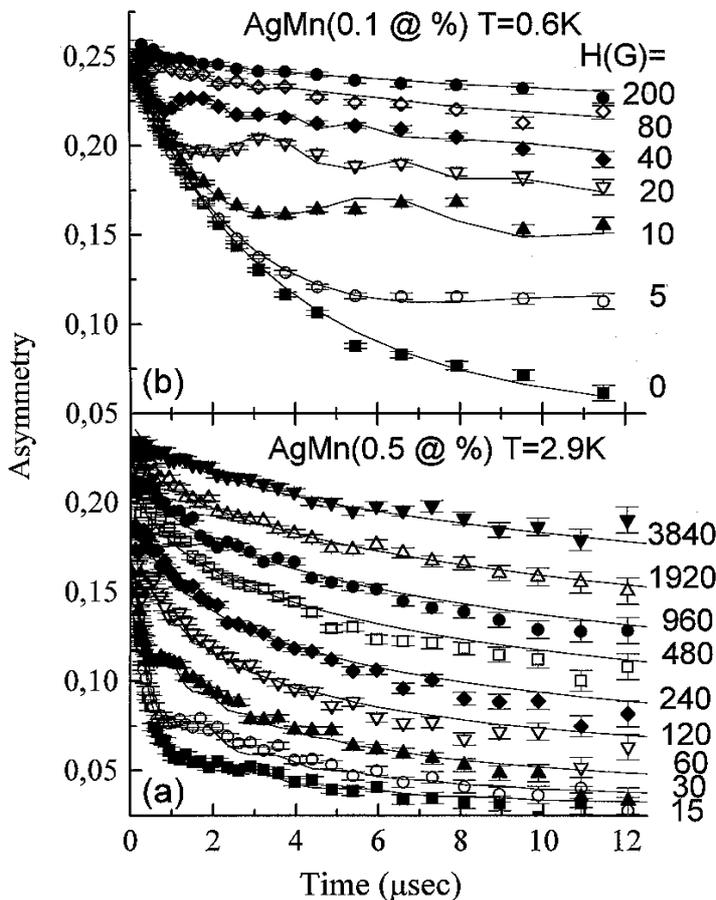


Figure V-11: Spectres μ SR en champs longitudinaux de composés dilués de AgMn0.1% ($T = 0.6\text{K}$) et AgMn0.5% ($T = 2.9\text{K}$). Keren et al. Les ajustements, effectués dans le cadre et selon la procédure décrits plus loin pour les analyses de Fe_xTiS_2 (3.2.1), sont correctement réalisés mais donnent ici des résultats qui restent à être interprétés.

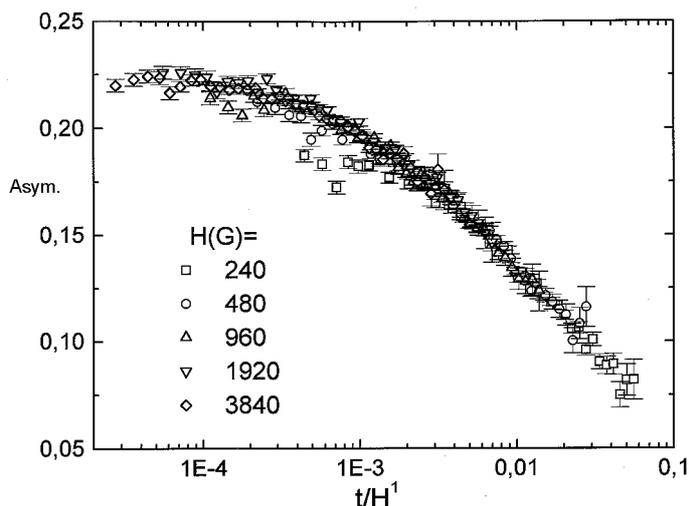


Figure V-12 : Relations d'échelle $P(t/H^1)$ dans $\text{AgMn}_{0.5\%}$ à $T = 2.9$ K.

de γ , il est important de savoir la région de champ dans laquelle on se trouve, en tenant compte de la courbe $\gamma_{loc}(\omega_L)$ qui possède une limite nulle en 0 et une limite $\gamma_{loc} = \gamma$ en champ fort.

Une deuxième approche des données expérimentales, sur la base de la détermination préalable de γ et de $q(t)$, consiste à considérer les courbes de dépolarisation au regard de ce modèle perturbatif en les ajustant avec les formes de relaxation $P(t, q(t'), \omega_L)$ de l'expression V-8 qui, contrairement à la première méthode, utilisent les mesures aux temps courts et aux champs faibles tout en reproduisant les oscillations initiales.

3 Applications à l'étude expérimentale de la dynamique

3.1 Mesures sur l'Heisenberg AgMn_x

Nous disposons des mesures de μ SR effectuées à ISIS par Keren et *al.* sur des échantillons faiblement concentrés de AgMn_x Heisenberg avec des concentrations $x = 0.1\%$, 0.3% et 0.5% et dont les températures de transition déterminées par mesures de susceptibilité valent respectivement $T_g = 0.51$ K, 1.45 K et 2.80 K. Le but est de sonder la dynamique de ces composés à $T > T_g$ en confrontant les courbes de dépolarisation expérimentaux avec les spectres calculés en employant la procédure précédente qui fait intervenir un modèle spécifique de la dépolarisation et qui requiert l'introduction d'une fonction d'autocorrélation de spin « généralisée » $Q(t)$, c'est à dire muni d'un préfacteur (équation V-11).

Mesures

La figure V-11 montre les courbes $A(t, H)$ obtenues pour $x = 0.1\%$ à $T = 0.6$ K et pour $x = 0.5\%$ à $T = 2.9$ K, soit juste au-dessus de leur température de gel $T/T_g \approx 1.17$ et 1.04 respectivement. Tout d'abord, signalons deux remarques :

- La première concerne les fameuses oscillations que l'on observe clairement sur les deux courbes mais d'une façon encore plus évidente pour le composé le plus dilué où les ondulations, plus amples, se développent jusqu'à des temps plus avancés allant jusqu'à environ $10 \mu\text{s}$ si les

champs sont inférieurs à 50 G. Ceci traduit naturellement le fait que lorsque $x = 0.1$ % les champs internes sont plus faibles que lorsque la concentration d'impuretés vaut $x = 0.5$ %.

• Ensuite, une grande différence entre ces concentrations c'est le découplage en champ qui se réalise nettement plutôt pour $x = 0.1$ %. A 5 G en effet, on constate déjà un recouvrement conséquent. A nouveau, on peut expliquer l'importance de cette sensibilité au champ appliqué par l'existence de champs internes plus faibles mais aussi par le caractère statique des spins locaux qui est probablement plus prononcé pour $x = 0.1$ % que pour $x = 0.5$ %. Même si dans le premier cas la température de mesure est légèrement plus élevée relativement à T_g (1.17 contre 1.04), elle est en tout cas bien plus faible en absolu (0.6 K contre 2.9 K) ce qui explique que dans le cas le plus dilué, les interactions entre les spins dominant d'avantage la contribution d'agitation thermique.

La figure V-12 représentant l'asymétrie A pour $x = 0.5$ % et $T = 2.9$ K en fonction de t/H^γ , illustre à *champ fort* et *aux temps longs* la vérification des relations d'échelle et fournit près de T_g un **coefficient de loi de puissance x faible** qui est conforme aux prédictions théoriques. Précisons qu'il est important d'observer les oscillations avant de construire la courbe maîtresse puisque par « temps longs » et « champ fort » nous entendons respectivement $t > t_o$ temps d'observation des oscillations et $H > (\gamma t_o)^{-1}$. Par conséquent, en l'absence de ces oscillations, il est difficile de savoir si ces conditions critiques sont atteintes. Si elles sont respectées, cette simple procédure permet de donner comme ici une première évaluation de x sans effectuer de calculs.

L'observation de ces données d'AgMn $_x$ dilué conduit à l'hypothèse d'une **relaxation de spin quasi algébrique t^{-x}** . En effet d'après les calculs numériques, c'est la fonction qui rend le mieux compte du fort découplage des courbes même à haute température et petits champs.

3.2 Mesures sur le quasi-Ising Fe $_x$ TiS $_2$

3.2.1 Les faibles concentrations

3.2.1.1 Scaling en t/H^γ . Champs quasi-statiques près de T_g

Nous avons effectué des mesures μ SR sur les composés Fe $_x$ TiS $_2$ faiblement concentrés $x = 2, 3$ et 5 % ($T_g = 4.8$ K, 7.05 K et 15.5 K respectivement). Pour $x = 3$ et 5 %, nous disposons de mesures menées à la fois à ISIS et à PSI.

Nous avons constaté l'application des relations d'échelle temps-champ t/H^γ sur toutes nos données sur une gamme de température s'étendant de $T \approx T_g$ jusque environ $3T_g$. La figure V-13 illustre le cas de l'échantillon $x = 3$ % à deux températures et la figure V-14 rassemble les valeurs de γ en fonction de T/T_g pour Fe $_x$ TiS $_2$ et AgMn $_x$ déduites en utilisant des champs allant de 60-120 G jusqu'au maximum disponible, soit environ 4000 G ou 5000 G. Pour tous les composés, γ diminue lorsque T/T_g augmente. La différence entre la courbe concernant le 5% ISIS et le 5 % PSI manifeste le caractère approximatif de cette procédure. Pour les deux systèmes l'effet observé de la concentration est cohérente ; plus il y a d'impuretés magnétiques et plus l'effet d'un champ extérieur sur la dépolarisation est faible, c'est à dire qu'à température relative fixée, γ diminue avec la concentration. La grande différence c'est que ce coefficient est globalement plus faible et ne semble pas dépasser 1 pour les composés AgMn $_x$ tandis que pour tous les échantillons Fe $_x$ TiS $_2$ on trouve que γ franchit cette valeur 1 lorsque $T \rightarrow T_g$ pour

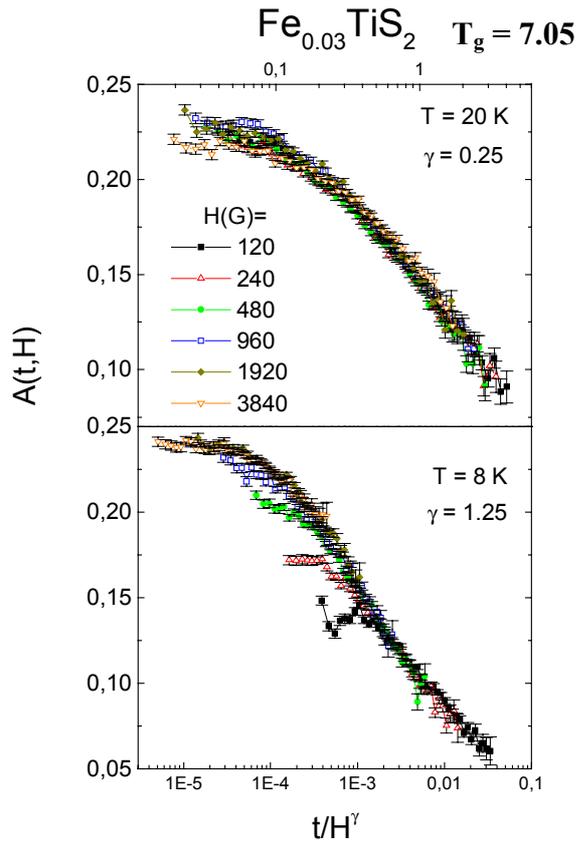


Figure V-13 : Relations d'échelle $A(t/H^\gamma)$ dans les spectres de $Fe_{0.03}TiS_2$ avec $\gamma = 0.25(5)$ à $20\text{ K} \approx 2.7T_g$ et $\gamma = 1.25(5)$ à $8\text{ K} \approx 1.14T_g$.

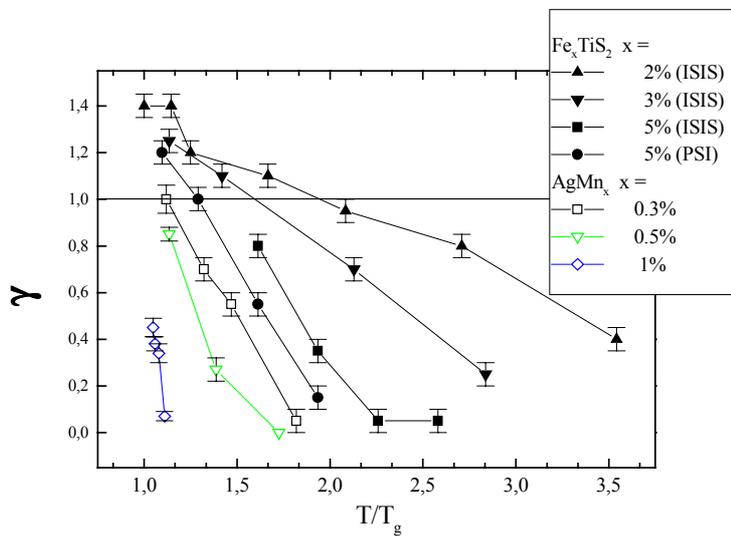


Figure V-14 : Exposant d'échelle γ en fonction de T/T_g dans Fe_xTiS_2 et $AgMn_x$. Les champs utilisés vont de 60-120 G jusqu'à 3840 G ou 5000 G. $\gamma \rightarrow 0$ peut signifier un exposant de puissance $x = 1 - \gamma$ qui augmente, mais aussi un taux de relaxation ν élevé si l'on est pas dans les conditions de champs forts.

atteindre 1.3 - 1.4 à la transition. Ainsi conformément aux prédictions relatives à ces lois d'échelle, nous devrions avoir pour le système quasi-Ising une fonction d'autocorrélation de spin $q(t)$ qui près de T_g décroît suivant une loi en exponentielle étirée $\exp(-\nu t)^\beta$ avec $\gamma = 1 + \beta$, alors que pour l'Heisenberg $AgMn$ elle devrait suivre la loi dite d'Ogielski $q(t) = t^{-x} \exp(-\nu t)^\beta$ avec $\gamma =$

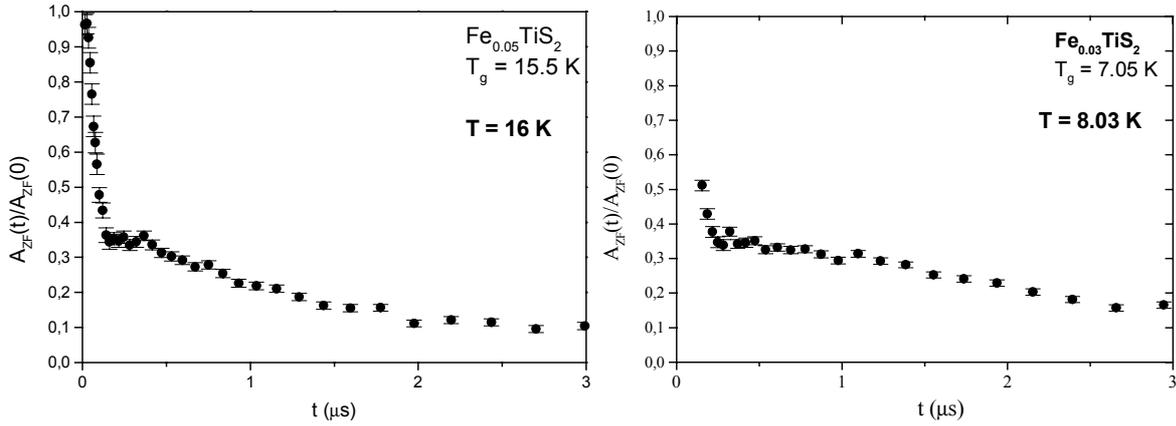


Figure V-15 : Spectres ZF près de T_g pour $Fe_{0.05}TiS_2$ et $Fe_{0.03}TiS_2$ pour un temps t allant jusqu'à 3 μ s. Les courbes sont soustraites de la ligne de fond puis normalisées. Après une décroissance vers $1/3$ caractéristique d'un système statique, il reste une dépolarisation résiduelle indiquant la présence d'une relaxation des spins dont la forme peut-être t^x .

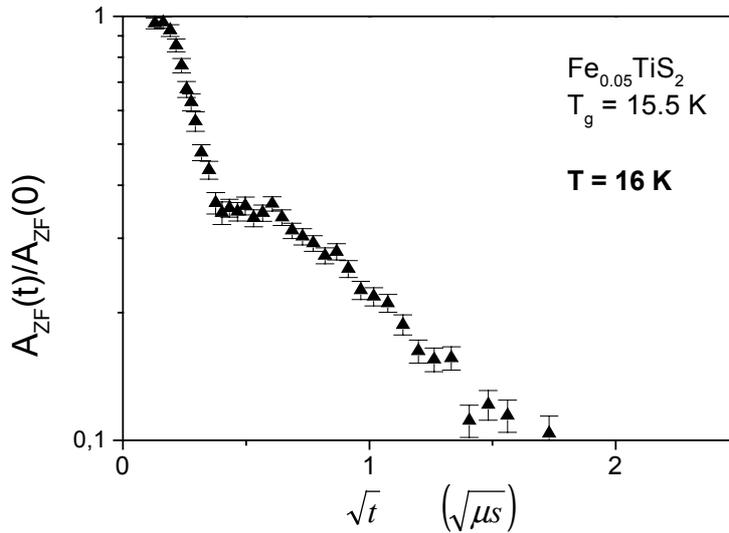


Figure V-16 : Spectre ZF près de T_g pour $Fe_{0.05}TiS_2$ (PSI) tracée en fonction de \sqrt{t} .

$1 - x$. Cette issue d'une première approche de la dynamique sera confirmée par l'analyse plus approfondie qui va suivre et pour laquelle elle constitue un point de départ.

Il faut cependant émettre quelques réserves quant à l'interprétation de ces résultats. D'une part parce que ces scalings ne s'effectuent peut-être pas dans les bonnes conditions de limite apportant ainsi des valeurs γ légèrement différentes de celles que l'on obtient à la limite des forts champs. Ainsi à haute température, nous ne savons pas définitivement si $\gamma \rightarrow 0$ est à relier avec l'observation d'un taux de relaxation ν fort si la limite $\gamma_{oc} \rightarrow \gamma = 1 - x$ n'est pas atteinte, ou plutôt si l'on a un coefficient de loi de puissance $x = 1 - \gamma$ qui augmente, ou encore les deux situations à la fois. D'autre part, aux températures proches de T_g , nous pensons être dans la limite des champs forts, cependant nous notons que la mise en échelle des données est moins facile pour les premières températures au-dessus de T_g . En effet cela n'est pas étonnant puisqu'à ces

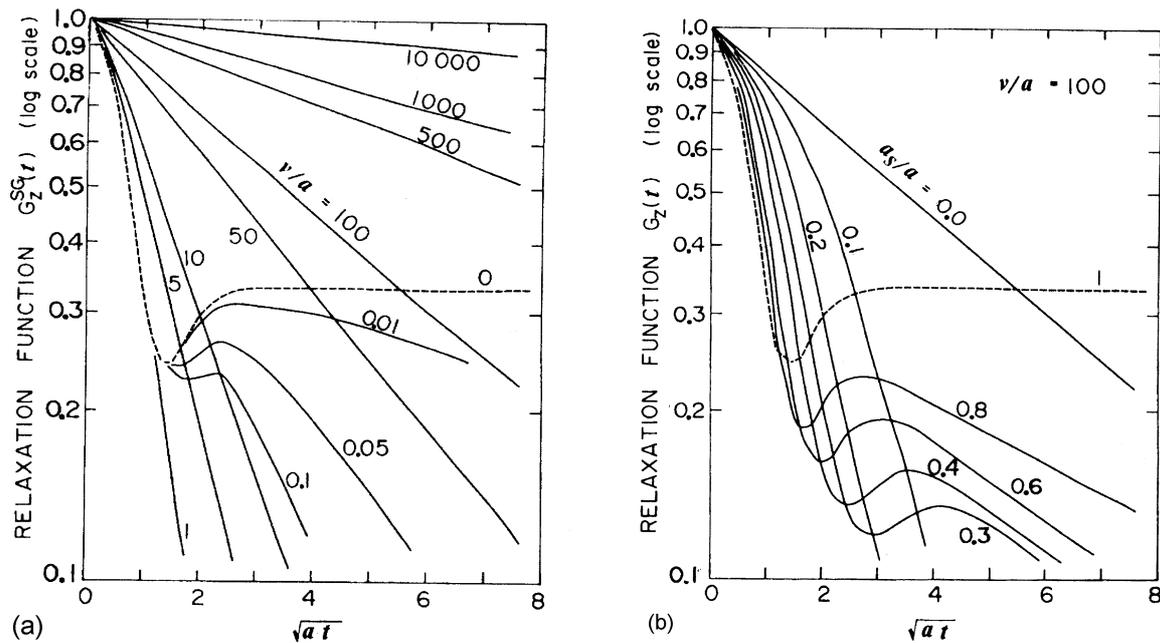


Figure V-17: (a) $P(t, v/a)$ en fonction de \sqrt{at} calculées dans l'approximation des collisions fortes. (b) $P(t, a_s/a)$ en fonction de \sqrt{at} calculées en tenant compte de champs statiques et dynamiques. Uemura et al.

températures nous ne sommes pas entièrement dans les hypothèses d'utilisation des lois d'échelle qui s'appliquent spécifiquement dans un contexte dynamique de relaxation des spins.

D'ailleurs, on peut voir que les spectres ZF près de T_g ont une forme particulière et différente des autres. Si l'on sait que les spins sont gelés dans la phase basse température, il est en revanche remarquable de constater en regardant nos courbes de dépolarisation en champ nul (figure V-15), un peu au-dessus de la transition, l'apparition précoce sur les sites de muons d'une composante statique du champ interne qui se traduit par une relaxation rapide de $P(t)$ aux temps courts suivie d'un minimum local, un creux (« dip »), caractéristique du gel des spins locaux, qui est total lorsque la fonction $P(t)$ remonte vers une constante $1/3$ (chapitre III-3.1) mais dans notre cas, il s'agit plutôt de champs quasi-statiques. Aussi, si l'on trace par exemple le même spectre ZF de $Fe_{0.05}TiS_2$ à $T = 16$ K (figure V-15) mais $\text{Log}(P(t))$ en fonction de \sqrt{t} (figure V-16), nous voyons une nette similitude avec la courbe calculée par Uemura et al.^{2,6} dans l'approximation de collisions fortes pour un facteur dynamique $v/a = 0.1^e$ (figure II-12a et V-17) ce qui n'est pas le cas de l' $AuFe1\%$ qui présente juste au-dessus de T_g à ces mêmes échelles une ligne droite représentant une décroissance en « root exponential »². Cela veut dire que le modèle de Uemura basé sur une exponentielle pure de la relaxation de spin est efficace pour rendre compte grossièrement de la dépolarisation des muons dans Fe_xTiS_2 dilué juste au-dessus de la transition où l'on obtient expérimentalement une courbe qui se rapproche aussi qualitativement de celle calculée dans un modèle incluant l'influence simultanée de champs statiques et dynamiques (figure V-17). C'est une constatation importante à $T > T_g$ qui implique un comportement dynamique particulier de notre système Ising expérimental, à savoir que d'importants effets précurseurs du gel se font sentir à haute température au-dessus de la transition. Ces interprétations avec de faibles concentrations de fer vont dans le même sens que les analyses aux

^e Les études ultérieures donneront pour ce composé à cette température une estimation de $v/a \approx 0.6$.

neutrons car elles corroborent les observations directes des fonctions de corrélation de paires $S(q,t)$ dans des échantillons à teneurs magnétiques bien plus fortes.

C'est peut-être pour ces raisons également que la forme empirique de Kohlrausch n'est pas applicable sur ces spectres de dépolarisation Fe_xTiS_2 pour les températures supérieures à T_g , contrairement à l' AuFe qui ne montrent pas ces comportements de spins quasi-statiques.

3.2.1.2 Estimation de $q(t)$

Des travaux de simulations numériques sur les systèmes Ising indiquent que, au fur et à mesure que la température diminue vers $T \rightarrow T_g$, $q(t)$ prend la forme $q(t) = t^x \exp[-(vt)^\beta]$ avec β qui tend vers $1/3$ ⁷. Cela semble être le cas dans tous les verres de spin Ising (VdSI) en dimension finie⁸, et des comportements similaires ont été observés expérimentalement dans des systèmes vitreux tout à fait différents comme les polymères fondus. Il est intéressant de vérifier expérimentalement si la relaxation au-dessus de T_g dans le VdSI Fe_xTiS_2 est compatible avec ce résultat de simulation et si les lois trouvées sont similaires à ceux que l'on trouve dans l' AgMn_x Heisenberg.

Nous limitons ici nos analyses de μSR aux faibles concentrations $x = 2, 3$ et 5% . Au-delà, pour $x = 37\%$ les hypothèses d'analyse en terme de relation d'échelle t/H^γ ou de relaxation selon l'équation V-8 ne sont plus valables car d'importants couplages ferro ou antiferromagnétiques dominent les interactions spin-spin locaux et les interactions entre spins et muons sont de ce fait plus fortes, ce qui rend la dynamique plus rapide. La sensibilité à H n'est plus aussi marquée que pour les composés dilués et l'on constate que l'application d'un champ extérieur n'a plus d'effet aussi fort. Elle ne provoque pas l'apparition d'oscillations (champ interne B_{int} trop important) et la procédure de mise en échelle des données n'est plus valide.

En remarque générale, il est important de souligner combien les spectres de Fe_xTiS_2 sont qualitativement différents de ceux de AgMn_x .

- (i) **Oscillations.** Dans le composé Ising 3D, les oscillations aux temps courts sont nettement moins visibles que dans les systèmes Heisenberg.
- (ii) **Découplage.** Alors que dans ce dernier système le changement des spectres avec le champ appliqué démarre depuis les champs faibles, Fe_xTiS_2 montre des courbes à bas champs qui ont tendance à se regrouper lorsque T augmente.

Les ajustements des courbes expérimentales de dépolarisation $A(t,H)$ sont réalisés sur la base de l'équation V-3 sans oublier B , la valeur de la ligne de fond.

$$A(t, H) = A \exp\left[-(\Gamma(t, H)t)^\sigma\right] + B$$

$$\Gamma(t, H)t = \int_0^t (t-t')Q(t') \cos(\gamma_\mu H t') dt' \quad (\text{V-12})$$

$$Q(t) = ct^{-x} \exp\left[-(vt)^\beta\right]$$

Nos conclusions sont les suivantes

- 1) **Près de T_g ,** la fonction d'autocorrélation dynamique $q(t)$ n'est ni une exponentielle pure $\exp(-vt)$, ce qui est déjà un apport nouveau par rapport aux analyses de

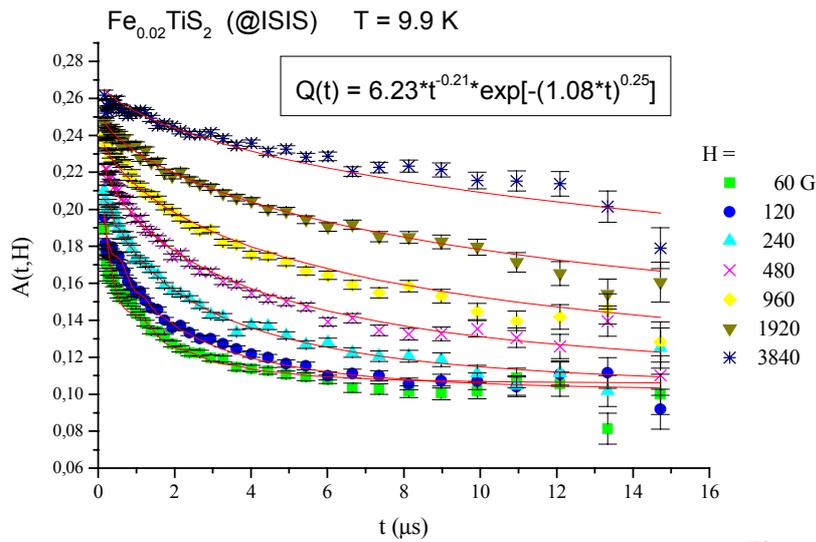
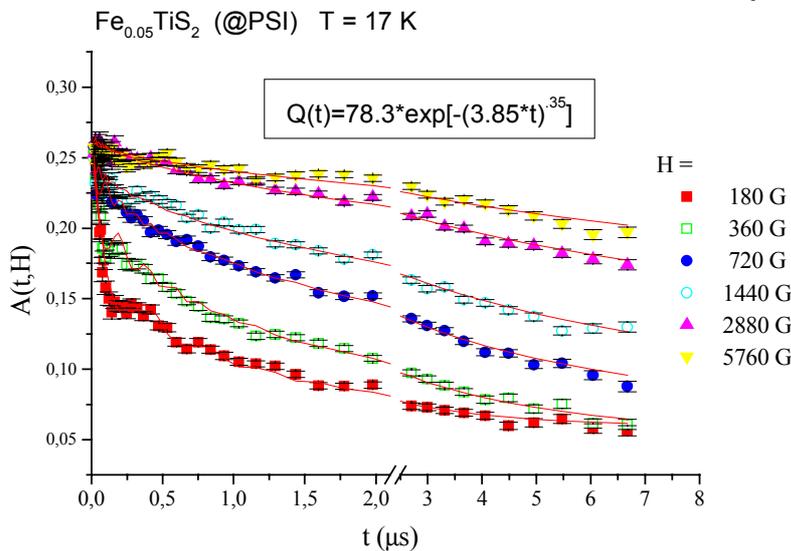


Figure V-18 : Spectres LF et leurs ajustements pour $\text{Fe}_{0.02}\text{TiS}_2$ et $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$.



Uemura, ni une loi de puissance t^{-x} pure comme le prévoit de façon générale la théorie à $T = T_g$ avec x très faible. En fait, proche de T_g , le terme dominant est l'exponentielle étirée $\exp[-(\nu t)^\beta]$ avec β qui semble tendre vers $1/3$ environ lorsque $T \rightarrow T_g$ et ν qui augmente avec T .

2) **A plus haute température**, on constate que $q(t) = t^{-x}\exp[-(\nu t)^\beta]$ convient le plus justement avec l'observation des données tandis que ν , x et β continuent d'augmenter avec T .

Résultats

Nous pouvons voir en exemple figure V-16 l'accord entre les données expérimentales et les ajustements pour les spectres de $\text{Fe}_{0.02}\text{TiS}_2$ (ISIS) à $T = 9.9$ K et $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (PSI) à $T = 17$ K. Toutefois, aux vues des analyses de résultats qui vont suivre, nous pensons que les meilleurs ajustements sont ceux des spectres $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ de PSI et qu'il faut considérer les autres avec plus de précaution à cause d'une valeur de ligne de fond B plus important et qui fluctue d'avantage avec le champ H . C'est pourquoi nous montrons également séparément les résultats de cette série

particulière de mesures à PSI concernant le $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$, à laquelle nous accordons une plus large fiabilité. L'ensemble des spectres μSR dont nous parlerons est présenté dans l'annexe.

Paramètres de départ

Les valeurs de départ des paramètres sont choisies de la manière suivante. Tout d'abord la force d'interaction Δ est considérée constante en fonction de T et sa valeur est fixée à celle correspondant à la plus basse température paramagnétique étudiée ($P(t)$ aux temps courts est exclusivement déterminé par Δ). Ensuite, les valeurs initiales du préfacteur $c = 2 \Delta^2 \tau_0^{-x}$ en fonction de la température ne dépendent que de x . Nous fixons le temps de coupure initiale $\tau_0 = 10^{-6}$ (μs).

Le point délicat et important des ajustements est d'assurer des valeurs de la ligne de fond B et de A l'asymétrie à $t = 0$ constantes pour tous les champs à température donnée, aux variations près qui sont induites par les changements de la valeur de α . De plus, on remarque que pour $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$, B et A ne varient pas beaucoup avec T et se situent autour de 0.05 et 0.21 respectivement.

On choisit, pour commencer, ν (μs^{-1}) en se basant sur le critère de la limite de découplage en champ: $A(t, H)$ est pratiquement indépendant de $\omega_L(G)$ tant que $\omega_L < 6 \times \nu$ environ. Ainsi par exemple on pose comme paramètres initiales $\nu = 50$ et 150 pour $T = 25$ K et 30 K respectivement pour $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (PSI). Les expériences montrent que les spectres à bas champs se regroupent de plus en plus lorsque T augmente et signifie que le taux de relaxation de spin ν augmente avec la température.

Pour tous les échantillons, nous disposons de spectres en champs ajustés pour quelques températures au-dessus de la transition.

q(t) près de T_g ...

Rappelons que près de T_g les données normalisées selon $A(t/H^\gamma)$ se regroupent aux temps longs et aux champs forts en une seule courbe avec $\gamma > 1$. Par exemple $\gamma = 1.20(5)$ pour $x = 5\%$ à $T = 17$ K (figure V-14). Clairement donc, on peut dire que ce coefficient d'échelle est supérieur à 1 indiquant que près de la température de transition, le terme dominant de la relaxation de spin est une exponentielle étirée pure $\exp[-(\nu t)^\beta]$ qui peut être vue comme la limite x faible de la loi $t^x \exp[-(\nu t)^\beta]$. En effet, cette dernière s'ajuste plus difficilement avec les courbes.

...et q(t) au-delà

Si on se place aux températures un peu plus éloignées de T_g , l'observation d'un découplage ne s'opérant que tardivement et des spectres à bas champ restant près de $P(t, H=0)$, conduit à choisir pour q une loi algébrique coupée par une exponentielle étirée $q(t) = t^x \exp[-(\nu t)^\beta]$. Cependant, certaines fois, alors que la mise en échelle des spectres expose des coefficients γ supérieurs ou égaux à 1 (ex. $\gamma = 1.00(5)$ pour $T = 20$ K, $x = 5\%$) ce qui pourrait indiquer une relaxation en loi de Kohlrausch, les essais d'ajustements conviennent d'avantage lorsqu'elle est accompagnée d'un facteur multiplicatif t^x . Cela n'est pas très étonnant car il faut rappeler qu'en toute rigueur une valeur $\gamma > 1$ n'implique une loi de relaxation en exponentielle étirée que si γ est suffisamment supérieur à 1, c'est à dire si β n'est pas trop proche de 0, car le développement asymptotique de $\lambda(\omega_L)$ (équation V-9) s'écrit

$$\lambda(\omega_L) \propto \frac{1}{\omega_L^{1+\beta}} + \frac{1}{\omega_L^{1+2\beta}} + \dots$$

Ainsi, pour une valeur de coefficient d'échelle proche de 1 et compte tenu des barres d'erreur associées (10%), la procédure de mise en échelle des spectres ne permet pas de se prononcer quant à une forme de fonction d'autocorrélation de spin.

Il est remarquable de noter l'adéquation avec les données des formules d'ajustements basées sur des fonctions de corrélation de spin de formes $q(t) = t^{-x} \exp[-(vt)^\beta]$. Ceci constitue un résultat qui témoigne de l'accord entre les comportements dynamiques observés par μSR dans un verre de spin Ising et celles prédites par les simulations théoriques de systèmes Ising 3D.

Il est impossible de vérifier par μSR si la relaxation est strictement exponentielle dans la phase paramagnétique lorsque la température est très élevée puisque les muons ne se dépolarisent alors que très peu tandis que la résolution en temps des mesures s'arrête environ à une dizaine de μs seulement ce qui rend la forme de la dépolarisation peu précise et exploitable. De plus, l'évaluation de $q(t)$ est considérablement limitée par l'absence d'effet du champ quand le taux de relaxation de spin est important.

3.2.1.3 Comportements des paramètres de la relaxation en fonction de la température et de la concentration

Comportement de l'exposant de puissance x

Quelle que soit la concentration, la courbe $x(T)$ décroît lorsque T diminue et tend vers une faible valeur proche de 0 à l'approche de T_g (figure V-19, V-20). Les comportements sont en accord d'une part avec nos résultats NSE obtenus pour $\text{Fe}_{0.36}\text{TiS}_2$ qui estiment également x faible (0.02(2)) près de T_g , mais aussi avec les simulations d'Ogielski.

A la transition en principe $x = 0$ exprimant que la relaxation des spins est purement en loi de Kohlrausch. Aux plus basses températures paramagnétiques accessibles, on trouve effectivement x faible ~ 0 et il augmente avec T de façon régulière traduisant que la dynamique s'accélère avec la température.

Les champs dipolaires

On peut voir sur la figure V-21 et V-22 les variations du préfacteur c en fonction de T . c augmente linéairement lorsque T diminue et semble à la transition atteindre une valeur de saturation, contribuant ainsi à l'augmentation du taux de dépolarisation au fur et à mesure que T se rapproche de T_g .

Nous constatons que les variations de c reflètent celles de l'exposant de puissance $x(T)$, puisqu'en comparant l'expression mathématique de $Q(t)$ (formule V-10) à celle lui accordant un sens physique (formule V-11), on peut écrire la relation

$$c(T) = 2\Delta^2 \tau_0^{x(T)}. \quad (\text{V-13})$$

En effet, si l'on trace le comportement de c en fonction de x , chaque point représentant une température (figure V-21 et V-22), on constate, surtout pour $\text{Fe}_{0.02}\text{TiS}_2$ et $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (PSI), une certaine linéarité de la courbe sur une échelle semi-logarithmique. Notons que l'on peut également extraire une valeur de τ_0 d'après la pente de la courbe $c(x)$. On trouve $\tau_0 \approx 10^{-10}$ s pour le composé à 5% (PSI).

Si la largeur de distribution des champs est constante et ne varie pas avec T , on peut en estimer une valeur sachant que $x \rightarrow 0$ à la transition. Ainsi

$$\Delta^2 \approx \frac{c(T \rightarrow T_g \text{ ou } x \rightarrow 0)}{2} \quad (\text{en } \mu\text{s}^{-2}).$$

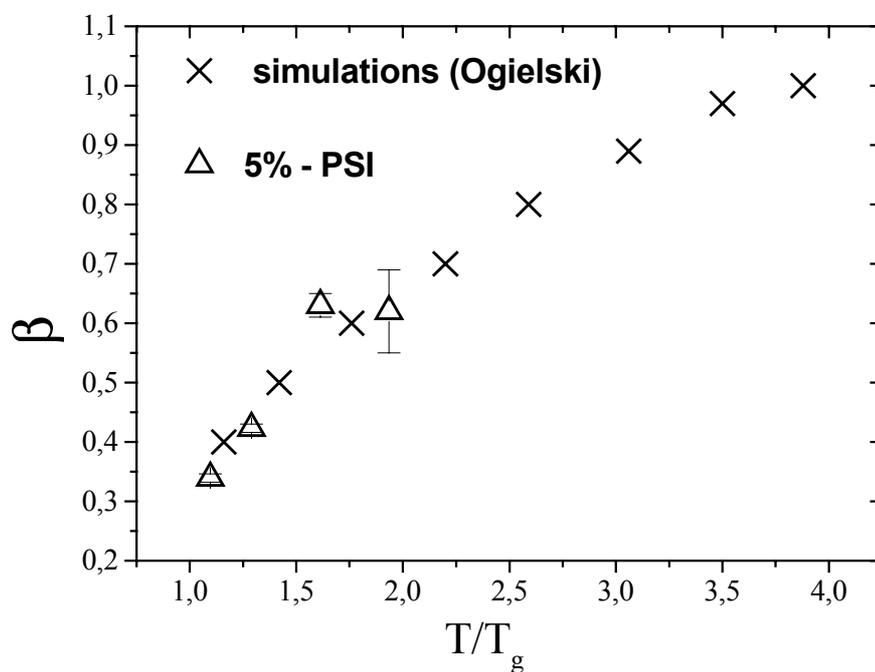
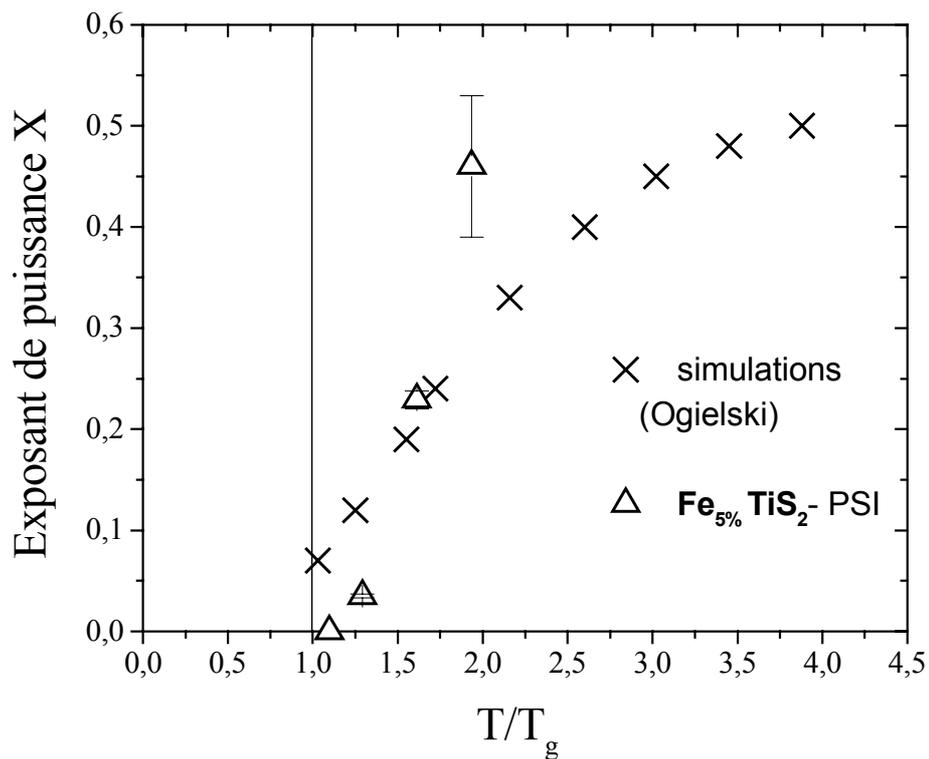


Figure V-19: Exposant de la loi de puissance x (haut) et d'étirement β (bas), obtenus par ajustements, en fonction de la température dans $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$.

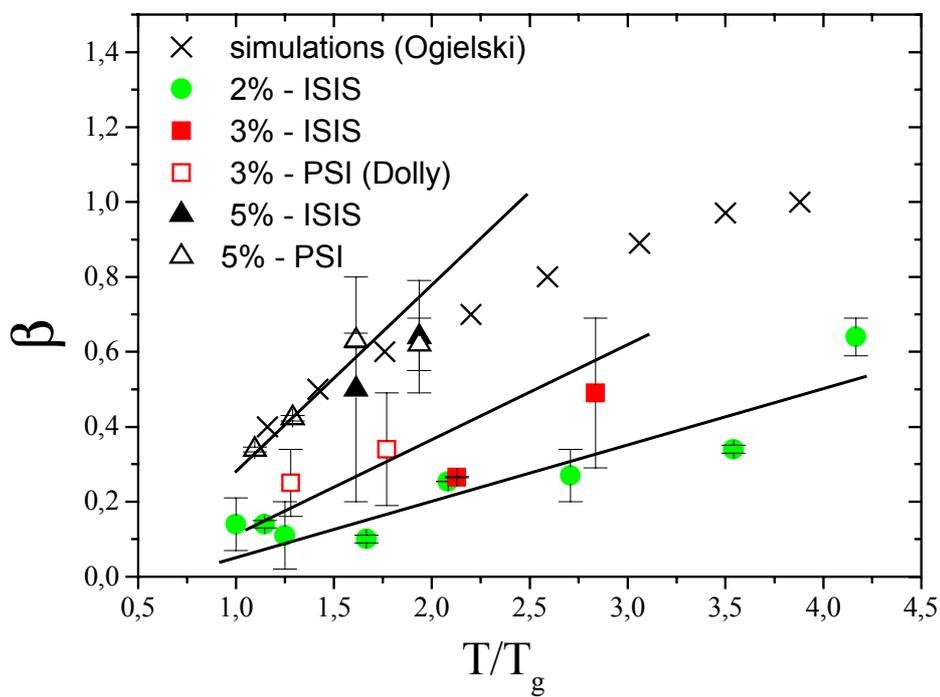
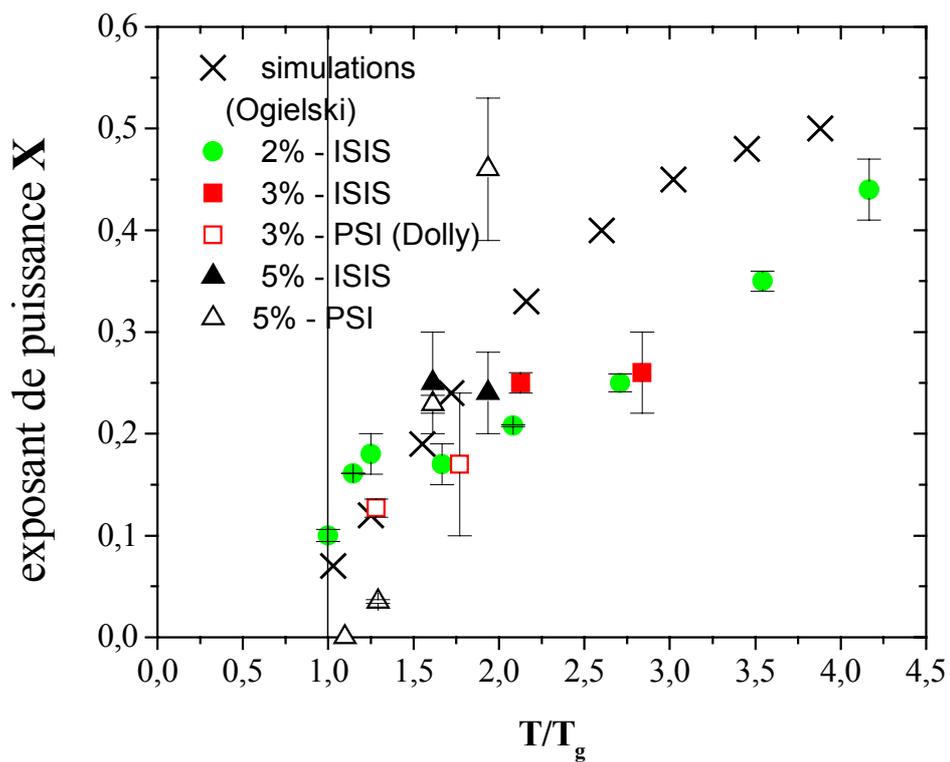


Figure V-20: Exposant de la loi de puissance x (haut) et d'étirement β (bas), obtenus par ajustements, en fonction de la température dans Fe_xTiS_2 .

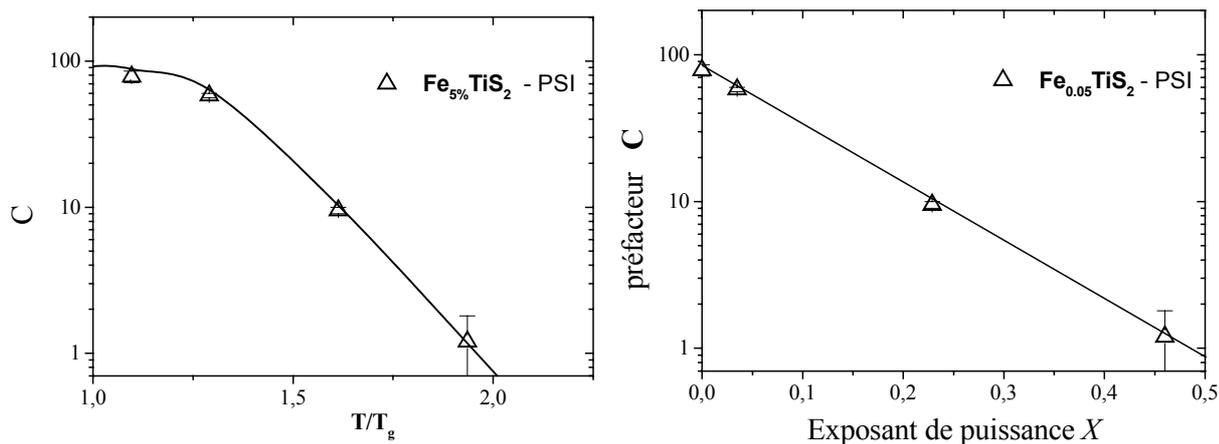


Figure V-21 : - gauche : Préfacteur c en fonction de la température relative . Les lignes ne font que guider l'oeil . - droite : c en fonction de l'exposant de puissance x pour $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ -PSI . La ligne est une approximation linéaire.

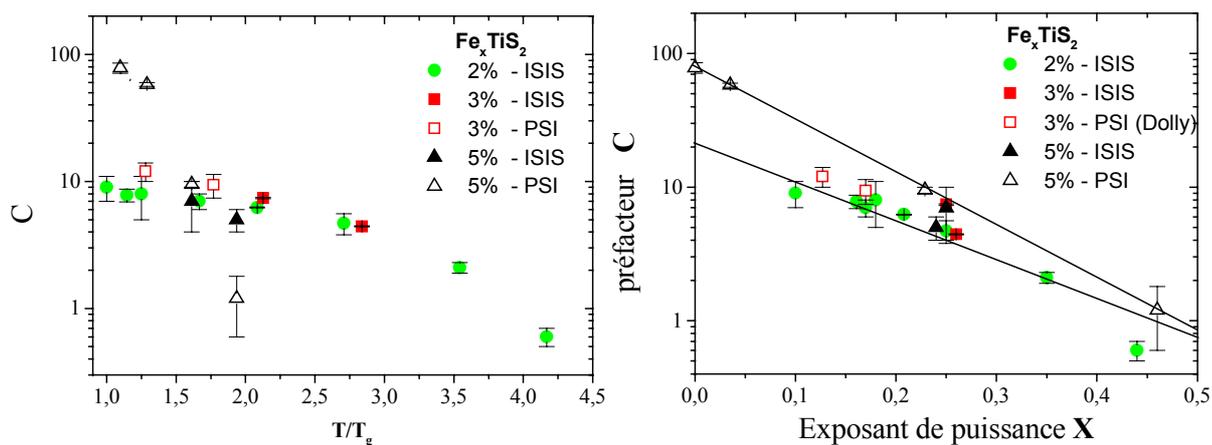


Figure V-22 : - gauche : préfacteur c en fonction de la température relative. - droite : c en fonction de l'exposant de puissance x . Les lignes sont des approximations linéaires pour le 5% PSI et 2% ISIS.

On trouve alors que pour $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ le champ dipolaire moyen sur les sites de muons est autour de $6.5 \mu\text{s}^{-1}$. Il faut comparer ce résultat avec ce qui se passe dans d'autres échantillons. Or pour $\text{CuMn}_{0.01}$ et $\text{AuFe}_{0.08}$, a est environ $13 \mu\text{s}^{-1}$ et $6 \mu\text{s}^{-1}$ respectivement.

Afin de contrôler la fiabilité de ces procédures de fits, nous avons systématiquement extrait Δ depuis toutes nos données concernant Fe_xTiS_2 . Comme on va le voir, cela a permis en outre de valider l'identification de la largeur Δ à a , la largeur de distribution des champs dans les systèmes dilués. Dorénavant supposons donc $\Delta \equiv a$. Nous avons extrait a de deux manières,

- d'une part comme il est indiqué ci-dessus, en utilisant les *résultats de fits* c'est à dire

$$a = \sqrt{\frac{c(x \rightarrow 0)}{2}}.$$

- D'autre part en *observant directement* $P(t)$ à basse température ($< T_g$) et aux temps courts où la dépolarisation dans le cas de spins dilués une chute exponentiellement, $P(t) = \exp(-\sqrt{2}at) \approx 1 - \sqrt{2}at$ (équation V-4). Cette estimation est plutôt grossière.

Le tableau V-1 rassemble l'ensemble de ces valeurs obtenues en utilisant les ajustements. La comparaison des variations de a en fonction de la concentration de fer d'après les deux méthodes (figure V-23) indique que la similarité est indéniable, ce qui constitue une vérification de la cohérence de nos nombreux paramètres de fits qui sont issus, contrairement à l'observation directe de a , d'ajustements globaux de spectres dans l'état paramagnétique et sur toute la gamme de temps expérimental.

Les valeurs s'échelonnent depuis environ $2.5 \mu\text{s}^{-1}$ à $6 \mu\text{s}^{-1}$. Il faut comparer ces valeurs a avec celles qui sont données pour d'autres composés pour une même concentration atomique d'impuretés par unité de constituants de la matrice d'accueil. En premier lieu par exemple, on

ajustements	a_0 (μs^{-1})	Erreur (μs^{-1})
$\text{Fe}_{2\%}\text{TiS}_2$ ISIS	3.2	0.4
$\text{Fe}_{3\%}\text{TiS}_2$ ISIS	3.2	0.8
$\text{Fe}_{3\%}\text{TiS}_2$ PSI	3.0	0.2
$\text{Fe}_{5\%}\text{TiS}_2$ PSI	6.2	0.8
$\text{Fe}_{5\%}\text{TiS}_2$ PSI (non représenté)	5.7	0.5
$\text{Fe}_{5\%}\text{TiS}_2$ ISIS	6.2	5.2

Tableau V-1: champ dipolaire moyen a , dans Fe_xTiS_2 , mesuré par ajustements globaux des courbes de dépolarisation de muons.

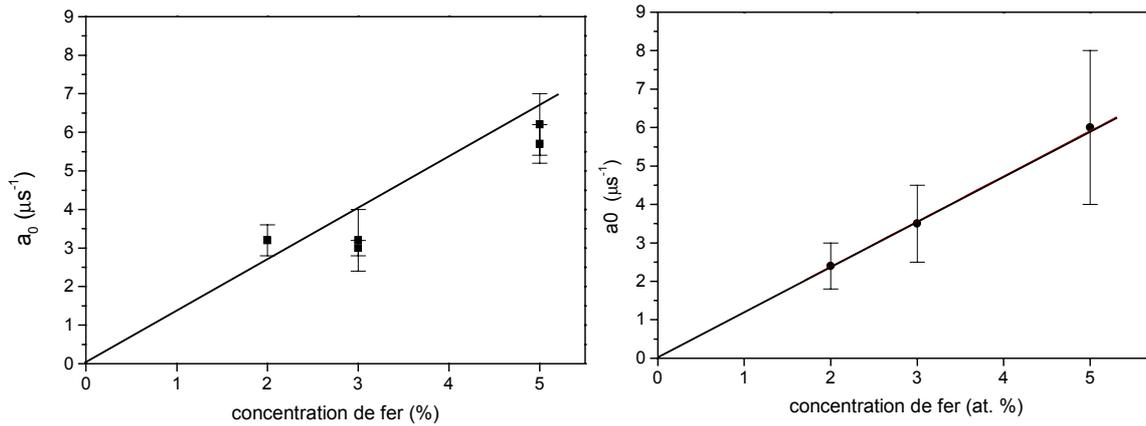


Figure V-23 : - gauche : amplitude a_0 des champs locaux dans Fe_xTiS_2 en fonction du pourcentage atomique x de fer par unité TiS_2 , déterminée par ajustement des spectres LF . - droite : a_0 obtenue en observant la dépolarisation ZF aux temps courts et à basse température.

	$\text{Fe}_{0.03}\text{TiS}_2$	AuFe1\%	CuMn1\%
a (μs^{-1})	3.5	6	13
n densité volumique d'atome magnétique ^f (10^{-2}\AA^{-3})	$\frac{3}{(3.4)^2(5.7)\sin 2\pi/3}$	$\frac{1}{\frac{(4.1)^3}{4}}$	$\frac{1}{\frac{(3.6)^3}{4}}$
γ moment magnétique de l'impureté (μ_B)	3.3	3	5
$a/\gamma n$	20.4	34	31

Tableau V-2 : valeurs des largeurs de distribution des champs dipolaires a déterminées par μ SR pour trois composés et divisées par les densités volumiques $m = \gamma n$ de moment magnétique correspondantes.

peut considérer a pour $\text{Fe}_{0.03}\text{TiS}_2$ ($3.5 \mu\text{s}^{-1}$), CuMn1\% ($13 \mu\text{s}^{-1}$) et AuFe1\% ($6 \mu\text{s}^{-1}$) et constater que le système quasi-Ising possède le champ dipolaire le plus faible. Pour une comparaison plus juste, il convient de normaliser ces valeurs par la densité volumique m de moments magnétiques. On constate alors un accord qualitatif des quantités a/m obtenues (tableau V-2).

De plus on vérifie également dans les deux cas, aux barres d'erreur près, la linéarité de a avec la concentration $a \propto x$. En tout cas il semble exclu que la largeur des champs dipolaires se comporte comme la puissance $\frac{1}{2}$ de la concentration, $a \propto x^{1/2}$. Ceci révèle donc la nature lorentzienne de la distribution des champs internes, résultat propre aux systèmes de spins dilués.

^f La structure de $\text{Fe}_{0.03}\text{TiS}_2$ est hexagonale et possède les valeurs de paramètres de réseau se trouvant dans le tableau III-2. Cu et Au purs sont des systèmes cubiques cfc ayant pour maille élémentaire un cube de côté $3.61(5) \text{\AA}$ et $4.07(9) \text{\AA}$ respectivement.

Les coefficients d'étirements β et σ

Et puis il faut noter aussi que les variations de β sont en véritable accord avec les simulations d'Ogielski et les prédictions théoriques (chapitre I 4.3). Cet exposant d'étirement dans la fonction de relaxation des spins diminue lorsque la température se dirige vers T_g et atteint clairement pour les fits les plus fiables, c'est à dire ceux du composé à 5% (PSI), une valeur proche de $1/3$ à la transition (figure V-19 et V-20). Pour les autres, les faibles valeurs atteintes ($\beta < 0.2$) sont à considérées avec précaution car une exponentielle si étirée est difficilement séparable d'une loi de puissance.

Ce comportement général de β exprime comme nous l'avons vu, un important élargissement du spectre des temps de relaxation lorsque le gel des spins se fait sentir. Comme β semble décroître avec la concentration pour T/T_g fixée, cet élargissement s'accroît au fur et à mesure que la densité de spins diminue.

Enfin soulignons que le coefficient σ ne varie pas beaucoup avec la température et reste centré autour d'une valeur proche de 0.6 , ce qui est cohérent avec modèle de Uemura qui dans les systèmes dilués prévoit une dépolarisation en « root exponential », c'est à dire $\exp[-(\lambda t)^{0.5}]$. Ce léger écart avec la théorie peut s'expliquer si nous ne sommes pas complètement, même à 2% d'impuretés, dans le régime parfaitement dilué, c'est à dire modélisé par une distribution lorentzienne des champs locaux au niveau des sites de muons. Probablement que chaque muon est sensible à plus d'un moment local à la fois.

Etude des temps de corrélation de spin et de l'exposant critique n

La figure V-24a et V-26a représente $\nu(T)$ pour tous les échantillons et $\tau = 1/\nu$ (figure V-24b et V-26b) le temps de corrélation des spins en fonction de $1-T_g/T$. On constate que

1) ν augmente (τ diminue) lorsque la concentration augmente. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la densité de moments locaux.

2) τ semble bien plus important dans nos composés Ising dilués que dans les échantillons canoniques AuFe14% (figure V-3) que nous avons regardé et que nous réintroduisons par comparaison et dont nous avons dit que son temps de corrélation est lui-même un peu supérieur à ceux des systèmes canoniques Heisenberg présentés en figure V-4. Ces derniers sont inférieurs de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux temps de corrélation dans $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$. Ainsi, avec une même concentration effective atomique et à $T \approx 1.25 T_g$, pour AuFe1% d'après Uemura et *al.* τ vaut 3.10^{-10} s alors que pour $\text{Fe}_{0.03}\text{TiS}_2$ nous trouvons $\tau \approx 10^{-6}$ s. *Ainsi ces valeurs semblent montrer que la dynamique est plus lente dans les systèmes de spin Ising que Heisenberg.*

En réalité si nous voulons comparer de façon cohérente ces valeurs de temps de corrélation avec ceux provenant d'autres techniques comme la susceptibilité $\chi(\omega)$, il faut définir une autre grandeur. Or nous pouvons aussi estimer, à partir du jeu de paramètres $\tau = 1/\nu$, x et β , les valeurs et l'évolution en fonction de la température du temps *moyen* de corrélation de spin

$\langle \tau \rangle = \int_0^{+\infty} t q(t) dt / \int_0^{+\infty} q(t) dt$ défini précédemment (équation I-13). En supposant pour q la forme $t^x \exp[-(vt)^\beta]$, il est proportionnel à τ et se calcule exactement⁹

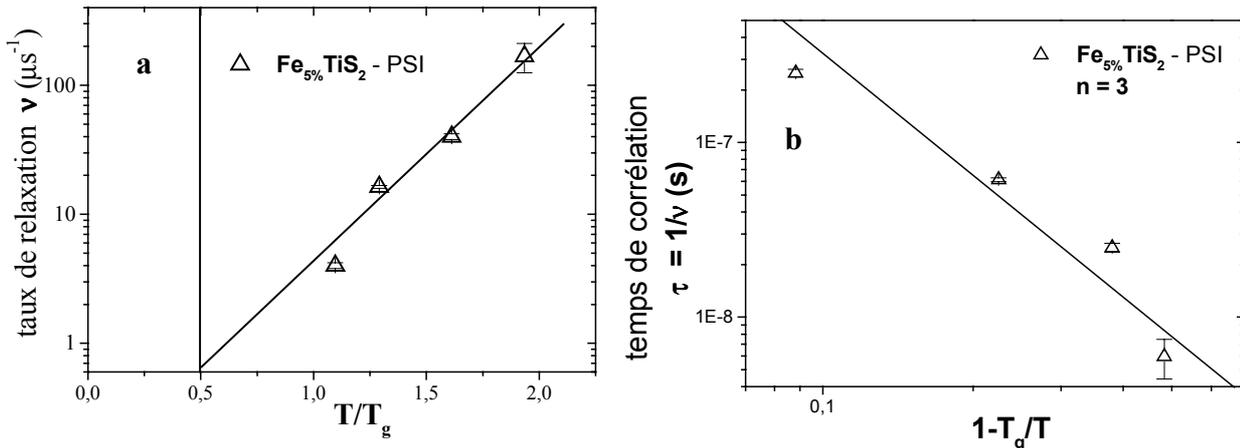


Figure V-24 : $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (PSI) - gauche, 24a : taux de relaxation de spin ν). La ligne n'est qu'un guide visuel - droite, 24b : temps de corrélation $\tau = 1/\nu$ en fonction de T/T_g . Dans cette dernière figure, la droite est un ajustement de la forme $(1-T_g/T)^n$ pour lequel on trouve $n = 3$.

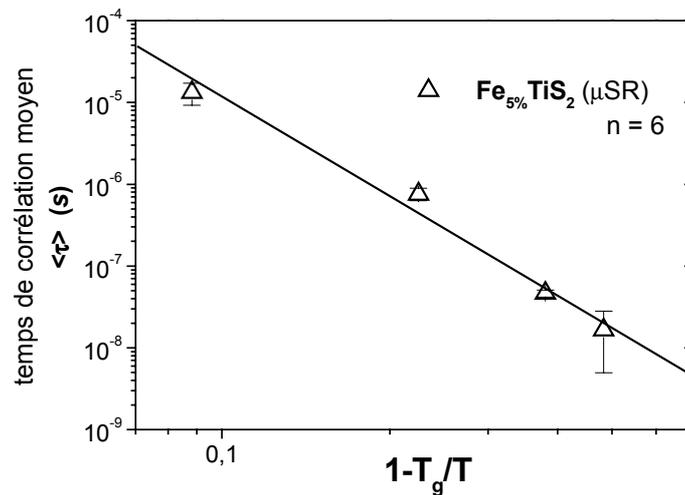


Figure V-25 : Temps de corrélation $\langle \tau \rangle$ en fonction de $1-T_g/T$ dans $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (PSI). La droite est un ajustement avec la forme $(1-T_g/T)^n$ pour lequel on trouve $n = 6$.

$$\langle \tau \rangle = \tau \frac{\Gamma\left(\frac{2-x}{\beta}\right)}{\Gamma\left(\frac{1-x}{\beta}\right)} \tag{V-14}$$

avec un facteur multiplicatif, qui avec nos données, est supérieur à 1 pour tout T. Pour $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$, nous avons reporté $\langle \tau \rangle$ en fonction de $1-T/T_g$ (figure V-25). Pour les autres mesures, $\langle \tau \rangle$ deviennent problématiques dès que $\beta < 0.2$ environ car il prend des valeurs très grandes dépassant parfois 10^{10} s. Sur la figure V-27, nous ne gardons pas ces points d'analyse qui n'ont pas de sens physique. Cela appuie l'idée que de faibles valeurs de β ne sont pas très significatives car les moyennes $\langle \tau \rangle$ sont repoussées extrêmement loin. En effet c'est l'exponentielle étirée qui gouverne $q(t)$ aux temps longs (aux temps courts c'est la loi de

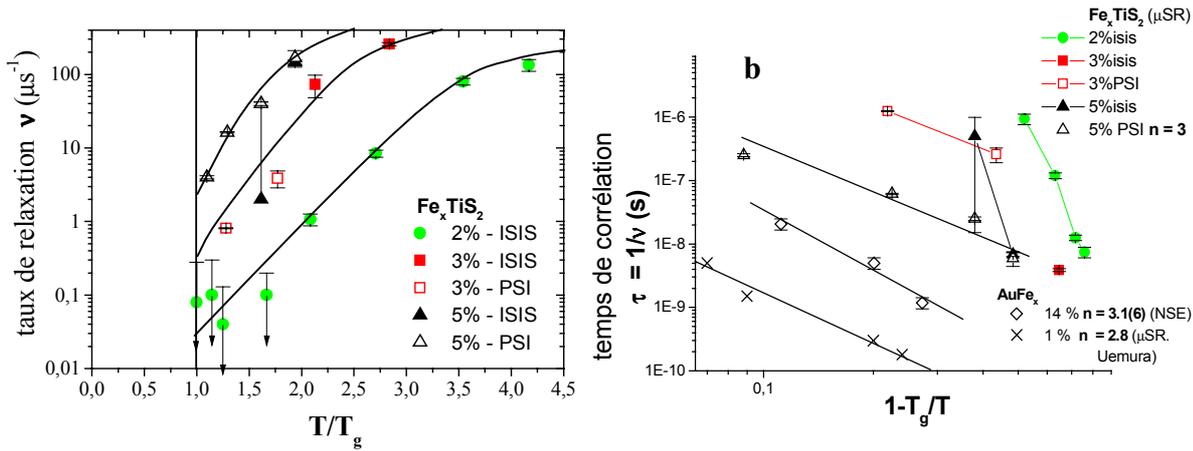


Figure V-26 : - gauche, 26a : taux de relaxation de spin ν gauche. Les courbes ne font que guider l'œil. - droite, 26b : temps de corrélation $\tau = 1/\nu$ dans Fe_xTiS_2 en fonction de T/T_g . les droites sont des ajustements de la forme $(1 - T_g/T)^n$.

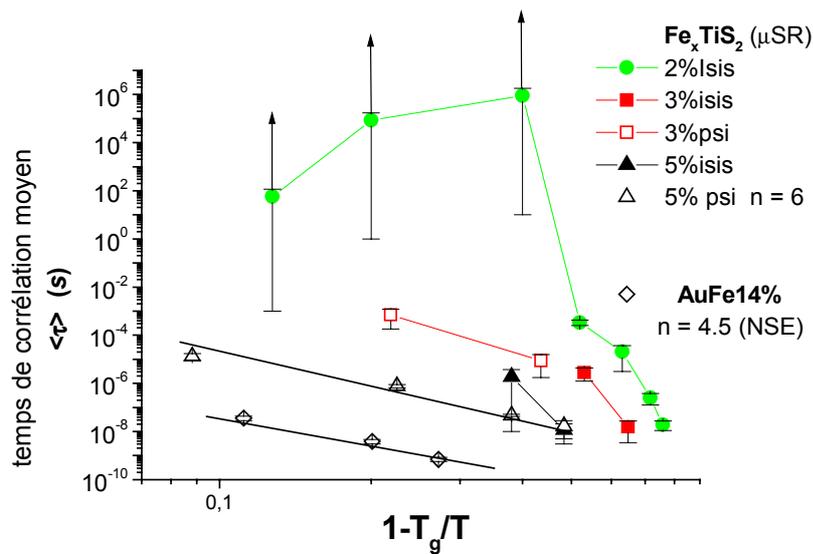


Figure V-27 : Temps de corrélation $\langle \tau \rangle$ en fonction de $1 - T_g/T$ dans Fe_xTiS_2 et dans $\text{AuFe}_{14\%}$ d'après des mesures NSE. Les droites sont des ajustements de la forme $(1 - T_g/T)^n$.

puissance) et 0.2 semble constituer une valeur seuil de β en dessous de laquelle, elle entraîne un temps de corrélation qui n'est pas physique. Ainsi dans le détail, on le voit figure, les valeur de fits de cette exposant ne sont pas significatives lorsque $\langle \tau \rangle$ diverge dangereusement, c'est à dire à une température relative T/T_g qui est de 2.2 pour le 2% (ISIS) et 2 pour le 3% (ISIS). Pour le 3% PSI nos points de mesures n'atteignent pas encore cette limite, et pour le 5% ISIS la plus haute valeur de $\langle \tau \rangle$ provient en réalité non pas de $\beta = 0.28$ mais plutôt d'une valeur de ν excessivement basse et imputable au fit.

Exposant critique n

A l'instar des résultats de μ SR et NSE concernant les temps de corrélation dans l'AuFe (section 1), τ et $\langle \tau \rangle$, dans ce système Ising Fe_xTiS_2 peuvent également être rendus compte par un comportement critique associé à une loi de puissance de $(1-T/T_c)^n$ (équation V-5) à condition toutefois d'écartier les solutions critiques ($\beta < 0.2$) mentionnées ci-dessus (figure V-26 et 27). Ceci dit, en échelle log-log, le comportement de $\langle \tau \rangle$ est plus linéaire que celui de τ . Les estimations de n sont approximatives car elles se basent sur une faible statistique de point, et les écarts obtenus sur un même échantillon d'un spectromètre à l'autre traduisent l'erreur commise qui est assez forte (tableau V-3). Cependant il ressort en moyenne que n est plus importante avec $\langle \tau \rangle$ qu'avec τ . Remarquons qu'il n'est pas étonnant de trouver un exposant critique plus grand et plus en accord avec les simulations si l'on considère $\langle \tau \rangle$ plutôt que τ car celui-ci est le résultat d'une moyenne sur les fonctions de corrélation, et il va donc chercher les temps longs à basse température lorsque le spectre de relaxation devient large.

	$n(\tau)$	$n(\langle \tau \rangle)$
Fe_xTiS_2 (μSR)		
x = 2 % (ISIS)	13	25
x = 3 % (ISIS)	6	25
x = 3 % (PSI)	3	6
x = 5 % (ISIS)	18	25
x = 5% (PSI)	3	6
AuFe14% (NSE)	3.1(6)	4.5

Tableau V-3: exposants critiques n pour Fe_xTiS_2 et AuFe14% par étude du temps de corrélation τ_c ainsi que de la moyenne $\langle \tau_c \rangle$ sur les fonctions de corrélations.

Ce tableau montre effectivement une grande incertitude sur les valeurs de n mais du moins elles sont compatibles avec des valeurs fortes, contrairement jusqu'à présent aux estimations générales provenant de méthodes d'ajustement de courbes μ SR et qui se basent sur une hypothèse de relaxation exponentielles des spin, et qui placent $n \approx 2.5$, c'est à dire environ ce que nous avons trouvé pour l'AuFe14% et le 5% PSI, alors que les simulations numériques avancent un exposant critique $n \approx 8$.

Par exemple pour 5% PSI, n est autour de 4. Si l'on ne tient pas compte par exemple du point à 17 K (notamment parce que le modèle perturbatif utilisé ne s'applique strictement qu'à suffisamment haute température et que les ajustements utilisés ne tiennent pas compte de spectres aux champs plus faibles que 180 G), alors nous obtenons n proche de 6. Pour les autres mesures, en ne tenant compte que des températures les plus hautes, celles pour lesquelles $\beta > 0.2$, on a $3 < n < 18$ et $6 < n < 25$ avec τ et $\langle \tau \rangle$ respectivement. En conclusion, il faut souligner que ces valeurs de n sont certes peu précises et assez sensibles aux fits (pour les 5% et 3%, on a à la fois $n = 6$ et $n = 25$), néanmoins en moyenne, elles montrent une certaine compatibilité avec celles des simulations ou encore des expériences de susceptibilité sur Fe_xTiS_2 (chapitre III, n vaut environ 10 et 14 pour $x = 5\%$ et 10% respectivement).

Représentations de $q(t)$

La figure V-28 illustre pour $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ et aux quatre températures étudiées au-dessus de la transition, les fonctions d'autocorrélation de spin $q(t)$ extraites de ces ajustements de courbes de dépolarisation. On y inclut à la manière de l'équation V-11 un temps de coupure initiale, auquel on choisit comme valeur $\tau_c = 10^{-12}$ s, afin d'assurer la régularité de la fonction q en $t = 0$ avec $q(0) = 1$. La gamme du temps montrée s'étend sur une échelle semi-logarithmique depuis 10^{-13} s jusqu'à 10^{-6} s, soit 7 ordres de grandeur. On peut voir qu'au bout de 1 μ s seul le système de spin à plus basse température $T = 17$ K n'a pas encore totalement relaxé ($q \approx 0.2$) alors que pour tous les autres la corrélation est pratiquement nulle ou très faible. On distingue deux catégories de comportement qualitatif: celle rassemblant les températures de 17 K et 20 K et celle concernant $T = 25$ K et 30 K pour lesquelles on voit que la relaxation de spin est nettement plus rapide que dans le premier cas. En effet, on voit bien par exemple à $t = 1$ ns l'importante différence qui existe entre ces deux situations lorsque dans l'un la corrélation est en dessous de 0.2 alors qu'elle est supérieure à environ 0.7 pour les températures les plus basses. Ainsi remarque-t-on que la relaxation à 20 K, soit seulement quelques Kelvins au-dessus T_g , est toujours particulièrement lente dans ce composé Ising concentré à 5 %, tout comme il a été remarqué dans l'étude de NSE concernant des échantillons de teneurs bien plus élevées (chapitre IV).

La figure V-29 expose à la même échelle log-log ($t = 0.02$ ns \rightarrow 1 ns) ces quatre fonctions analytiques $q(t)$ issues de spectres μ SR de $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ ainsi que les fonctions de corrélation pour $\text{Fe}_{0.20}\text{TiS}_2$ à trois températures directement déterminées par NSE. La similitude entre ces deux types d'information déterminés différemment est indéniable. Ramenées à des températures relatives par rapport à T_g , les courbes de relaxation semblent diminuer sensiblement de la même manière pour les deux échantillons alors que l'un est quatre fois plus concentré en moments magnétiques que l'autre. Il est donc quelque peu étonnant de remarquer cette ressemblance d'autant plus que l'on sait que l'échelle de temps sur laquelle la technique de muons mesure des fluctuations magnétiques est différente du temps de Fourier de la diffusion inélastique de neutrons. Cependant cette similitude, soulignons-le, n'est restreinte que sur la petite fenêtre de temps disposée par la NSE (environ deux ordres de grandeur) et il n'est pas à exclure que la relaxation dans $\text{Fe}_{0.20}\text{TiS}_2$ devienne autrement plus rapide que dans $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ à partir d'un temps supérieur à la microseconde. En fait, on peut voir, déjà sur cette étroite gamme des temps courts, que la similitude n'est pas totale et que l'échantillon concentré relaxe tout de même un peu plus rapidement, puisque si les courbes analytiques et expérimentales semblent correspondre, les températures relatives diffèrent légèrement d'une technique à l'autre.

3.2.2 Les fortes concentrations

$\text{Fe}_{0.37}\text{TiS}_2$

Les composés fortement concentrés $x > 0.2$ ne se prêtent pas à l'étude de la dynamique telle qu'elle est réalisée ci-dessus. Les effets de la dynamiques sont plus importants que dans le cas dilué. Les champs internes Δ sont trop forts et empêchent d'observer un découplage suffisamment efficace et la superposition des spectres en $P(H/t')$ n'a pas lieu, de même que les oscillations aux temps courts ne sont pas visibles. La figure V-30 montre par exemple qu'il n'y a pas une grande dépendance en champ des spectres.

Néanmoins c'est dans le but de vérifier, dans cette gamme de fortes concentrations de moments, l'éventuelle propriété de réentrance prédite par la théorie, que nous avons effectué des mesures de dépolarisation dans l'échantillon $\text{Fe}_{0.37}\text{TiS}_2$. Les expériences ont été menées à PSI pour la raison que la résolution aux temps courts ($t_0 \sim 10$ ns) y est bien plus grande qu'à ISIS ($t_0 \sim 0.1$

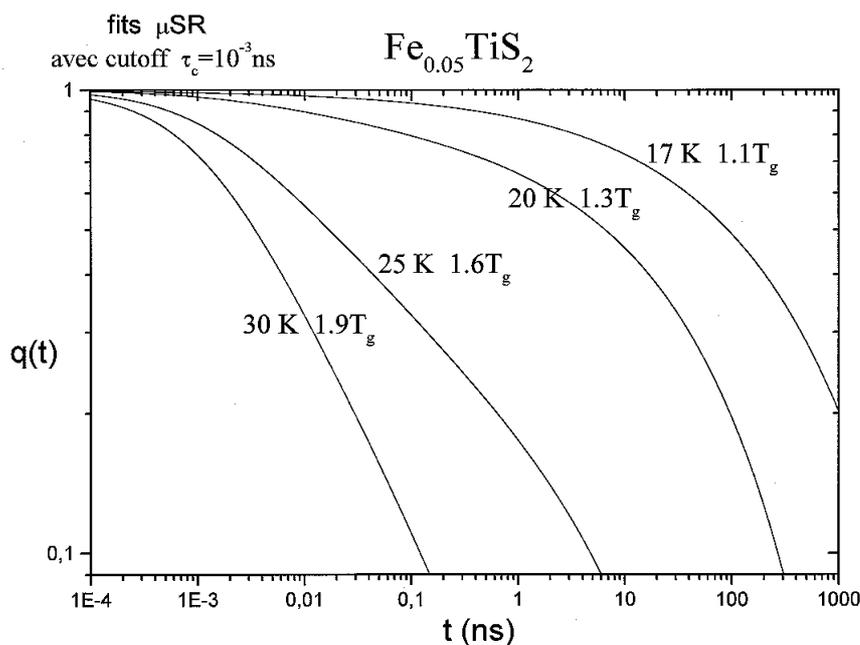


Figure V-28 : $q(t)$ pour $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ à différentes température et déterminées d'après les ajustements de spectres LF. τ_c est un temps de coupure initiale.

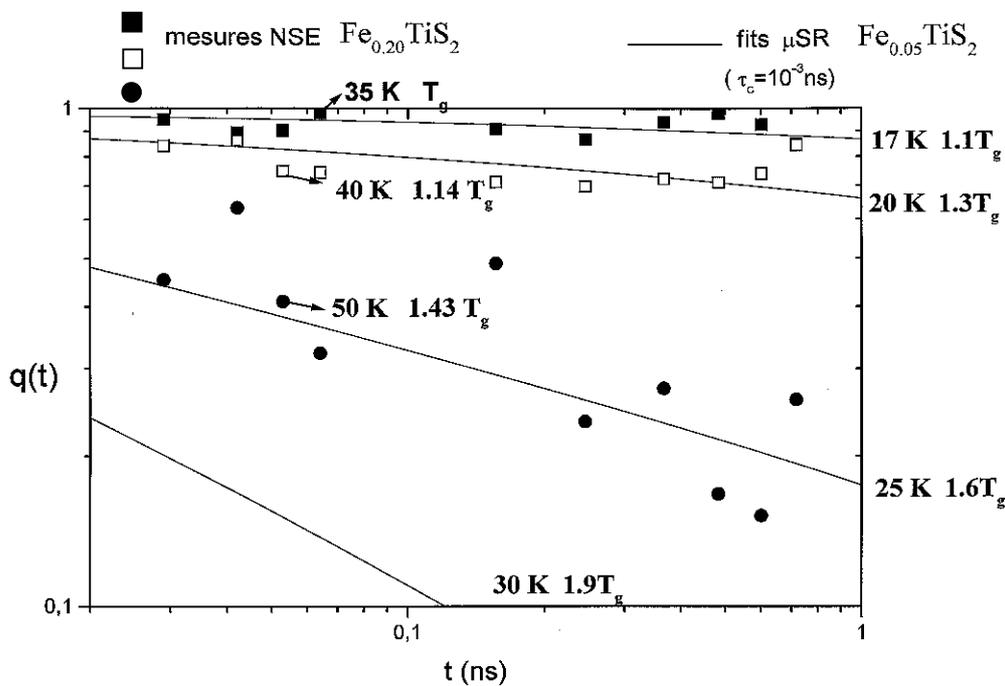


Figure V-29 : Comparaison des précédentes fonctions $q(t)$ pour $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (figure V-28) (traits) avec $S(q,t)$ déterminées par NSE pour $\text{Fe}_{0.20}\text{TiS}_2$ (points).

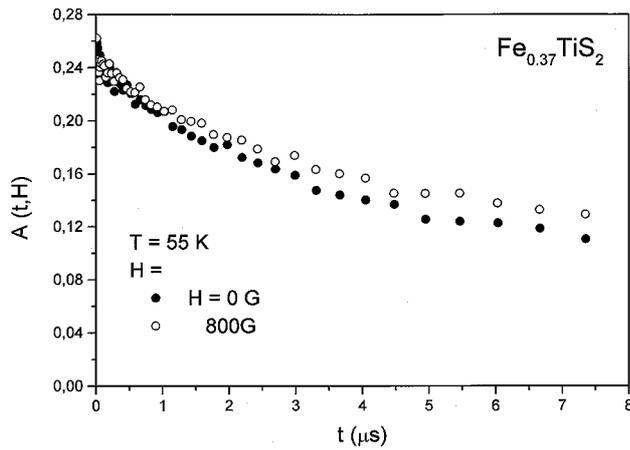
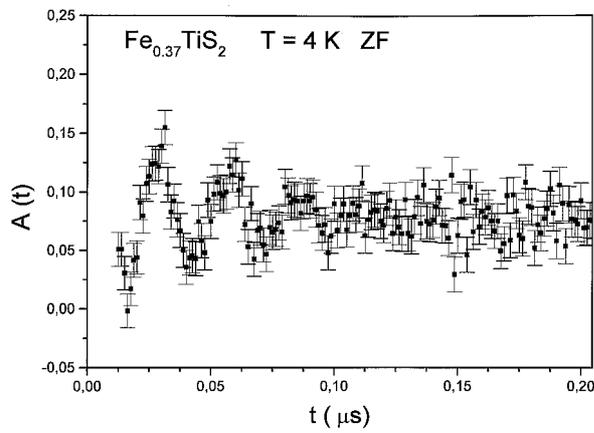


Figure V-30 : $\text{Fe}_{0.37}\text{TiS}_2$ -Haut, spectres ZF et LF=800 G à $T = 55$ K. montrant un faible découplage- Bas, spectre ZF à basse température $T = 4$ K. avec de nettes oscillations de grandes fréquences.



μs), ce qui est fort utile lorsqu'on étudie des matériaux présentant de la dynamique rapide. Par contre on ne peut atteindre généralement des temps de mesure supérieurs à environ $9 \mu\text{s}$, alors qu'en Angleterre les spectromètres atteignent facilement $15 \mu\text{s}$ et conviennent d'avantage à l'étude de nos composés les plus faiblement dilués.

Dans le diagramme de phase, ce composé se trouve dans la région « d'amas de spin » à la limite de la transition verre de spin-ferromagnétique. De façon tout à fait inattendue, il montre dans $P_z(t)$ à basse température, $T < 20 \text{ K} < T_g = 35 \text{ K}$, des oscillations dont la fréquence et l'amplitude diminuent lorsque la température augmente et qui sont différentes par nature de celles que l'on note dans le cas des composés dilués. En effet ici, ce phénomène prend place en dessous de la transition en l'absence même d'un champ extérieur. Avec cette teneur élevée $x = 0.37$, on peut penser que dans cette poudre à basse température les atomes de fer sont disposés en domaines magnétiquement ordonnés dans lesquels règnent un champ magnétique interne \mathbf{H}_{int} orienté aléatoirement d'un domaine à l'autre et considéré comme statique dans la phase « gelée » et provenant pour une grande part de l'influence des cations de fer. Ainsi le caractère gelé et aléatoire de ces champs entraîne une décroissance très rapide de $P_z(t)$ suivie d'oscillations de la dépolarisation d'une certaine partie des muons qui précessent en phase autour de la composante transverse du champ interne \mathbf{H}_{int} , c'est à dire celle perpendiculaire à la direction initiale des muons incidents (figure V-30). La condition pour observer de telles oscillations dans le spectre de dépolarisation repose essentiellement sur l'homogénéité du champ interne à travers les sites de muon dans un domaine. Si la distribution de \mathbf{H}_{int} est trop large, les précessions des muons loin d'être en phase vont se compenser les uns et les autres, assez vite, avant les premiers temps accessibles par le spectromètre et on ne voit alors pas d'oscillations dans la courbe de dépolarisation. La présence de ces oscillations implique un ordre chimique de courte portée entre

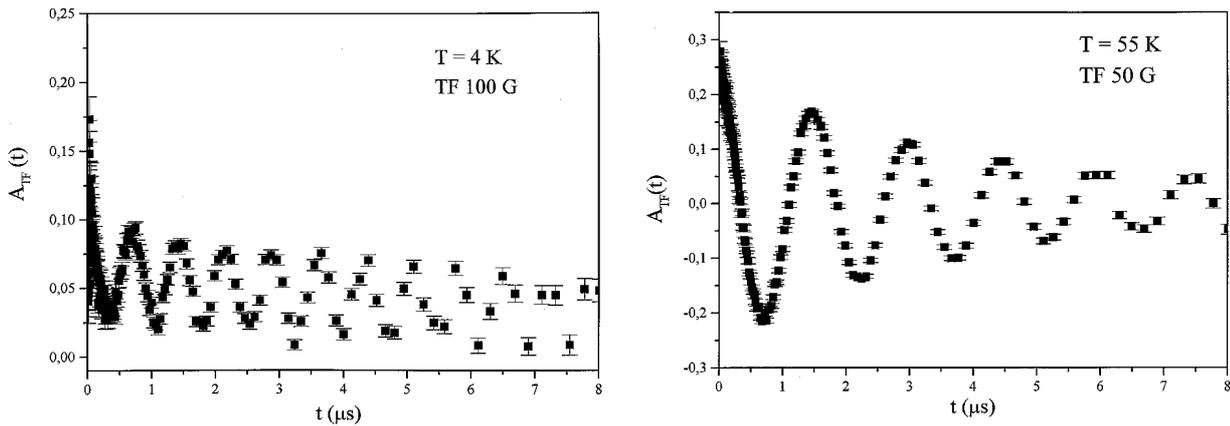


Figure V-31 : $\text{Fe}_{0.37}\text{TiS}_2$. Spectres TF, 100 G à $T = 4$ K (gauche) et 50 G à $T = 55$ K (droite).

les atomes de fer qui sont probablement liés par des interactions ferromagnétiques. On peut estimer une valeur du champ interne statique $H_{int} = \omega' / \gamma_{\mu}$ en mesurant la période des ondulations sur le spectre à $T = 4$ K. Celle-ci est d'environ 27 ns, ce qui représente approximativement un champ interne de 2700 G. Or dans le fer pur cubique le champ interne a été mesuré par μ SR et vaut près de 3500 G¹⁰. On peut donc dire que les champs dipolaires créés par les atomes de fer dans ce composé de verre de spin sont presque aussi importants que dans le fer pur bien que sa concentration effective en moments magnétiques soit relativement plus faible. Cependant, si dans $\text{Fe}_{0.37}\text{TiS}_2$ les atomes de fer sont moins nombreux autour de chaque sites de muon, ils sont plus symétriquement disposés dans le cristal de fer ce qui a tendance à annuler certaines contributions au champ interne. C'est probablement ce défaut de symétrie des atomes d'intercalation, d'ailleurs constaté par l'absence de pics de surstructure du fer dans le spectre de diffraction de cet échantillon (figure III-13), qui explique la compensation du faible nombre de moments.

Comment déterminer le moment auquel s'effectue la transition verre de spin ? On pourrait partir du spectre à 4 K et regarder lorsque T augmente la température à laquelle disparaissent les oscillations. Cette méthode a le défaut de n'être pas assez rigoureuse tant il devient vite difficile de distinguer correctement les oscillations en champ nul. Par contre, si l'on applique un petit champ transverse H_{TF} , dans la phase paramagnétique tous les spins s'alignent selon ce champ et $P_z(t)$ ne comporte alors qu'une composante de précession à la fréquence $\omega_{TF} = \gamma_{\mu} H_{TF}^g$, tandis que dans la phase gelée, si H_{TF} est suffisamment faible, c'est à dire plus petit que la valeur du champ interne (on choisit 50 G), seule une partie des muons s'orientent et donnent un signal d'oscillations de fréquence ω_{TF} et l'autre partie qui reflète le gel des spins provoque une dépolarisation rapide aux temps courts, durant les premières dizaines de μ s (figure V-31). Ainsi en mesurant cette composante de relaxation rapide A_{gel} en fonction de la température, on peut suivre l'évolution de $\delta = A_{gel}/A$, qui représente en quelque sorte expérimentalement, un paramètre d'ordre du système. La figure V-32 montre $\delta(T)$ où l'on voit ce paramètre passer d'une valeur presque nulle à 50 K à une valeur approchant 1 en dessous de 40 K. Cette évolution progressive va dans le sens d'une représentation inhomogène du gel des spins dans l'échantillon.

^g La période $T_{TF} \sim 1.5$ μ s pour $H_{TF} = 50$ G est nettement plus grande et les oscillations plus visibles dans cette configuration plutôt qu'en champ nul.

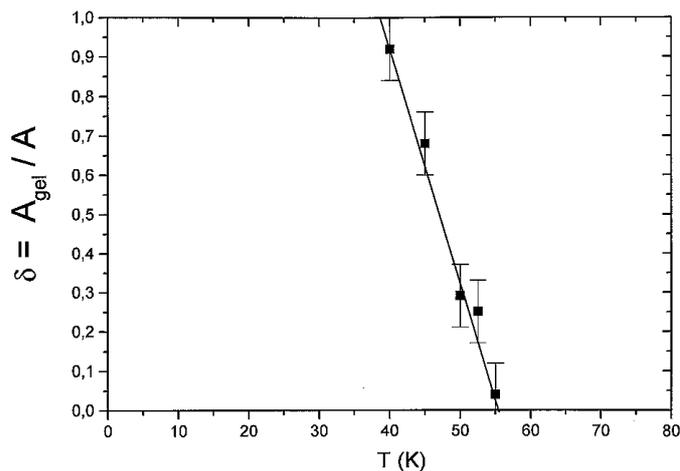


Figure V-32 : Paramètre δ en fonction de T dans $\text{Fe}_{0.37}\text{TiS}_2$.

Il faut remarquer que les mesures sur cet échantillon, à l'instar des résultats NSE obtenu sur la même poudre, présentent également des signes d'existence au-dessus de T_g de champs locaux quasi-statiques sur l'échelle de temps du muon. En effet la relaxation de spin est déjà fortement ralentie à $T = 39 \text{ K} \sim 1.1 T_g$ où la courbe de dépolarisation vient rejoindre pratiquement celle à T_g . Ainsi dans cet échantillon Ising le gel des spins s'amorce bien au-delà de la température de transition comme l'atteste d'ailleurs le graphe $\delta(T)$ qui montre nettement déjà des effets précurseurs à 50 K soit largement au-dessus de T_g estimé par étude de susceptibilité autour de 35 K.

Cependant, contrairement à la figure II-11 qui concerne un alliage amorphe, nous n'avons pas trouvé dans cet échantillon Ising de second pic à basse température dans le comportement du taux de dépolarisation dynamique en fonction de T pouvant signaler l'émergence d'une phase verre de spin réentrante. Ainsi $\text{Fe}_{0.37}\text{TiS}_2$ ne semble pas présenter de réentrance magnétique, l'état gelé étant dans une phase verre de spin.

Références

- ¹ Campbell I A, Amato A, Gygax F N, Herlach D, Schenk A, Cywinsky R et Kilcoyne S H, 1994, *Physical Review Letters* **72** 1291
- ² Uemura Y J, Yamazaki T, Harshman D R, Senba M et Ansoldo E J, 1985, *Physical Review B* **31** 546
- ³ Pappas K, Ehlers G, Campbell I A, Mirebeau I, Mezei F, *en publication*
- ⁴ Ogielski A T, 1985, *Physical Review B* **32** 7384
- ⁵ Keren A, Mendels P, Campbell I A, Lord J, 1996, *Physical Review Letters* **77** 1386
- ⁶ dans « muon science. Muon in physics, chemistry and materials », 1999, édité par Lee S, Kilcoyne S H, Cywinski R. Proceeding of the fifty first scottish universities summer school in physics, Août 1998
- ⁷ Ogielski A T, 1985, *Physical Review B* **32** 7384
- ⁸ Campbell I A, Bernardi L, 1994, *Physical Review B* **49** 728
- ⁹ J M Flesselles, 1989, *thèse* Université Paris-Sud
- ¹⁰ Meier P F, 1984, Principles of the μ SR Technique dans « Muons and Pions in Material Research » édité par Chappert et Grynszpan (North Holland)

Conclusions

Nous avons principalement étudié les propriétés dynamiques dans le verre de spin quasi-Ising Fe_xTiS_2 dont les atomes de fer sont insérés en intercalation dans la structure en feuillets du composé TiS_2 . C'est un composé qui est verre de spin pour une concentration de fer $0 < x < 0.4$, au-delà il est ferromagnétique. Les analyses de rayons X montrent que le diagramme de phase structurale de ces composés à proximité de cette phase ferromagnétique est particulièrement compliqué.

Les résultats de **diffusion inélastique de neutrons (NSE)** apportent des informations directes sur la fonction d'autocorrélation $q(t) = \langle S_i^p(t) S_i^p(0) \rangle$ où $S_i^p(t)$ est le moment du spin i à l'instant t pour $T > T_g$ ainsi que $T = T_g$. Cette technique est adaptée aux temps courts, $t < 100 \text{ ns}$ environ, mais elle nécessite de gros échantillons présentant une susceptibilité importante et une concentration d'ions magnétiques supérieure à $x = 20\%$. Néanmoins malgré la forte concentration magnétique des échantillons utilisés ($x = 20\%$ et 36%), les résultats sont indicatifs seulement car les signaux fournis sont faibles, et les paramètres extraits sont approximatifs.

Les expériences **μSR** apportent des spectres fiables aussi bien avec des composés dilués (2% , 3% et 5% qui ont des signaux magnétiques verre de spin classiques) que concentrés. Dans ce dernier cas, l'analyse pour le composé $\text{Fe}37\%\text{TiS}_2$ est uniquement qualitative et confirme la présence de fortes corrélations ferromagnétiques et montre une situation de gel inhomogène, au sein de structures où un ordre chimique de courte portée semble prendre place.

Dans le régime dilué, les interprétations quantitatives en termes de $q(t)$ reposent nécessairement sur un modèle physique de la dépolarisation $P(t)$ des muons au cours de la relaxation des spins. Celui que nous avons présenté permet d'ajuster, pour le cas de spins dilués, les spectres à partir de fonctions $q(t)$ que l'on prédéfinit. En terme de résolution temporelle ($10^{-8} \text{ s} < t < 10^{-5} \text{ s}$), cette technique constitue un pont entre la NSE et les mesures de susceptibilité χ_{ac} .

Pour Fe_xTiS_2 , les courbes à champ nul ainsi que l'étude en NSE révèlent un caractère quasi-statique des spins pour une plage de température au-dessus de T_g . En utilisant des relations d'échelle $P(t/H^\gamma)$, pour l'analyse de la dépolarisation des muons $P(t)$, et sur la base d'un nouveau modèle de la dépolarisation des muons et à l'appui des ajustements obtenus, la forme choisie pour la fonction de corrélation de spin est $q(t) = t^x \exp[-(vt)^\beta]$, qui pour x faible, ressemble à l'exponentielle étirée $q(t) = \exp[-(vt)^\beta]$ près de T_g . Ces formes ont été testées par des calculs numériques qui reproduisent les caractères généraux des spectres observés. Elles sont tout à fait compatibles, ainsi que les variations en température des paramètres qui s'en déduisent, aux résultats de simulation d'Ogielski réalisées avec des systèmes Ising 3D. Ceci montre donc l'accord, *dans la fenêtre de temps accessible* (environ 10 ns à $10 \mu\text{s}$), entre les comportements trouvés dans un système réel quasi-Ising 3D et ceux provenant de systèmes Ising 3D simulés par ordinateur, ce qui est satisfaisant. Les variations en température du temps de corrélation de spin $\tau = 1/\nu$ et de sa moyenne $\langle \tau \rangle = \int_0^{+\infty} t q(t) dt / \int_0^{+\infty} q(t) dt$ indiquent une dynamique plus lente que celle trouvée dans **CuMn** ou **AuFe**. Celles de $\langle \tau \rangle$ surtout sont compatibles avec des valeurs fortes d'exposant critique dynamique n (≈ 6 pour $\text{Fe}5\%\text{TiS}_2$) proches des prévisions de simulations (≈ 7.9) ou d'études de la susceptibilité $\chi(\omega)$ (≈ 10 pour $\text{Fe}10\%\text{TiS}_2$).

En revanche, le rapprochement des observations des spectres réels de l'Heisenberg AgMn_x avec des spectres calculés conduit à une relaxation différente, quasi-algébrique, plus lente que dans les composés dilués FeTiS_2 , et n'entrent ainsi pas entièrement dans les prédictions des simulations et restent en marge des comportements communément attendus. Les techniques des muons et des neutrons apportent des valeurs de coefficient de puissance x à T_g qui sont proches de zéro et moins élevées dans le quasi-Ising FeTiS_2 que dans les composés Heisenberg comme le CuMn traduisant une relaxation de spin qui est dominée dans le premier cas par le terme en exponentielle étirée et dans le deuxième cas par une loi de puissance.

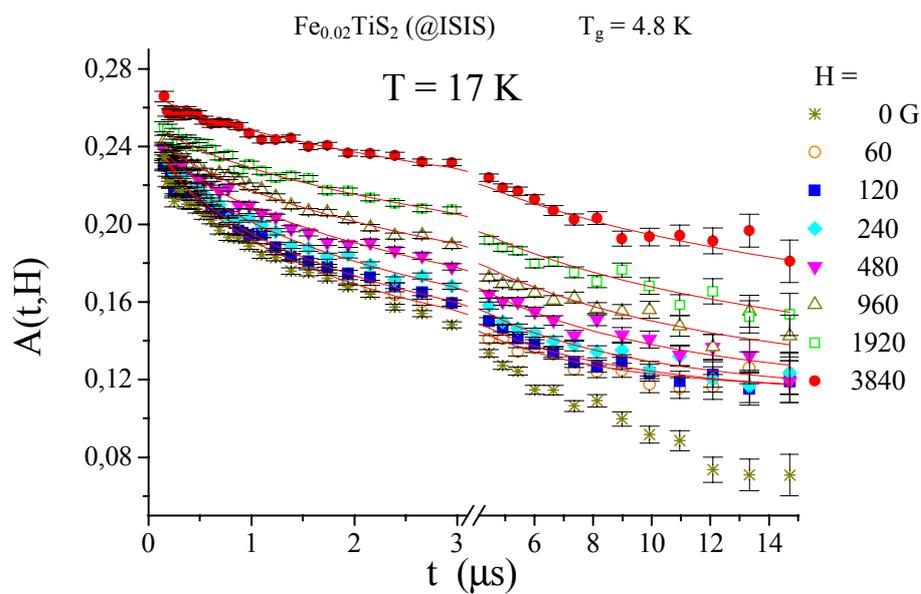
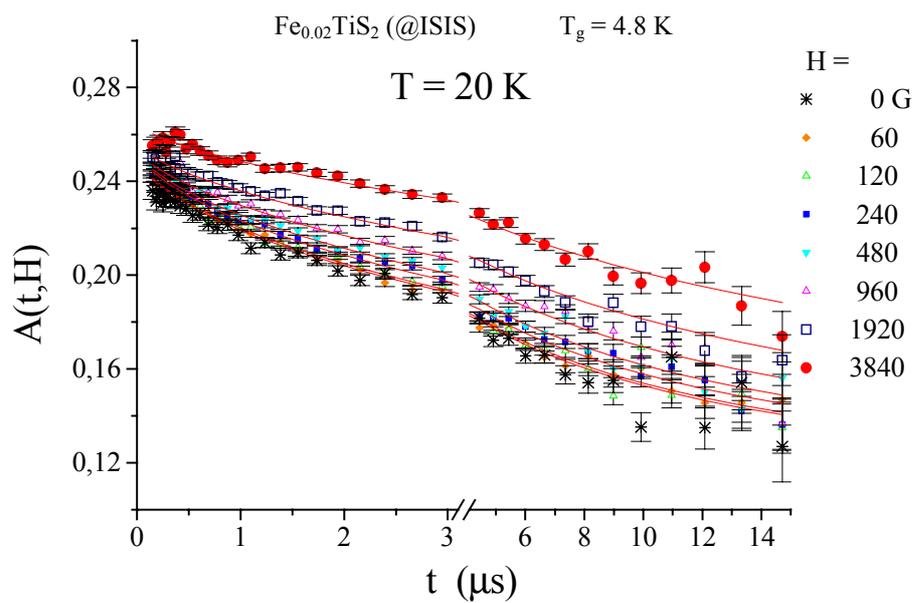
La concentration effective x_{eff} de moments magnétiques par unité de volume est certainement un paramètre pertinent dont il faut tenir compte. Les échantillons AgMn et FeTiS_2 que nous avons regardés forment des systèmes de spins dilués, et l'on peut par exemple rapprocher le rôle de la concentration magnétique dans $\text{AgMn}1\%$ et dans $\text{Fe}5\%\text{TiS}_2$. Les spectres en champs montrent qu'il y a une différence qualitative de la dynamique entre FeTiS_2 et AgMn pour des concentrations diluées comparables. En champ nul, une dépolarisation de type Kolrausch a été observée dans $\text{AgMn}5\%$ dans la phase paramagnétique jusqu'à T_g , mais ce n'est pas le cas de $P(t)$ pour $\text{TiS}_2\text{Fe}3\%$ et 5% qui montre un plateau autour de $1/3$ juste au-dessus de la transition. $\text{AuFe}8\%$ et 10% par contre sont des composés plus concentrés. Or l'analyse μSR en régime concentré ne donne pas suffisamment d'informations par manque de sensibilité des spectres aux champs appliqués.

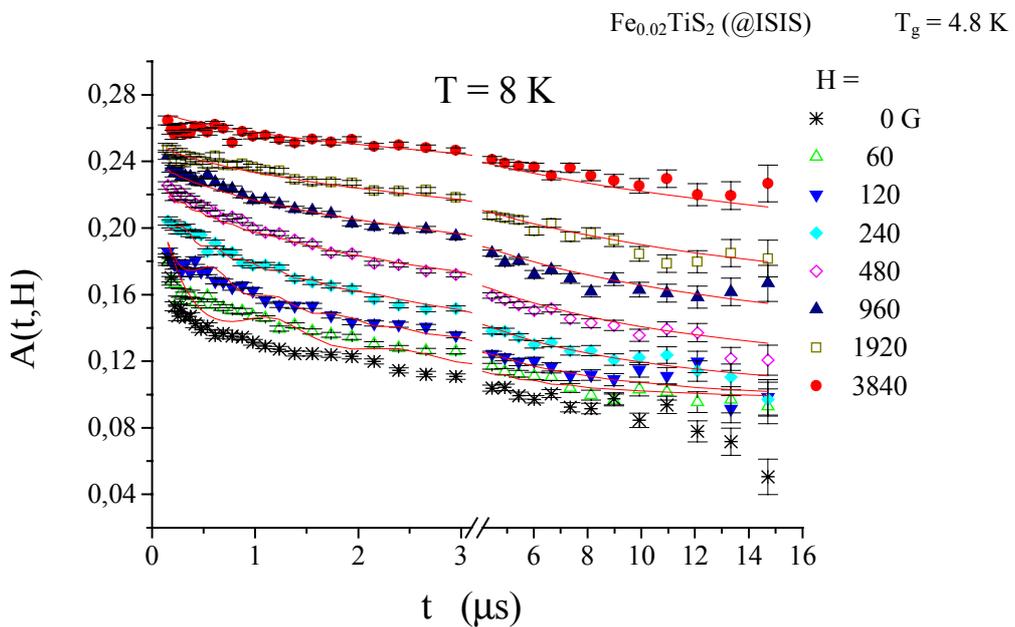
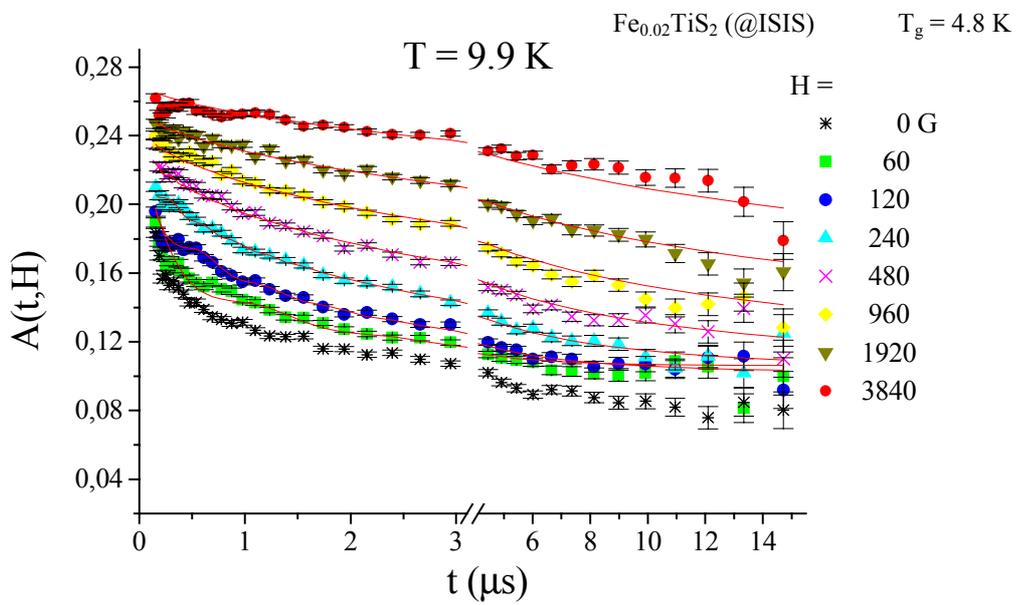
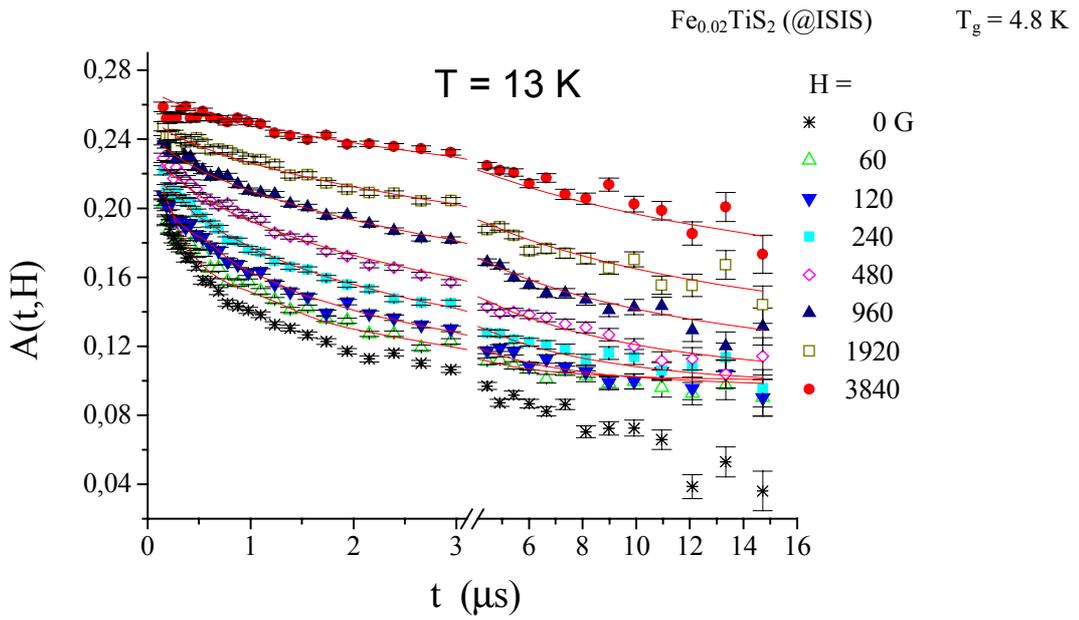
La comparaison directe entre les résultats μRS et NSE pour la même concentration d'impureté peut difficilement se réaliser dans la pratique puisque l'une nécessite d'utiliser des échantillons concentrés en impuretés magnétiques tandis que l'autre donne des informations quantitatives dans la gamme de concentration faible. Cependant il serait très utile de tenter d'obtenir des résultats par ces deux méthodes sur un même échantillon comme le $\text{TiS}_2\text{Fe}15\%$.

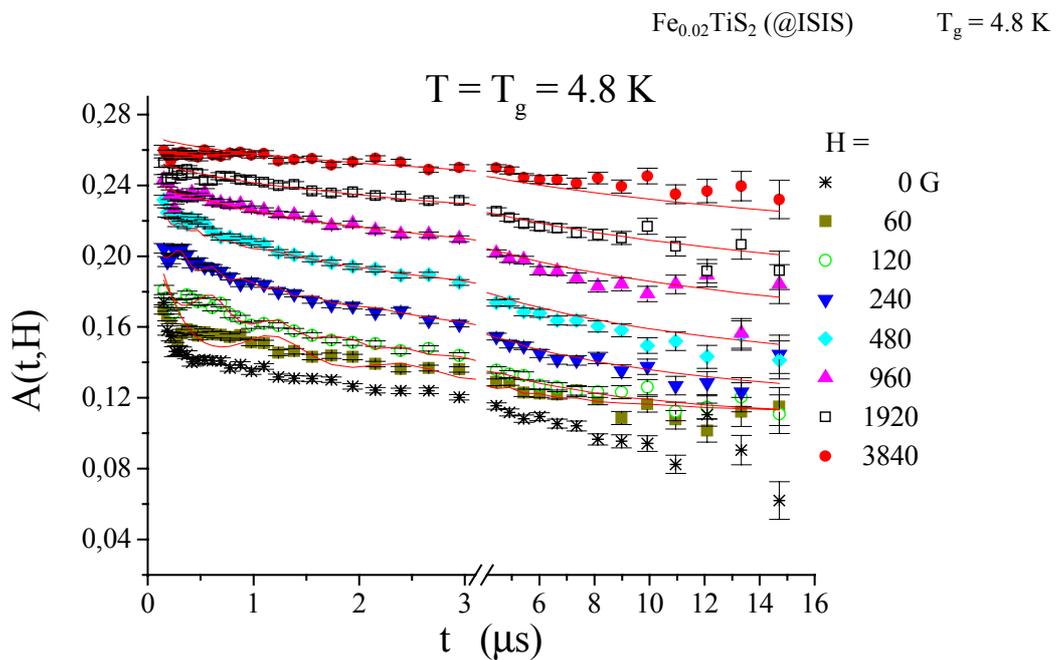
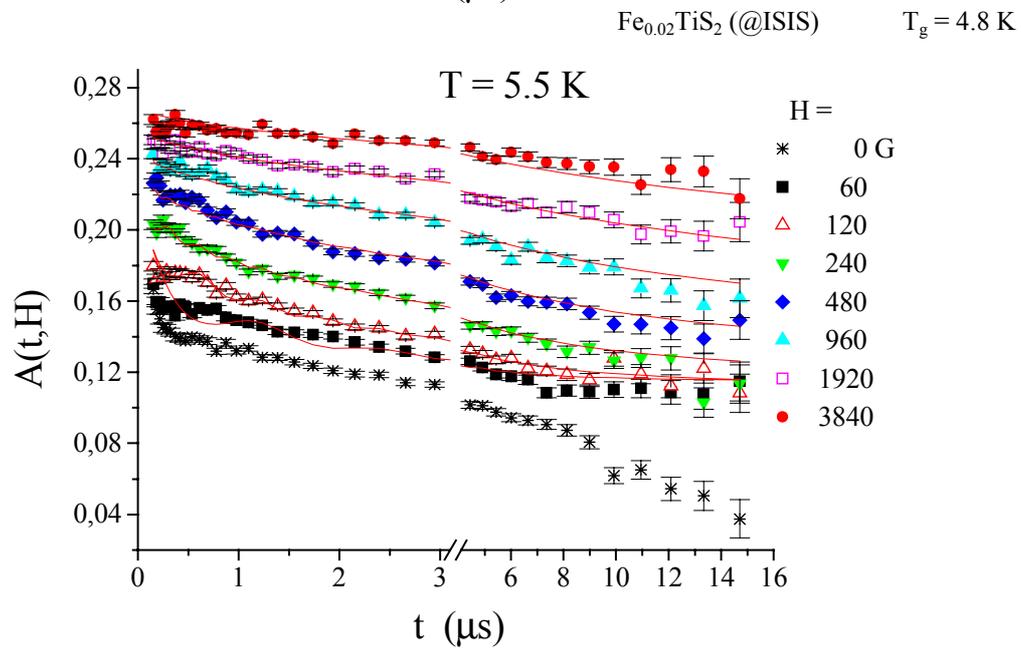
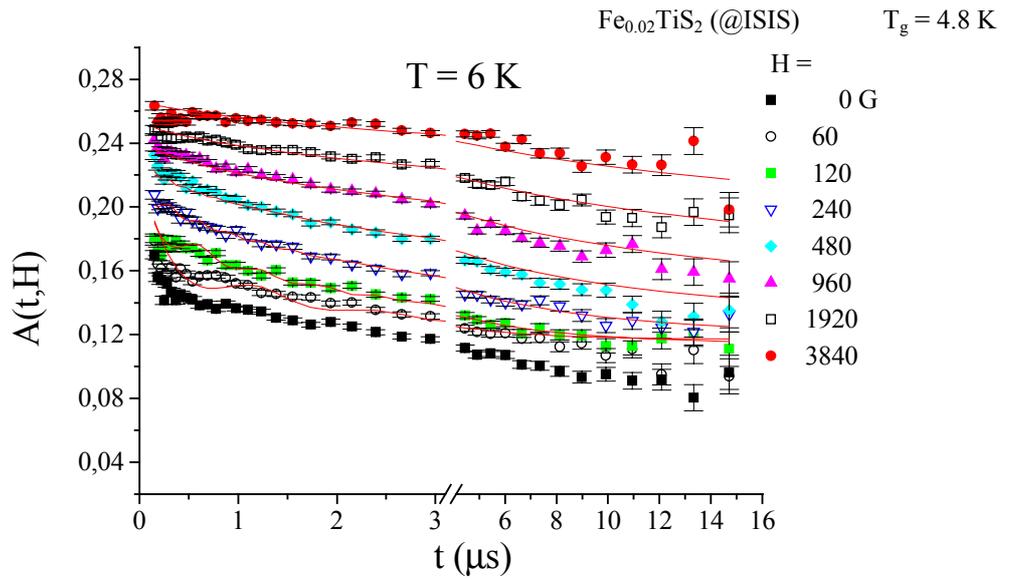
Annexe

Spectres μ SR de Fe_xTiS_2 et ajustements

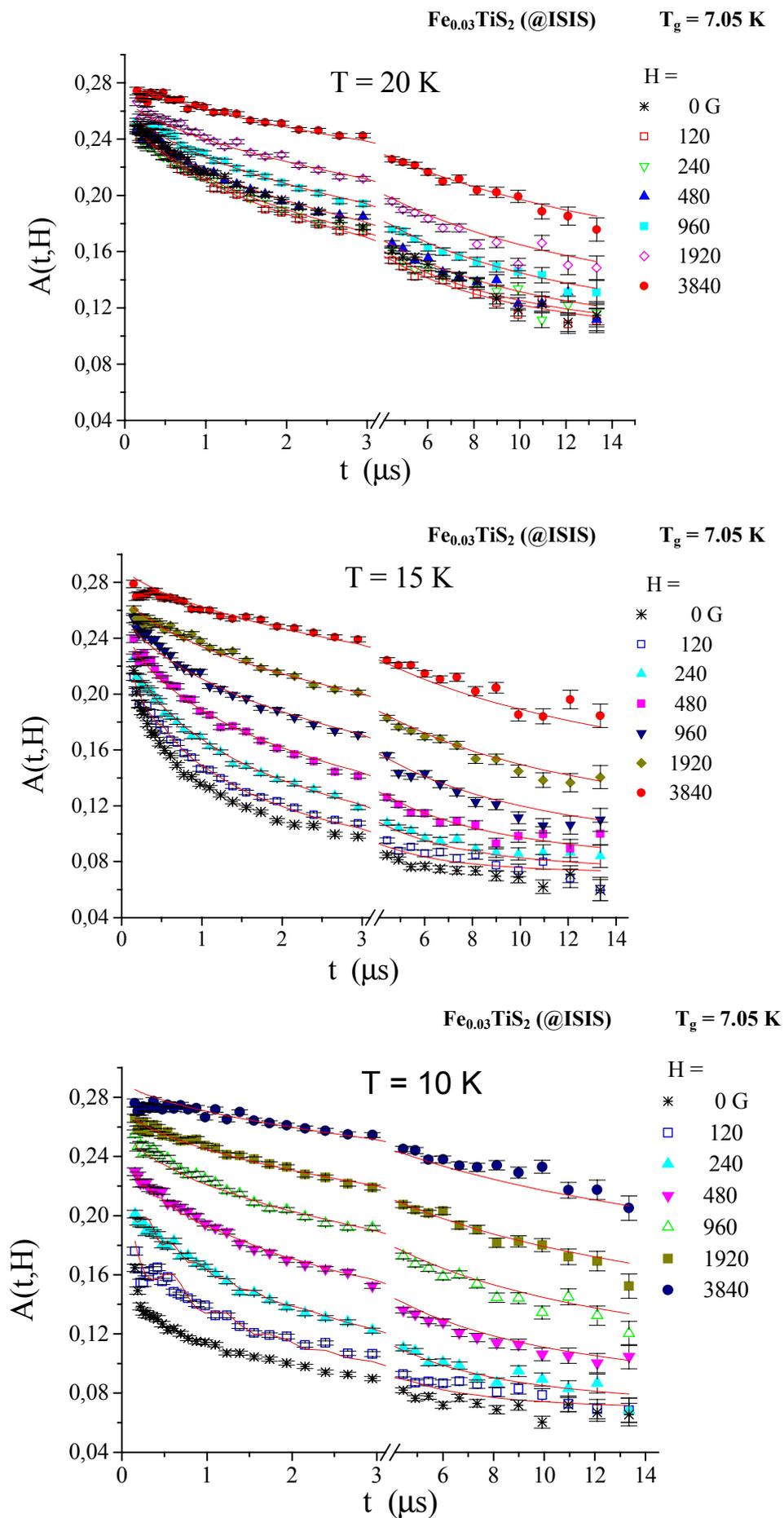
I- $\text{Fe}_{0.02}\text{TiS}_2$ (@ISIS) $T_g = 4.8$ K

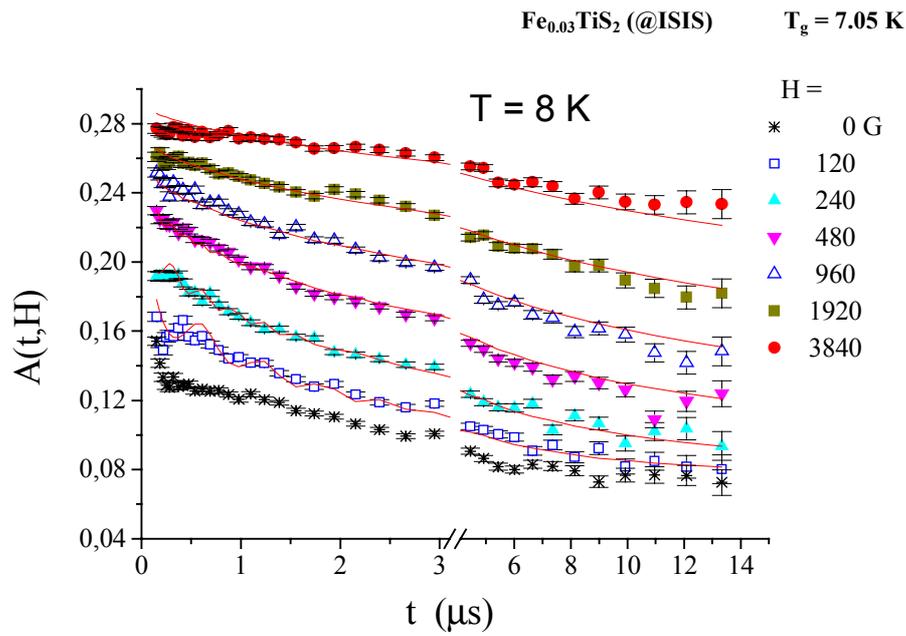




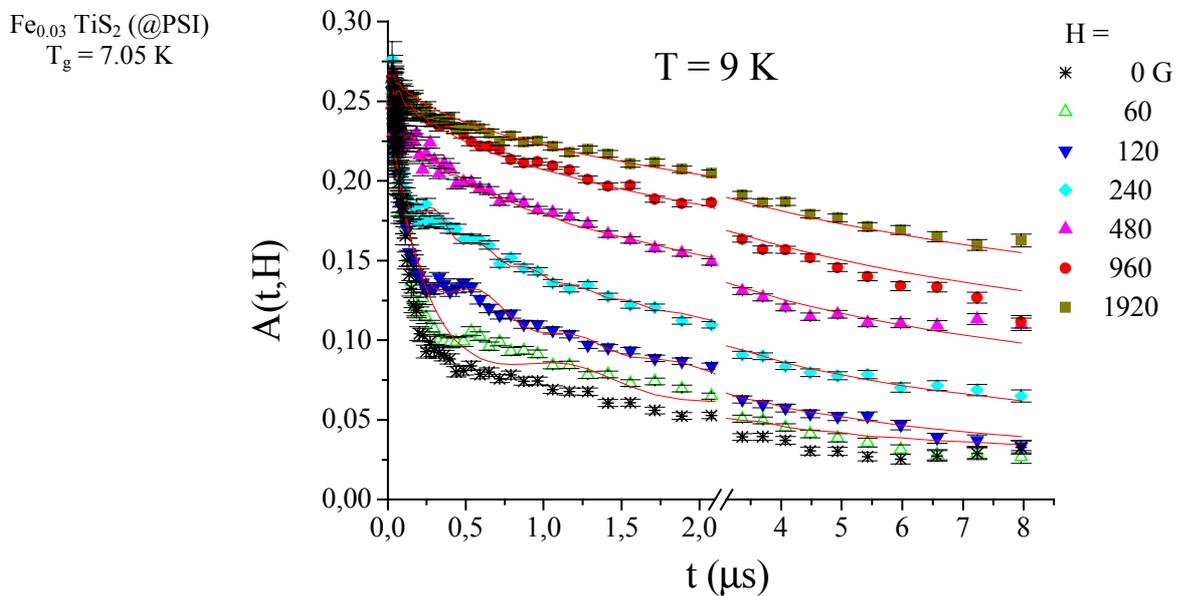
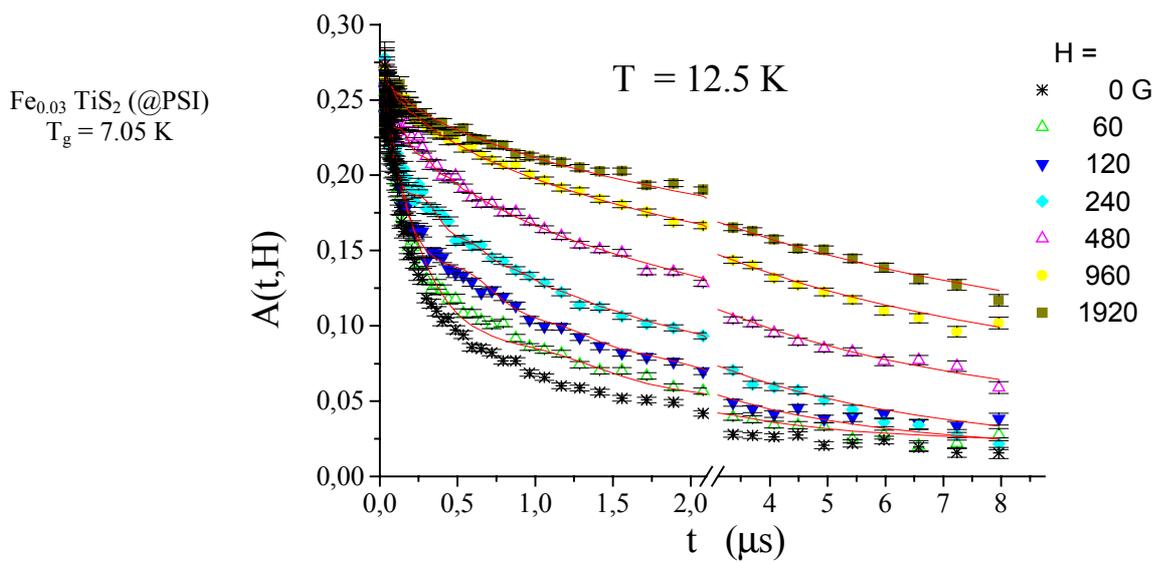


II - $\text{Fe}_{0.03}\text{TiS}_2$ (@ISIS) $T_g = 7.05 \text{ K}$

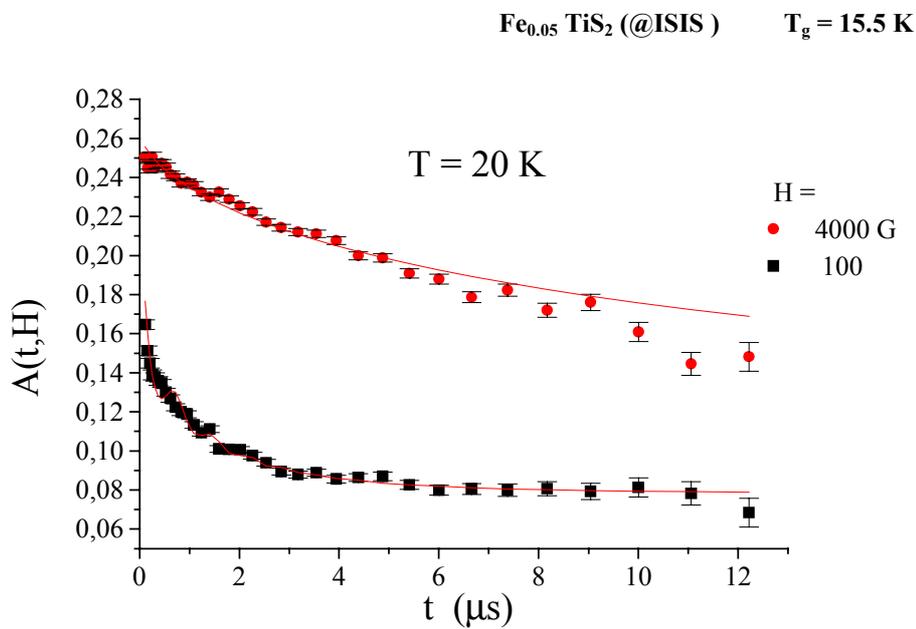
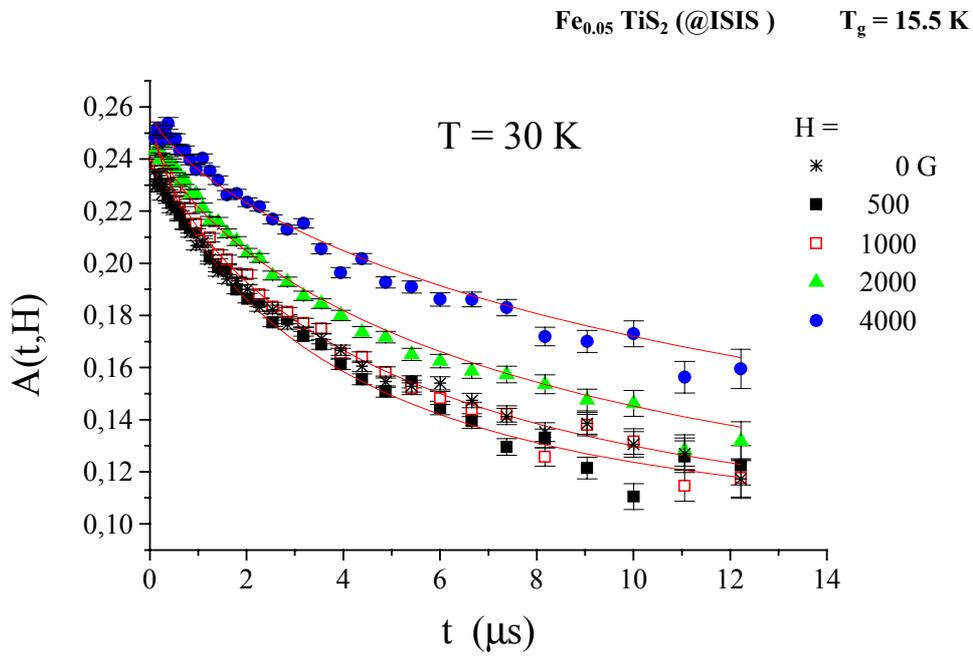




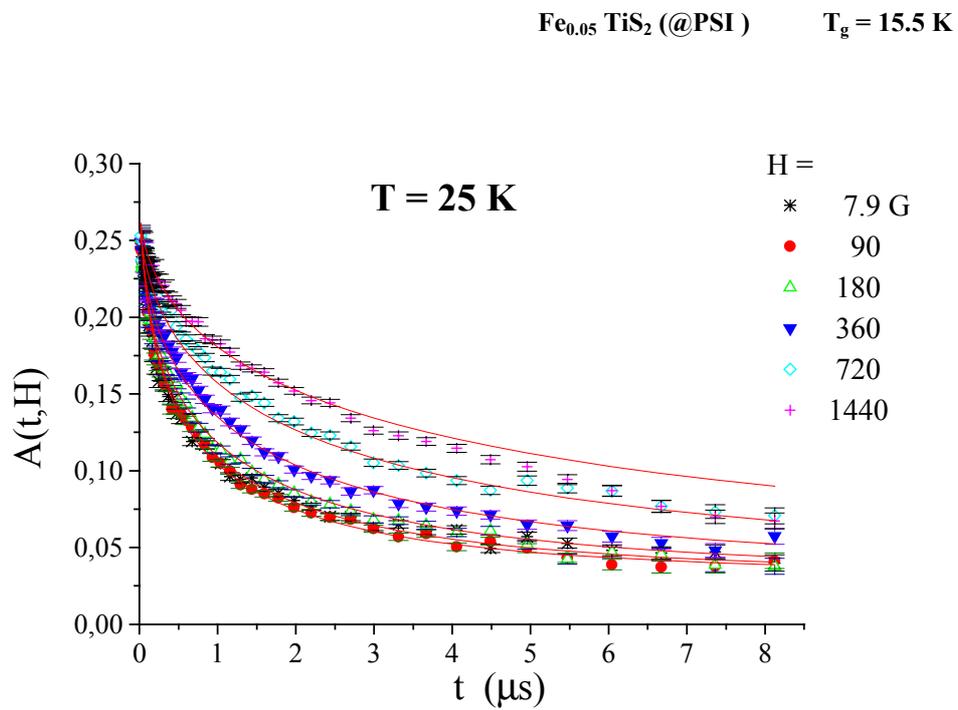
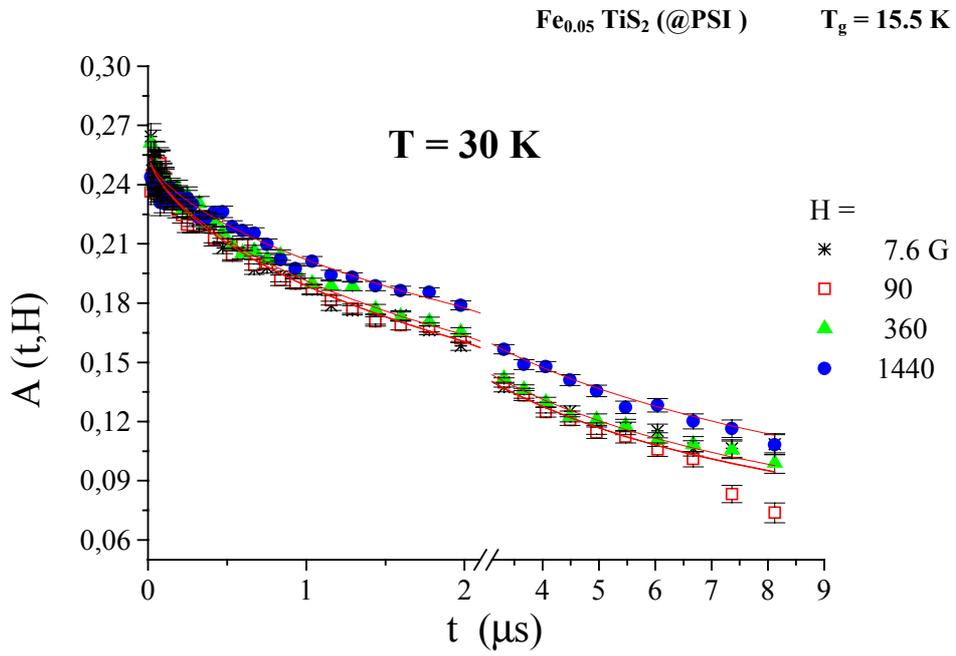
III- $\text{Fe}_{0.03}\text{TiS}_2$ (@PSI) $T_g = 7.05$ K



IV- $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (@ISIS) $T_g = 15.5\text{ K}$

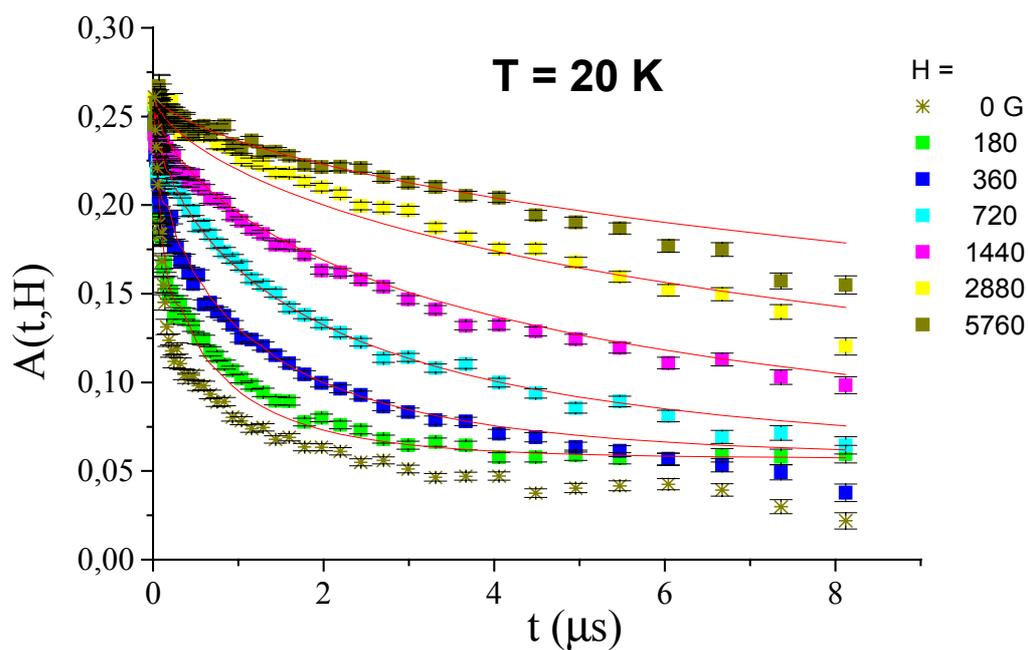


IV- $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (@PSI) $T_g = 15.5 \text{ K}$



$\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (@PSI)

$T_g = 15.5\text{ K}$



$\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ (@PSI)

$T_g = 15.5\text{ K}$

