



**HAL**  
open science

# Etude par RMN et MuSR des composés antiferromagnétiques fortement frustrés à géométrie de bicouches kagomé

David Bono

► **To cite this version:**

David Bono. Etude par RMN et MuSR des composés antiferromagnétiques fortement frustrés à géométrie de bicouches kagomé. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT: . tel-00008532v1

**HAL Id: tel-00008532**

**<https://theses.hal.science/tel-00008532v1>**

Submitted on 17 Feb 2005 (v1), last revised 21 Feb 2005 (v2)

**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 ORSAY  
PAR

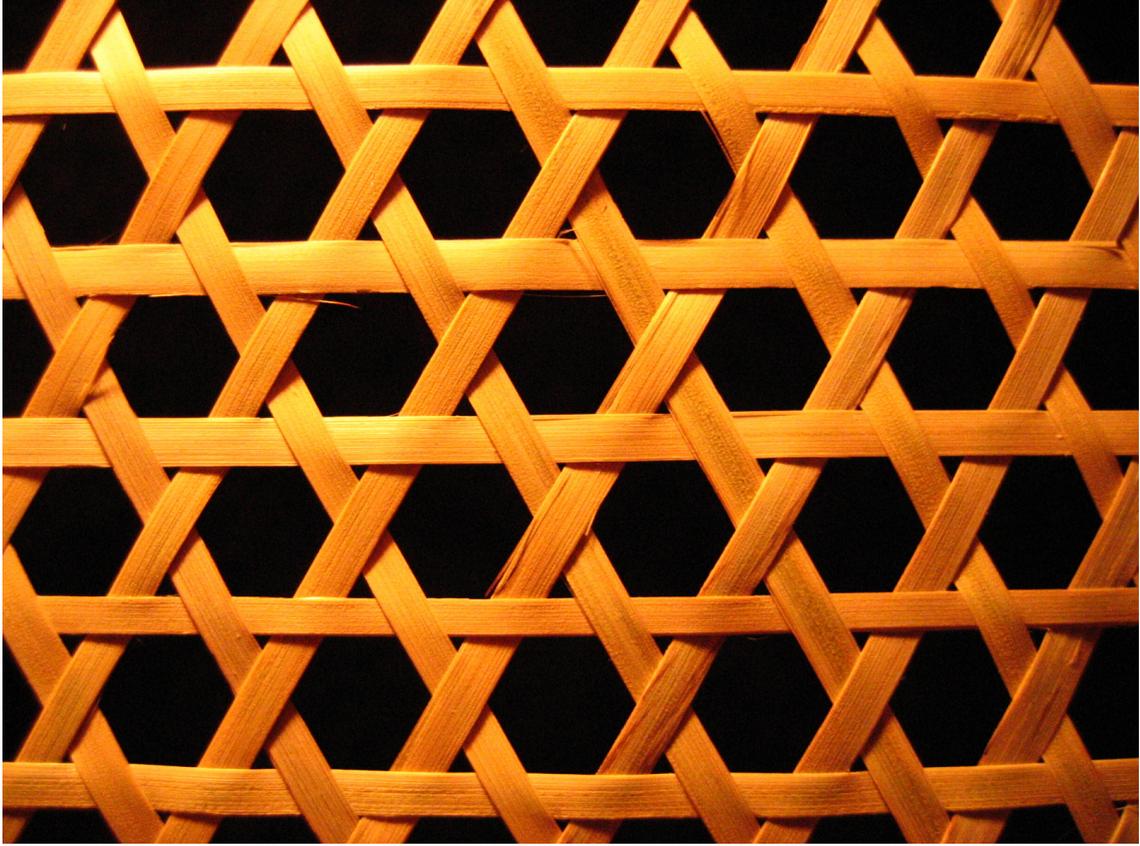
**David Bono**

**Etude par RMN et  $\mu$ SR des composés  
antiferromagnétiques fortement frustrés à  
géométrie de bicouches kagomé**

Soutenue le 4 octobre 2004 devant la commission d'examen :

S.J. BLUNDELL  
P. CARRETTA    Rapporteur  
C. LACROIX    Rapporteur  
C. LHUILLIER    Présidente  
P. MENDELS





籠目

kago

me



# Remerciements

Mes premiers remerciements se dirigent tout naturellement vers Philippe Mendels. Ses compétences expérimentales et pédagogiques, sa patience et son enthousiasme, sa rigueur scientifique, sa confiance, son écoute, ses suggestions et enfin sa sympathie, ont accompagné ce travail et ces pages. J'ai également pu bénéficier de ses excellents rapports avec la communauté internationale et ainsi cotoyer de nombreux chercheurs et chercheuses tout au long de ces trois ans. Je le remercie donc sincèrement et chaleureusement.

Je remercie Jean Charvolin et Jean-Paul Pouget, directeurs successifs du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire pendant ces trois ans.

Je remercie Pietro Carretta et Claudine Lacroix d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que Steve Blundell d'avoir fait partie du jury. J'ai été très sensible à l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie sincèrement Claire Lhuillier d'avoir accepté d'être dans ce jury malgré tout le temps déjà passé à nous expliquer — et re-expliquer — les caractéristiques du fondamental du kagomé de spin  $\frac{1}{2}$ , ainsi que Amit Keren pour les nombreuses discussions. Leur expérience et leur notoriété en matière de liquides de spins et de  $\mu$ SR ne sont plus à démontrer et leurs critiques, encouragements et suggestions ont toujours été une source d'inspiration. De nombreuses conclusions de ce travail leur doivent beaucoup.

La physique expérimentale ne serait pas sans chimistes, techniciens et théoriciens.

Je remercie donc tout particulièrement Nicole Blanchard et Gaston Collin, sans qui ce travail eut été impossible. Leurs échantillons ne m'ont jamais fait défaut. Merci également à Christophe Payen pour ses échantillons et les discussions diverses sur les bicouches kagomé, ainsi qu'à tous les autres chimistes/physiciens avec qui nous avons eu l'occasion de collaborer : Pierre Bordet, Bob Cava et Peter Schiffer, Céline Darie, Fabienne Duc, Ovidiu Garlea, Koichi Katsumata, Patrice Millet, Jean-Christian Trombe, Andrew Wills.

Merci à Alex Amato, Chris Baines et Adrian Hillier pour leur soutien sans réserve lors des expériences de  $\mu$ SR.

Merci au personnel du LPS, notamment Yvette Dufour à la repro, au personnel des ateliers et bien sûr à Brigitte le Guével et Jean-Pierre Sauvage pour les ordres de mission et l'hélium, matières premières d'un  $\mu$ SRiste-RMNiste.

Merci enfin à Stéphane Dommange, Dave Huber, Grégoire Misguich et Roderich Moessner pour leur aide et leurs explications toujours très claires sur le kagomé.

---

Je remercie Hannu Mutka de m'avoir impliqué dans les mesures d'écho de spin de neutrons dans les bicouches kagomé. La visite de l'ILL à Grenoble, la rencontre avec la communauté des neutrons, et en particulier de Georg Ehlers, ainsi bien sûr que la découverte de cette méthode, fut une expérience très enrichissante. Merci également à Jean-Marc Broto, Harison Rakoto et Mathilde Costes, avec qui nous avons collaboré pour des mesures d'aimantation en champ pulsé au LNCMP à Toulouse.

Je remercie tous les membres du groupe RMN, Henri Alloul et sa culture scientifique, Fabrice Bert et ses relectures attentives, Julien Bobroff et son programme Simplex qui m'a accompagné pendant trois ans et enfin Véronique Brouet. J'ai également pu croiser le chemin de sympathiques post-doctorants, Andres Santander, Peter Matus et Philippe Singer, ainsi que les stagiaires (et futurs docteurs) Areta, François, Guillaume et Mathieu. Merci enfin à Irek Mukhamedshin pour ses nombreux conseils expérimentaux, ses photos et sa compagnie.

Je remercie infiniment Sophie Guéron de m'avoir fait découvrir le noeud en huit et les joies de l'escalade, qui ne me quittent plus. De façon plus générale, merci au groupe Méso pour sa cyanolite et sa compagnie.

Merci à Benjamin Canals, Jean-Christophe Domenge, Maged Elhajal, Mathieu Laspatis, Stéphane Pailhès, Virginie Simonet, François Vernay, Marc-Henri Julien, Romain Bernard et à tous les thésards du labo pour leur compagnie tout au long de ces trois ans. Merci à Ryohei Seto pour ses explications sur le mot kagomé et pour les idéogrammes de la troisième page.

Tout à tour camarades de DEA, collègues de travail et amis, je remercie sincèrement Meydi Ferrier, François Caud et bien sûr Safia Ouazi, collocataire du bureau 324, spécialiste en polarisation alternée et RMN-des-impuretés-dans-les-cuprates. Sans eux ces trois années eussent été différentes et moins agréables.

Je remercie enfin mes parents pour tous les déménagements entre Toulouse, Lille, Madrid et Paris, leurs encouragements immodérés ainsi que ma soeur Claire pour qui je n'ai malheureusement pas pu être toujours présent. Je leur dédie cette thèse.

Il est inutile de préciser combien je dois à Sandra, source d'inspiration et d'encouragements intarissable. J'espère, grâce à elle, être devenu plus sociable au fil des ans.

Je remercie finalement Eddie, Mike, Jeff, Stone et les petits derniers Matt et Boom pour leur soutien quotidien depuis plus de dix ans.

Merci enfin à tous ceux que j'ai oublié de remercier.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I</b>	<b>Frustration géométrique : généralités</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>La frustration géométrique en magnétisme dans les réseaux de triangles à sommets partagés : aspects théoriques</b>	<b>7</b>
2.1	Introduction générale . . . . .	8
2.1.1	Frustration . . . . .	8
2.1.2	Dégénérescence du fondamental . . . . .	8
2.2	Fondamental du kagomé Heisenberg classique antiferromagnétique . . . .	11
2.2.1	Existence de modes mous et fluctuations . . . . .	11
2.2.2	Ordre par le désordre . . . . .	12
2.2.3	Des corrélations à courte distance . . . . .	14
2.3	Hamiltonien Heisenberg quantique . . . . .	15
2.3.1	Existence d'un gap fondamental-triplet et entropie extensive? . . .	15
2.3.2	Etat fondamental RVB . . . . .	16
2.4	Susceptibilité du réseau kagomé : absence de transition et gap de spin? .	18
2.4.1	Champ moyen appliqué à des spins isolés . . . . .	18
2.4.2	Champ moyen appliqué à des clusters de spins . . . . .	18
2.4.3	Développement haute température . . . . .	19
2.4.4	Diagonalisation exacte ( $S = \frac{1}{2}$ ) . . . . .	19
2.4.5	Résumé . . . . .	20
2.4.6	Autres particularités . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Systèmes expérimentaux</b>	<b>23</b>
3.1	Les systèmes tridimensionnels . . . . .	23
3.1.1	Le spinelle $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . . . . .	23
3.1.2	Les Pyrochlores : $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et $\text{AB}_1^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{F}_6$ . . . . .	24
3.1.3	Le grenat $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . . . . .	24
3.2	Les systèmes kagomé . . . . .	25
3.2.1	Les kagomé monocouches . . . . .	25
3.2.2	Les bicouches kagomé de spin $\frac{3}{2}$ : SCGO et BSZCGO . . . . .	27

<b>II</b>	<b>RMN et <math>\mu</math>SR : des sondes locales du magnétisme</b>	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>Principes de mesure</b>	<b>35</b>
4.1	Spins dans un champ magnétique : équilibre thermodynamique, excitations et relaxation . . . . .	35
4.1.1	Hamiltonien Zeeman . . . . .	35
4.1.2	RMN et $\mu$ SR : des états initiaux différents . . . . .	36
4.1.3	Equations de Bloch : première approche des mécanismes de relaxation	37
4.1.4	Spectre de résonance . . . . .	39
4.1.5	Conclusion . . . . .	39
4.2	Mesure en RMN pulsée . . . . .	40
4.2.1	Signal, limitations expérimentales et écho de spin . . . . .	40
4.2.2	Dispositif expérimental . . . . .	42
4.3	Mesure en $\mu$ SR . . . . .	44
4.3.1	Caractéristiques d'un muon et de sa désintégration . . . . .	44
4.3.2	Polarisation du muon . . . . .	44
4.3.3	Caractéristique des différentes sources de muons . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Interactions d'un spin avec son environnement</b>	<b>51</b>
5.1	Présentation du hamiltonien d'interactions d'un spin avec <i>un</i> électron . . . . .	51
5.1.1	Formule générale . . . . .	51
5.1.2	Hamiltonien hyperfin magnétique . . . . .	52
5.1.3	Hamiltonien quadrupolaire électrique . . . . .	52
5.2	Etude spectrale, champs internes statiques . . . . .	53
5.2.1	Spectre RMN . . . . .	53
5.2.2	$\mu$ SR en champ transverse . . . . .	57
5.2.3	$\mu$ SR en champ nul et longitudinal . . . . .	58
5.3	Interaction spin-réseau : Relaxation longitudinale . . . . .	60
5.3.1	Définition de $T_1$ . . . . .	60
5.3.2	Profil de recouvrement de l'aimantation longitudinale dû aux processus de $T_1$ . . . . .	62
5.3.3	Relaxation des muons en champ longitudinal en présence d'interaction spin-réseau . . . . .	63
<b>III</b>	<b>Bicouches kagomé : propriétés structurales et susceptibilité ; comportement intrinsèque et défauts</b>	<b>69</b>
<b>6</b>	<b>Caractérisation des échantillons et hamiltonien du <math>^{71}\text{Ga}</math></b>	<b>71</b>
6.1	Cristallographie . . . . .	71
6.1.1	Synthèse des échantillons . . . . .	71
6.1.2	Données cristallographiques . . . . .	72
6.2	RMN dans $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnGa}_{10-7p}\text{Cr}_{7p}\text{O}_{22}$ . . . . .	75
6.2.1	Choix du noyau . . . . .	75
6.2.2	Choix des conditions de travail et identification des sites . . . . .	76

TABLE DES MATIÈRES

---

6.2.3	Détermination des paramètres physiques . . . . .	78
6.2.4	Influence des dilutions $p$ . . . . .	81
<b>7</b>	<b>Mesures de la susceptibilité statique et défauts des bicouches kagomé de spin 3/2 : une étude par RMN</b>	<b>83</b>
7.1	Susceptibilité intrinsèque des échantillons purs . . . . .	84
7.1.1	Aspects expérimentaux . . . . .	84
7.1.2	Susceptibilité des bicouches . . . . .	85
7.2	Etude des défauts magnétiques . . . . .	89
7.2.1	Largeur de raie RMN . . . . .	89
7.2.2	Susceptibilité macroscopique . . . . .	91
7.2.3	Retour sur le cas de SCGO( $p$ ) . . . . .	94
7.2.4	Nature des défauts . . . . .	95
7.3	Mesure de susceptibilité sous haut champ . . . . .	96
7.3.1	Introduction . . . . .	96
7.3.2	Mesure de l'aimantation en champ intense pulsé . . . . .	97
7.3.3	Un fondamental singulet ? . . . . .	97
<b>IV</b>	<b>Dynamique de spin à basse température</b>	<b>101</b>
<b>8</b>	<b>Dynamique de spins à basse température : étude par <math>\mu</math>SR</b>	<b>103</b>
8.1	Analyse des résultats avec les fonctions de relaxation usuelles . . . . .	104
8.1.1	Propriétés hautes températures . . . . .	104
8.1.2	Approche qualitative de deux dilutions caractéristiques . . . . .	106
8.1.3	Première approche quantitative : point à $1/e$ . . . . .	111
8.2	Deuxième approche quantitative : discussion du modèle de collisions fortes	114
8.3	Troisième approche quantitative : un état RVB? . . . . .	115
8.3.1	Des excitations magnétiques de type spinons déconfinés? . . . . .	115
8.3.2	Un état RVB avec des défauts paramagnétiques . . . . .	116
8.3.3	Détermination des paramètres à basse température . . . . .	117
8.3.4	Dépendance en température en champ nul . . . . .	120
8.3.5	Image physique du modèle . . . . .	120
8.4	Champ dipolaire nucléaire et site du muon . . . . .	122
8.4.1	Evaluation des sites des muons . . . . .	122
8.4.2	Expériences en champ transverse . . . . .	123
8.5	Quatrième approche : un plateau et une forme de relaxation induite par le muon? . . . . .	125
<b>9</b>	<b>Conclusion</b>	<b>129</b>
<b>V</b>	<b>Annexes</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Calcul <i>ab initio</i> du gradient de champ électrique sur les sites Ga</b>	<b>133</b>
A.1	Présentation de la méthode . . . . .	133

A.2 Résultats . . . . .	133
<b>B Calcul <i>ab initio</i> des interactions dipolaires entre les spins</b>	<b>137</b>
B.1 Cas général . . . . .	137
B.1.1 Formalisme . . . . .	137
B.1.2 Champ extérieur nul . . . . .	138
B.1.3 Simulations . . . . .	138
B.2 Interactions du muon avec des dipôles électroniques dilués . . . . .	138
B.2.1 Calculs théoriques . . . . .	138
B.2.2 Simulation . . . . .	139
<b>C Relaxation des muons, simulation</b>	<b>143</b>
C.1 Equation d'un vecteur précessant autour d'un champ et changement de repère . . . . .	143
C.2 Simulation de la polarisation d'un muon . . . . .	144
C.3 Abandon du modèle de collision fortes . . . . .	144

# Chapitre 1

## Introduction

La frustration géométrique dans les composés (anti)ferromagnétiques est à la base de la découverte d'états magnétiques originaux au cours des dernières années : états désordonnés à température nulle, communément appelés « liquides de spins », ou autres états exotiques tels que les « glaces de spins ». La plupart de ces systèmes ont en commun un hamiltonien Heisenberg avec des interactions entre plus proches voisins sur un réseau de triangles ou de tétraèdres à sommets partagés. Leur diversité est liée à de petites perturbations du hamiltonien idéal, dues à l'existence de désordre, d'anisotropie, d'interactions dipolaires... Dans une image naïve, ces termes additionnels lèvent la dégénérescence du hamiltonien non-perturbé en diminuant la *frustration* des interactions magnétiques imposées par la géométrie du réseau.

La bicouche kagomé<sup>1</sup>  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnCr}_{7p}\text{Ga}_{10-7p}\text{O}_{22}$  ( $\text{BSZCGO}(p)$ ), étudiée pour la première fois par Hagemann *et al.* (2001), présente l'essentiel des propriétés requises pour être un « bon » candidat expérimental à l'observation des caractéristiques des systèmes antiferromagnétiques frustrés. Elle est définie par (*i*) un réseau magnétique bidimensionnel de  $\text{Cr}^{3+}$ , ions de spin  $S = \frac{3}{2}$  proches du cas Heisenberg idéal [Ramirez *et al.* (2000)] dans lequel 100 % de ces ions appartiennent à une géométrie frustrée; (*ii*) une grande distance entre ces entités bidimensionnelles laissant envisager de faibles couplages selon la troisième dimension; (*iii*) une faible longueur de corrélation spin-spin [Bonnet *et al.* (2004)], synonyme d'absence d'ordre à longue distance même pour des températures bien inférieures à la température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$ ; (*iv*) une forte densité d'excitations à basse température mesurée par chaleur spécifique [Hagemann *et al.* (2001)]; (*v*) la présence d'ions  $\text{Ga}^{3+}$  couplés au réseau magnétique, autorisant une étude par RMN de la susceptibilité locale.

Nous verrons en outre qu'elle présente plusieurs avantages par rapport à son proche parent  $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$  ( $\text{SCGO}(p)$ ) dont 2/9 des sites magnétiques n'appartiennent pas au réseau frustré et dont la distance entre les bicouches est plus faible (6.4 Å au lieu de 9.4 Å). Malheureusement, les réseaux magnétiques de ces deux systèmes sont nécessairement substitués, aléatoirement, par des ions non magnétiques de  $\text{Ga}^{3+}$  au taux

---

<sup>1</sup>Le mot « kagomé » vient du japonais : « kago » veut dire « panier » et « me » signifie, dans ce mot, « maille ». Il désigne la géométrie planaire de triangles à sommets partagés par analogie avec la géométrie des paniers traditionnels (voir la photo en tête de ce mémoire).

de  $100(1 - p)$  % où  $p \leq 0.97$ .

Ces deux composés sont les seuls systèmes expérimentaux présentant à la fois une structure frustrée très similaire (géométrie, couplages, spin) *et* des défauts différents. Leur comparaison ainsi que l'étude des propriétés magnétiques en fonction du taux de couverture du réseau magnétique permet ainsi de vérifier le caractère intrinsèque des propriétés magnétiques originales mesurées.

Ce manuscrit de thèse est composé de quatre parties :

**Première partie** Nous mettons en évidence l'originalité et l'intérêt des systèmes magnétiques frustrés. Les propriétés attendues dans une géométrie kagomé théorique sont présentées, notamment celles relatives à la susceptibilité et à la dynamique de spin lorsque  $T \rightarrow 0$ , que nous avons mesurées dans nos échantillons. Nous proposons ensuite divers candidats expérimentaux. Leur comparaison nous permet d'avoir un aperçu qualitatif des propriétés physiques originales et de l'influence des paramètres perturbatifs évoqués précédemment.

**Deuxième partie** Il s'agit de présenter les deux techniques expérimentales principales qui sont au coeur de ce travail, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la Résonance de Spin de Muon ( $\mu$ SR). Nous verrons comment elles sondent *localement*, grâce aux spins nucléaires et aux spins de muons, les propriétés magnétiques des matériaux, et en quoi elles peuvent apporter de nouvelles informations dans l'étude des systèmes frustrés. Les aspects expérimentaux puis le formalisme lié aux mesures des champs locaux et de leurs fluctuations sont développés. Nous proposons une étude comparative des deux techniques, en soulignant leurs points communs, leur complémentarité et leurs différences. Un intérêt est porté tout particulièrement aux mesures spectrales en RMN et aux mesures de relaxation en  $\mu$ SR.

**Troisième partie** Nous présentons dans cette partie les principales caractéristiques structurales des deux composés magnétiques bidimensionnels frustrés étudiés, BSZCGO( $p$ ) et SCGO( $p$ ). Une première approche de la susceptibilité macroscopique nous permet de caractériser la frustration dans ces composés. Nous montrons ensuite, par des mesures de RMN du  $^{71}\text{Ga}$ , que la variation en température de la susceptibilité intrinsèque des bicouches kagomé passe par un maximum autour de 45 K, température proche du couplage Cr-Cr. Nous interprétons ce résultat en utilisant les théories décrites dans la première partie et discutons l'hypothèse d'un gap de spin dans ces composés. La dilution du réseau magnétique a été étudiée en détail pour  $0.29 \leq p \leq 0.97$ . Nous discutons l'existence de défauts indépendants de  $p$  dans BSZCGO( $p$ ), liés au désordre chimique de ce composé. Nous comparons nos résultats à SCGO( $p$ ). Ni l'existence de ce désordre chimique, ni les défauts de substitutions n'affectent la susceptibilité des bicouches kagomé ce qui souligne le caractère intrinsèque à cette géométrie de la susceptibilité mesurée.

**Quatrième partie** L'étude de  $\mu$ SR concernant la dynamique des spins électroniques à basse température est présentée. Nous montrons que quelle que soit la dilution du réseau magnétique, le taux de relaxation des muons devient indépendant de la température lorsque  $T \rightarrow 0$ , indiquant la présence de fluctuations quantiques dans BSZCGO( $p$ ) et SCGO( $p$ ). Lorsque les dilutions deviennent importantes ( $p \lesssim 0.5$ ),

ces systèmes se comportent comme des systèmes paramagnétiques avec de fortes fluctuations de spins, malgré les fortes corrélations antiferromagnétiques. Les systèmes plus purs présentent par contre un comportement singulier. Nous développons le modèle phénoménologique proposé par Uemura *et al.* (1994) pour interpréter la relaxation du muon à basse température pour l'échantillon de SCGO(0.89) et l'adaptions afin d'interpréter nos résultats dans *tous* les échantillons, pour *toutes* les températures et pour *tous* les champs. Ce modèle est fondé sur l'existence d'un état singulet à basse température, dans lequel les excitations magnétiques sont de type spinons déconfinés cohérents. La densité d'excitations de spins non appariés localisés de type paramagnétique augmente lorsque (i) un champ magnétique extérieur est appliqué; (ii) la température augmente; (iii) le nombre de lacunes de spin dans le réseau magnétique augmente. Nous discutons les échelles d'énergie mises en jeu et la nature des excitations magnétiques, en confrontant nos mesures aux prédictions théoriques.



Première partie

**Frustration géométrique :  
généralités**



## Chapitre 2

# La frustration géométrique en magnétisme dans les réseaux de triangles à sommets partagés : aspects théoriques

Nous présentons dans ce chapitre la frustration magnétique géométrique, dont la principale caractéristique est la dégénérescence macroscopique du fondamental, associée à une entropie élevée y compris lorsque  $T \rightarrow 0$  et ainsi à de fortes fluctuations de spin.

Nous abordons rapidement le cas théorique des systèmes avec des spins Ising afin d'introduire les concepts fondamentaux mais insistons surtout sur les propriétés des systèmes Heisenberg, dont se rapprochent les échantillons BSZCGO( $p$ ) et SCGO( $p$ ) étudiés par la suite. Pour des spins classiques, étudiés exhaustivement au début des années 90, l'existence de modes mous à toutes les températures provoque l'absence d'ordre à longue distance et la présence d'une dynamique de spins jusqu'à des températures bien inférieures à la température de Curie-Weiss.

Pour des spins quantiques, un état de *Liens de Valence Résonants* (RVB), proposé — à tort — pour la première fois par Anderson dans les réseaux triangulaires antiferromagnétiques Heisenberg puis dans les cuprates, est certainement le fondamental du système kagomé quantique idéal. La présence d'un gap de spin entre cet état fondamental singulet et la première excitation magnétique est prévue mais toujours discutée. La nature des excitations non-magnétiques *et* magnétiques reste d'autre part spéculative.

Nous verrons enfin que l'absence de corrélations à longue distance se traduit, dans la susceptibilité du réseau kagomé, par un comportement de type champ moyen valable jusqu'à des températures beaucoup plus basses que la température de Curie-Weiss.

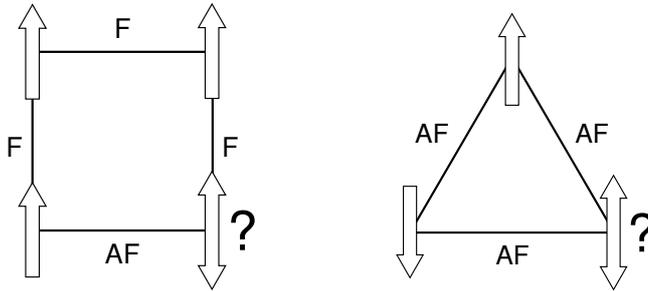


FIG. 2.1 – Exemples de frustration avec des spins Ising, générée par le désordre des interactions sur une plaquette carrée (gauche) et par la géométrie sur un triangle (droite).

## 2.1 Introduction générale

### 2.1.1 Frustration

Un système *frustré* est un système qui ne peut pas minimiser *simultanément* toutes les énergies d'interaction individuelles. Il existe deux types de frustration dans les systèmes magnétiques, illustrées avec des spins Ising dans la figure 2.1 :

- la *frustration par le désordre* est due à des interactions *aléatoirement* ferromagnétiques (F) ou antiferromagnétiques (AF) sur le réseau de spins (figure 2.1 (gauche)) et a longuement été étudiée dans le cas des verres de spins (voir par exemple la revue de Binder & Young (1986)). Ce désordre des interactions peut par exemple être généré par la localisation aléatoire d'impuretés magnétiques (*CuMn*, *AuFe* *AgMn*...) et un couplage spin-spin oscillant et/ou variable en signe avec la distance ;
- la *frustration géométrique* est uniquement due à la *topologie* du réseau magnétique, dont l'illustration la plus simple est un triangle portant un spin sur chaque sommet avec des interactions AF entre les proches voisins (figure 2.1). Contrairement aux verres de spin, il n'existe pas de désordre d'interaction dans ces systèmes.

Il est clair que, dans les deux cas présentés sur la figure 2.1, il existe *deux* fondamentaux Ising possibles une fois que la direction d'*un* des spins de la plaquette, carrée ou triangulaire, est fixée. Dans le cas de la frustration géométrique, la dégénérescence du fondamental en l'absence de désordre induit des états fondamentaux originaux particulièrement intéressants d'un point de vue théorique.

### 2.1.2 Dégénérescence du fondamental

Considérons un système de spins, de coordinance  $z$ , avec des interactions antiferromagnétiques  $J > 0$  entre plus proches voisins  $\langle i, j \rangle$ .<sup>1</sup> Le hamiltonien  $\mathcal{H}$  de ce système s'écrit

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j . \quad (2.1)$$

Sur un réseau carré (2D) ou cubique (3D), l'énergie de cet hamiltonien est minimisée lorsque les spins sont antiparallèles deux à deux. Ce fondamental est unique — à une

<sup>1</sup>Nous n'aborderons pas les systèmes à interactions ferromagnétiques même si, contre-intuitivement, elles peuvent également générer de la frustration dans certains pyrochlores en présence d'anisotropie sur site. L'état fondamental original est alors appelé *glace de spins* (voir [Ramirez *et al.* (2000)] par exemple).

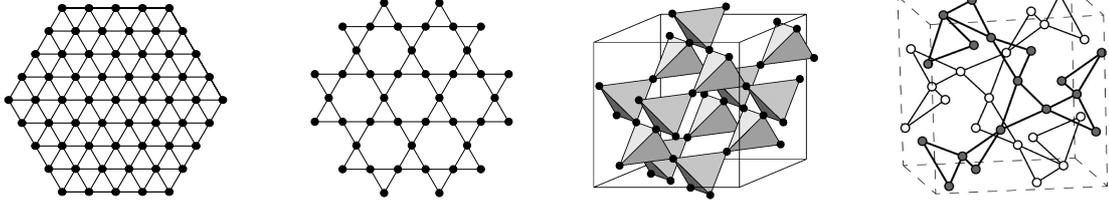


FIG. 2.2 – Réseaux triangulaire, kagomé, pyrochlore (ou spinelle) et grenat (de gauche à droite).

rotation globale près —, est appelé *état de Néel* et est constitué de deux sous réseaux de spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$ .

Nous venons de voir que la géométrie de cet état de Néel usuel, à deux sous réseaux, est incompatible avec un réseau à base de triangles. Que devient le fondamental d'un réseau *macroscopique* dans ces systèmes (figure 2.2) ?

### ★ Spins Ising

Lorsque  $T = 0$ , l'énergie d'un système de spins Ising est minimisée pour une quelconque configuration qui maximise le nombre de spins plus proches voisins antiparallèles. La dégénérescence deux pour un triangle isolé augmente exponentiellement avec la taille du réseau [Moessner & Sondhi (2001a)].

La définition de l'entropie  $S$  d'un système est  $S = k_B \ln(\Omega)$  où  $\Omega$  est le nombre d'états accessibles. La *dégénérescence du fondamental* ( $\Omega > 1$ ) est donc synonyme d'une *entropie finie* par spin. A température nulle, l'entropie par spin du réseau kagomé est très élevée (0.502 en unité de  $k_B$ ) par rapport à celle du réseau triangulaire (0.323) et du réseau pyrochlore (0.216). Elle correspond à plus de la moitié de la valeur maximale  $\ln 2 \approx 0.693$ , atteinte pour des spins paramagnétiques. D'autre part, cette valeur est extrêmement proche de la valeur trouvée par Pauling pour des triangles isolés (0.501) et suggère ainsi l'existence de corrélations à très courte portée dans le réseau kagomé. Le fondamental Ising est donc désordonné à  $T = 0$ . Il n'existe apparemment pas de phénomène d'ordre par le désordre — concept sur lequel nous reviendrons dans le cadre des spins Heisenberg — dans ces systèmes [Huse & Rutenberg (1992); Moessner *et al.* (2000); Moessner & Sondhi (2001b)], ni, à notre connaissance, de composés expérimentaux frustrés *antiferromagnétiques* avec des spins Ising.

### ★ Spins Heisenberg classiques

Dans le cas des réseaux frustrés à base de triangles, l'équation 2.1 peut se réécrire avantageusement sous la forme

$$\mathcal{H} = \frac{J}{b} \sum_N \left( \sum_{i=1}^p \mathbf{S}_i \right)^2 - \underbrace{\frac{J}{b} \sum_N \left( \sum_{i=1}^p \mathbf{S}_i^2 \right)}_{\text{constante}}, \quad (2.2)$$

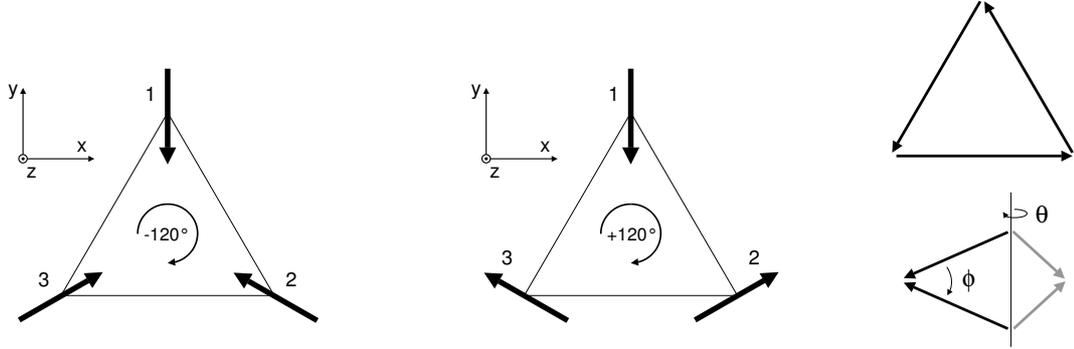


FIG. 2.3 – Gauche et centre : représentation de deux fondamentaux coplanaires possibles pour des spins Heisenberg sur les sommets d'un triangle. La chiralité  $\varsigma$  peut être antiparallèle (-) ou parallèle (+) à  $\mathbf{z}$ . Droite : il existe deux degrés de liberté supplémentaires pour que la somme de 4 spins soit nulle dans le cas du réseau pyrochlore.

où la somme sur  $p$  est effectuée sur un *cluster* de spins frustré (un triangle ( $p = 3$ ) pour les réseaux triangulaires, kagomé, grenat, ou un tétraèdre ( $p = 4$ ) pour les réseaux pyrochlores ou cfc par exemple),  $N$  est le nombre de clusters et  $b$  le nombre de clusters auxquels appartiennent chaque spin ( $b = 6$  pour les réseaux de triangles à *côtés* partagés,  $b = 2$  pour les réseaux de triangles à *sommets* partagés). La deuxième somme est une constante. Le *fondamental* de ce système est donc obtenu lorsque la somme des spins appartenant à un cluster est nulle ( $\sum_{i=1}^p \mathbf{S}_i = 0$ ).

**Réseaux triangulaire et kagomé** Considérons dans un premier temps les états de spins coplanaires, suffisants pour comprendre le principe de dégénérescence du fondamental. Il existe, pour *un* triangle, *deux* fondamentaux : les spins sont tournés de  $+120^\circ$  de proche en proche, soit en prenant les sommets du triangle dans le sens des aiguilles d'une montre, soit dans le sens inverse (figure 2.3). Le paramètre d'ordre  $\varsigma$  de cet état est appelé *chiralité* et est donné par

$$\varsigma = \frac{2}{3\sqrt{3}} (\mathbf{S}_1 \wedge \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \wedge \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \wedge \mathbf{S}_1) . \quad (2.3)$$

Dans le réseau triangulaire, le choix de la chiralité d'un seul triangle détermine la configuration du réseau (figure 2.4). La dégénérescence existant dans le modèle d'Ising est donc levée et le nombre de fondamentaux est seulement 2. Dans le réseau kagomé, le choix de la chiralité d'un triangle ne limite pas celle des autres triangles (figure 2.4) et la dégénérescence de son fondamental reste macroscopique. Par exemple, le nombre de fondamentaux où les spins du réseau sont coplanaires est  $1.1833^N$ , où  $N$  est ici le nombre de sites (voir [Ritchey *et al.* (1993)]).

**Réseau pyrochlore** Il existe deux degrés de liberté supplémentaires liés à l'orientation des spins pour que leur somme soit nulle sur un tétraèdre par rapport à un triangle (figure 2.4). Le fondamental de ce système est donc à nouveau macroscopiquement dégénéré.

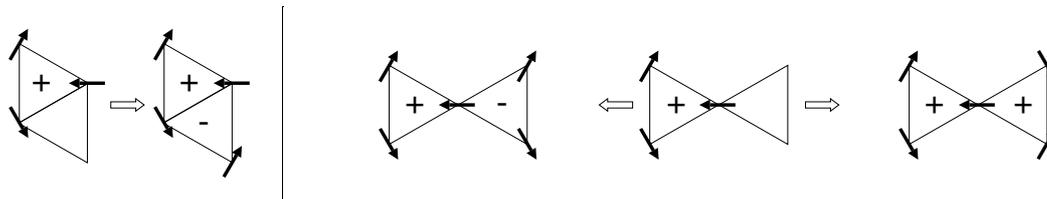


FIG. 2.4 – Gauche : dégénérescence 2 pour deux triangles à côté en commun (idem pour le réseau triangulaire). Droite : dégénérescence 6 pour deux triangles à sommet en commun (macroscopique pour le réseau kagomé).

C'est la géométrie à sommets partagés, de faible coordinance<sup>2</sup> qui est responsable de l'existence d'une entropie extensive à  $T = 0$ .

## 2.2 Fondamental du kagomé Heisenberg classique antiferromagnétique

La dégénérescence du fondamental n'est pas une condition suffisante pour obtenir un fondamental magnétique fluctuant, de type liquide de spin, à basse température. En effet le fondamental des verres de spin est également dégénéré mais l'historique de leur refroidissement permet la sélection de minima locaux d'énergie et ainsi un gel magnétique. Nous allons voir que la géométrie des systèmes frustrés induit au contraire des fluctuations magnétiques y compris à  $T = 0$ .

### 2.2.1 Existence de modes mous et fluctuations

La faible coordinance des réseaux à sommets partagés est responsable d'une autre propriété remarquable dans le cas Heisenberg : il est possible de modifier *continûment* l'orientation d'un nombre fini de spins sans modifier la valeur de l'énergie  $U$  du système, quelle que soit la température.

Par exemple, dans la base des états coplanaires du kagomé, de tels *modes mous* sont obtenus en choisissant une boucle où alternent deux types de spins et en les faisant précéder autour de l'axe défini par le troisième spin (*e.g.* figure 2.5) [Huse & Rutenberg (1992); Chandra *et al.* (1993)]. Plus généralement, les simulations numériques de Keren (1994b) montrent que la densité d'état des excitations magnétiques d'énergie nulle augmente continûment lorsque la température diminue et ne présente pas de transition pour  $T \gtrsim 10^{-3}J$ . Au contraire, un maximum de cette densité est observé pour  $T \sim 10^{-1}J$  dans le réseau carré (figure 2.6 (gauche)) [Keren (1994c)]. Le réseau pyrochlore est également désordonné et fluctuant pour toutes les températures (figure 2.6 (droite)) [Moessner & Chalker (1998b,a)].

Dans les systèmes de spins Heisenberg classiques, l'existence de ces modes mous dans les systèmes à base de triangles ou de tétraèdres à sommets en commun est responsable

---

<sup>2</sup>2D : coordinance  $z = 4$  pour le kagomé à comparer à  $z = 6$  pour le triangulaire ; 3D :  $z = 6$  dans les pyrochlores à comparer à  $z = 12$  dans le réseau cfc.

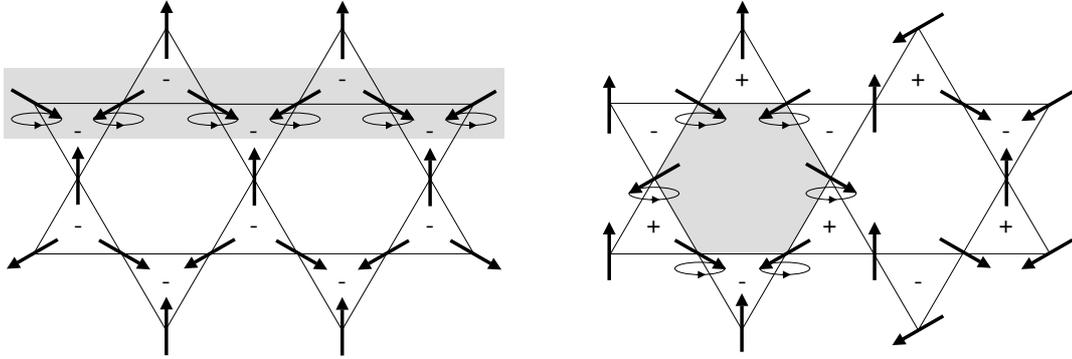


FIG. 2.5 – Configuration  $q = 0$  (périodicité  $\equiv$  maille cristallographique) et  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (périodicité  $\equiv 3 \times$  maille). Les spins impliqués dans un mode mou sont dans les zones grisés.

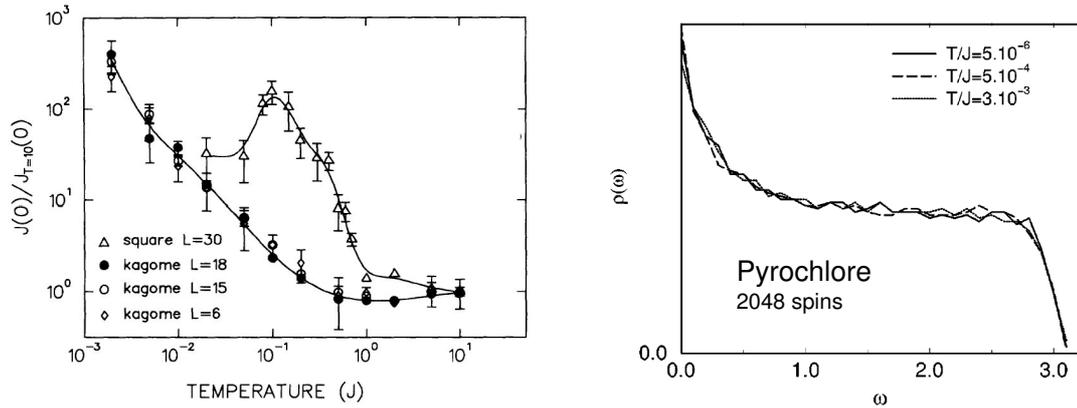


FIG. 2.6 – Gauche : poids  $\rho(\omega = 0)$  des excitations d'énergie nulle dans les réseaux antiferromagnétiques Heisenberg kagomé et carré, en fonction de  $T$ . Une transition est observée dans le réseau carré, où  $\rho(0)$  passe par un maximum à  $T \sim 0.1J$ , contrairement aux cas du réseau kagomé (d'après Keren (1994c)). Droite : spectre des excitations  $\rho(\omega)$  à basse température dans le réseau pyrochlore antiferromagnétique Heisenberg. Comme dans le réseau kagomé, aucune transition n'est observée à basse température (d'après Moessner & Chalker (1998a)).

de l'absence d'ordre magnétique.

### 2.2.2 Ordre par le désordre

Tous les états possibles tels que la somme des spins soit nulle sur chaque triangle ont la même énergie interne  $U$  et sont équiprobables à  $T = 0$ . Seule la présence de perturbations de l'hamiltonien, comme des interactions à longue portée, de l'anisotropie sur site, des distortions de réseau ou des lacunes de spins peuvent permettre de minimiser  $U$  [Palmer

& Chalker (2000); Tchernyshyov *et al.* (2002); Elhajal *et al.* (2002); Dommange *et al.* (2003); Zhitomirsky *et al.* (2000)]. En l'absence de telles perturbations et lorsque  $T \neq 0$ , c'est la minimisation de l'énergie libre  $F = U - TS$  qui peut permettre de discriminer quelles sont les configurations, si elles existent, qui maximisent l'entropie, et si dans ce cas leur sélection entraîne une transition de phase lorsque  $T \rightarrow 0$ .

La prise en compte de fluctuations thermiques par des développements haute température [Harris *et al.* (1992); Elstner & Young (1994)] ou des simulations Monte-Carlo [Chalker *et al.* (1992); Reimers & Berlinsky (1993)] montre que les états coplanaires maximisent l'entropie et ont donc un poids statistique de Boltzmann plus important à  $T \rightarrow 0$ . Un état *nématique*<sup>3</sup> est donc sélectionné par la température alors que paradoxalement, un calcul à  $T = 0$  ne privilégie aucune configuration. Ce phénomène, appelé « ordre par le désordre », a été développé pour la première fois par Villain *et al.* (1980) dans le cadre du modèle d'Ising appliqué à un réseau carré à interactions ferromagnétiques avec des impuretés diluées. Il peut être généralisé à la présence d'un champ magnétique extérieur [Zhitomirsky *et al.* (2000)].

En particulier, les configurations appelées  $\mathbf{q} = 0$  (figure 2.5 (gauche)) et  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (figure 2.5 (droite)) sont définies par un vecteur d'onde unique et mettent en jeu des modes mous respectivement sur des boucles rectilignes infinies et sur des hexagones. En présence de *faibles interactions entre les deuxièmes ( $J_2$ ) et troisièmes ( $J_3$ ) voisins*, elles sont sélectionnées lorsque  $J_2 > J_3$  ( $\mathbf{q} = 0$ ) et  $J_2 < J_3$  ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) [Harris *et al.* (1992)]. Plus généralement, il semble que l'introduction de *fluctuations quantiques* (ou thermiques) lève également la dégénérescence de l'état nématique, favorisant la configuration  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  qui a une densité d'états excités plus grande. La longueur de corrélation diverge exponentiellement avec la température ( $\xi_{\sqrt{3}} \propto \exp(c/T)$ ) et un ordre à longue distance n'est possible qu'à  $T = 0$  [Chubukov (1992); Huse & Rutenberg (1992); Sachdev (1992)].

Le cas des bicouches kagomé est probablement légèrement différent. Arimori & Kawamura (2001) ont en effet montré que les états coplanaires  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ou  $\mathbf{q} = 0$  ne sont pas sélectionnés dans les bicouches et prédisent d'autre part une transition chirale lorsque les interactions entre deuxièmes voisins sont grandes ( $J/2$ ).

Notons enfin que contrairement au cas des spins Ising, un système de spins Heisenberg ne peut s'ordonner vers un état de Néel qu'en dimension 3 si  $T \neq 0$ . Dans les systèmes bidimensionnels, une transition de phase est uniquement possible lorsque  $T = 0$  [Mermin & Wagner (1966)]. Les *systèmes Heisenberg en dimension 1 ou 2* ne s'ordonnent pas à température finie car le gain d'entropie induit par la création d'excitations de basse énergie est toujours favorable à l'absence d'ordre. Cependant ces excitations (magnons...) présentent des longueurs d'onde très grandes à l'échelle de la maille et sont associées à des longueurs de corrélation finies (non nulles), y compris au dessus de la température de Curie Weiss  $\theta_{CW}$ , croissant lorsque la température diminue. La portée des corrélations devient alors telle que toute perturbation, telles des couplages tridimensionnels, entraîne l'existence d'un ordre lorsque la température est assez basse [de Jongh & Miedema (1974)].

---

<sup>3</sup>La fonction de corrélation de l'état nématique se définit ici à l'aide de la chiralité par  $g(\mathbf{r}_{\alpha,\beta}) = [\frac{3}{2} \langle (\zeta_{\alpha} \cdot \zeta_{\beta})^2 \rangle - \frac{1}{2}]$ , où  $\mathbf{r}_{\alpha,\beta}$  désigne le vecteur séparant deux triangles  $\alpha$  et  $\beta$ . Le terme « nématique » est employé par analogie avec les cristaux liquides qui montrent, dans cet état, l'existence d'un axe d'anisotropie selon lequel s'alignent les molécules. L'axe d'anisotropie correspond dans notre cas à l'axe orthogonal au plan défini par la coplanarité des spins.

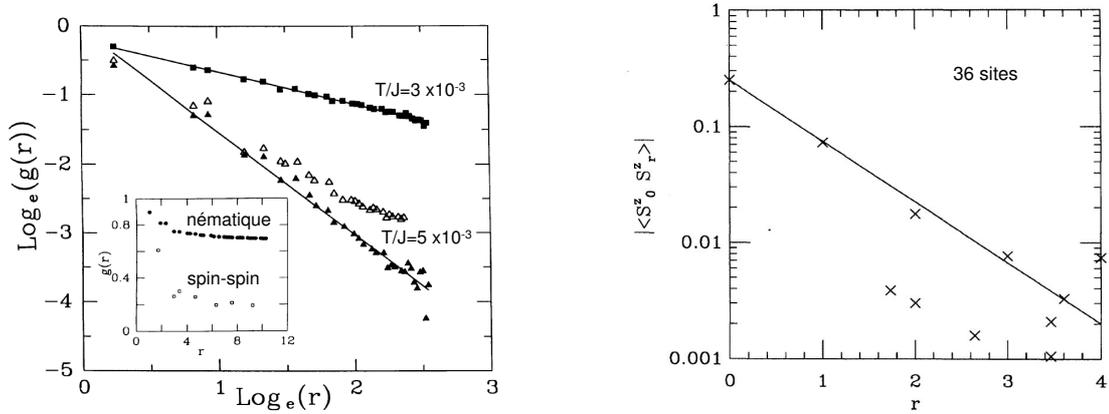


FIG. 2.7 – Gauche : Spins classiques. Valeurs de la fonction de corrélation nématique  $g(r)$  en fonction de la distance entre deux triangles pour deux valeurs de température différentes. Pour la basse température, les  $\triangle$  et les  $\blacktriangle$  sont les calculs pour 432 et 768 sites. Encart : fonctions de corrélations nématique et spin-spin pour  $T/J = 2.5^{-4}$ , 432 sites (d'après Chalker et al. (1992)). Droite : Spins quantiques,  $S = \frac{1}{2}$ . Fonction de corrélation spins-spins (d'après Leung & Elser (1993)). Dans les deux cas, les corrélations spin-spin restent à courte portée à basse température.

Dans les *systèmes frustrés*, ce sont les arrangements particulier des spins, coplanaires dans le kagomé, qui minimisent l'énergie libre. Ils peuvent être extrêmement localisés (6 spins pour l'état  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ), ce qui implique des longueurs de corrélation spin-spin faibles, y compris jusqu'à des températures  $T \lesssim \theta_{CW}$ .

### 2.2.3 Des corrélations à courte distance

Les configurations  $\mathbf{q} = 0$  et  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  représentent des minima *locaux* d'énergie libre [Chubukov (1992)] et semblent sélectionnées à  $T = 0$ . Cependant, d'autres études, introduisant par exemple de l'anisotropie sur site, en perturbation [Singh & Huse (1992)], ou considérant la création de domaines de chiralité dans l'état  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  [Reimers & Berlinsky (1993)] ont montré que l'état à  $T = 0$  reste désordonné. Finalement, Chalker *et al.* (1992) ont montré, par des simulations Monte-Carlo, que si la longueur de corrélation d'un état nématique est à courte portée lorsque  $T \ll J$  et diverge probablement à  $T = 0$  (figure 2.7 (gauche)), la longueur de corrélation spin-spin  $g_S(r) = \langle \mathbf{S}(0) \cdot \mathbf{S}(r) \rangle$  reste à courte portée même pour de faibles températures (encart de la figure 2.7 (gauche)) et l'entropie reste finie. Enfin, ces auteurs prévoient également que pour des spins  $\frac{3}{2}$ , les aspects quantiques doivent dominer le comportement basse température ( $T \lesssim 0.2J$ ). Sachant que nous allons étudier, dans ce mémoire, des systèmes de spins  $\frac{3}{2}$ , avec  $J \sim 40$  K, jusqu'à des températures de l'ordre de  $10^{-3}J$ , il semble naturel d'aborder désormais le problème quantique, qui présente cependant certaines analogies avec le problème classique que nous venons d'aborder.

## 2.3 Hamiltonien Heisenberg quantique

Le modèle d'Heisenberg appliqué au réseau kagomé avec des spins  $\frac{1}{2}$  mène à une énergie par liaison très élevée,  $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \approx -0.44$  [Leung & Elser (1993)], proche ( $\sim 87\%$ ) de l'énergie par liaison dans un triangle isolé. Cependant, cette valeur reste très inférieure au cas classique ( $E_{qu.}/E_{cl.} \sim 1.74$ ), avec un rapport beaucoup plus grand que dans tous les autres systèmes 2D. La géométrie kagomé est donc celle qui offre la plus grande stabilisation par des fluctuations quantiques en deux dimensions.

De nombreux travaux théoriques montrent que le fondamental est désordonné [Zeng & Elser (1990)] et que tous les types de corrélations, spin-spin (*e.g.* figure 2.7 (droite)), dimère-dimère ou chiralité, sont à courte portée [Leung & Elser (1993); Singh & Huse (1992); Elstner & Young (1994)]. Notons que des résultats comparables sont obtenus dans les pyrochlores [Canals & Lacroix (1998)]. Une revue des propriétés des systèmes frustrés quantiques bidimensionnels est présentée par Misguich & Lhuillier (2003). Nous présentons ici d'abord les résultats de diagonalisation exacte, qui soutiennent l'hypothèse d'un fondamental RVB, développée ensuite.

### 2.3.1 Existence d'un gap fondamental-triplet et entropie extensive ?

Des calculs de diagonalisation exacte sur le réseau kagomé avec des spins  $\frac{1}{2}$  montrent qu'il existe probablement un gap, de l'ordre de  $J/20$  entre l'état fondamental singulet et le premier état triplet [Lecheminant *et al.* (1997); Waldtmann *et al.* (1998)]. Cependant la taille maximale des échantillons (36 spins) reste trop faible pour être catégorique sur cette valeur et sur son existence même. Quoi qu'il en soit, la propriété remarquable dans la géométrie kagomé reste la *prolifération d'états singulets de basse énergie* dans le *gap fondamental-triplet* (figure 2.8). Ce nombre macroscopique d'états semble être l'équivalent quantique de la dégénérescence macroscopique du kagomé classique. L'introduction de faibles interactions ferromagnétiques entre les deuxièmes voisins ne semble pas induire d'ordre, y compris nématique. Ceci montre la robustesse de cet état face à de possibles perturbations.

*Il semblerait de plus qu'il n'y ait pas de gap dans le secteur singulet.* Dans ce cas, le nombre de singulets dans le gap est proportionnel à  $\sim 1.15^N$  quelle que soit la borne supérieure choisie pour l'énergie. Ainsi lorsque  $T \rightarrow 0$  nous retrouvons, comme dans le cas classique, une entropie extensive, où l'entropie par site est  $\propto \ln(1.15) \sim 0.2 \ln(2)$  [Misguich & Lhuillier (2003)].

Sindzingre *et al.* (2000) ont montré, par diagonalisation exacte, que ce nombre d'états singulets exceptionnellement grand à basse température se traduit par une *chaleur spécifique*  $\propto T^2$  à basse température, peu sensible au champ magnétique appliqué.

Notons enfin que la dégénérescence des premiers états magnétiques semble également être particulièrement élevée [Georges *et al.* (2001)]. Ceci laisse prévoir une forte valeur de la susceptibilité au dessus du gap, cohérente avec les calculs de diagonalisation exacte de Lhuillier & Sindzingre (2001), sur lesquels nous reviendrons plus loin.

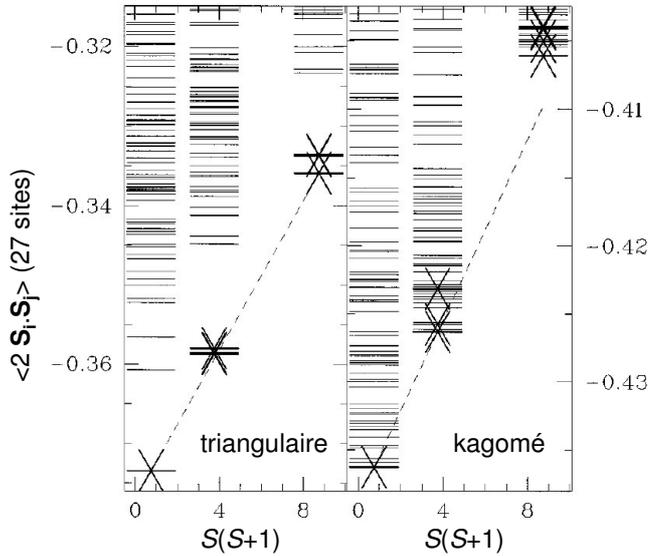


FIG. 2.8 – Spectre de basse énergie dans les réseaux triangulaire et kagomé pour des échantillons de 27 spins. Dans le cas triangulaire, l'état singulet est clairement séparé du premier état excité par un gap en énergie alors qu'il existe un continuum d'états singulets de basse énergie dans le réseau kagomé (d'après Lecheminant et al. (1997)).

### 2.3.2 Etat fondamental RVB

Le modèle dit des *Liens de Valence Résonants* (RVB pour « Resonating Valence Bond ») a été proposé pour la première fois par Anderson (1973) dans le cadre du réseau triangulaire avec des spins Heisenberg puis par Fazekas & Anderson (1974), toujours dans ce réseau, pour des spins Heisenberg anisotropes. Un tel fondamental est la superposition de tous les états possibles formés de singulets  $|i, j\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_i \downarrow_j\rangle - |\downarrow_i \uparrow_j\rangle)$ , de portée quelconque, et est ainsi désordonné. Alors que Jolicoeur & Le Guillou (1989); Bernu *et al.* (1992) ont ensuite montré que le réseau triangulaire avec des spins  $\frac{1}{2}$  Heisenberg est ordonné, l'état RVB a été proposé notamment dans le cadre des cuprates à haute température critique [Anderson (1987)], à nouveau dans certains réseaux triangulaires [Baskaran (2003)], mais surtout dans le réseau kagomé avec des spin  $\frac{1}{2}$  [Zeng & Elser (1995); Mambrini & Mila (2000)].

Il existe deux types de fondamentaux RVB. Le premier est à longue portée comme nous venons de le voir. Il est illustré dans la figure 2.9 (gauche) dans un réseau kagomé. Le deuxième est à courte portée (SRRVB pour « Short Range RVB ») et les singulets résonants sont dans ce cas constitués de spins proches voisins (figure 2.9 (droite)). La dégénérescence de l'état SRRVB croît apparemment comme  $\sim 1.26^N$  dans le réseau kagomé [Elser (1989)], valeur bien supérieure au résultat obtenu par diagonalisation exacte. Cependant Mila (1998); Mambrini (2000); Mambrini & Mila (2000) ont montré, en prenant en compte la non-orthogonalité des éléments de la base d'états singulets proches voisins et en étudiant dans un premier temps le cas de triangles isolés, que cette valeur est certainement plus faible, comprise entre  $1.18^N$  et  $1.15^N$ . Ces calculs montrent d'autre part que le modèle SRRVB prédit l'absence de gap dans le secteur singulet, avec un spectre d'excitations très proche des résultats de diagonalisation exacte. *Un fondamental SRRVB reste donc le meilleur candidat sur le réseau kagomé quantique.*

La nature résonante de l'état RVB permet en outre la création d'excitations magnéti-

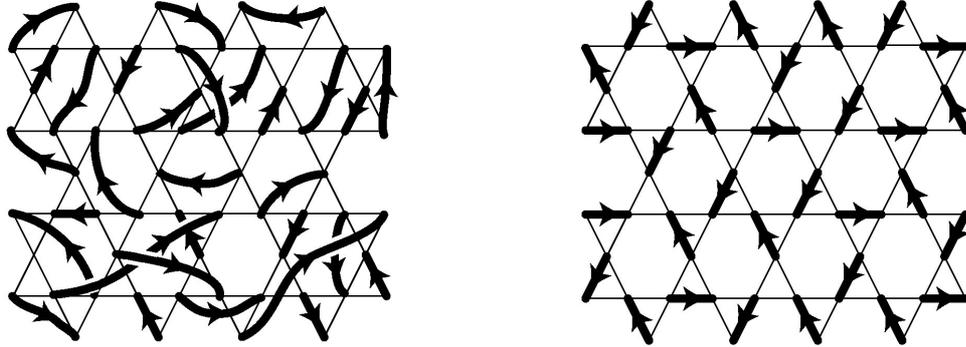


FIG. 2.9 – Fonction d'onde d'un modèle RVB (gauche) et SRRVB (droite) sur le réseau kagomé. Chaque trait noir représente un état  $[i, j] = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_i \downarrow_j\rangle - |\downarrow_i \uparrow_j\rangle)$  (d'après Mambrini (2000)).

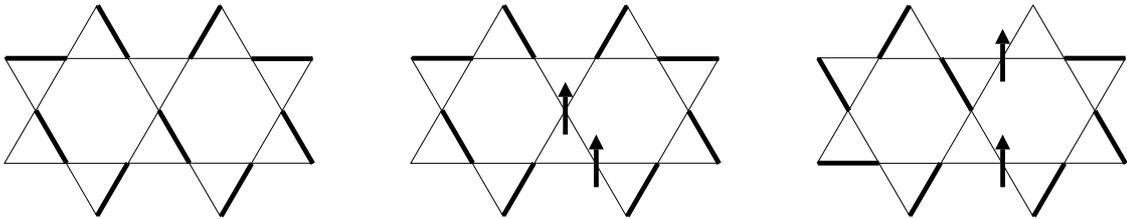


FIG. 2.10 – Schématisation de la création de deux spinons. Gauche : état RVB à un instant donné. Centre : un triplet est créé sous l'effet de la température ou d'un champ magnétique. Droite : la résonance des singulets scinde le triplet en deux spinons déconfinés.

ques particulières. En effet lorsqu'un triplet est créé, la résonance des singulets permet la séparation des deux spins non appariés, appelés *spinons déconfinés*, si le coût d'entropie n'est pas défavorable (figure 2.10). C'est apparemment le cas dans les réseaux triangulaires et kagomé [Sachdev (1992); Misguich *et al.* (2003); Moessner *et al.* (2001)]. Le gap singulet-spinon est probablement du même ordre de grandeur que le gap singulet-triplet calculé par diagonalisation exacte. Les calculs de Dommenge *et al.* (2003) montrent que des défauts du pavage du réseau kagomé avec des singulets, créés par des lacunes de spins, sont énergétiquement plus favorables lorsqu'ils sont éloignés. Ceci paraît cohérent avec l'image de spinons déconfinés qui se repoussent lorsqu'ils sont créés mais ce problème reste encore très spéculatif et entièrement ouvert en raison de la taille finie des échantillons étudiés.

## 2.4 Susceptibilité du réseau kagomé : absence de transition et gap de spin ?

Une partie importante de notre travail a consisté à étudier la susceptibilité de la bicouche kagomé BSZCGO et celle liée aux défauts de ce composé. Nous présentons ainsi, dans cette partie, différents calculs de la susceptibilité des systèmes kagomé et utiliserons ces résultats par la suite. Le caractère le plus marquant réside dans le fait que la susceptibilité reste de type champ moyen jusqu'à des températures bien plus basses que la température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$ . Son inverse reste par exemple grossièrement linéaire en fonction de la température jusqu'à  $T \sim 0.2\theta_{CW}$ . Notons que la plupart des approches permettent également de calculer la chaleur spécifique de ces systèmes.

### 2.4.1 Champ moyen appliqué à des spins isolés

Une méthode de champ moyen donne la susceptibilité  $\chi_{CM}$  des spins  $S$  pour  $T \gtrsim \theta_C$  [Kittel (1996)] :

$$\chi_{CM}(T) = \frac{C_{CW}}{T + \theta_{CW}}, \quad (2.4)$$

où  $C_{CW}$  est la *constante de Curie* et  $\theta_{CW}$  la *température de Curie-Weiss* :

$$C_{CW} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B} \quad (2.5)$$

$$\theta_{CW} = \frac{zS(S+1)J}{3}. \quad (2.6)$$

$p = g\sqrt{S(S+1)}$  est le *moment effectif* des spins  $S$ . L'inverse de cette susceptibilité est linéaire et croise l'axe des températures en  $-\theta_{CW}$ . Réciproquement, l'inverse d'une susceptibilité linéaire et s'extrapolant à une température négative  $-\theta$  est la signature d'interactions antiferromagnétiques et la température de Curie-Weiss est  $\theta_{CW} \sim \theta$ . Dans le cas des systèmes frustrés expérimentaux,  $\theta_{CW}$  est souvent si élevée que la susceptibilité est mesurée pour  $T \lesssim \theta$ . Nous verrons ainsi que certaines corrections doivent être prises en compte dans cette extrapolation linéaire.

### 2.4.2 Champ moyen appliqué à des clusters de spins

La première de ces méthodes reste une approche de champ moyen appliquée à des clusters plutôt qu'à des moments individuels. Garcia-Adeva & Huber (2001, 2002) ont utilisé cette approche pour les systèmes antiferromagnétiques frustrés à géométrie kagomé et pyrochlore, en la rebaptisant *modèle de la constante de couplage généralisée* (GCC pour « Generalized Constant Coupling »).

Dans un premier temps, la susceptibilité thermodynamique  $\chi_p$  d'un *cluster* est calculée exactement en présence d'un champ externe  $H$ . Chaque cluster comporte  $p$  spins et est un triangle pour un kagomé ( $p = 3$ ) ou un tétraèdre pour un pyrochlore ( $p = 4$ ).

Il faut ensuite introduire l'interaction entre les clusters. Un cluster est entouré par  $(p-1)p$  spins, c'est à dire l'équivalent de  $p-1$  clusters. Le champ effectif créé par ses voisins peut donc s'écrire  $(p-1)H'$  où le champ  $H'$  est le champ créé par un cluster.<sup>4</sup>

La susceptibilité  $\chi_{GCC}$  des spins, dépendant de  $p$ , est finalement calculée à l'aide d'une équation autocohérente égalisant l'aimantation  $\approx \chi_p(H + (p-1)H')/p$  du spin d'un cluster à l'aimantation calculée dans un modèle de Curie-Weiss, donnée par la fonction de Brillouin dans le champ  $H + (p-1)H'$ .

$\chi_{GCC}$  est représentée sur la figure 2.11 pour des spins  $S = \frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$  et  $\frac{5}{2}$  pour le kagomé. Ce calcul de champ moyen n'est pas valable pour les basses températures. Naturellement, l'aimantation d'un triangle diverge pour une température assez basse ( $T \lesssim 0.1J$ ),<sup>5</sup> alors que celle d'un tétraèdre est nulle.

L'intérêt de l'approche GCC est qu'il n'y a aucune contrainte sur la valeur du spin alors que les développements haute température et les calculs de diagonalisation exacte, présentés ci-dessous, n'ont été réalisés pour l'instant que pour des spins  $\frac{1}{2}$ .

### 2.4.3 Développement haute température

La susceptibilité de Curie-Weiss,  $\chi_{CM}(T)$ , n'est que le premier terme du développement en série haute température de la susceptibilité statique  $\chi_0(T) = \frac{1}{T} \sum_r \langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_r \rangle = \frac{1}{T} \sum_{n=0}^{\infty} a_n T^{-n}$ . Dans le cas d'un réseau kagomé de spin  $\frac{1}{2}$ , les termes suivants de cette série ont été calculés par Harris *et al.* (1992) au neuvième ordre, puis par Elstner & Young (1994) jusqu'à l'ordre 16 en  $1/T$ . Ils ont ensuite utilisé les approximants de Padé  $[m/n]$ , quotient de polynômes dont la convergence est plus rapide que la série de Taylor, pour exprimer la susceptibilité  $\chi_{[m/n]}$  d'un plan kagomé. La figure 2.11 montre  $\chi_{[7/5]}$  calculée par Elstner & Young (1994).

Harris *et al.* (1992) ont comparé leur résultat ( $\chi_{[4/4]}$ ) pour des spins  $\frac{3}{2}$  (valable à haute température) à la susceptibilité macroscopique de SCGO( $p$ ), mesurée pour  $T \sim \theta_{CW}$  et trouvent que pour des mesures à des températures de l'ordre de  $\theta_{CW}$ , il faut diminuer la température  $\theta_{CW}$  trouvée avec un simple ajustement Curie-Weiss d'un facteur  $\sim 1.5$  afin de déterminer le « vrai »  $\theta_{CW}$  ainsi que la valeur de  $J$ . Ceci est cohérent avec le calcul de  $\chi_{GCC}(S > 1/2)$  (figure 2.12).

### 2.4.4 Diagonalisation exacte ( $S = \frac{1}{2}$ )

Le développement haute température est valable pour  $T \gtrsim J/2$ . Les effets quantiques sont à prendre en compte pour des températures plus basses et seules des méthodes de diagonalisation exacte peuvent donner l'évolution de la susceptibilité et de la chaleur spécifique en fonction de  $T$ . La limitation majeure de ces méthodes provient de la taille finie du réseau de  $N$  spins sur lequel est effectué le calcul et dont nous notons la susceptibilité  $\chi_{DE}(N)$ . En effet, si les calculs de Sindzingre *et al.* (2000) sur 18 sites n'apportaient qu'une correction mineure par rapport au développement haute température  $\chi_{[7/5]}$ , les calculs effectués plus tard sur 36 sites (figure 2.11) [Lhuillier & Sindzingre (2001)] montrent

---

<sup>4</sup>Dans une méthode de champ moyen conventionnelle, le champ interne sur *un* spin est créé par ses  $2(p-1)$  proches voisins.

<sup>5</sup>Le spin total d'un triangle est égal à  $S$  à  $T = 0$  lorsque les spins sont quantiques.

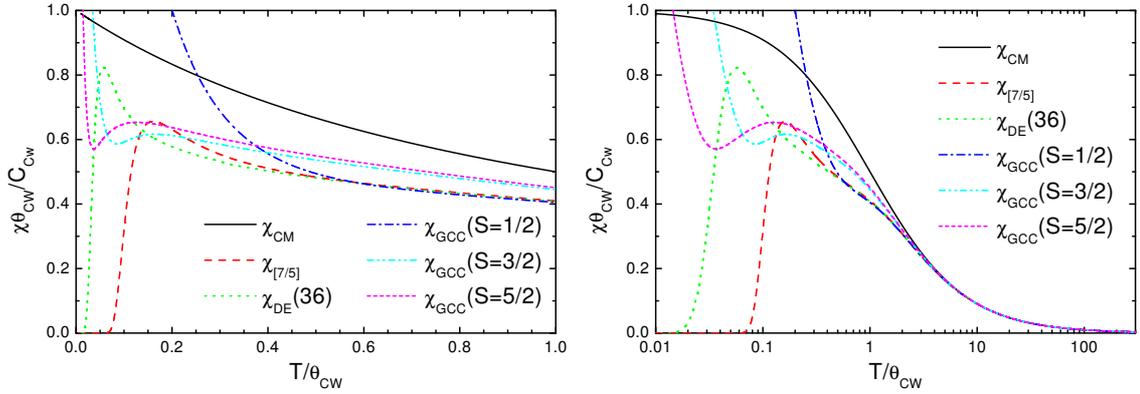


FIG. 2.11 – Calculs théoriques de la susceptibilité du réseau kagomé. Lorsque  $T \gtrsim 2\theta_{CW}$ , toutes les approches coïncident avec  $\chi_{CM}$ . Pour les plus basses températures, la susceptibilité dépend de la taille du spin  $S$ . Toutes les approches prévoient un maximum de la susceptibilité entre  $0.05\theta_{CW}$  et  $0.2\theta_{CW}$ .

que l'effet de taille est loin d'être négligeable. La convergence n'est probablement pas encore atteinte sur 36 sites et la susceptibilité risque d'être différente pour des systèmes plus grands. Notons que ces calculs de diagonalisation exacte montrent d'autre part que la chaleur spécifique du kagomé  $S = \frac{1}{2}$  est proportionnelle à  $T^2$  à basse température.

#### 2.4.5 Résumé

Le tableau 2.1 résume les différentes approches et leurs limitations, la figure 2.11 compare les susceptibilités calculées. La figure 2.12 permet d'autre part de remarquer que l'inverse de ces susceptibilités est presque linéaire lorsque  $T \lesssim \theta_{CW}$  mais s'extrapole à une valeur inférieure à  $-\theta_{CW}$  sur l'axe des températures.

TAB. 2.1 – Résumé des différentes approches donnant la susceptibilité du réseau kagomé ; limites en température et valeurs des spins utilisées. La limite du calcul de diagonalisation exacte provient de la taille des échantillons de spins étudiés. La deuxième colonne donne la notation correspondant aux figures 2.11 et 2.12.

modèle	notation	température	spin
champ moyen	$\chi_{CM}$	$T \gtrsim 2\theta_{CW}$	quelconque
champ moyen sur clusters	$\chi_{GCC}$	$T \gtrsim \theta_{CW}/2$	1/2
	$\chi_{GCC}$	$T \gtrsim \theta_{CW}/10$	$> 1/2$
développement haute température	$\chi_{[m/n]}$	$T \gtrsim \theta_{CW}/5$	1/2
diagonalisation exacte	$\chi_{DE}$	$T \rightarrow 0$	1/2

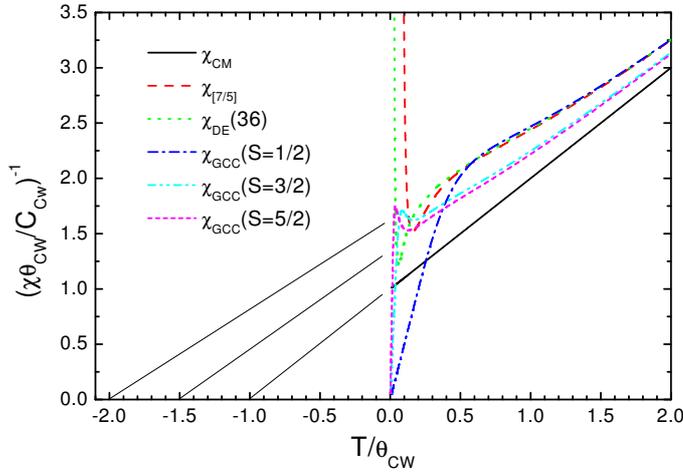


FIG. 2.12 – Inverse des susceptibilités représentées sur la figure 2.11. Lorsque  $T \lesssim \theta_{CW}$ , les déviations par rapport à la loi de Curie-Weiss habituelle donnent un comportement linéaire qui ne s'extrapole pas à  $-\theta_{CW}$ .

#### 2.4.6 Autres particularités

**Plateaux d'aimantation** Un plateau d'aimantation à  $\frac{1}{3}$  de l'aimantation à saturation est prévu pour un champ extérieur  $H_0 \sim 2J$  et une température  $T \lesssim T^* \sim 0.025J$  dans le kagomé classique [Zhitomirsky (2002)]. Ce plateau correspond à un arrangement colinéaire des spins, où deux spins sur trois sont parallèles au champ et où le troisième est antiparallèle (figure 2.13).

**Une transition verre de spin à basse température ?** Dans la plupart des échantillons connus, une transition, antiferromagnétique ou de type verre de spin, est observée à une température  $T_g$  bien plus basse que la température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$  calculée en champ moyen. Ramirez (1994) a ainsi défini le *rapport de frustration* comme

$$f = \theta_{CW}/T_g . \quad (2.7)$$

Ce facteur, typiquement compris entre 10 et 100, n'est qu'indicatif de l'importance de la frustration dans un composé.

Une transition verre de spin est caractérisée par une différence entre les mesures d'aimantation lorsque l'échantillon a été refroidi *sans* la présence d'un champ magnétique (ZFC pour « Zero Field Cooled ») et lorsqu'il a été refroidi *en présence* d'un champ magnétique, égal à celui utilisé lors de la mesure (FC pour « Field Cooled »). Une telle observation a été réalisée pour la première fois dans un système géométriquement frustré, sans désordre, par Greedan *et al.* (1986) dans  $Y_2Mo_2O_7$ , puis dans SCGO [Ramirez *et al.* (1990)].

Les verres de spins conventionnels, sont, paradoxalement, désordonnés et rien ne laisse imaginer que c'est le même mécanisme qui génère cette transition dans les systèmes frustrés. Les théoriciens s'intéressent ainsi à ce problème depuis plusieurs années. Ce gel ne semble pas être de type conventionnel, y compris en supposant l'existence de défauts de substitutions comme dans SCGO [Ritchey *et al.* (1993); Shender *et al.* (1993)].

Plus récemment, Mila & Dean (2002) ont montré, dans un système simpliste, qu'il *pouvait* y avoir une transition de type verre de spin sans désordre. Ferrero *et al.* (2003)

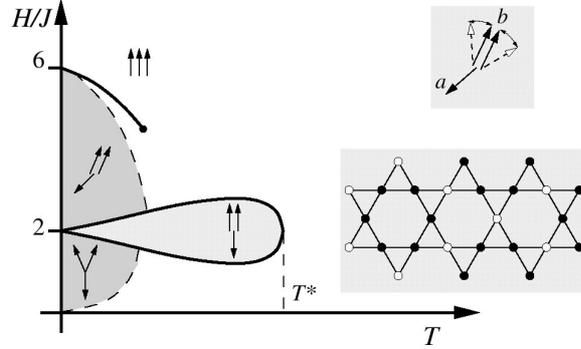


FIG. 2.13 – Diagramme de phase schématique du comportement du kagomé classique en fonction du champ et de la température. L'encart du haut montre le comportement des spins dans le mode quasicolinéaire ( $2J < H < 6J$  à  $T = 0$ ) et celui du bas montre l'arrangement des spins, dans ce mode, dans la configuration  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (points pleins : spins  $b$  ; points ouverts : spins  $a$ ) (d'après Zhitomirsky (2002)).

ont ensuite effectué des calculs numériques sur un réseau kagomé de spin  $\frac{1}{2}$ , utilisant l'approche du réseau kagomé trimérisé introduite par Mila (1998). Elle consiste à prendre un réseau kagomé avec deux types d'interactions sur des triangles équilatéraux  $J'$  et  $J''$ , où  $J' > J''$ . Cette géométrie correspond exactement aux plans des Cr(6i,12k) dans BSZCGO et SCGO (figure 6.2). Ces calculs montrent une transition de type verre de spin à  $T_g \sim 0.1J'$  correspondant à un état de *spin dynamique* mais de *chiralité gelée*. Nous reviendrons sur ce problème dans le chapitre 7.

## Chapitre 3

# Systemes experimentaux

Nous présentons ici quelques systèmes expérimentaux antiferromagnétiques géométriquement frustrés, tridimensionnels dans un premier temps puis kagomé ensuite. Nous n'aborderons que les cas où la frustration est induite par une géométrie à base de *triangles à sommets partagés*. Notons cependant que la compétition des interactions entre les premiers et deuxièmes voisins peut aussi générer de la frustration comme dans le modèle  $J_1$ - $J_2$  [Chandra & Doucot (1988)]. Les candidats à la frustration sont nombreux mais nous verrons que peu réunissent finalement *tous* les ingrédients pour en faire des *liquides de spins*, à savoir un système de spins  $\frac{1}{2}$  purement Heisenberg sur une géométrie purement kagomé ou pyrochlore.

Nous présenterons finalement les deux systèmes de bicouches kagomé ( $S = \frac{3}{2}$ ), SCGO et BSZCGO, qui feront l'objet de cette étude. Une brève revue des propriétés physiques de SCGO, étudié depuis plus d'une décennie, sera présentée.

Pour plus de détails sur les systèmes expérimentaux frustrés, nous renvoyons le lecteur aux revues de Ramirez (1994); Schiffer & Ramirez (1996) et Ramirez (2001).

### 3.1 Les systèmes tridimensionnels

#### 3.1.1 Le spinelle $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

Les spinelles, de formule générale est  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$ , sont des composés dont les ions  $\text{B}^{3+}$  forment un réseau de tétraèdres à sommets partagés (figure 2.2). L'un des meilleurs candidats antiferromagnétiques frustrés est le composé  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , où les  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = \frac{3}{2}$ ) sont Heisenberg et où  $\theta_{CW} \sim 350$  K. Une transition antiferromagnétique est mesurée autour de  $\sim 16$  K mais la longueur de corrélation spin-spin reste finie. Dans ce contexte, Villain (1979) a introduit la notion de *paramagnétisme coopératif*, c'est à dire d'un paramagnétisme effectif malgré de fortes interactions entre les moments. Des mesures de diffraction de neutrons montrent d'autre part qu'il existe, à basse température, des excitations collectives impliquant les six spins d'un hexagone [Lee *et al.* (2002)].

### 3.1.2 Les Pyrochlores : $A_2B_2O_7$ et $AB_1^{2+}B_2^{3+}F_6$

Il existe deux familles de pyrochlores :  $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7^{2-}$ , où A est souvent une terre rare (Y, Tb...) et B un métal de transition (Mn, Mo...) et  $A^+B_1^{2+}B_2^{3+}F_6^-$  où A est un alcalin (Cs...) et B un métal de transition magnétique (Fe, Cr, Ni...). A la différence des spinelles présentés ci-dessus, dans lesquels les octaèdres d'oxygènes entourant les ions magnétiques  $B^{3+}$  sont à *côtés* partagés, ils sont ici à *sommets* partagés et les chemins d'interactions entre les ions magnétiques sont donc de nature différente. La présence de la terre rare génère souvent des complications face au cas idéal : faibles interactions, compétition entre les interactions ferromagnétiques et/ou antiferromagnétiques entre les premiers et deuxièmes voisins, anisotropie sur site créant des situations intermédiaires entre le cas Heisenberg et le cas Ising, interactions dipolaires non négligeables de part la forte valeur des spins... Ces échantillons présentent, en général, une transition de type verre de spin avec un faible « rapport de frustration »,  $f \lesssim 10$ .

Les titanates (B=Ti), dans lesquels les interactions peuvent être antiferromagnétiques (A=Er,Gd,Tb) ou ferromagnétiques (A=Dy,Ho), sont cependant particulièrement intéressants. Ces deux derniers composés sont de type Ising, fortement frustrés et appelés *glace de spin*, par analogie avec la frustration de la glace étudiée par Pauling (voir [Harris (1999); Ramirez *et al.* (1999)]).

Le composé  $Tb_2Ti_2O_7$  montre des interactions antiferromagnétiques au dessus de 50 K mais devient paramagnétique en dessous de 2 K. Des expériences de  $\mu$ SR montrent l'existence d'un état dynamique jusqu'à 0.07 K et d'un paramagnétisme coopératif [Gardner *et al.* (1999); Keren *et al.* (2004)]. Une compétition entre antiferromagnétisme et ferromagnétisme est invoquée pour interpréter ces propriétés. Enfin, l'échantillon  $Gd_2Ti_2O_7$  est de type Heisenberg, antiferromagnétique, mais ordonné à basse température par de fortes interactions dipolaires [Palmer & Chalker (2000)].

### 3.1.3 Le grenat $Gd_3Ga_5O_{12}$

Les composés de formule  $A_3B_5O_{12}$  sont appelés grenats. Les ions A forment un réseau tridimensionnel de triangles à sommets partagés aussi appelé *hyperkagomé* (figure 2.2). Le composé  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , où les ions  $Gd^{3+}$  portent des spins  $\frac{7}{2}$  Heisenberg, est particulièrement intéressant. Sa température de Curie-Weiss est  $\sim 2$  K et aucune transition n'est mesurée pour  $T \gtrsim 0.4$  K. Une transition antiferromagnétique apparaît en dessous de cette température, uniquement pour des champs extérieurs de l'ordre de 1 T [Schiffer *et al.* (1994b)]. Une transition de type verre de spin est mesurée vers  $\sim 0.2$  K en l'absence de champ [Schiffer *et al.* (1994a)], malgré un état dynamique fluctuant jusqu'à 20 mK [Dunsiger *et al.* (2000)].

## 3.2 Les systèmes kagomé

### 3.2.1 Les kagomé monocouches

#### ★ La famille des jarosites : des systèmes souvent ordonnés

Les jarosites forment une famille de composés de formule générale  $AB_3(SO_4)_2(OH)_6$ , où (i)  $A = Na^+, K^+, Ag^+, Rb^+, H_3O^+, NH_4^+, \frac{1}{2}Ba^{2+}$  et  $\frac{1}{2}Pb^{2+}$ ; (ii)  $B = Fe^{3+}$  ( $S = \frac{5}{2}$ ),  $Cr^{3+}$  ( $S = \frac{3}{2}$ ),  $V^{3+}$  ( $S = 1$ ). Une revue des propriétés à basse température est donnée par Wills (2001). La plupart de ces systèmes s'ordonnent à longue portée pour des températures assez basses ( $T \lesssim \theta_{CW}/10$ ). Cet ordre peut être par exemple induit par de l'anisotropie sur site [Bekhechi & Southern (2003)], des interactions Dzyaloshinsky-Moriya entre les proches voisins [Elhajal *et al.* (2002)] ou des couplages tridimensionnels éventuels, encore mal déterminés. Parmi cette famille d'échantillons, nous citons deux composés particuliers qui restent désordonnés à basse température.

**$KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$**  Ce composé ne montre pas d'ordre à longue distance au dessus de 25 mK. Une transition de type verre de spin est mesurée à  $T_g \approx 2$  K alors que  $\theta_{CW} \sim 70$  K. Keren *et al.* (1996) ont montré, par des mesures de  $\mu$ SR, l'existence d'un état magnétique fluctuant non-conventionnel et indépendant de la température en dessous de  $T_g$ .

**$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$**  Ce composé, dont les plans kagomé sont recouverts à  $\sim 97$  % par des ions  $Fe^{3+}$  ( $S = \frac{5}{2}$ ) reste également désordonné à basse température. Il montre des corrélations à courte portée [Wills *et al.* (1998)], mais aussi, contrairement à l'échantillon précédent, une transition verre de spin autour de  $T_g \sim 17$  K  $\ll \theta_{CW} \sim 1000$  K [Wills *et al.* (2000)] qui semble être conventionnelle sur une échelle de temps courte ( $\lesssim 1$  ms) : des mesures de diffusion de neutrons montrent que 93 % des spins sont gelés [Wills *et al.* (1998)] et des mesures de  $\mu$ SR montrent une évolution de la dynamique comparable au cas des verres de spin conventionnels [Harrison *et al.* (2000)] (figure 3.1). Nos mesures de RMN [Bono (2001)] montrent également que cet état est gelé. Contrairement aux systèmes présentés par la suite, ce gel semble donc très classique dans ce composé et le rôle des molécules d'eau situées entre les plans et présentes sur seulement un site sur deux, reste à déterminer.

#### ★ $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ : un kagomé de spin $\frac{1}{2}$ déformé ?

La volborthite  $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  est un composé naturel dont la structure magnétique est un réseau kagomé de spin  $S = \frac{1}{2}$  ( $Cu^{2+}$ ) légèrement déformé, avec deux valeurs d'interactions entre les  $Cu^{2+}$ . Il a été redécouvert par Hiroi *et al.* (2001), qui ont mis en évidence ses propriétés de frustration, au cours de ce travail. Nous avons, dans le groupe, entamé une étude plus approfondie de ses propriétés. Malgré l'existence de cette asymétrie des interactions sur les triangles, ce composé reste frustré et a bien sûr l'avantage d'avoir des spins  $\frac{1}{2}$ , propres aux approches théoriques.

L'un des points marquants de la volborthite est sa teneur en défaut, assez faible pour pouvoir observer un maximum de la susceptibilité macroscopique autour de 20 K.

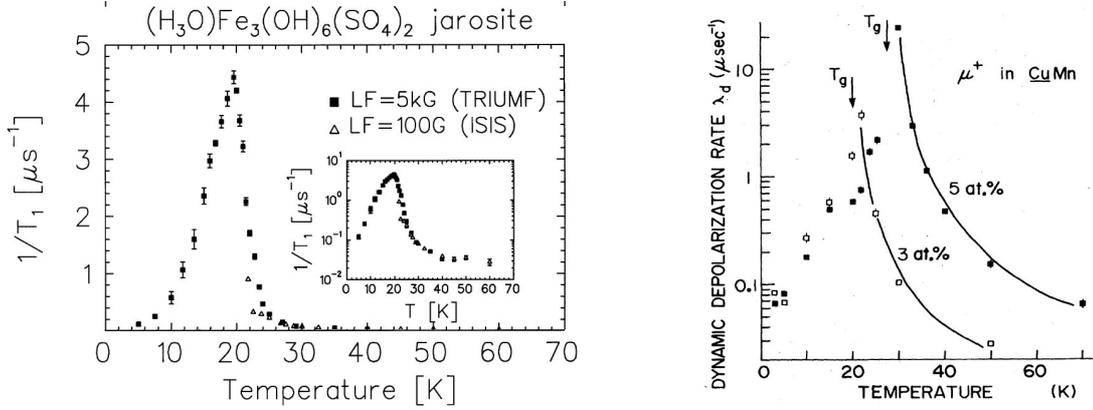


FIG. 3.1 – Taux de relaxation des muons  $\lambda = 1/T_1$  dans la jarosite  $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$  en fonction de la température (gauche) (d'après Harrison et al. (2000)) comparé au cas d'un verre de spins typique (d'après Uemura et al. (1985)). Les deux systèmes montrent, en venant des hautes températures, une divergence de  $\lambda$  pour  $T \geq T_g$ , associée au ralentissement des fluctuations de spins, puis une décroissance en dessous, liée à leur gel progressif.

L'utilisation de  $\chi_{[7/5]}$  à hautes températures ( $T > 100$  K) donne une valeur d'interactions moyennes de  $J \sim 90$  K.

Des mesures de  $\mu$ SR montrent qu'une dynamique de spins persiste jusqu'à quelques dizaines de millikelvin au moins, avec un plateau de la relaxation des muons, caractéristique de fluctuations quantiques en dessous de 1 K [Fukaya *et al.* (2003a); Bert *et al.* (2004)].

★ **[Cu<sub>3</sub>(titmb)<sub>2</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O : un kagomé de spin  $\frac{1}{2}$  avec des interactions deuxièmes voisins ?**

Cet échantillon présente des plans kagomé de Cu<sup>2+</sup> ( $S = \frac{1}{2}$ ) avec une faible anisotropie sur site [Honda *et al.* (2002)]. Deux pics, dépendant du champ extérieur, sont observés dans la chaleur spécifique à basse température. Un plateau d'aimantation à  $\frac{1}{3}$  de l'aimantation à saturation est également reporté dans certaines conditions [Narumi *et al.* (2004)]. Ces comportements ont été interprétés par l'existence d'une compétition entre les interactions ferromagnétiques ( $J_1 \sim -19$  K) et antiferromagnétiques ( $J_1 \sim 6$  K), respectivement entre les premiers et les deuxièmes voisins. La forte frustration ainsi que la proximité d'une région ferromagnétique dans l'espace des paramètres  $J_1$ - $J_2$  implique l'existence d'une forte densité d'excitations de faible énergie et a généré un intérêt récent de la part des théoriciens.

★ ***m*-MPYNN·BF<sub>4</sub> : un kagomé de spin 1**

En dessous de 23 K, il a été proposé que ce système organique est un kagomé de spin 1 avec une interaction antiferromagnétique  $J \sim 3.1$  K [Watanabe *et al.* (1998)].

La susceptibilité de ce système décroît en dessous de 0.24 K et un état singulet, non magnétique et avec une énergie d'activation de l'ordre de  $0.25 \text{ K} \sim J/12$ , est invoqué [Wada *et al.* (2001)]. Il est remarquable de constater que la forme de la susceptibilité mesurée par Wada *et al.* (2001) est proche des calculs de champ moyen sur cluster avec des spins entiers — dont le résultat est peu différent des spins demi-entiers — présentés ci-dessus. Peut-être ces mesures gagneraient-elles à être analysées en considérant les avancées théoriques dans ce domaine. . .

### 3.2.2 Les bicouches kagomé de spin $\frac{3}{2}$ : SCGO et BSZCGO

**Structure magnétique frustrée** Les structures de  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$  (SCGO( $p$ )) et  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnCr}_{7p}\text{Ga}_{10-7p}\text{O}_{22}$  (BSZCGO( $p$ )), respectivement découverts par Obradors *et al.* (1988) et Hagemann *et al.* (2001), sont présentées sur la figure 3.2. Nous y distinguons les bicouches kagomé de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = \frac{3}{2}$ ), aussi appelées « tranches de pyrochlores », représentant les structures magnétiques frustrées dans ces systèmes. Cette géométrie est aussi comparée à celle du spinelle, tridimensionnelle.

Dans SCGO,  $\frac{7}{9}$  des ions magnétiques (nommés  $\text{Cr}(4f_{vi})$ ) sont *entre* les bicouches kagomé. Lee *et al.* (1996) ont montré que l'interaction entre deux spins de ces paires *isolées* est de 216 K. Limot *et al.* (2002) en ont déduit l'expression de leur susceptibilité, qui devient négligeable en dessous de 30 K. Le rôle de ces paires sur les propriétés magnétiques de SCGO en dessous de cette température a donc la plupart du temps été négligé.

Malheureusement, ces deux systèmes ont au moins 3 % de leur sites de Cr substitués par des ions non magnétiques de  $\text{Ga}^{3+}$ , *i.e.*  $p \leq 0.97$ . Les tentatives de synthèse avec  $p > 0.97$  échouent et donnent des échantillons avec des phases parasites. Nous y reviendrons dans le chapitre 6. Ces substitutions concernent tous les sites de Cr, y compris les  $\text{Cr}(4f_{vi})$  qui constituent les paires entre les bicouches dans SCGO( $p$ ).

Les spins électroniques sont portés par les  $\text{Cr}^{3+}$  ( $[\text{Ar}].3d^3$ ,  $S = \frac{3}{2}$ ) dans ces échantillons. Le moment angulaire orbital est bloqué, avec un électron sur chacune des orbitales  $t_g$ , et les complications possibles liées à un ordre orbital ne contribuent pas au magnétisme de ces échantillons. Des mesures de RPE en fort champ montrent une faible anisotropie dans SCGO, de l'ordre de 0.09 K [Ohta *et al.* (1996)], cohérente avec les valeurs trouvées habituellement pour des spins de  $\text{Cr}^{3+}$  dans un environnement octaédrique ( $\sim 0.5 \text{ K}$ ) [Ramirez *et al.* (2000)]. *Les spins  $\frac{3}{2}$  de ces systèmes sont donc très proches du cas Heisenberg idéal.* Notons finalement qu'au début de cette thèse, les kagomé de spin  $\frac{1}{2}$  présentés ci-dessus n'existaient pas encore.

**Rapide historique des résultats obtenus sur SCGO** Obradors *et al.* (1988) ont montré les premiers la présence de frustration des interactions magnétiques dans SCGO, avec une température  $\theta_{CW}$  de plusieurs centaines de Kelvin et l'absence de transition pour  $T \gtrsim 4 \text{ K}$ . Une transition de *type* verre de spin a ensuite été mesurée par Ramirez *et al.* (1990) à  $T_g \sim 3.5 \text{ K}$ . La situation est comparable pour BSZCGO (figure 3.3 et [Hagemann *et al.* (2001)]). Cette transition a alors été étudiée en détail :

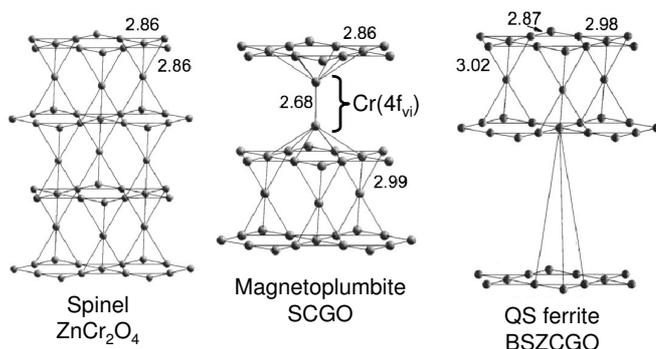


FIG. 3.2 – Présentation de la structure magnétique des bicouches kagomé SCGO et BSZCGO, comparées avec celle du spinelle  $ZnCr_2O_4$  (d'après Hagemann et al. (2001)).

- Le premier terme non linéaire de la susceptibilité<sup>1</sup> diverge comme  $(T - T_g)^\gamma$ , où  $\gamma = 2-3$  [Ramirez et al. (1990)]. En ce sens, SCGO se comporte en verre de spin conventionnel (noté SG), dans lesquels  $1 \leq \gamma \leq 3.5$ .
- Dans les SG, la chaleur spécifique est  $\propto T$  en dessous de  $T_g$  alors que dans un système antiferromagnétique 2D ordonné,  $C \propto T^2$ . Dans SCGO,  $C \propto T^2$  mais ni les mesures de diffusion de neutrons [Broholm et al. (1990)], de chaleur spécifique [Ramirez et al. (1990)] ou de  $\mu$ SR [Uemura et al. (1994); Keren et al. (2000)] ne montrent d'ordre antiferromagnétique dans ce composé à basse température. Cette forte densité d'excitations pour un système désordonné, prévue théoriquement par Sindzingre et al. (2000) dans une géométrie kagomé de spins  $\frac{1}{2}$ , ainsi que la faible dépendance en champ de  $C(T)$  (figure 3.4 et [Ramirez et al. (2000)]) suggèrent la présence d'une forte densité d'excitations à basse température. BSZCGO semble montrer le même comportement [Hagemann et al. (2001)].
- La température de gel semble diminuer lorsque le nombre de substitutions non magnétiques augmente (*i.e.*  $p$  diminue) dans SCGO( $p$ ) [Martínez et al. (1992); Limot et al. (2002)]. Au contraire, dans les SG, la température de gel augmente lorsque le nombre de défauts augmente.
- Les mesures de diffusion de neutrons montrent la présence d'un large pic de diffraction centré sur le vecteur d'onde  $Q_0 \approx (1/\sqrt{3}a^*)$  cohérent avec une faible longueur de corrélation pour une configuration  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , bidimensionnelle [Broholm et al. (1990)]. Seulement 20 % des spins semblent gelés en dessous de  $T_g$ .
- Les mesures de  $\mu$ SR sur SCGO( $p$ ) montrent un ralentissement de la dynamique des spins de Cr lorsque  $T$  décroît au dessus de  $T_g$ . Elle devient indépendante de la température en dessous de  $T_g$  (figure 3.6 et [Uemura et al. (1994); Keren et al. (2000)]) ce qui suggère un régime de fluctuations quantiques, différent des SG (figure 3.1). Nous aurons l'occasion de revenir en détail sur ces mesures lorsque nous présenterons nos résultats sur BSZCGO et certains échantillons de SCGO de faibles dilutions synthétisés plus récemment (chapitre 8).
- L'étude de la susceptibilité statique des bicouches kagomé de SCGO a enfin été présentée par Mendels et al. (2000) et Limot et al. (2002). Elle suit un comportement de Curie-Weiss à haute température puis décroît en dessous d'un maximum

<sup>1</sup>Le développement de l'aimantation est donné par  $M = \chi_1 H + \chi_3 H^3 + \dots$ , où  $\chi_1$  est la susceptibilité linéaire et  $\chi_3$  le premier terme non linéaire de la susceptibilité.

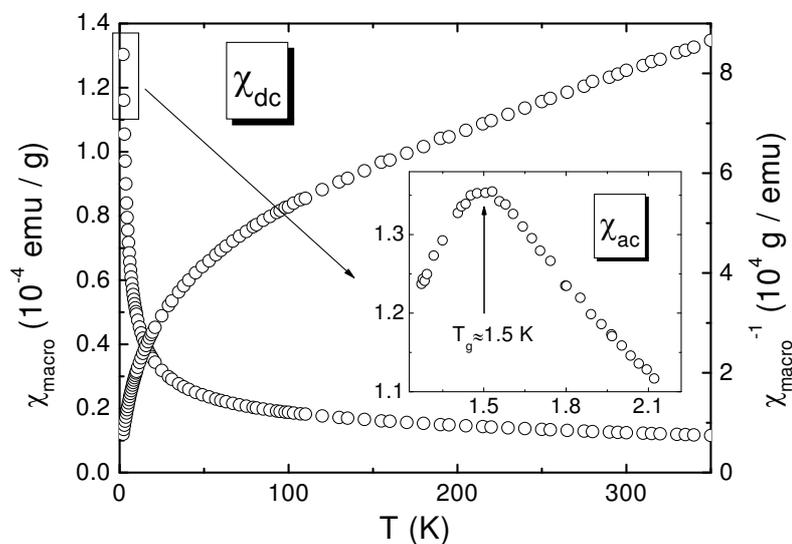


FIG. 3.3 – Susceptibilité macroscopique  $\chi_{\text{macro}}$  d'un échantillon BSZCGO(0.97) sous un champ de 100 G pour  $T > 1.8$  K. La linéarité de  $\chi_{\text{macro}}^{-1}$  jusqu'à  $\sim 100$  K, malgré son intersection avec l'axe des  $T$  vers  $-350$  K dénote de fortes interactions antiferromagnétiques et montre la présence de frustration. Encart : susceptibilité alternative pour  $T > 1.2$  K. Un gel de type verre de spin est observé à 1.5 K, donnant un facteur de frustration  $f \sim 250$ .

atteint vers 50 K (RMN). Cette variation contraste avec le comportement  $\propto 1/T$  de la susceptibilité macroscopique en dessous de 50 K, ainsi associée aux défauts du composé. L'étude de la forme du spectre RMN montre que ces lacunes de spin génèrent une réponse alternée dans le réseau magnétique de Cr [Limot *et al.* (2002)]. Ces mesures de la susceptibilité par RMN sont possibles pour  $T \gtrsim 20$  K, température en dessous de laquelle le signal du  $^{69,71}\text{Ga}(4f)$  disparaît [Mendels *et al.* (2000)]. Ceci reste comparable au cas des verres de spin conventionnels dans un gamme de température légèrement différente [MacLaughlin & Alloul (1976)].

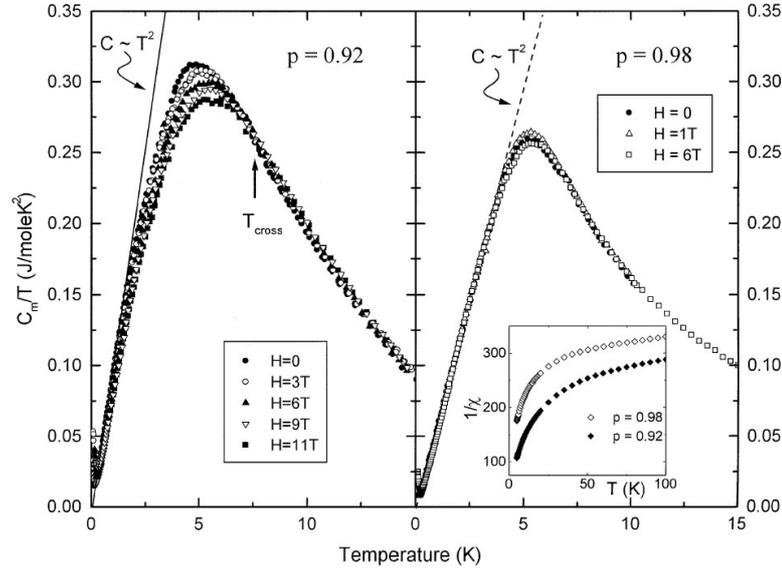


FIG. 3.4 – Chaleur spécifique de deux échantillons de SCGO, en fonction de  $T$  et pour plusieurs champs magnétiques appliqués. Une forte densité d’excitations est observée ( $C \propto T^2$ ), indépendante du champ (d’après Ramirez et al. (2000)).

TAB. 3.1 – Résumé des principaux systèmes kagomé ne présentant pas d’ordre à longue distance à basse température ( $SG \equiv$  verre de spin,  $D \equiv$  dynamique,  $Sing \equiv$  singulets).  $J$ ,  $\theta_{CW}$  et  $T_g$  sont en Kelvin.

échantillon	particularité	spin	$J$	$\theta_{CW}$	$T_g$	$f$	état
$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	déformé ?	1/2	90	90	2	45	SG, D
$[\text{Cu}_3(\text{titmb})_2(\text{OCOCH}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$J_1 ; J_2$	1/2	-19;6	?	?	?	D
$m\text{-MPYNN} \cdot \text{BF}_4$		1	3.1				Sing
$\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnGa}_{10-7p}\text{Cr}_{7p}\text{O}_{22}$	bicouche	3/2	40	250	1.5	170	SG, D
$\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$	bicouche	3/2	40	250	3.5	70	SG, D
$\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$		3/2	14	70	2	35	SG, D
$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH}_6)$		5/2	80	900	17	50	SG

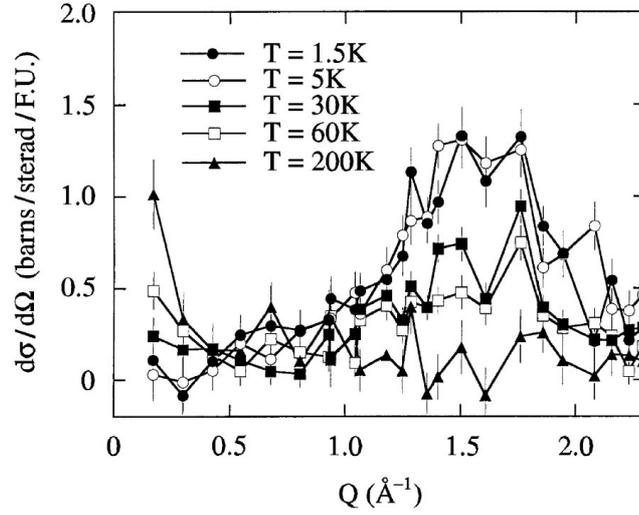


FIG. 3.5 – Mise en évidence des corrélations magnétiques à courte portée dans SCGO par diffraction de neutrons. Un pic de diffusion diffuse apparaît en dessous de 50 K (d'après Mondelli et al. (1999)). Sa largeur montre que les corrélations ont une portée équivalente à la distance entre deux Cr proches voisins.

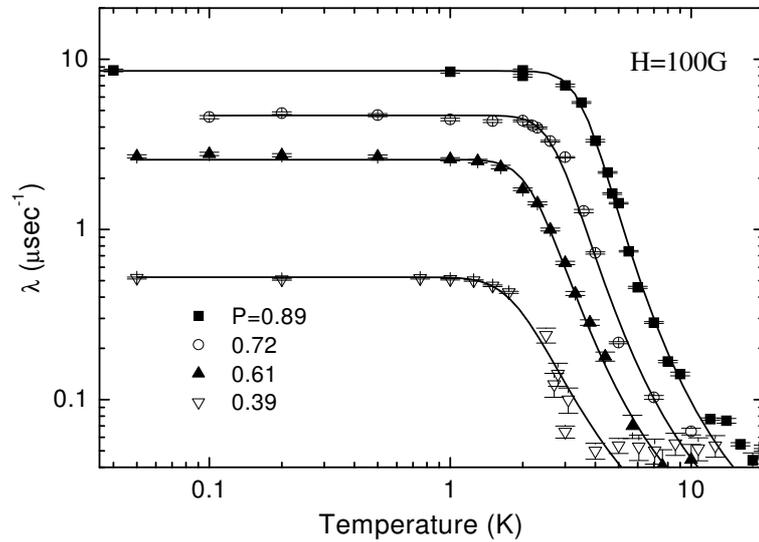


FIG. 3.6 – Dépendance en température du taux de relaxation  $\lambda$  du muon dans SCGO(p) pour plusieurs dilutions (d'après Keren et al. (2000)). Comme dans les verres de spin, la dynamique de spin ralentit au dessus de  $T_g$ , i.e.  $\lambda$  augmente (voir figure 3.1). Par contre, en dessous de  $T_g$ , une dynamique quantique apparaît, indépendante de la température.

La frustration magnétique géométrique est indissociable de la dégénérescence du fondamental : approches classique et quantique mènent à un fondamental désordonné fluctuant, induit par l'existence de modes mous dans le premier cas et un continuum d'excitations dans le deuxième lorsque  $T \rightarrow 0$ . Un fondamental de type RVB à courte portée décrit bien les propriétés basses températures et suggère, comme premières excitations magnétiques, l'existence de spinons itinérants. Enfin, chaleur spécifique et susceptibilité statique sont désormais parfaitement déterminés, au moins à haute température ( $T \gtrsim 0.2\theta_{CW}$ ).

Plusieurs systèmes expérimentaux se rapprochent de l'échantillon kagomé idéal mais ils présentent tous certains désavantages : déformation des couplages, échange entre les deuxièmes voisins, anisotropie, spin  $S > \frac{1}{2}$ . . . Nous avons étudié, lors de ce travail, les deux bicouches kagomé de spin  $\frac{3}{2}$ . Elles présentent l'avantage d'avoir (i) une majorité de triangles équilatéraux dans la structure, *i.e.* une bonne frustration, (ii) une faible anisotropie sur site et ainsi des spins Heisenberg proche du cas idéal, (iii) des structures magnétiques très similaires entre elles et des défauts différents, comme nous le verrons, ce qui permet de souligner les propriétés intrinsèques à cette géométrie et d'en étudier les détails.

## Deuxième partie

# RMN et $\mu$ SR : des sondes locales du magnétisme



## Chapitre 4

# Principes de mesure

Nous présentons dans ce chapitre les éléments essentiels à la compréhension des expériences de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et de  $\mu$ SR (Résonance / Relaxation / Rotation de Spin de Muon) présentées par la suite (chapitres 6, 7 et 8). Ces deux techniques consistent à suivre l'évolution temporelle moyenne de moments magnétiques de noyaux possédant un spin ou de muons positifs, utilisés comme sonde locale des propriétés statiques et dynamiques des spins électroniques — et parfois nucléaires — d'un solide. La présentation proposée n'est certainement pas exhaustive et ne constitue qu'un des volets de chacune des techniques, utile à la compréhension de mon travail de thèse. Dans une première partie, nous présenterons les propriétés d'un moment magnétique en présence d'un champ magnétique extérieur, à l'équilibre puis excité. Nous verrons ensuite en quoi consistent, plus précisément, les mesures en RMN pulsée et  $\mu$ SR. Pour plus de détails sur ces deux techniques, nous renvoyons le lecteur aux références [Abragam (1961); Fukushima & Roeder (1981); Slichter (1989)] pour la RMN et [Lee *et al.* (1999)] pour la  $\mu$ SR.

### 4.1 Spins dans un champ magnétique : équilibre thermodynamique, excitations et relaxation

#### 4.1.1 Hamiltonien Zeeman

Un spin quelconque  $\mathbf{I} \neq 0$  possède un moment cinétique  $\hbar\mathbf{I}$  et un moment magnétique  $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}$ , où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique, compris entre  $2\pi \times 1$  MHz/T et  $2\pi \times 50$  MHz/T pour les spins nucléaires et égal à  $\gamma_\mu = 2\pi \times 135.5388(1)$  MHz/T pour le spin d'un muon positif ( $I = \frac{1}{2}$ ). Le *hamiltonien Zeeman*, caractérisant l'interaction entre ce dipôle magnétique et un champ extérieur  $\mathbf{H}_0 = H_0\mathbf{z}$ , est

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 = -\gamma\hbar H_0 I_z, \quad (4.1)$$

où les valeurs de  $I_z$  sont quantifiées et désignées par le nombre quantique  $m \in \{I, I - 1, \dots, -I\}$ . L'énergie des niveaux Zeeman  $m$  est donc  $E_m = -m\gamma\hbar H_0$  et la différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs est  $\Delta U = h\nu_0 = \hbar\omega_0 = \gamma\hbar H_0$ .<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> $\Delta U \sim 1\mu\text{eV}$  en RMN et en  $\mu$ SR.

La fonction d'onde d'un noyau, *a priori* dépendant du temps, peut s'écrire dans la base  $|m\rangle$  sous la forme  $|\psi(t)\rangle = \sum_{m=-I}^I c_m(t)|m\rangle$ .<sup>2</sup> Comme nous devons toujours considérer un ensemble macroscopique de spins dans nos échantillons, il est utile d'introduire la *matrice densité*  $\rho_{m,m'} = c_m(t)c_{m'}^*(t)$ . Les éléments diagonaux correspondent aux populations des différents niveaux et les éléments non-diagonaux traduisent les corrélations existant entre les différents niveaux. *A l'équilibre thermodynamique, cette matrice est donc*  $\rho_{m,m'}^0 \propto \delta_{m,m'} \exp(-E_m/k_B T)$ . *Le rapport des populations de deux niveaux consécutifs est très proche de 1 et l'aimantation résultante est donc très faible par rapport à l'aimantation à saturation.*

Des transitions entre deux niveaux Zeeman consécutifs peuvent être induites en introduisant un champ magnétique  $\mathbf{H}_{\text{pert}}(t)$  tel que  $\langle m|\mathbf{H}_{\text{pert}}(t)|m+1\rangle \neq 0$ , c'est à dire  $\mathbf{H}_{\text{pert}}(t) \nparallel \mathbf{z}$ . Classiquement, l'équation

$$\frac{d\langle \boldsymbol{\mu} \rangle}{dt} = \gamma \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \wedge (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{pert}}(t)) , \quad (4.2)$$

exprime l'évolution d'un moment magnétique placé dans un champ  $\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{pert}}(t)$ . Lorsque  $H_{\text{pert}}$  est nul,  $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$  précesse autour de  $\mathbf{z}$  en décrivant un cône à la fréquence de Larmor. Nous retrouvons classiquement que seule une perturbation dans le plan  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  permet de modifier le vecteur aimantation  $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ .

#### 4.1.2 RMN et $\mu\text{SR}$ : des états initiaux différents

##### ★ RMN

*En RMN pulsée, le système de spin nucléaires est initialement à l'équilibre thermodynamique dans  $\mathbf{H}_0$  (figure 4.1 (gauche)). L'aimantation  $M = N\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$  de ces  $N$  spins, paramagnétique dans les cas usuels, est donnée par*

$$M_0 \approx \frac{N\gamma^2 \hbar^2 S(S+1)}{3k_B T} H_0 = \chi_0 H_0 . \quad (4.3)$$

Le rapport de la susceptibilité statique d'un spin nucléaire  $I$  et d'un spin électronique paramagnétique  $S$  de même valeur est donc très faible, égal à  $\chi_0/\chi_{el} = \gamma^2 \hbar^2 / g^2 \mu_B^2 \sim 10^{-8}$ . Il est par conséquent très difficile de mesurer la susceptibilité nucléaire par des méthodes magnétostatiques, *a fortiori* lorsque le solide considéré possède des ions magnétiques. Seule l'apparition des méthodes de résonance, qui consistent à mesurer l'énergie que le système de spin est capable d'absorber —  $\gamma \hbar H_0$  dans le cas d'un système sans interactions —, a permis l'étude du paramagnétisme nucléaire [Purcell *et al.* (1946); Bloch *et al.* (1946)]. De manière générale, les différentes interactions du noyau avec son environnement magnétique et électrostatique induisent des modifications des niveaux Zeeman. La mesure du spectre d'absorption nucléaire permet réciproquement de les identifier. Les fluctuations temporelles associées à ces interactions provoquent d'autre part des processus de relaxation. Ces aspects seront développés dans le chapitre 5.

<sup>2</sup>Les opérateurs de spins diagonaux dans cette base sont  $I_z$  et  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ , où  $\langle m|I_z|m\rangle = I_z$  et  $\langle m \pm 1|I_{\pm}|m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)}$ .

La méthode la plus communément utilisée pour induire cette *résonance magnétique nucléaire* est l'utilisation d'un champ magnétique radiofréquence  $\mathbf{H}_{\text{pert}}(t) = \mathbf{H}_1(t) = 2H_1 \cos(\omega t) \mathbf{x} \perp \mathbf{H}_0$  tel que  $H_1 \ll H_0$ , généré expérimentalement par une petite bobine d'axe  $\mathbf{x}$  entourant l'échantillon étudié. Dans le repère orthonormé  $(\mathbf{x}' = \cos(\omega t)\mathbf{x} + \sin(\omega t)\mathbf{y}, \mathbf{y}', \mathbf{z})$  tournant à la vitesse  $\omega$ , il est possible de montrer que  $\delta\mathbf{M}/\delta t = d\mathbf{M}/dt + \omega\mathbf{z} \wedge \mathbf{M}$ , où  $\delta$  désigne l'expression de la dérivée dans le repère tournant et  $d$  celle de la dérivée dans le repère fixe. L'équation du mouvement de l'aimantation s'écrit désormais dans ce repère :

$$\frac{\delta\mathbf{M}}{\delta t} = \gamma\mathbf{M} \wedge \left( \left( H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{z} + H_1\mathbf{x}' \right) . \quad (4.4)$$

Le système dans le référentiel du laboratoire est donc équivalent dans le repère tournant à un système dans un champ fixe de valeur effective  $(H_0 - \omega/\gamma)\mathbf{z} + H_1\mathbf{x}'$ . Comme  $H_1 \ll H_0$  le système n'est affecté par la présence de  $H_1$  que lorsque la condition de résonance est satisfaite.  $\mathbf{M}$  précesse dans ce cas autour de  $\mathbf{x}'$  à la pulsation de Larmor  $\gamma H_1$ .

En appliquant le champ radiofréquence  $H_1$  pendant un temps  $t_{\pi/2} = \pi/2\gamma H_1$ ,  $\mathbf{M}$  précesse d'un angle  $\frac{\pi}{2}$  et se retrouve dans le plan  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  (figure 4.1 (centre)). Pour  $t > t_{\pi/2}$ , le champ radiofréquence est à nouveau nul et l'aimantation précesse autour de  $\mathbf{z}$  en induisant une f.é.m. aux bornes de la petite bobine, mesurée expérimentalement. Un tel *pulse* de radiofréquence est communément appelé « pulse à  $\frac{\pi}{2}$  ». Il égalise les termes diagonaux de  $\rho_{m,m'}$  dans le cas d'un spin  $\frac{1}{2}$  et maximise la f.é.m. induite, *i.e.* le signal mesuré dans une expérience de RMN. De façon analogue, un « pulse à  $\pi$  » renverse l'aimantation et intervertit les termes diagonaux de  $\rho_{m,m'}$ .

### ★ $\mu\text{SR}$

Les muons  $\mu^+$  utilisés en  $\mu\text{SR}$  sont des particules de spin  $\frac{1}{2}$  et sont polarisés à 100 %, selon un axe noté  $\mathbf{z}_{\text{pol}}$ , lorsqu'ils sont implantés dans le matériau étudié. Ce système est donc, dès l'implantation, fortement hors d'équilibre. Le choix du sens de  $\mathbf{H}_0$  par rapport à celui de la polarisation détermine la matrice densité (figure 4.1 (centre et droite)) et dépend des paramètres physiques étudiés comme nous le verrons par la suite. Il est possible, comme en RMN, d'utiliser des pulses de radiofréquence pour modifier l'aimantation initiale du système. Cette méthode n'était pas nécessaire pour notre étude.

#### 4.1.3 Equations de Bloch : première approche des mécanismes de relaxation

L'évolution de l'aimantation macroscopique *classique* d'un système de spins de noyaux ou de muons hors d'équilibre est donnée par les équations de Bloch, obtenues directement à partir de l'équation 4.2 :

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma H_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} ; \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma H_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} ; \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} . \end{aligned} \quad (4.5)$$

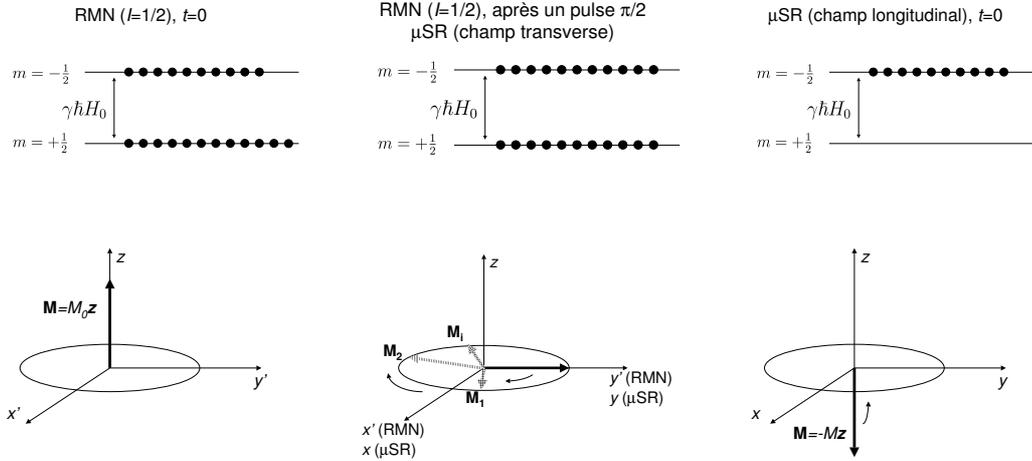


FIG. 4.1 – *Gauche* : schéma de l'état initial du système de spins nucléaires en RMN ( $I = \frac{1}{2}$ ), où  $M_0 \ll M_{sat}$  avec  $M_{sat}$  la valeur de l'aimantation à saturation ( $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{z}$ ). *Centre* : système de spins nucléaires après un pulse à  $\frac{\pi}{2}$  ou de spins de muons avec  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{z} \perp \mathbf{z}_{pol} = \mathbf{y}$  (champ transverse). Chaque spin classique précesse autour de  $\mathbf{z}$  à la fréquence correspondant à son champ local. *Droite* : système de spins de muons avec  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{z}_{pol} \parallel \mathbf{z}$  (champ longitudinal). En  $\mu SR$ ,  $M(t=0) = M_{sat}$ .

$M_0$  est l'aimantation du système à l'équilibre thermodynamique,  $T_1$  et  $T_2$  sont des constantes de temps caractéristiques. Cette approche classique est simpliste mais permet d'introduire deux concepts fondamentaux : les relaxations transverse et longitudinale.

$T_1$  est le *temps de relaxation longitudinale*. Une fois que le système de spin est excité, il peut revenir à l'équilibre thermodynamique lorsqu'il existe des perturbations induisant des transitions entre les niveaux Zeeman — c'est à dire modifiant les éléments diagonaux de la matrice  $\rho_{m,m'}$ . Dans ce cas, le système de spins retourne à l'équilibre thermodynamique avec un temps caractéristique  $T_1$ . Lors de ce processus, le réseau est un réservoir pouvant absorber ou céder l'énergie nécessaire aux transitions Zeeman.

$T_2$  est appelé *temps de relaxation transverse*. Il caractérise les interactions de type « flip-flop » entre les spins de même nature, entraînant une modifications des éléments non-diagonaux de  $\rho_{m,m'}$  (voir l'annexe B). Son effet classique est la disparition de l'aimantation transverse  $M_x \mathbf{x} + M_y \mathbf{y}$ , avec, en général,  $T_2 \ll T_1$ .<sup>3</sup> Il n'existe pas de processus de  $T_2$  en  $\mu SR$  car le nombre de muons présents simultanément dans l'échantillon est faible ( $\lesssim 10^3$ ).

Les *inhomogénéités de champ interne* à l'échantillon sont en pratique responsables de la disparition de l'aimantation transverse en un temps caractéristique  $T_2^*$ , où  $T_2^* \ll T_2$ , généralement, en RMN. En effet, chaque spin  $i$  est situé dans un environnement magnétique particulier,  $\mathbf{H}_0 + \delta \mathbf{H}_i \parallel \mathbf{z}$ , et précesse classiquement autour de  $\mathbf{z}$  à la pulsation  $\gamma(H_0 + \delta H_i)$  (figure 4.1 (centre)). Après un temps  $t > T_2^* \sim 1/\Delta H$  où  $\Delta H$  est la

<sup>3</sup>Remarquons que (i) les termes diagonaux de la matrice densité restent inchangés dans les processus de relaxation transverse et n'induisent donc pas de retour à l'équilibre thermodynamique ; (ii) nous admettons un comportement exponentiel des aimantations transverse et longitudinale en fonction du temps dans les équations de Bloch, ce qui n'est pas toujours vérifié.

largeur de distribution du champ local, tous ces spins sont finalement déphasés les uns par rapport aux autres et le vecteur aimantation est nul. Contrairement au processus de  $T_2$ , ce processus est parfaitement déterministe et symétrique par renversement du temps. La distribution de ce champ — ou fréquence — de résonance correspond exactement au spectre de résonance en RMN ou en  $\mu$ SR.

#### 4.1.4 Spectre de résonance

Supposons ici une configuration de champ transverse en  $\mu$ SR ( $\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{z}_{pol}$ , figure 4.1 (centre)). Notons  $f(\omega)$  le *spectre d'absorption du système de spins nucléaires ou de muons*, défini tel que  $\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) = 1$ . Par définition,  $f(\omega) \propto \chi''(\omega)$  où  $\chi''(\omega)$  est la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée  $\chi(\omega)$ . Notons d'autre part l'aimantation transverse sous la forme imaginaire  $M_{trans}(t) = M_y(t) + iM_x(t)$ . Chaque fraction du nombre total de spins  $f(\omega_i)d\omega$  résonne à la fréquence  $\omega_i$  à  $d\omega$  près et la valeur de  $M_{trans}(t)$  s'écrit, lorsque  $t > 0$ , *i.e.* après la fin du pulse à  $\frac{\pi}{2}$  en RMN et une fois que les muons sont implantés dans un site interstitiel du matériau étudié,<sup>4</sup>

$$M_{trans}(t) = M(0) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) e^{i\omega t} = M(0)F(t)e^{i\omega_0 t}, \quad (4.6)$$

où  $M(0) = M_0$  en RMN et  $M(0) = M_{sat}$  en  $\mu$ SR.  $F(t)$  est la transformée de Fourier de  $f(\omega + \omega_0)$  et représente l'enveloppe de l'aimantation transversale  $M_{trans}(t)$ . Cette fonction s'atténue avec le temps caractéristique  $T_2^*$ .

La mesure de  $M_{trans}e^{-i\omega_0 t - \phi}$ , correspondant à  $M_{trans}(t)$  (figure 4.2(a)) démodulé (figure 4.2(b)), où  $\phi$  est un déphasage quelconque inhérent à l'expérience, est effectuée en RMN comme en  $\mu$ SR (§ 4.2 et 4.3). Alors,

$$f(\omega + \omega_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt F(t) e^{-i\omega t} = \frac{1}{M(0)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \underbrace{M_{trans}(t) e^{-i(\omega_0 t - \phi)}}_{\text{mesure expérimentale}} e^{-i\omega t} e^{-i\phi}. \quad (4.7)$$

Comme  $\phi$  est non nul et inconnu dans le cas général (figure 4.2(c)), il est déterminé afin que  $f(\omega + \omega_0)$  soit réel (figure 4.2(d)).

*Le spectre d'absorption en fréquence des noyaux excités ou des muons est donc obtenu en calculant la transformée de Fourier de l'aimantation transverse mesurée expérimentalement.* La largeur à mi-hauteur du spectre d'absorption est donnée par  $2/T_2^*$ . Notons que nous n'effectuons que rarement cette transformée de Fourier en  $\mu$ SR et étudions plutôt directement  $F(t)$ , fonction dont les barres d'erreur croissent avec le temps — cette propriété est inhérente à la technique. En RMN, le bruit reste au contraire constant au cours de la mesure.

#### 4.1.5 Conclusion

L'étude de ces champs internes, autrement dit du spectre de résonance du système de spins étudié, constitue l'un des aspects majeurs de la RMN et de la  $\mu$ SR. Son aspect théorique fera l'objet du chapitre 5. La relaxation longitudinale, caractéristique de

---

<sup>4</sup>Nous négligerons ici les effets de  $T_2$  et de  $T_1$  pendant la durée  $T_2^*$ .

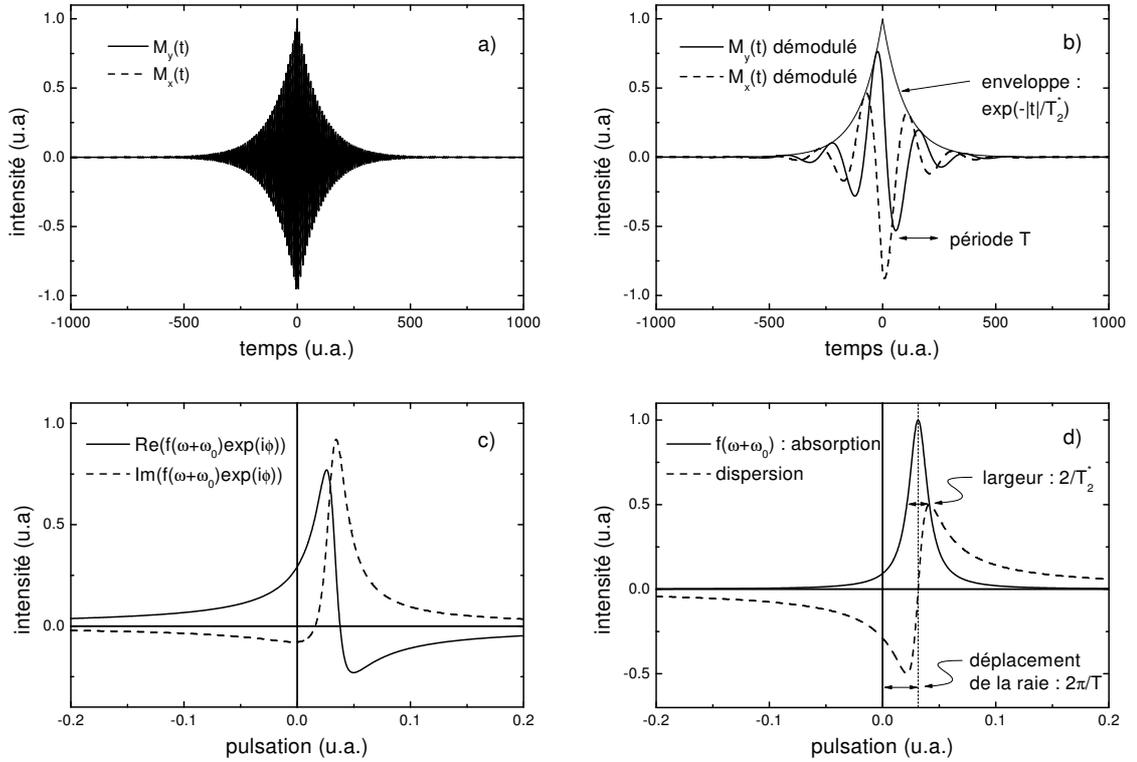


FIG. 4.2 – Signal a) avant démodulation ; b) après démodulation ; c) Fourier transformé ; d) rephasé. Nous notons la correspondance entre la période des oscillations  $T$  et l'atténuation de l'écho  $T_2^*$ , en temp réel (b), avec le déplacement de la raie et sa largeur dans l'espace des fréquences (d).

l'échange d'énergie spin-réseau, représente un autre champ d'étude important et sera détaillée dans le chapitre 5.3. Leur mesure nécessite, grossièrement, l'évolution temporelle de l'aimantation transverse  $M_x\mathbf{x} + M_y\mathbf{y}$  ou longitudinale  $M_z$  du système de spins étudié. Nous allons, avant d'aborder ces aspects plus théoriques, montrer comment obtenir, expérimentalement, ces valeurs en RMN et en  $\mu\text{SR}$ .

## 4.2 Mesure en RMN pulsée

### 4.2.1 Signal, limitations expérimentales et écho de spin

**Signal** Nous détectons, en RMN, la f.é.m. induite par les variations de l'aimantation transverse  $M_x\mathbf{x} + M_y\mathbf{y}$  aux bornes de la petite bobine (ou  $M_{trans}$ ), d'axe  $\mathbf{x} \perp (\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{z})$  entourant l'échantillon. Cette f.é.m. est donnée par  $e \propto dM_x/dt \approx -\omega_0 M_y(t)$ . Expérimentalement, nous mesurons donc  $M_y(t)$  et  $M_x(t) \approx M_y(t + \pi/2\omega_0)$ , c'est à dire l'aimantation transverse du système de spins nucléaire.

**Spectres larges** Le spectre en fréquence  $H_1(\omega) \propto \text{sinc}((\omega - \omega_0)t_{\pi/2}/2)$  d'un pulse à  $\frac{\pi}{2}$  est d'autant plus large que le pulse est court : en considérant que l'irradiation est totale jusqu'à 90 % du maximum de ce spectre, la plage irradiée en fréquence est  $[\omega_0 - 1/4t_{\pi/2}, \omega_0 + 1/4t_{\pi/2}]$ . Comme les pulses utilisés ont en général une durée de l'ordre de  $1 \mu\text{s}$ , ils filtrent le spectre de résonance nucléaire dès que sa largeur est  $2/T_2^* \gtrsim 0.5 \text{ MHz}$ . Or les spectres que nous avons mesuré ont une largeur de l'ordre de  $5 \text{ MHz}$ .

Dans ce cas il faut utiliser une méthode de résonance *point par point*, soit en changeant la fréquence de travail  $\omega_0$  à champ extérieur  $H_0 = H_{ref}$  fixe, soit en changeant la valeur du champ extérieur  $H_0$  avec une pulsation de travail  $\omega_0 = \omega_{ref}$  fixe — ce que nous avons fait et qui offre une meilleure stabilité de l'électronique. Pour chaque valeur de  $\omega_0$  (respectivement de  $H_0$ ), l'intégrale

$$f(\omega_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt F(t) = \frac{1}{M_0} \sqrt{\left( \int_{-\infty}^{+\infty} dt M_y^{dem}(t) \right)^2 + \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dt M_x^{dem}(t) \right)^2} \quad (4.8)$$

est calculée, où  $M_i^{dem}(t)$  sont les signaux mesurés (figure 4.2(b)). Dans le premier cas le spectre  $f(\omega)$  est donc la courbe des points successifs  $f(\omega_0)$ . Dans le deuxième cas il s'agit de la succession des points  $f(\omega_0) = f(\gamma H_0)$ , soit un spectre en fonction du champ  $H_0$ . Il est équivalent (à peu de choses près) à un spectre en fréquence  $f(\omega)$  à champ fixe  $H_{ref}$  où  $\omega = (H_{ref}/H)\omega_{ref}$ .

Il est également possible de réaliser des spectres par sommes de transformées de Fourier lorsque le pas en fréquence est constant et inférieur à la largeur de filtre du système [Clark *et al.* (1994); Limot (2000)].

**Echo de spin** L'aimantation transverse n'est mesurable que pendant un temps  $t \sim T_2^*$  (figure 4.2(b)). Sachant que la tension utilisée pour créer  $H_1$  ( $\sim 100 \text{ V}$ ) est bien plus grande que celle induite par le signal ( $\sim 1 \mu\text{V}$ ), la chaîne de réception reste saturée pendant quelques micro secondes de *temps mort*  $\tau_{mort}$  après le pulse. Si la valeur de  $T_2^*$  est assez grande par rapport à celle du temps mort il est possible de mesurer le signal de précession de l'aimantation, ou FID pour « Free Induction Decay ». Cependant, en physique des solides,  $\tau_{mort}$  est souvent supérieur à la valeur de  $T_2^*$  et la mesure du signal devient irréalisable.

La méthode de l'*écho de spin* permet de s'affranchir de ce problème. Elle consiste à appliquer un pulse à  $\pi$  après un temps  $\tau > \max(T_2^*, \tau_{mort})$  suivant la fin du pulse à  $\frac{\pi}{2}$ . Si  $\tau \ll T_2$ , ce pulse fait office de renversement du temps. Les spins se refocalisent alors, classiquement, après un temps  $\tau' \approx \tau$  suivant la fin de ce deuxième pulse (figure 4.3 (gauche)). Puisque la valeur de  $\tau' > \tau_{mort}$ , il devient possible de mesurer cet écho de spin, strictement comparable au signal de FID sans l'inconvénient du temps mort. Les résultats précédents restent donc valables en prenant  $\tau'$  comme origine des temps.

**Mesure de  $T_2$**  Mesurer  $T_2$  en RMN revient à mesurer l'évolution temporelle de l'amplitude de  $M_{trans}(t)$  après une excitation. L'utilisation d'une séquence d'écho de spin  $\frac{\pi}{2}$ - $\tau$ - $\pi$  donne en fait directement  $M_{trans}(\tau)$  (figure 4.3 (gauche)) et permet donc de mesurer  $M_{trans}(t)$  en changeant la valeur de  $\tau$ .

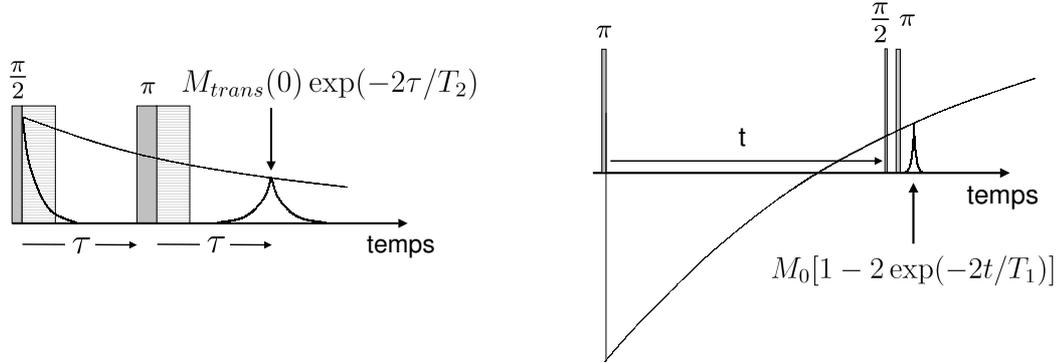


FIG. 4.3 – Gauche : séquence de pulse  $\frac{\pi}{2}$ - $\tau$ - $\pi$  pour une mesure de  $T_2$ . L'aire hachurée représente le temps mort, pendant lequel il est impossible de mesurer le signal de précession de l'aimantation transverse. Droite :  $\pi$ - $t$ - $\frac{\pi}{2}$ - $\tau$ - $\pi$  pour une mesure de recouvrement du profil d'aimantation ( $T_1$ ).

**Mesure de  $T_1$**  L'amplitude de  $M_{trans}$  est proportionnelle à l'aimantation nucléaire macroscopique  $M_0$  à l'équilibre avant le pulse à  $\frac{\pi}{2}$  dans une séquence conventionnelle  $\frac{\pi}{2}$ - $\tau$ - $\pi$ .  $M_z(t)$  peut donc être mesurée en utilisant par exemple une séquence de pulse  $\pi$ - $t$ - $\frac{\pi}{2}$ - $\tau$ - $\pi$  : le pulse à  $\pi$  renverse l'aimantation ( $M_z(0) = -M_0$ ), celle-ci relaxe pendant le temps  $t$  et la séquence habituelle  $\frac{\pi}{2}$ - $\tau$ - $\pi$  permet de mesurer l'écho de spin de l'aimantation  $M_z(t)$  revenue à l'équilibre (si  $t \gg \tau$ ) (figure 4.3 (droite)).

## 4.2.2 Dispositif expérimental

Une expérience de RMN en physique des solides nécessite un champ extérieur  $H_0$ , un dispositif pour émettre des pulses de radiofréquence dans la petite bobine entourant l'échantillon, un circuit de réception permettant d'amplifier et de démoduler le courant induit dans cette bobine<sup>5</sup> et divers dispositifs de cryogénie lorsqu'il est nécessaire d'effectuer des mesures à basse température. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.4.

**Champ  $H_0$  et cryogénie** Nous avons utilisé, dans le cadre de ce travail, un montage avec une bobine supraconductrice dont le champ peut être balayé entre 0 et 7 T, réalisé par P. Mendels et F. Hippert. L'échantillon est situé dans un insert à température variable dont la régulation est assurée par un flux d'hélium provenant de l'espace bobine *via* un capillaire et une vanne pointeau, ainsi que par des chauffages situés à la sortie du capillaire et sur l'échantillon. Ce dispositif permet de couvrir une gamme en température de 1.2 K à 400 K.

<sup>5</sup>Sa fréquence est proche de la radiofréquence d'excitation et il est techniquement plus facile de travailler avec ce signal démodulé par cette fréquence de référence.

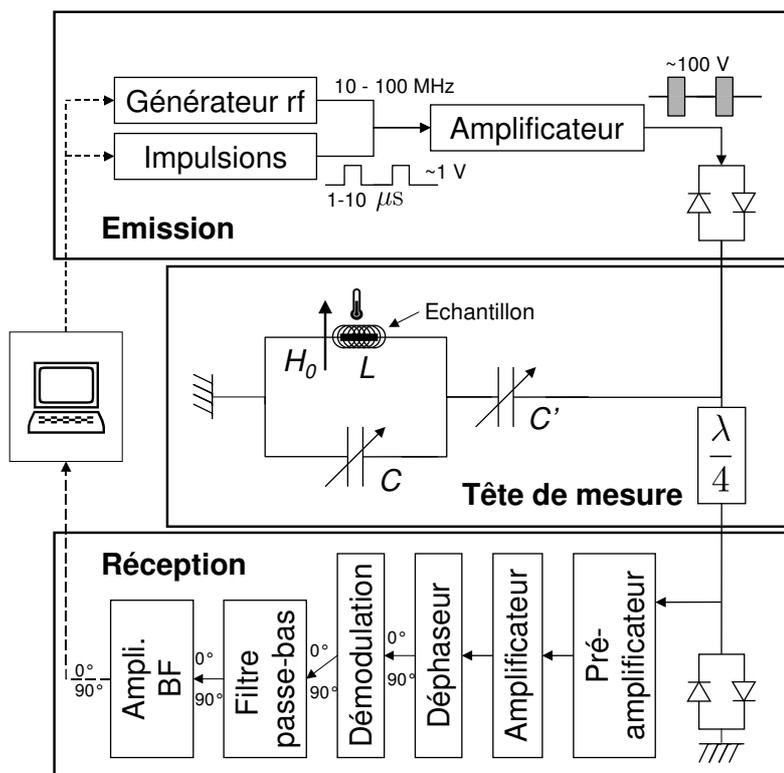


FIG. 4.4 – Schéma du spectromètre RMN.

**Emission** Une porte HF génère des impulsions radiofréquences ( $\omega_0$ ) rectangulaires, amplifiées puis envoyées sur la tête de mesure. De la qualité de ce pulse — notamment de ses fronts montant et descendant — dépendront son spectre en fréquence  $H_1(\omega)$  et la valeur du temps mort.

**Tête de mesure** La petite bobine est équivalente à une inductance  $L$  et une résistance  $r$  en série, caractérisée par son facteur de qualité  $Q = \omega L/r$  à la fréquence de travail  $\omega$ . En pratique  $Q \sim 100$ . Cette bobine fait en général partie d'un circuit bouchon  $LC$  en série avec  $C'$  où  $C$  et  $C'$  sont des capacités variables. En modifiant  $C$  et  $C'$  il est donc à la fois possible d'adapter le circuit à sa résonance ( $\omega^2 L(C + C') \approx 1$ ) et d'obtenir une impédance de  $\omega^2 L^2 / [r(1 + C'/C)] \approx 50 \Omega$  adaptée au circuit électronique. Dans ces conditions, la tension aux bornes de ce circuit est  $V = [Q/(1 + C'/C)]e$  où  $e$  est la f.é.m. aux bornes de la bobine. Son rôle est donc d'amplifier  $e$  avant même sa détection [Abragam (1961); Fukushima & Roeder (1981)].

Une forte valeur de  $Q$  permet (i) d'augmenter le rapport signal sur bruit; (ii) de raccourcir la durée des pulses de radiofréquence ( $H_1 \propto \sqrt{PQ}$ , où  $P$  est la puissance du pulse), c'est à dire d'augmenter la plage d'irradiation. Cependant, le filtrage de la réponse en fréquence du circuit bouchon, de largeur  $\propto 1/Q$ , ainsi que la relation  $\tau_{mort} \propto Q$ , nous obligent à utiliser un circuit de facteur de qualité réduit, en particulier en cas de  $T_2$  court

— puisqu'il faut essayer de conserver  $\tau_{mort} \ll T_2$ . Le temps mort du circuit utilisé lors de cette étude était  $\tau_{mort} \approx 10 \mu\text{s}$ .

**Réception** Le signal, déjà amplifié par le circuit bouchon, l'est à nouveau par un préamplificateur, dont les caractéristiques déterminent à la fois le bruit et  $\tau_{mort}$ , ainsi que par d'autres étages d'amplification. Le signal est ensuite démodulé en phase et en quadrature, à nouveau amplifié puis mesuré.

## 4.3 Mesure en $\mu\text{SR}$

### 4.3.1 Caractéristiques d'un muon et de sa désintégration

Le principe de la  $\mu\text{SR}$  réside d'une part sur la possibilité d'obtenir un faisceau de muons positifs  $\mu^+$  polarisés à 100 %, d'autre part sur la désintégration du muon, dont le temps de vie est  $\tau_\mu \approx 2.19703(4) \mu\text{s}$ .

La projection d'un proton énergétique ( $\approx 600 \text{ MeV}$ ) sur une cible produit un pion positif  $\pi^+$  qui se désintègre avec un temps de vie de 26.03 ns en un  $\mu^+$  et un neutrino  $\nu_\mu$ . Lorsque les pions sont au repos, les muons obtenus sont polarisés à 100 %.

Le muon  $\mu^+$  se désintègre ensuite selon la réaction  $\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$ , en émettant le positron  $e^+$  préférentiellement dans le sens de son spin. La distribution angulaire de cette désintégration dépend de l'énergie  $E$  du positron, comprise entre 0 et l'énergie au repos d'un muon,  $E_{max} = \frac{1}{2}m_\mu c^2 \approx 52.83 \text{ MeV}$ . La densité de probabilité  $N(\epsilon, \theta)$  que le positron d'énergie normalisée  $\epsilon = E/E_{max}$  soit émis dans une direction faisant un angle  $\theta \in [0, \pi]$  avec le spin du muon lors de la désintégration est (figure 4.5 (gauche)) :

$$N(\epsilon, \theta) = \frac{1 + a(\epsilon) \cos \theta}{\pi} . \quad (4.9)$$

$a(\epsilon) = (2\epsilon - 1)/(3 - 2\epsilon)$  est, par définition, l'*asymétrie de désintégration du muon* selon l'axe de son spin. La densité de probabilité de l'énergie d'un positron est  $\rho(\epsilon) = 2(3 - 2\epsilon)\epsilon^2$  et cette asymétrie intégrée sur toutes les énergies,  $\int_0^1 d\epsilon a(\epsilon)\rho(\epsilon)$ , est donc égale à  $\frac{1}{3}$ . D'autre part, la distribution angulaire  $N(\theta) = \int_0^1 d\epsilon N(\epsilon, \theta)\rho(\epsilon)$  de l'émission du positron intégrée en énergie devient (figure 4.5 (droite))

$$N(\theta) = \frac{1 + \frac{1}{3} \cos \theta}{\pi} . \quad (4.10)$$

Supposons que  $N$  spins de muons pointent dans la même direction au temps  $t_0$  et se désintègrent en  $N$  positrons à cet instant précis. En comptant les positrons émis dans deux directions opposées de l'espace (ou même une seule), selon un axe  $\mathbf{k}$  quelconque, il est possible, d'après la formule précédente, de connaître exactement l'angle entre la direction du spin des muons par rapport à  $\mathbf{k}$  au temps  $t_0$ . C'est le principe de la  $\mu\text{SR}$ .

### 4.3.2 Polarisation du muon

La  $\mu\text{SR}$  consiste à implanter un muon polarisé selon un axe  $\mathbf{z}_{\text{pol}}$  dans un matériau au temps  $t_0$ .<sup>6</sup> Le spin de ce muon se réoriente ensuite sous l'effet des champs locaux et

<sup>6</sup>Le muon est stoppé dans le matériau en moins de 1 ns. Il reste polarisé à 100% durant ce processus.

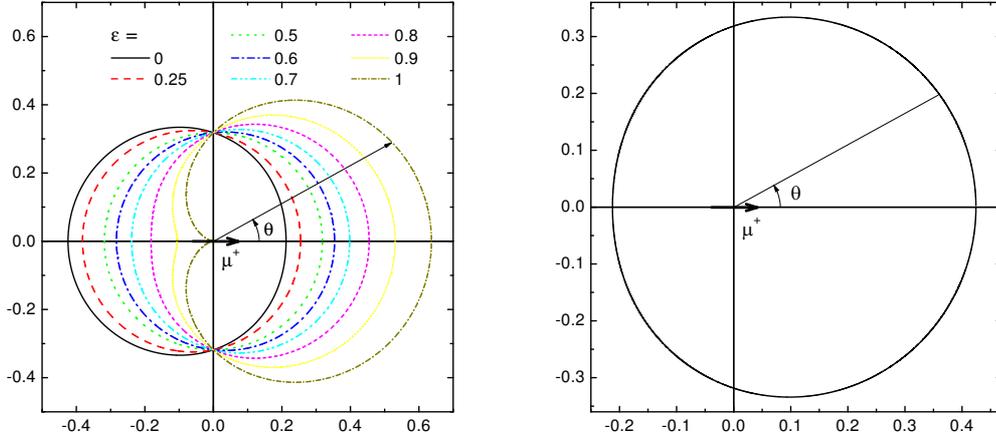


FIG. 4.5 –  $N(\epsilon, \theta)$  (gauche) et  $N(\theta)$  (droite). Ces distributions sont normalisées. L'intégrale en énergie de la distribution angulaire de l'émission des positrons montre que ceux-ci sont émis préférentiellement dans le sens du spin du muon.

extérieur, puis se désintègre en un positron  $e^+$ , détecté par l'un des compteurs (des scintillateurs couplés à des photomultiplicateurs) positionnés selon un ou deux axes différents. L'information disponible est, finalement, un nombre de positrons comptés par détecteur après l'implantation d'un muon, en fonction du temps.

Si le nombre d'évènements comptés est assez grand ( $\sim 10^7$  positrons au total, quelques milliers par division de temps (1 à 16 ns)), l'évolution de la polarisation  $P_\mu(t)$  du muon dans le matériau selon l'axe des compteurs est reconstituée, en fonction du temps, et permet d'obtenir de nombreux renseignements sur le magnétisme du composé à l'échelle de la micro seconde (entre  $\sim 0.01 \mu\text{s}$  et  $\sim 10 \mu\text{s}$ ). Cette fenêtre de temps, simplement limitée par  $\tau_\mu$ , correspond à des fréquences de fluctuations magnétiques de l'ordre de  $10^4$ - $10^{10}$  Hz alors que la fenêtre typique en RMN est  $10^{-2}$ - $10^5$  Hz. D'autre part si nous savons par expérience que le muon cherche à minimiser son énergie coulombienne en allant au voisinage d'une charge négative (typiquement à 1 Å d'un ion  $\text{O}^{2-}$  dans un oxyde [Brewer *et al.* (1990)]) et s'il est possible d'évaluer ces sites interstitiels, ils restent souvent mal déterminés. En RMN, au contraire, les sites cristallographiques des noyaux étudiés sont parfaitement connus.

Deux détecteurs, un en amont de l'échantillon, que nous appellerons  $B$  (pour « Backward ») et un en aval de l'échantillon que nous appellerons  $F$  (pour « Forward »), sont habituellement utilisés pour mesurer  $P_\mu(t) = G(t)P_\mu(0)$  (figure 4.7), où

$$G(t) = \frac{\langle \mathbf{S}(t) \cdot \mathbf{S}(0) \rangle}{S(0)^2} = \cos \phi(t) \quad (4.11)$$

est la fonction d'autocorrélation temporelle normalisée du spin  $\mathbf{S}(t)$  du muon.  $\phi(t)$  est l'angle entre la direction de  $\mathbf{S}(t)$  et  $\mathbf{z}_{\text{pol}}$ . Le taux de positrons comptés par chacun des compteurs  $B$  et  $F$  au temps  $t$ , noté  $N_B(t)$  et  $N_F(t)$  respectivement, est obtenu en intégrant la distribution angulaire de la désintégration du positron pour ce spin incliné sur toutes les énergies possibles du positron et sur l'angle solide  $\Omega_i$  ouvert sur le compteur  $i$  (figure 4.7).

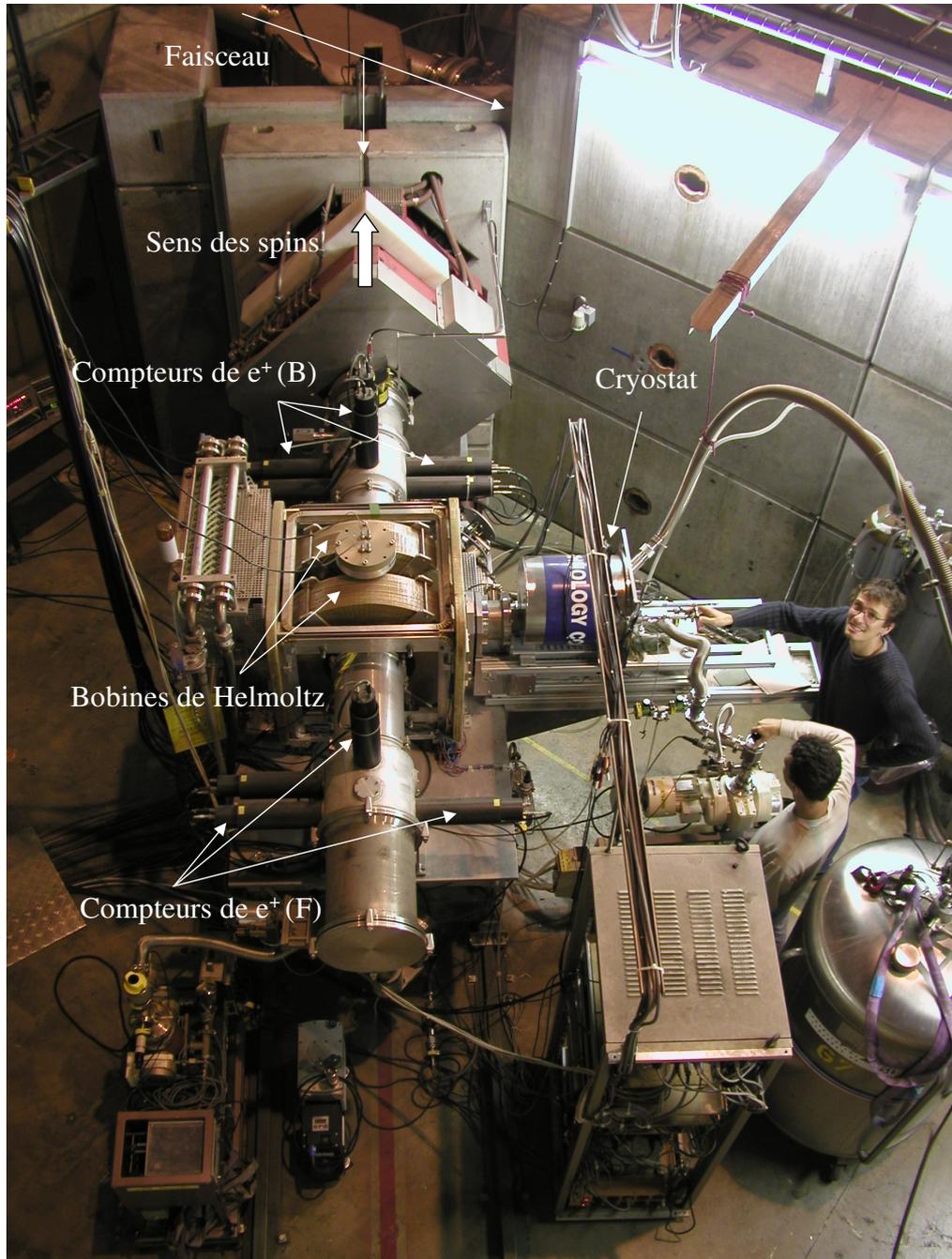


FIG. 4.6 – Montage typique d'une expérience de  $\mu$ SR : ligne GPS (pour « General Purpose Surface ») à PSI. L'échantillon est localisé au centre des bobines de Helmholtz, face au faisceau.

En prenant en compte le temps de vie du muon,  $\tau_\mu$ , il vient, pour le compteur  $i$  :

$$\begin{aligned} N_i(t) &= e^{-t/\tau_\mu} \int_{\Omega_i} \int_{\epsilon} dN(\epsilon, \theta_i, d\Omega_i, t) \\ &= e^{-t/\tau_\mu} \int_{\Omega_i} \int_{\epsilon} \frac{1 + a(\epsilon)G(t) \cos(\theta_i)}{4\pi} \rho(\epsilon) d\Omega_i d\epsilon, \end{aligned} \quad (4.12)$$

où  $a(\epsilon)G(t)$  est l'asymétrie de désintégration du muon incliné selon  $\mathbf{z}_{\text{pol}}$ . Il vient, pour les deux compteurs B et F :

$$N_B(t) = N_B^0 e^{-t/\tau_\mu} (1 + A_B G(t)) ; \quad (4.13)$$

$$N_F(t) = N_F^0 e^{-t/\tau_\mu} (1 - A_F G(t)) . \quad (4.14)$$

$N_i^0 \propto \Omega_i$  est le taux de positron compté par le compteur  $i$  dans le cas d'une désintégration isotrope.  $A_i$  est l'asymétrie de désintégration du muon selon  $\mathbf{z}_{\text{pol}}$  à  $t = 0$ , intégrée sur l'angle solide  $\Omega_i$ . Elle est égale à  $\frac{1}{3}$  dans le cas idéal, proche de 0.25 en pratique.<sup>7</sup> Un

<sup>7</sup>  $A_i = (\int_{-\theta_0}^{\theta_0} N(\theta) d\theta - \int_{180-\theta_0}^{180+\theta_0} N(\theta) d\theta) / (\int_{-\theta_0}^{\theta_0} N(\theta) d\theta + \int_{180-\theta_0}^{180+\theta_0} N(\theta) d\theta) \approx 0.256 ; 0.235$  pour  $\theta_0 = 70^\circ ; 80^\circ$ . Cette valeur est d'autre part corrigée par (i) un facteur dépendant de l'efficacité des détecteurs selon l'énergie des positrons ; (ii) des facteurs dépendant de l'expérience : les positrons peu énergétiques ont moins de chance de traverser l'échantillon et donc moins de chance d'être détectés par le compteur  $F$ , ce qui tend à augmenter  $A_B$  par rapport à  $A_F$ .

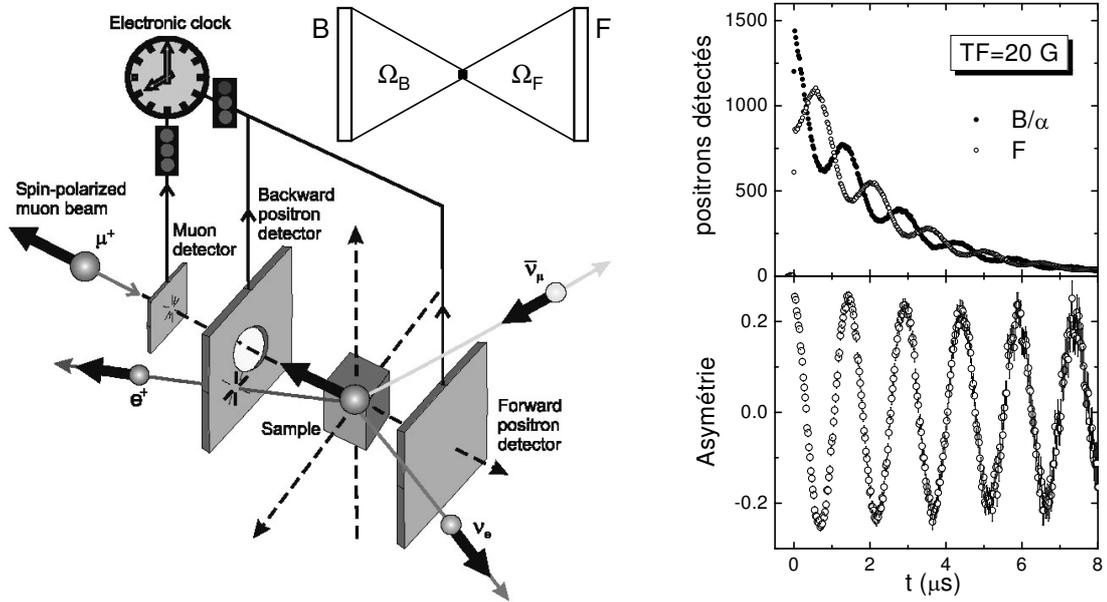


FIG. 4.7 – Gauche : dispositif expérimental en  $\mu\text{SR}$  (d'après Sonier et al.). Les positrons détectés par les compteurs proviennent d'un angle solide  $\Omega_i$ . Droite : exemple de contenu des compteurs B et F pour un champ magnétique orthogonal à la direction de polarisation des muons, et asymétrie correspondante. Nous observons un signal oscillant à la fréquence de Larmor. Nous notons la décroissance moyenne exponentielle des positrons comptés, correspondant au temps de vie  $\tau_\mu$  du muon.

exemple du contenu de ces compteurs est présenté dans la figure 4.7.

$G(t)$  est finalement à relier aux données brutes  $N_B(t)$  et  $N_F(t)$ . En définissant  $\alpha = N_F^0/N_B^0 = \Omega_F/\Omega_B$  et  $\beta = A_F/A_B$ ,<sup>8</sup> la relation fondamentale qui donne  $G(t)$  en fonction des positrons comptés est la suivante :

$$G(t) = \frac{1}{A_B} \frac{\alpha N_B(t) - N_F(t)}{\alpha \beta N_B(t) + N_F(t)}. \quad (4.15)$$

En pratique,  $G(t)$  et  $A_B G(t)$  (figure 4.7) peuvent être représentés et correspondent respectivement à la *polarisation* et à l'*asymétrie corrigée* du muon, en fonction du temps. Une partie de cette asymétrie est en général due aux positrons émis par les muons qui ne rentrent pas dans l'échantillon.<sup>9</sup> Elle est souvent constante et soustraite afin de connaître le comportement des muons qui sondent effectivement les propriétés du matériau étudié. Les barres d'erreur de la figure 4.7 (droite, bas) sont statistiques,  $\propto 1/\sqrt{N(t)}$  où  $N(t)$  est le nombre total de positrons comptés au temps  $t$ , c'est à dire  $\propto \exp(t/2\tau_\mu)$ . Elles croissent donc toujours exponentiellement avec le temps, ce qui limite la plage temporelle d'étude et l'utilisation des transformées de Fourier.

Dans une *configuration longitudinale* (LF), où  $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{z}_{\text{pol}}$ ,  $G(t)$  donne donc directement le profil de recouvrement de l'aimantation à l'équilibre, et ainsi la valeur de  $T_1$ . Le sens du champ par rapport à la direction de polarisation initiale des muons importe peu. En effet à l'équilibre thermodynamique,  $\rho_{1/2,1/2} \sim \rho_{-1/2,-1/2}$  quel que soit sa valeur. Lorsque  $t \rightarrow \infty$ ,  $G(t) \rightarrow \rho_{-1/2,-1/2} - \rho_{1/2,1/2} \sim 0$ .

Dans une *configuration transverse* (TF), où  $\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{z}_{\text{pol}}$ ,  $G(t)$  correspond directement à la projection sur  $\mathbf{z}_{\text{pol}}$  de l'aimantation transverse. Un troisième compteur, d'axe  $\mathbf{x} \perp \mathbf{z}_{\text{pol}}$ , est utilisé et permet de déterminer la polarisation du muon dans le *plan*  $(\mathbf{x}, \mathbf{z})$ , exactement comme nous le faisons en RMN avec la détection en quadrature.

### 4.3.3 Caractéristique des différentes sources de muons

Il existe deux types de sources de muons, continues (Paul Scherrer Institut (PSI) à Villigen, Suisse, et Tri-University Meson Facility (TRIUMF) à Vancouver, Canada) et pulsées (Booster Muon facility (BOOM) au High Energy Accelerator Research Organization (KEK) Meson Science Laboratory, Japon, et ISIS au Rutherford Appleton Laboratory (RAL), Royaume-Uni).

Notons qu'il est relativement aisé de faire des mesures à basse température ( $\sim 20$  mK) en  $\mu$ SR par rapport à la RMN, où les pulses de radiofréquence réchauffent le bain. Notons également que la sensibilité de la mesure de  $\mu$ SR ne dépend pas de la température. En RMN, elle est proportionnelle à  $1/T$  de par le caractère paramagnétique de l'aimantation nucléaire.

**Sources continues** Le faisceau de muon est ici *quasi* continu et chaque muon incident  $\mu_i^+$  déclenche l'horloge au temps  $t_i^0$  avant d'être stoppé dans l'échantillon. Le positron

<sup>8</sup> $\alpha$  et  $\beta$  sont égaux à 1 dans le cas idéal, proches de 1 en réalité. En pratique, nous n'utilisons qu'une seule constante correctrice ( $\alpha\beta \sim \alpha$ ).

<sup>9</sup>Ces  $\mu^+$  sont stoppés ailleurs : fenêtres du dispositif et surtout support de l'échantillon (Ag en général) choisi pour qu'il ne dépolarise pas les  $\mu^+$  et qu'ainsi  $B_i$  soit constant.

$e_i^+$ , détecté au temps  $t$ , peut ainsi être associé expérimentalement à son muon  $\mu_i^+$  si et seulement si aucun autre muon n'a été détecté par l'horloge entre l'instant  $t_i$  et  $t$ . En pratique, seuls les positrons répondant à cette condition sont comptabilisés et les autres événements sont rejetés.<sup>10</sup>

L'avantage de cette méthode est une très bonne résolution temporelle, dont la limite pratique de  $\sim 1$  ns est fixée par l'électronique de détection. Cette limite correspond au temps mort en RMN, qui est, nous le rappelons, de l'ordre de la microseconde. Elle correspond d'autre part à la valeur minimale mesurable de  $T_2^*$  ou de  $T_1$ . Il est donc possible, en  $\mu$ SR, d'obtenir des spectres larges  $\sim 10$  MHz par utilisation d'une seule FID, alors que cette largeur est limitée par celle du pulse de radiofréquence en RMN et le facteur de qualité du circuit bouchon. Son inconvénient majeur est sa limite temporelle,  $t_{max} \sim 7 \mu s$  ( $20 \mu s$  dans un mode particulier).

Nous avons utilisé ce type de source (PSI) pour nos échantillons dont la relaxation était très rapide ( $\sim 1 \mu s$ ).

**Sources pulsées** Les muons arrivent dans ce cas sous forme de pulses dans l'échantillon, dont la forme est liée à celle du pulse de protons, nécessairement étendue en temps ( $\sim 80$  ns). Cette largeur fixe la résolution en fréquence de cette technique. Tous les positrons comptés après l'arrivée d'un pulse de muon dans l'échantillon sont associés au même temps de référence, correspondant au déclenchement d'une horloge sur le centre de gravité temporel du pulse juste en amont de l'échantillon. L'avantage de cette technique est son fort taux de comptage — proportionnel au nombre de muons par pulse — uniquement limité par le seuil de saturation des compteurs et un faible fond continu. Elle permet d'autre part de mesurer la polarisation jusqu'à des temps de l'ordre de  $20 \mu s$ .

Nous avons utilisé ce type de source (ISIS) pour nos échantillons dont la relaxation était lente ( $\sim 10 \mu s$ ).

---

<sup>10</sup>Les positrons peuvent être perdus s'ils sont émis hors des angles solides définis par les compteurs. L'horloge est ainsi réinitialisée, par défaut, après un temps  $\sim 12 \mu s$  suivant  $t_0$ . Les positrons provenant des muons se désintégrant après ces  $12 \mu s$  génèrent un fond continu, indépendant du temps, estimé pour les temps négatifs et soustrait.



## Chapitre 5

# Interactions d'un spin avec son environnement

Nous présentons, dans la première partie de ce chapitre, le hamiltonien d'interaction entre un spin, indifféremment d'un noyau ou d'un muon, avec son environnement électronique.

Nous étudions ensuite le hamiltonien *statique* d'interactions entre le noyau/muon et son environnement, en RMN et en  $\mu$ SR dans les configurations transverse et longitudinale. L'expression du spectre de résonance du système de spins étudié en est déduite.

Les aspects dynamiques, c'est à dire liés aux fluctuations des spins électroniques, sont ensuite introduits. Nous montrons que ces fluctuations sont responsables de la relaxation longitudinale de l'aimantation nucléaire ou des muons.

Pour plus de détails sur les interactions entre les spins et leur environnement, nous renvoyons le lecteur à [Abragam (1961); Slichter (1989); Suter *et al.* (2000)] pour la RMN et à [Keren (1994a); Lee *et al.* (1999)] pour la  $\mu$ SR.

### 5.1 Présentation du hamiltonien d'interactions d'un spin avec *un* électron

#### 5.1.1 Formule générale

Plaçons nous dans un repère  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  dont le centre  $O$  est un noyau ou un muon, de spin  $\mathbf{I}$ , de moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$  et de charge  $Ze$ . Cette particule crée en un point  $\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z)$  un champ électromagnétique dont  $V_I(\mathbf{r})$  et  $\mathbf{A}_I(\mathbf{r})$  sont les potentiels scalaires et vecteurs associés.

Le hamiltonien de couplage entre *un* électron (spin  $\mathbf{S}$ , moment cinétique  $\mathbf{p}$ , moment cinétique orbital  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ , moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}_e \approx -2\mu_B \mathbf{S}$ , coordonnées  $\mathbf{r}$ ) et ce spin  $\mathbf{I}$  est :

$$\mathcal{H}_{I-e} = \underbrace{\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A}_I(\mathbf{r}))^2 - 2\mu_B \mathbf{S} \cdot \nabla \wedge \mathbf{A}_I(\mathbf{r})}_{\mathcal{H}_{M,I-e}} \underbrace{- eV_I(\mathbf{r})}_{\mathcal{H}_{Q,I-e}} . \quad (5.1)$$

Le premier et le dernier terme de l'équation correspondent au hamiltonien d'une particule sans spin placée dans un potentiel vecteur et scalaire. Le deuxième terme correspond à l'énergie de couplage entre le moment magnétique  $2\mu_B\mathbf{S}/\hbar$  associé au spin de l'électron et le champ magnétique  $\nabla \wedge \mathbf{A}_I(\mathbf{r})$  créé par  $\boldsymbol{\mu}$ . Les deux premiers termes sont donc d'origine magnétique ( $\mathcal{H}_{M,I-e}$ ), alors que le dernier est une interaction électrostatique ( $\mathcal{H}_{Q,I-e}$ ).

### 5.1.2 Hamiltonien hyperfin magnétique

Nous nous plaçons dans la jauge de Coulomb :  $\nabla \cdot \mathbf{A}_I(\mathbf{r}) = 0$ , où

$$\mathbf{A}_I(\mathbf{r}) = \frac{\boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{r}}{r^3} = \nabla \wedge \frac{\boldsymbol{\mu}}{r}. \quad (5.2)$$

Un calcul de  $\mathcal{H}_{M,I-e}$  au premier ordre en perturbation sera ici suffisant et revient à ne garder que les termes linéaires en  $\mathbf{A}_I(\mathbf{r})$  [Abragam (1961)] :

$$\mathcal{H}_{M,I-e} = 2\mu_B\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \left( \frac{\mathbf{L}}{r^3} + 3\frac{\mathbf{r}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{S}}{r^3} + \frac{8\pi}{3}\mathbf{S}\delta(\mathbf{r}) \right) \quad (5.3)$$

$\mathcal{H}_{M,I-e}$  est finalement le hamiltonien Zeeman du noyau/muon dans le champ magnétique créé par l'électron. Il est la somme :

- du *champ orbital*  $-2\mu_B\mathbf{L}/r^3$ , créé par la boucle de courant associée à la rotation de l'électron autour du noyau auquel il est lié.
- du *champ dipolaire*  $-2\mu_B(3\mathbf{r}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})/r^5 - \mathbf{S}/r^3)$ , créé par les électrons des orbitales  $p, d, f$  en RMN et par tous les électrons, en général, en  $\mu\text{SR}$  ;
- du *champ de contact*  $-16\mu_B\pi\mathbf{S}\delta(\mathbf{r})/3$ . Il est créé par les électrons dont la densité de probabilité est finie en  $O$  et provient donc des orbitales  $s$  en RMN. Il est faible en  $\mu\text{SR}$ , où le couplage dipolaire est souvent dominant, mais peut exister en présence d'orbitales  $f$  par exemple (*e.g.* [Amato (1997)]).

Dans le cas général,  $\mathbf{S}$  dépend du temps  $t$ .

Dans un solide, le moment cinétique orbital des métaux de transition est en général bloqué. La somme des termes précédents sur tous les électrons donne le champ interne  $\mathbf{H}_e(t)$  sur le site étudié et le hamiltonien d'un noyau/muon peut s'écrire

$$\mathcal{H}_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_e(t)). \quad (5.4)$$

### 5.1.3 Hamiltonien quadripolaire électrique

Pour déterminer  $\mathcal{H}_{Q,I-e} = -eV_I(\mathbf{r})$ , considérons que le noyau/muon n'est pas ponctuel et a une densité de charge  $\rho(\mathbf{r})$ . Classiquement, l'énergie électrostatique d'interaction entre cette charge et le potentiel  $V(\mathbf{r})$  créé par l'électron ponctuel est, en supposant que la variation spatiale de  $V(\mathbf{r})$  est faible à l'échelle du noyau/muon [Cohen & Reif (1957)] ( $(j, k) \in x, y, z^2$ ) :

$$W_E = \int_{\text{noyau/muon}} d^3\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) \approx ZeV_0 + \sum_j P_j \left( \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial r_j} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{j,k} Q'_{jk} V_{jk}, \quad (5.5)$$

- $P_j = \int_{n,\mu} d^3\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})r_j$  est le *vecteur moment dipolaire électrique*, nul par la symétrie ellipsoïdale de  $\rho(\mathbf{r})$  ( $\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r})$ );
- $Q'_{jk} = \int_{n,\mu} d^3\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})r_jr_k$  est le *tenseur moment quadrupolaire électrique*, de rang 2;
- $V_{jk} = (\partial^2 V(\mathbf{r})/\partial r_j \partial r_k)_0 = -(\partial E_k(\mathbf{r})/\partial r_j)_0$  est le *tenseur gradient de champ électrique*, où  $E_k = -\partial V(\mathbf{r})/\partial r_k$  est le champ électrique selon l'axe  $k$ .

Il existe ainsi seulement deux configurations pour lesquelles l'énergie électrostatique d'interaction entre le noyau/muon et son environnement est isotrope (au deuxième ordre), à savoir :

- la distribution de charge autour de lui est sphérique, avec ainsi  $V_{jk} = 0$ ,
  - et/ou sa distribution de charge  $\rho(\mathbf{r})$  a une symétrie cubique, avec ainsi  $Q'_{jk} = 0$ .
- Cette condition est réalisée pour les particules de spin  $I = 1/2$ . *Les effets quadrupolaires sont donc toujours nuls sur le muon.*

## 5.2 Etude spectrale, champs internes statiques

Nous présentons ici les études statiques en RMN et en  $\mu$ SR. Elles consistent à étudier le spectre d'absorption du système. Nous verrons qu'il est toujours possible de faire cette étude en champ nul en  $\mu$ SR alors qu'un fort champ est presque toujours nécessaire en RMN. Nous verrons que la  $\mu$ SR permet ainsi de détecter très facilement un ordre magnétique.

### 5.2.1 Spectre RMN

**Composante magnétique** Dans une *limite thermodynamique* — c'est à dire en supposant que les fluctuations transverses de  $\mathbf{S}$  sont beaucoup plus rapides que le temps caractéristique de l'observation —,  $\langle \mathbf{S} \rangle = S_z \mathbf{z} = \chi H_0 / 2\mu_B$  peut être considéré comme indépendant de  $t$ , avec  $\chi$  la susceptibilité électronique et  $\mathbf{H}_e \parallel \mathbf{H}_0$ . Ainsi, le hamiltonien 5.4 devient

$$\mathcal{H}_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_e) = -\gamma \hbar \mathbf{I} (\bar{1} + \bar{T}) \mathbf{H}_0, \quad (5.6)$$

où nous avons introduit les diverses constantes et tenseurs dans le nouveau tenseur  $\bar{T}$ . Ce hamiltonien est *indépendant du temps*.

Raisonnons dans un premier temps sur un tenseur  $\bar{T}$  quelconque, pour lequel il existe nécessairement un repère, noté  $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ , dans lequel il est diagonal, *i.e.*  $\mathcal{T}_{ij} = \delta_{ij} \mathcal{T}_{ii}$ . Le champ local  $\mathbf{H}_e = \bar{T} \mathbf{H}_0$  induit ainsi un déplacement de la résonance par rapport au cas sans interaction (hamiltonien Zeeman seul) d'une fréquence  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\langle H_{e,z} \rangle}{H_0} = \mathcal{T}_{XX} \mathbf{X} \cdot \mathbf{z} + \mathcal{T}_{YY} \mathbf{Y} \cdot \mathbf{z} + \mathcal{T}_{ZZ} \mathbf{Z} \cdot \mathbf{z}.$$

En utilisant la notation des angles d'Euler définie par Narita *et al.* (1966),<sup>1</sup> il vient

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \mathcal{T}_{XX} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \mathcal{T}_{YY} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \mathcal{T}_{ZZ} \cos^2 \theta.$$

---

<sup>1</sup>( $\mathbf{Z}, \mathbf{z}$ ) =  $\theta$  et ( $\mathbf{X}$ , projection de  $\mathbf{z}$  sur  $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ ) =  $\phi$ .

Il est utile de séparer, dans cette expression, les termes *isotrope*, *axial* et *anisotrope*, définis comme :

$$\begin{aligned}\mathcal{T}_{iso} &= (\mathcal{T}_{XX} + \mathcal{T}_{YY} + \mathcal{T}_{ZZ})/3 ; \\ \mathcal{T}_{ax} &= (2\mathcal{T}_{ZZ} - \mathcal{T}_{XX} - \mathcal{T}_{YY})/6 ; \\ \mathcal{T}_{aniso} &= (\mathcal{T}_{XX} - \mathcal{T}_{YY})/2 ,\end{aligned}\tag{5.7}$$

et le déplacement relatif de la fréquence de résonance du noyau devient :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \mathcal{T}_{iso} + \mathcal{T}_{ax}(3 \cos^2 \theta - 1) + \mathcal{T}_{aniso} \sin^2 \theta \cos 2\phi .\tag{5.8}$$

Dans une poudre, tous les angles sont équiprobables dans l'équation précédente. Ainsi, les termes *anisotrope* et *axial*, nuls en moyenne, induisent un élargissement de la raie mais pas de déplacement moyen. Le terme *isotrope* induit quant à lui un déplacement, sans largeur de raie. Nous présentons ci-dessous les composantes physiques du tenseur  $\bar{\mathcal{T}}$ .

– *Déplacement chimique*

Un champ magnétique orbital est créé par les électrons des couches électroniques internes et varie selon les systèmes étudiés, en fonction de la déformation de ces orbitales par le champ externe. Ce déplacement est anisotrope car il dépend de l'orientation des orbitales par rapport au champ. La contribution orbitale des électrons non appariés est souvent incluse dans le même tenseur, car également indépendante de la température et est souvent nulle en première approximation pour les métaux de transition tel que le  $\text{Cr}^{3+}$ , dont le moment cinétique orbital est bloqué. Ce déplacement est noté :

$$\frac{\Delta\omega_\sigma}{\omega_0} = \bar{\sigma}_z .\tag{5.9}$$

– *Interactions dipolaires*

Le tenseur  $\bar{K}_{dip}$  d'interactions dipolaires de l'hamiltonien 5.3 est de trace nulle. Il génère ainsi un élargissement du spectre lors d'une moyenne de poudre. Des détails sur le hamiltonien d'interactions dipolaires sont donnés dans l'annexe B. Nous reviendrons également sur ces interactions en traitant le cas de la  $\mu\text{SR}$ . Notons que les interactions dipolaires entre les noyaux sont de même nature, mais négligeables, en général, en présence de spins électroniques.

– *Interaction de contact*

Le terme de contact est isotrope — scalaire — et dû, au sens stricte du terme, à l'interaction du noyau avec les électrons des orbitales  $s$ , dont la fonction d'onde est finie sur l'emplacement du noyau. D'autre part, les couches  $s$  peuvent être polarisées par les orbitales  $p$ ,  $d$  ou  $f$  non pleines ce qui modifie la valeur de ce scalaire. Ce phénomène est aussi appelé *polarisation de coeur*. Le déplacement de la raie est finalement

$$\left\langle \frac{\Delta\omega_K}{\omega_0} \right\rangle = K_{hyp} = -\frac{A}{2\mu_B \hbar \gamma} \chi ,\tag{5.10}$$

où  $A$  est appelé *constante hyperfine*. Le déplacement moyen de la raie RMN est ainsi directement proportionnel à la susceptibilité électronique  $\chi$  de l'échantillon.

Nous verrons plus loin que  $T_1 \propto 1/A^2$ . Les mesures de RMN sont donc limitées par la valeur de  $A$ . Il est souvent préférable d'étudier des noyaux d'ions non-magnétiques couplés aux ions magnétiques par liaisons covalentes. Dans ce cas, seulement une *fraction* de spin  $x\mathbf{S}$  est transférée vers les orbitales de liaison de l'ion sondé et induit une polarisation de coeur. La nouvelle constante hyperfine devient équivalente à  $xA \ll A$  ce qui a pour conséquence de rallonger la valeur de  $T_1$  et de permettre l'observation d'un signal RMN. C'est le cas du  $^{69,71}\text{Ga}$  dans BSZCGO et SCGO.

Dans un solide soumis à un champ extérieur  $\mathbf{H}_0$ , l'expression générale du hamiltonien d'interaction d'un noyau/muon avec son environnement *magnétique* est

$$\mathcal{H}_M = \gamma\hbar\mathbf{I} (\bar{1} + \bar{\sigma} + \bar{K}_{dip} + \bar{K}_{hyp}) \mathbf{H}_0 , \quad (5.11)$$

Dans une poudre, les parties isotropes de  $\bar{K}$  et  $\bar{\sigma}$  sont responsables d'un déplacement de raie, respectivement dépendant et indépendant de la température. Les autres termes contribuent à la largeur de raie. Dans le cas du Ga dans BSZCGO et SCGO, le terme hyperfin est dominant.

**Interactions quadrupolaires électrique en RMN** Nous étudions ici le cas des noyaux de spin  $I > \frac{1}{2}$ , seuls à avoir un *tenseur moment quadrupolaire électrique* non nul. Afin de connaître l'effet en perturbation du hamiltonien quadrupolaire sur l'hamiltonien Zeeman dans le cas général, il est nécessaire calculer les éléments de matrice  $\langle m' | Q'_{jk} V_{jk} | m \rangle$  [Cohen & Reif (1957); Abragam (1961)]. Le calcul donne

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= \frac{eQ}{12I(2I-1)} \sum_{j,k \in (x,y,z)} [3(I_j I_k + I_k I_j) - 2\delta_{jk} \mathbf{I}^2] V_{jk} ; \\ &= \frac{h\nu_Q}{6} [3I_{Z'}^2 - I^2 + \eta (I_{X'}^2 - I_{Y'}^2)] , \end{aligned} \quad (5.12)$$

où

- $Q$  est la constante *moment quadrupolaire électrique nucléaire*, définie classiquement par

$$Q = \int_{\text{noyau}} d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (3r_z^2 - \mathbf{r}^2) . \quad (5.13)$$

Elle mesure la déviation de la distribution de charge du noyau,  $\rho(\mathbf{r})$ , par rapport à la symétrie sphérique. Elle est exprimé en barn. Des noyaux en forme d'oeuf ou de soucoupe ont respectivement des  $Q$  positifs et négatifs ;

- $(\mathbf{X}', \mathbf{Y}', \mathbf{Z}')$  est le *système d'axe principal*, défini tel que le tenseur  $V_{jk}$  soit diagonal et avec  $|V_{X'X'}| \leq |V_{Y'Y'}| \leq |V_{Z'Z'}|$  par convention. La relation de Poisson donne  $\nabla^2 V = V_{X'X'} + V_{Y'Y'} + V_{Z'Z'} = 0$  ;
- $\eta = (V_{X'X'} - V_{Y'Y'})/V_{Z'Z'}$  est le *paramètre d'asymétrie*. Sa définition et le choix du repère entraînent  $0 \leq \eta \leq 1$  ;
- $\nu_Q = (3e^2qQ)/(2I(2I-1)h)$  est la *fréquence quadrupolaire* du noyau étudié.

$\mathcal{H}_Q$  peut être traité en perturbation de l'hamiltonien Zeeman, diagonal dans le repère  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ , relié à  $(\mathbf{X}', \mathbf{Y}', \mathbf{Z}')$  par les angles d'Euler  $\theta'$  et  $\phi'$  dans la convention de Narita

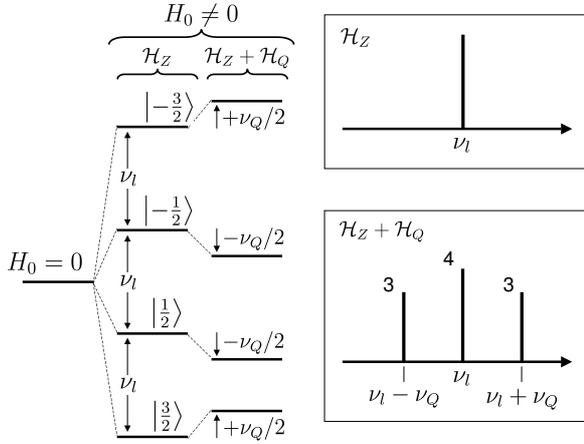


FIG. 5.1 – Schématisation des niveaux d'énergie pour un spin  $S = \frac{3}{2}$  dans un monocristal dont l'axe principal  $\mathbf{Z}'$  est aligné avec le champ : hamiltonien Zeeman  $\mathcal{H}_Z$  et  $\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q$  où  $\mathcal{H}_Q$  est calculé au premier ordre en perturbation. Encart : spectres correspondant.

et al. (1966). Comme la RMN est réalisée à fort champ, seules les transitions  $m \leftrightarrow m \pm 1$  sont autorisées.<sup>2</sup> Notons  $\nu_m = (E_{m-1} - E_m)/h = \nu_m^0 + \nu_m^1 + \nu_m^2 + \dots$  le développement de  $\nu_m$  où  $\nu_m^i$  est le  $i$ ème terme en perturbation.  $\nu_m^0 = \gamma H_0/2\pi$  est la fréquence de Larmor dans  $H_0$ . Le calcul du premier ordre donne

$$\nu_m^1 = -\frac{1}{2}\nu_Q(3\cos^2\theta' - 1 + \eta\sin^2\theta'\cos 2\phi')(m - \frac{1}{2}). \quad (5.14)$$

Il montre que la raie centrale (transition  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ) n'est pas affectée par le premier ordre en perturbation du hamiltonien quadrupolaire. Les niveaux d'énergie, ainsi que le spectre correspondant, sont schématisés pour  $I = \frac{3}{2}$  dans la figure 5.1 pour un monocristal dont l'axe principal  $\mathbf{Z}'$  est aligné avec le champ (*i.e.*  $(\theta', \phi') = (0, 0)$ ).

Le calcul du deuxième ordre en perturbation ne donne un terme non négligeable que pour la raie centrale, lorsque la fréquence quadrupolaire est assez grande :

$$\nu_{1/2}^2 = -\frac{\nu_Q^2}{6\nu_0}(I(I+1) - \frac{3}{4})(A(\phi')\cos^4\theta' + B(\phi')\cos^2\theta' + C(\phi')), \quad (5.15)$$

avec

$$\begin{aligned} A(\phi) &= -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta\cos 2\phi - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\phi; \\ B(\phi) &= \frac{30}{8} - \frac{1}{2}\eta^2 - 2\eta\cos 2\phi + \frac{3}{4}\eta^2\cos^2 2\phi; \\ C(\phi) &= -\frac{3}{8} + \frac{1}{3}\eta^2 - \frac{7}{4}\cos 2\phi - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\phi. \end{aligned}$$

**Spectre de résonance** En pratique, le hamiltonien d'un noyau est la somme des termes magnétique et électrique définis précédemment, *i.e.*  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q$ , c'est à dire :

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar\mathbf{I}(\bar{1} + \bar{\sigma} + \bar{K}_{dip} + K_{hyp})\mathbf{H}_0 + \frac{h\nu_Q}{6}[3I_{Z'}^2 - I^2 + \eta(I_{X'}^2 - I_{Y'}^2)]. \quad (5.16)$$

<sup>2</sup>Une transition  $m \leftrightarrow m \pm 2$  correspondrait en effet à une fréquence d'excitation proche de  $2\nu_0$ , hors de la fenêtre d'irradiation du dispositif de l'expérience de RMN.

Le déplacement de la fréquence de résonance de la transition  $m$  est obtenu en utilisant les équations présentées précédemment.

Dans nos expériences dans BSZCGO, nous trouvons que les interactions dipolaires sont négligeables et que le tenseur  $\bar{\sigma}$  peut s'approximer par un scalaire. En connaissant les valeurs de  $\eta$  et  $\nu_Q$ , il est alors possible de simuler un spectre de poudre RMN en calculant  $\nu_m$  pour chaque couple  $(\theta, \phi)$  et en incrémentant l'histogramme correspondant au spectre.

Plusieurs discontinuités apparaissent dans ce spectre pour des valeurs déterminées de couple  $(\theta_0, \phi_0)$ , données par exemple par Keren *et al.* (1998) ou Limot (2000) pour le spin  $S = \frac{3}{2}$  du Ga dans SCGO. En particulier, pour  $S = \frac{3}{2}$  et  $\eta = 0$ , les *singularités quadrupolaires du premier ordre* sont observées à  $\pm\nu_Q/2$  et  $\pm\nu_Q$  par rapport à la fréquence de référence et les *singularités du deuxième ordre* à  $-\nu_Q^2/3\nu_l$  et  $3\nu_Q^2/16\nu_l$ . Nous verrons de tels exemples dans la partie 6.2 dans le cas du nouveau composé BSZCGO.

### 5.2.2 $\mu$ SR en champ transverse

**Distribution du champ dipolaire sur le site du muon** En  $\mu$ SR, le hamiltonien d'interaction du muon avec son environnement électronique est formellement identique à celui de la RMN. Le muon est très rarement couplé directement aux sites magnétiques et l'interaction est le plus souvent d'origine dipolaire.

En présence de fort champ et/ou dans un système de dipôles désordonnés, la distribution du champ dipolaire sur le site du muon dépend de la densité en moments magnétiques :<sup>3</sup>

- Dans un *système de spins dense*, tous les sites sondés sont équivalents et sont soumis à une *distribution de champ gaussienne* [Hayano *et al.* (1979)] :

$$\rho^G(H_i) = \frac{\gamma_\mu}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2(H_i - H_{i,S})^2}{2\Delta^2}\right), \quad (5.17)$$

où  $i \in (x, y, z)$  et où  $\mathbf{H} = H_x\mathbf{x} + H_y\mathbf{y} + H_z\mathbf{z}$  est le champ sur le site du muon,  $\mathbf{H}_S$  sa valeur moyenne, non-nulle en présence d'un champ extérieur ou d'un ordre des moments, et où  $\Delta/\gamma_\mu$  est la largeur à mi-hauteur de cette distribution. La distribution de champ nucléaire des noyaux portant un spin (Ga dans SCGO et BSZCGO, Cu dans les cuprates. . .) prend par exemple toujours cette forme.

- Dans un *système de spins dilué*, la distribution du champ est approchée par une lorentzienne de largeur  $a/\gamma_\mu$  [Walstedt & Walker (1974); Uemura *et al.* (1985)] :

$$\rho^L(H_i) = \frac{\gamma_\mu^3}{\pi^3} \frac{a}{a^2 + \gamma_\mu^2(H_i - H_{i,S})^2}. \quad (5.18)$$

**Spectre de résonance** Comme en RMN, les inhomogénéités du champ interne  $\mathbf{H}_{\text{int}}$  selon  $\mathbf{z}$  induisent un déplacement de la fréquence de résonance du muon (cf. équation 4.2) et

$$G(t) = \int dH_{\text{int},z} \rho(H_z) \cos \gamma_\mu(H_0 + H_{\text{int},z})t, \quad (5.19)$$

---

<sup>3</sup>Ces distributions sont également valable en RMN.

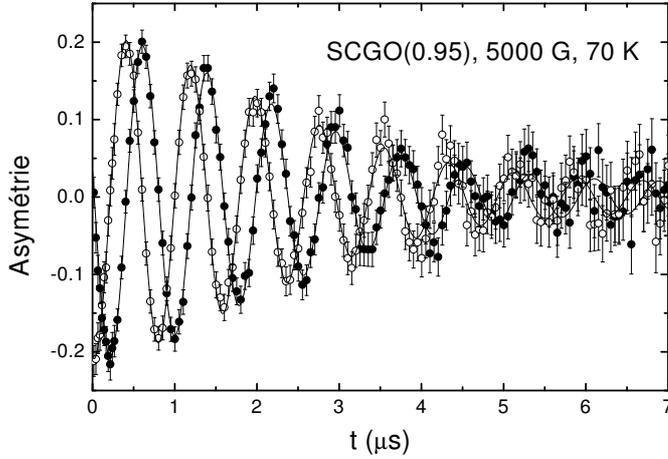


FIG. 5.2 – Exemple de mesure en champ transverse dans l'échantillon SCGO(0.95) ramenée dans le référentiel tournant ( $M_x(t)$  et  $M_y(t)$ ) à  $\omega \lesssim \gamma_\mu H_0$ . L'amortissement est directement lié à la présence de « centres paramagnétiques aléatoires. »

équation équivalente à la partie réelle de l'équation 4.6.  $\rho(H_z)$  est la distribution du champ selon  $\mathbf{z}$ . Si elle est uniquement due à une distribution gaussienne des champs dipolaires internes centrée sur 0,  $G(t) = \exp(-\Delta^2 t^2/2) \cos(\gamma_\mu H_0 t)$ . Si  $\rho(H_z)$  est lorentzienne  $G(t) = \exp(-at) \cos(\gamma_\mu H_0 t)$ . Un exemple intermédiaire est donné dans la figure 5.2. Notons que  $\rho(H_z)$  peut prendre des formes plus complexes, comme dans l'état de vortex des supraconducteurs et permet alors de remonter aux propriétés du réseau de vortex (voir la revue de Sonier *et al.* (2000)).

### 5.2.3 $\mu$ SR en champ nul et longitudinal

Dans cette configuration, l'axe de polarisation du muon est parallèle à  $\mathbf{z}$ , c'est à dire parallèle au spin des muons. Dans un champ magnétique local statique  $\mathbf{H}_\mu$  faisant un angle  $\theta$  avec  $\mathbf{z}$ , la polarisation du muon selon  $\mathbf{z}$  est :

$$G_\mu(t, H_\mu) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu H_\mu t) . \quad (5.20)$$

La moyenne de cette fonction sur la distribution locale du champ permet d'obtenir la polarisation moyenne  $G(t)$  dans un échantillon :

$$G(t) = \int d\mathbf{H} \rho(\mathbf{H}) G_\mu(t, H) . \quad (5.21)$$

L'intégration angulaire est ensuite nécessaire en cas de moyenne de poudre (c'est ce que nous supposons désormais puisque ce fut toujours le cas lors de ce travail). En champ nul, cette intégrale devient

$$\begin{aligned} G(t) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\cos \theta \int_0^\infty dH H^2 \rho(H) (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu H_\mu t)) ; \\ &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \int_0^\infty 4\pi H^2 \rho(H) \cos(\gamma_\mu H_\mu t) . \end{aligned} \quad (5.22)$$

Le premier terme de cette équation, ou *composante*  $\frac{1}{3}$ , est la signature d'un état statique et provient de la composante des champs locaux parallèles au faisceau ( $\frac{1}{3}$  statistiquement),

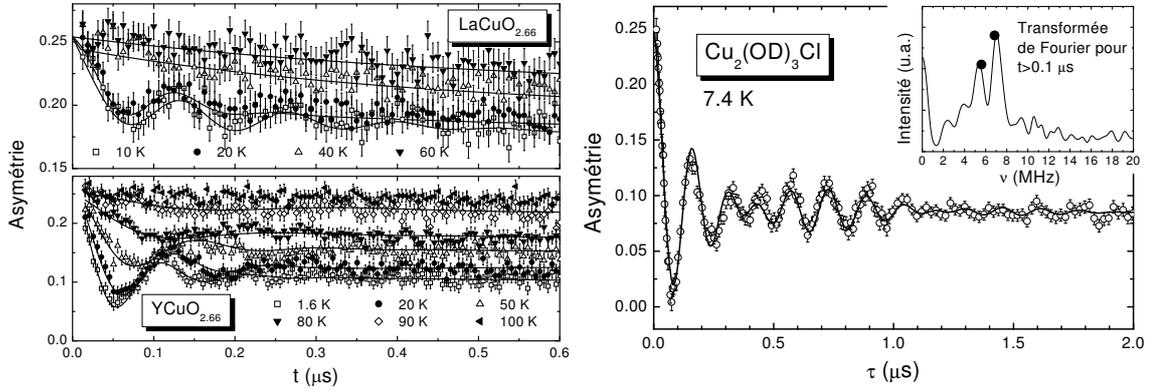


FIG. 5.3 – Exemple de systèmes ordonnés (au moins partiellement) : les delafossites  $\text{LaCuO}_{2.66}$  et  $\text{YCuO}_{2.66}$ , systèmes de spins  $\frac{1}{2}$  dopés sur une géométrie triangulaire [Mendels et al. (2004)] et le composé  $\text{Cu}_2\text{OD}_3\text{Cl}$  à géométrie de pyrochlore  $S = \frac{1}{2}$  (non publié). La transformée de Fourier du signal, présentée pour  $\text{Cu}_2\text{OD}_3\text{Cl}$ , donne la distribution de champs internes statiques (voir § 4.1.4). Les points désignent les deux fréquences utilisées pour l’ajustement des oscillations (ligne continue). Une composante décroissant rapidement aux temps courts ( $t < 0.1 \mu\text{s}$ ) est ajoutée et peut correspondre à un site où le champ interne est fort et très distribué.

qui ne dépolarise pas les muons. Cette composante  $\frac{1}{3}$  est indépendante de la distribution de champ  $P(H)$  et est par conséquent un argument qualitatif déterminant pour savoir si un système est gelé. Le deuxième terme de l’équation est la transformée de Fourier de la distribution de champ locale et contient donc toute l’information sur  $P(H)$ .

**Cas particulier : champ extérieur nul dans un système ordonné** Dans un système ordonné, la distribution du champ interne sur le site du muon va être une gaussienne centrée sur une valeur finie, y compris en champ nul. Supposons que le champ local du muon soit parfaitement défini et d’amplitude  $H_{int}$ , i.e.  $P(H) = \delta(H - H_{int})$ , la moyenne de poudre de l’équation 5.22 donne alors une polarisation oscillante autour de  $\frac{1}{3}$  à la pulsation de Larmor  $\gamma_\mu H_{int}$ . Une valeur finie de la largeur  $\Delta$  de la distribution de champ induit un processus de relaxation  $T_2^*$ , i.e. atténue les oscillations (voir figure 4.2) mais la polarisation à temps long reste égale à  $\frac{1}{3}$  comme nous venons de le voir. Nous avons eu l’occasion, parallèlement à ce travail de thèse, d’étudier des transitions vers des états ordonnés, caractérisés par l’existence d’un champ interne bien défini — c’est à dire par des oscillations de la polarisation des muons — dans les composés de spins  $\frac{1}{2}$  à géométrie triangulaire, les delafossites  $\text{RCuO}_{2+\delta}$  [Mendels et al. (2004)] et de type pyrochlore,  $\text{Cu}_2\text{OD}_3\text{Cl}$  (figure 5.3).

**Champ extérieur nul dans un système désordonné** En l’absence d’ordre et en champ nul, les distributions de champ local sont centrées autour de 0. La résolution de l’équation 5.21 donne respectivement pour des distributions de champ gaussiennes et lo-

rentziennes les fonctions d'autocorrélation suivantes [Hayano *et al.* (1979); Kubo (1981)] :

$$G^{GKT}(t, \Delta) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \Delta^2 t^2) \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 t^2\right) ; \quad (5.23)$$

$$G^L(t, a) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - at) \exp(-at) . \quad (5.24)$$

$G^{GKT}(t, \Delta)$  est la célèbre fonction de Kubo-Toyabe gaussienne en champ nul. La fonction de relaxation en champ nul pour des régimes de concentration intermédiaires est plus généralement donnée par la fonction [Uemura (1999)] :

$$G^S(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} [1 - (\lambda t)^\alpha] \exp\left(-\frac{1}{\alpha} \lambda^\alpha t^\alpha\right) , \quad (5.25)$$

où  $\lambda$  est la largeur de distribution du champ et  $1 \leq \alpha \leq 2$  est un coefficient d'interpolation entre le cas gaussien et le cas lorentzien. La composante  $G(t) \rightarrow 1/3$  à temps longs est bien sûr toujours présente.

**Présence d'un champ longitudinal (LF)** Pour une configuration avec un champ longitudinal  $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{z}$ , la distribution du champ est centrée sur la valeur  $H_0$  et devient  $P(\|\mathbf{H} - H_0 \mathbf{z}\|)$ . En notant  $\omega_0 = \gamma_\mu H_0$ ,  $G(t)$  devient, respectivement pour une distribution gaussienne et lorentzienne :

$$\begin{aligned} G^{GKT}(t, \Delta, \omega_0) &= 1 - 2 \left(\frac{\Delta}{\omega_0}\right)^2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 t^2\right) \cos(\omega_0 t) \right] \\ &\quad + 2 \left(\frac{\Delta}{\omega_{LF}}\right)^3 \Delta \int_0^t \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 \tau^2\right) \sin(\omega_0 \tau) d\tau ; \end{aligned} \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned} G^L(t, a, \omega_0) &= 1 - \frac{a}{\omega_{LF}} j_1(\omega_0 t) \exp(-at) - \left(\frac{a}{\omega_0}\right)^2 (j_0(\omega_0 t) \exp(-at) - 1) \\ &\quad - \left(1 + \left(\frac{a}{\omega_0}\right)^2\right) a \int_0^t j_0(\omega_0 \tau) \exp(-a\tau) d\tau . \end{aligned} \quad (5.27)$$

$G^{GKT}(t, \Delta, \omega_0)$  est la fonction de Kubo-Toyabe statique, gaussienne et en champ longitudinal.  $j_i$  désigne la fonction de Bessel d'ordre  $i$ . Ces fonctions sont présentées dans la figure 5.4. Nous constatons que dans les deux cas, l'application d'un champ magnétique longitudinal de l'ordre de  $10\Delta/\gamma_\mu$  *découple* la polarisation. Par exemple, pour  $\Delta = 1 \mu\text{s}^{-1}$ , correspondant à un champ interne dont le module moyen est  $\Delta/\gamma_\mu = 12 \text{ G}$ , un champ  $H_0 \sim 120 \text{ G}$  suffit à découpler la polarisation du muon.

## 5.3 Interaction spin-réseau : Relaxation longitudinale

### 5.3.1 Définition de $T_1$

**Expression de  $T_1$**  Le temps  $T_1$  est le temps caractéristique nécessaire à l'aimantation pour recouvrer son état d'équilibre thermodynamique — c'est à dire  $M_0 \mathbf{z}$  ou encore

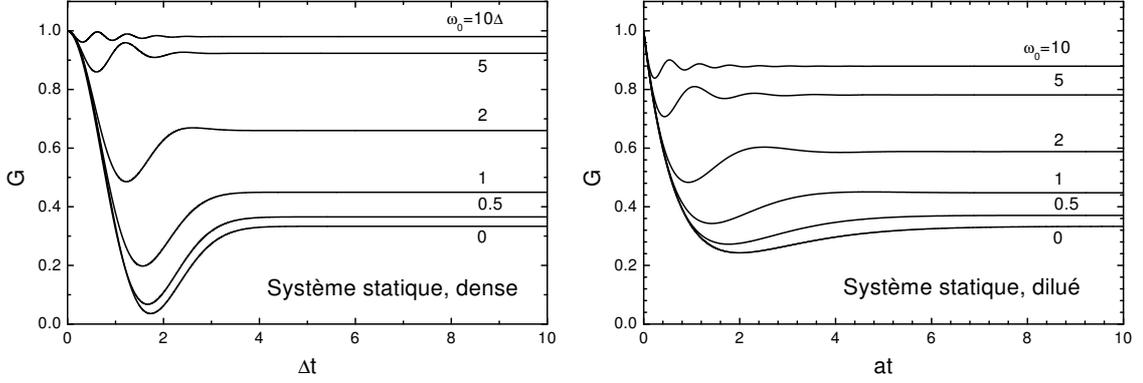


FIG. 5.4 – Fonctions de Kubo-Toyabe statiques, gaussienne (système dense, équation 5.23 en champ nul et 5.26 en champ longitudinal) et lorentzienne (système dilué, équation 5.24 en champ nul et 5.27 en champ longitudinal). Nous remarquons la polarisation égale à  $\frac{1}{3}$  aux temps longs pour les champs nuls, caractéristique des systèmes statiques.

$\rho_{m,m'}^0$  — après avoir été excitée (voir § 4.1). Comme seules les transitions  $m \rightarrow m \pm 1$  sont autorisées en RMN et en  $\mu$ SR, déterminer  $T_1$  revient à calculer la probabilité de transition de l'état  $|m\rangle$  vers l'état  $|m \pm 1\rangle$  par unité de temps, c'est à dire  $W_{m \rightarrow m \pm 1} = d\rho_{m \pm 1, m \pm 1}/dt$ , donnée par la règle d'or de Fermi. Dans un traitement au deuxième ordre en perturbation du hamiltonien  $\mathcal{H}_{pert}$  :

$$W_{m \rightarrow m \pm 1} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \underbrace{\langle m | \mathcal{H}_{pert}(0) | m \pm 1 \rangle \langle m \pm 1 | \mathcal{H}_{pert}(\tau) | m \rangle}_{\text{fonction d'autocorrélation du hamiltonien } \mathcal{H}_{pert}(t)} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{m \pm 1} - E_m)\tau}, \quad (5.28)$$

où  $\bar{\cdot}$  désigne la moyenne d'ensemble. En négligeant la relaxation due aux effets quadrupolaires, le hamiltonien de perturbation  $\mathcal{H}_{pert}$  peut s'écrire sous la forme (cf. § 5.1.2)

$$\mathcal{H}_{pert}(t) = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_e(t) = -m\gamma \hbar H_{e,z}(t) - \frac{1}{2} (I_+ H_{e,-}(t) + I_- H_{e,+}(t)), \quad (5.29)$$

où nous insistons désormais sur la dépendance en temps du hamiltonien 5.4. La probabilité de transition entre les niveaux  $m$  et  $m \pm 1$  par unité de temps devient

$$W_{m \rightarrow m \pm 1} = W |\langle m \pm 1 | I_{\pm} | m \rangle|^2 = W (I \mp 1)(I \pm m + 1), \quad (5.30)$$

avec

$$W = \frac{1}{2T_1} = \frac{\gamma^2}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m+1} - E_m)\tau} \overline{H_{e,+}(\tau)H_{e,-}(0) + H_{e,-}(\tau)H_{e,+}(0)}. \quad (5.31)$$

Ainsi,  $T_1$  est proportionnel à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du champ local. Il dépend uniquement des fluctuations transverses de ce champ à la pulsation  $(E_m - E_{m+1})/\hbar \approx \omega_0$ .

En  $\mu$ SR les fluctuations du champ local sont celles du champ dipolaire et la fonction d'autocorrélation du champ local est bien approchée par  $\overline{H_{e,+}(\tau)H_{e,-}(0) + H_{e,-}(\tau)H_{e,+}(0)} \approx$

$(\Delta/\gamma_\mu)^2 \exp(-\nu t)$  où  $\Delta/\gamma_\mu$  est toujours la largeur de la distribution gaussienne du champ dipolaire sur le site du muon et où  $\nu$  est le taux de fluctuations de ce champ. Nous obtenons immédiatement l'expression de  $1/T_1$  :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\Delta^2\nu}{\nu^2 + \omega_0^2}. \quad (5.32)$$

### 5.3.2 Profil de recouvrement de l'aimantation longitudinale dû aux processus de $T_1$

Dans cette partie, nous exprimons la valeur de l'aimantation longitudinale, mesurée expérimentalement en RMN (§ 4.2) ou en  $\mu$ SR en configuration longitudinale (§ 4.3.2), en fonction de la valeur de  $T_1$ . Nous supposons l'existence d'un seul site magnétique nucléaire ou de muon, c'est à dire une seule valeur de  $T_1$ .

En notant  $N_j(t) = \rho_m(t) - \rho_{m-1}(t) - n_0$  la différence de population entre les niveaux  $m$  et  $m-1$  relative à cette différence  $n_0$  à l'équilibre thermodynamique, il vient

$$\frac{dN_j}{dt} = W_{m+1 \rightarrow m} N_{m+1}(t) + W_{m-1 \rightarrow m-2} N_{m-1}(t) - 2W_{m \rightarrow m-1} N_m(t). \quad (5.33)$$

Cette équation peut s'écrire sous forme matricielle,  $d\mathbf{N}/dt = \bar{\mathcal{R}}\mathbf{N}(t)$ , en notant  $\mathbf{N}(t) = (N_1, N_2, \dots, N_{2I})$  le vecteur de dimension  $2I$ , nul à l'équilibre thermodynamique.  $\bar{\mathcal{R}}$  est une matrice réelle carrée inversible de dimension  $2I$ , déterminée avec l'équation 5.30, de valeurs propres  $\lambda_i$  ( $[\bar{\mathcal{E}}^{-1}\bar{\mathcal{R}}\bar{\mathcal{E}}]_{ij} = \lambda_i\delta_{ij}$ ). La solution de l'équation 5.33 est exponentielle :

$$\mathbf{N}(t) = \bar{\mathcal{E}} \exp(\bar{\mathcal{E}}^{-1}\bar{\mathcal{R}}\bar{\mathcal{E}})\bar{\mathcal{E}}^{-1}\mathbf{N}(0). \quad (5.34)$$

$\mathbf{N}(0)$  désigne l'état initial du système de spins considéré. L'aimantation selon  $\mathbf{z}$  de la  $j$ ème transition est donc  $\mathcal{M}_j(t) \propto N_j(t)$ , et la courbe  $M_j(t) = (\mathcal{M}_\infty(t) - \mathcal{M}_j(t))/\mathcal{M}_\infty(t)$  du profil de recouvrement spontané de l'aimantation s'écrit

$$M_j(t) = -\frac{1}{n_0} \sum_i \left( \sum_k \mathcal{E}_{ji}\mathcal{E}_{ik}^{-1} N_k(0) \right) e^{\lambda_i t}. \quad (5.35)$$

$M_j(t)$  est donc une somme d'exponentielles pondérées par le coefficient  $\sum_k \mathcal{E}_{ji}\mathcal{E}_{ik}^{-1} N_k(0)$ .

**Spin  $S = \frac{1}{2}$**  Dans ce cas, nous obtenons  $M_{1/2} \propto \exp(-2Wt) = \exp(-t/T_1)$ . En  $\mu$ SR,  $G(t) = \exp(-t/T_1) = \exp[-2\Delta^2\nu t/(\nu^2 + \omega_0^2)]$  en cas de fortes fluctuations ( $\nu \gg \Delta$ ) et de distribution de champ gaussienne. Nous étudierons les cas où  $\Delta \lesssim \nu$  dans la partie 5.3.3.

**Spin  $S > \frac{1}{2}$  en RMN** Dans le cas où  $I > \frac{1}{2}$ , il faut connaître les transitions affectées par le pulse  $H_1$  pour effectuer le calcul *ab initio* de  $\mathbf{N}(0)$ . Par exemple, un pulse  $H_1$  à  $\frac{\pi}{2}$  irradiant toutes les transitions de façon homogène entraîne  $N_j(0) = -n_0$  ;  $\forall j \in \{1, 2, \dots, 2I\}$ . Dans ce cas,  $M_j(t) \propto \exp(-t/T_1)$ . Par contre, si  $H_1$  n'affecte que la transition centrale

$\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  et est assez court pour que les autres populations restent à l'équilibre thermodynamique, alors  $\rho_{1/2}(0) = \rho_{-1/2}(0)$  et  $\rho_m(0) = \rho_m^0$  si  $m \neq \pm\frac{1}{2}$ . Il vient dans ce cas, respectivement pour des spins  $\frac{3}{2}$  et  $\frac{5}{2}$ ,

$$M_{1/2 \leftrightarrow -1/2}^{3/2} = 1/10 \exp(-2Wt) + 9/10 \exp(-12Wt) ; \quad (5.36)$$

$$M_{1/2 \leftrightarrow -1/2}^{5/2} = 1/35 \exp(-2Wt) + 8/45 \exp(-12Wt) + 50/63 \exp(-30Wt) . \quad (5.37)$$

Ces expressions sont par exemple données par McDowell (1996) pour des spins  $\frac{3}{2}$  à  $\frac{9}{2}$ .

Cette analyse est réalisable lorsqu'il est possible d'irradier *uniquement* la transition centrale et qu'il n'y a qu'un seul site nucléaire résonant à  $\omega_0$ . Ce n'est envisageable que dans un monocristal. Dans une poudre, il y a toujours une contribution des satellites quadrupolaires aux mêmes fréquences que la raie centrale. La mesure expérimentale du profil de recouvrement spontané de l'aimantation selon  $\mathbf{z}$  après l'excitation  $H_1$  est donc en général un mélange des différentes transitions — il reste cependant possible d'irradier les transitions satellites. Il est dans ce cas difficile de connaître la valeur *ab initio* de  $\mathbf{N}(0)$ .

La relaxation d'un muon est *toujours* réduite à une exponentielle lorsque les processus de  $T_1$  sont dominants et  $N_{-1/2}(0) = 1$ ,  $N_{1/2}(0) = 0$ . L'analyse de  $T_1$  est donc plus simple en  $\mu$ SR. Même s'il existe plusieurs sites de muons ou plusieurs sites magnétiques différents, c'est à dire une distribution de la valeur de  $T_1$ , nous allons voir dans la partie suivante que l'analyse reste abordable.

### 5.3.3 Relaxation des muons en champ longitudinal en présence d'interaction spin-réseau

Nous présentons dans cette partie les principales fonctions de relaxations connues en  $\mu$ SR pour les configurations en champ longitudinal ou nul, dans un régime intermédiaire de fluctuations des spins électroniques, c'est à dire lorsque  $\Delta \lesssim \nu$ , où  $\Delta$  est la valeur moyenne du champ dipolaire sur le site du muon. Nous retrouverons les cas limites de fortes fluctuations, dérivés ci-dessus, et statique, présenté dans la partie 5.2.3. Nous verrons en particulier comment différencier les systèmes magnétiques gelés des systèmes fluctuants. Nos calculs seront uniquement classiques mais équivalents à une approche quantique sur un nombre macroscopique de spins.

**Méthode** L'approximation de collisions fortes (SCA pour « Strong Collision Approximation ») est communément utilisée pour introduire des fluctuations de champs magnétiques locaux dans le système magnétique ( $\mu^+$  + échantillon) (*e.g.* [McMullen & Zaremba (1978); Hayano *et al.* (1979); Uemura *et al.* (1985)]). Dans cette approche, la dynamique peut aussi bien correspondre à la diffusion du muon [Hayano *et al.* (1979)] qu'à la dynamique des spins du matériau : seules les fluctuations du champ local sur le site du muon importent. Nous supposons ici qu'il n'y a pas de diffusion de muon — comme ce sera le cas pour les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail.

Le modèle SCA considère que le champ magnétique local  $\mathbf{H}_\mu(t)$  change de direction après un temps  $\delta t$  avec une probabilité égale à  $\exp(-\nu \delta t)$ , où  $\nu$  désigne le taux de fluctuation de ce champ. Cette fonction est par définition la fonction d'autocorrélation du

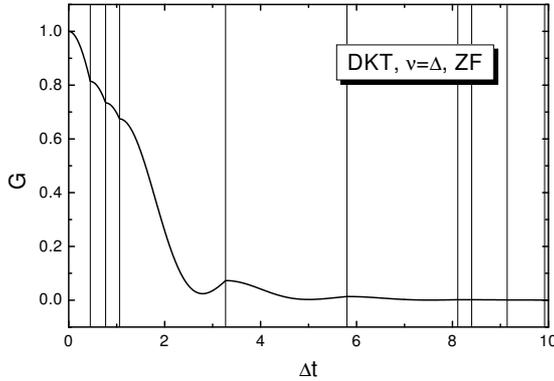


FIG. 5.5 – Une itération de l'intégration de la fonction DKT (équation 5.39). Les lignes verticales dénotent un saut.

champ local :

$$\frac{\langle \mathbf{H}_\mu(0) \cdot \mathbf{H}_\mu(t) \rangle}{\langle H_\mu(0)^2 \rangle} = \exp(-\nu t), \quad (5.38)$$

et correspond à l'exponentielle que nous avons utilisée précédemment pour calculer l'expression de  $T_1$ . Nous voulons ici, contrairement au calcul précédent dans lequel seules les fluctuations de champ interne induisaient une relaxation de la polarisation, prendre en compte la relaxation transverse du muon due aux champs statiques ( $T_2^*$ ). Dans ce modèle, la direction de  $\mathbf{H}_\mu(t)$  après cette *collision* est aléatoire et statique.

Supposons dans un premier temps que la distribution de champ local soit gaussienne. Entre deux collisions successives ayant lieu aux instants  $t_i$  et  $t_{i+1}$ , le muon se dépoliarise donc selon la fonction de Kubo-Toyabe gaussienne (équation 5.26) en considérant  $t_i$  comme temps initial et l'asymétrie au temps  $t_i$  comme asymétrie de départ. Naturellement, nous retrouvons le cas statique en posant  $\nu = 0$ . Un exemple pour *un* muon est donné dans la figure 5.5. La fonction de corrélation de ce système au temps  $t$  va donc dépendre des muons qui n'ont pas subi de collision avant  $t$  et de ceux qui ont subi deux collisions, trois collisions... Quelques notions sur les processus de Markov [Wang & Uhlenbeck (1945)] permettent d'obtenir la fonction d'autocorrélation  $G^{DG}(t, \nu)$  du muon :

$$\begin{aligned} G^{DG}(t) &= e^{-\nu t} G^{GKT}(t) \\ &+ e^{-\nu t} \nu \int_0^t G^{GKT}(t_1) G^{GKT}(t - t_1) dt_1 \\ &+ e^{-\nu t} \nu^2 \int_0^t \int_0^{t_2} G^{GKT}(t_1) G^{GKT}(t_2 - t_1) G^{GKT}(t - t_2) dt_1 dt_2 \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (5.39)$$

Cette fonction de *Kubo-Toyabe dynamique gaussienne* est facile à simuler (*e.g.* figure 5.6) mais en général très difficile à utiliser pour l'ajustement d'une mesure : il n'existe de résultats analytiques que dans certains cas particuliers développés par la suite.

**Système dense** La figure 5.6 (gauche) présente la fonction  $G^{DG}(t)$  en *champ nul* pour plusieurs valeurs de  $\nu/\Delta$ . Les fluctuations sont responsables de la disparition de

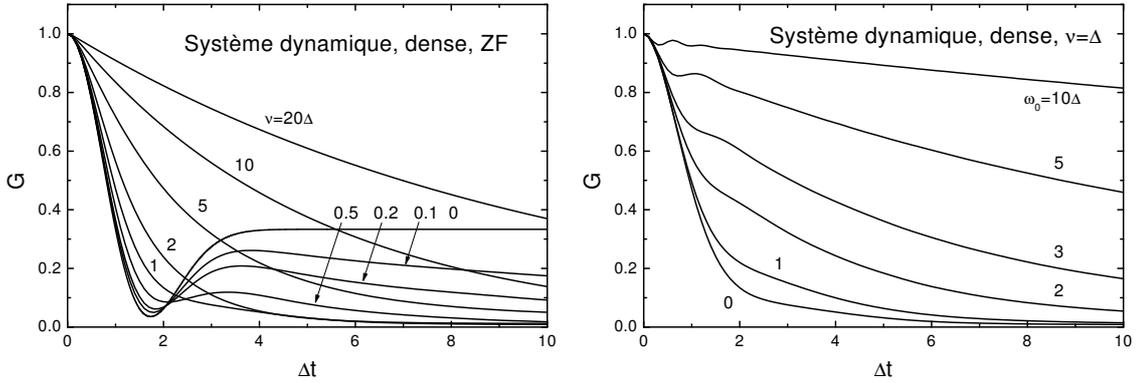


FIG. 5.6 – Fonction de Kubo-Toyabe dynamique gaussienne, en champ nul et pour plusieurs valeurs de fluctuations  $\nu$  (gauche) et pour  $\nu = \Delta$  pour plusieurs valeurs de champ  $H_0$  (droite). Nous avons obtenu ces courbes par intégration directe de l'équation 5.39.

la composante  $1/3$  observée aux temps longs pour un système statique. En cas de faibles fluctuations ( $\Delta \gtrsim 10\nu$ ), le comportement asymptotique de  $G^{DG}(t)$  devient  $\frac{1}{3} \exp(-\frac{2\nu t}{3})$  [Hayano *et al.* (1979)]. L'existence de cette composante  $1/3$  permet donc de différencier les systèmes dynamiques des systèmes statiques. La valeur de  $T_1 = 2\Delta^2/\nu$  est obtenue par l'étude des temps longs (valeur de  $\nu$ ) et des temps courts ( $G(\Delta^{-1}) \approx 1/e$ ).

Dans les régimes de *fortes fluctuations* ( $\nu \gtrsim 10\Delta$ ), la relaxation, gaussienne à l'origine pour des fluctuations plus faibles ( $\nu/\lesssim 2\Delta$ ), devient directement égale à  $\exp(-t/T_1)$  comme nous l'avons vu précédemment.

En présence d'un *champ extérieur longitudinal*  $H_0$ , nous retrouvons les expressions 5.26 et 5.32 dans les cas limites statiques ( $\nu = 0$ ) et de fortes fluctuations ( $\nu \gg \Delta$ ).

Pour un champ  $H_0 = 0.1$  T, la pulsation de Larmor du muon est de  $\omega_0 = 85.1$  rad/s. Or le taux de fluctuations de spins typique en physique des solides est compris entre  $10^9$  Hz et  $10^{13}$  Hz. La présence de  $H_0$  n'a donc que peu d'influence sur la relaxation des muons dans un système magnétique dynamique, contrairement au cas statique. Des *expériences de découplage* permettent ainsi de montrer, selon l'influence d'un champ longitudinal sur la relaxation du muon, si un système est dynamique ou statique (comparer les figures 5.26 (gauche) et 5.6 (droite)).

Keren (1994c) a donné une formule analytique de la fonction d'autocorrélation d'un muon dans un système dynamique en champ longitudinal, valable pour  $\nu \geq \Delta$  :

$$\begin{aligned}
 G^K(t, \Delta, \nu, \omega_0) &= \exp(-\Gamma(t, \Delta, \nu, \omega_0)t) ; \\
 \Gamma(t, \Delta, \nu, \omega_0)t &= \frac{2\Delta^2(\omega_0^2 + \nu^2)\nu t + (\omega_0^2 - \nu^2)(1 - e^{-\nu t} \cos(\omega_0 t)) - 2\nu\omega_0 e^{-\nu t} \sin(\omega_0 t)}{(\omega_0^2 + \nu^2)^2} .
 \end{aligned}
 \tag{5.40}$$

Cette fonction est en bon accord avec les résultats du modèle SCA et des simulations Monte-Carlo. C'est elle que nous utiliserons pour ajuster plusieurs de nos mesures.

**Système dilué** Nous avons vu que la distribution de champ dipolaire est lorentzienne dans ce cas. Il est cependant incorrect d'utiliser la formule 5.39 en remplaçant  $G^{GKT}(t)$  par  $G^L(t)$  pour un système dilué. Cette distribution reflète en effet l'environnement moyen des sites étudiés dans l'échantillon et dépend, au niveau microscopique, de la proximité d'une impureté magnétique (spin, lacune de spin...): les sites loins des impuretés ont un environnement beaucoup moins distribué que les sites proches des impuretés. Il est cependant possible de considérer que la distribution du champ au niveau microscopique reste gaussienne [Uemura *et al.* (1985)]. La probabilité  $\rho_a(\Delta)$  de trouver un site avec une distribution de champ gaussienne de largeur  $\Delta/\gamma_\mu$  doit dans ce cas vérifier la relation

$$\rho^L(\mathbf{H}, a) = \int_0^\infty d\Delta \rho^G(\mathbf{H}, \Delta) \rho_a(\Delta), \quad (5.41)$$

ce qui permet de déterminer l'expression de  $\rho_a(\Delta)$ :

$$\rho_a(\Delta) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{a}{\Delta^2} \exp\left(-\frac{a^2}{2\Delta^2}\right). \quad (5.42)$$

Il est finalement nécessaire d'intégrer  $G^{DG}(t)$  sur l'ensemble des distributions gaussiennes, soit

$$G^{DL}(t, a, \nu, \omega_{LF}) = \int_0^\infty G^{DG}(t, \Delta, \nu, \omega_{LF}) \rho(a, \Delta) d\Delta, \quad (5.43)$$

où l'expression de  $\rho(a, \Delta)$  est donnée par l'équation 5.42. Le calcul numérique de cette intégrale est présenté dans la figure 5.7 pour les valeurs de champs internes et de fluctuations comparables à celles de la figure 5.6 pour les systèmes denses. Dans une limite de fortes fluctuations ( $\nu/a \geq 20$ ) et en champ nul

$$G^{DL}(t, a, \nu) = \exp\left(-\sqrt{4a^2 t/\nu}\right). \quad (5.44)$$

L'expression de Keren (1994c) devient, pour  $\nu \geq a$ ,

$$G^{DL}(t, a, \nu) = \exp\left(-\sqrt{2a^2 \Gamma(t) t/\Delta^2}\right). \quad (5.45)$$

Pour des cas de dilutions intermédiaires et dans une limite de fortes fluctuations, la polarisation du muon est une exponentielle étirée comprise entre l'exponentielle et la formule précédente [Uemura (1999)], c'est à dire

$$G^{DL}(t, a, \nu) = \exp\left(-(4a^2 t/\nu)^\beta\right); \beta \in [0.5, 1]. \quad (5.46)$$

C'est dans ce cas la distribution de  $T_1$  qui induit cette relaxation particulière. Ce serait également le cas pour des spins  $\frac{1}{2}$  en RMN, parfaitement équivalents.

Lorsque les sites de muons sont soumis à des distributions de champ gaussiennes statiques et dynamiques, la fonction d'autocorrélation du champ local est naturellement la somme d'un terme fluctuant et d'un terme statique. Ce cas de figure a par exemple été utilisé avec succès dans les verres de spin *AuFe* et *CuMn* par Uemura *et al.* (1985).

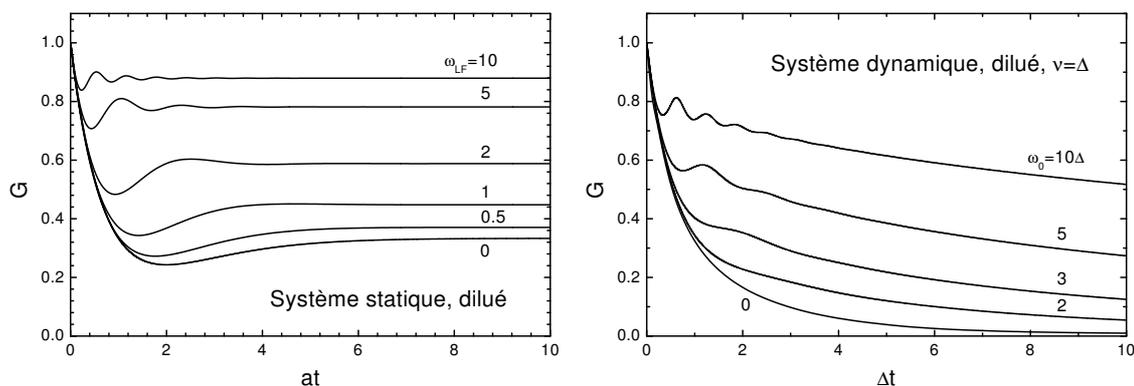


FIG. 5.7 – Fonction de Kubo-Toyabe dynamique lorentzienne, en champ nul et pour plusieurs valeurs de fluctuations  $\nu$  (gauche) et pour  $\nu = \Delta$  pour plusieurs valeurs de champ  $H_0$  (droite). Nous avons obtenu ces courbes par intégration directe de l'équation 5.43.

La  $\mu$ SR et la RMN sont des techniques qui permettent de sonder les propriétés magnétiques d'un système à l'échelle microscopique.

En RMN, les noyaux sondés ont un environnement cristallographique déterminé et sont souvent couplés aux spins électroniques par un couplage hyperfin, scalaire. Cette technique permet ainsi d'obtenir des informations sur la *susceptibilité locale* des spins électroniques mais aussi sur l'environnement électrique des noyaux de spin  $I > \frac{1}{2}$  (effets quadrupolaires) et sur les défauts magnétiques du matériau. La faiblesse de la  $\mu$ SR réside dans l'absence de détermination directe du site du muon. Le couplage des muons avec les spins électroniques est le plus souvent de nature dipolaire, sans déplacement de raie dans les systèmes désordonnés.

Ces deux méthodes permettent de sonder les *fluctuations de spins* ( $T_1$ ), de l'ordre de  $10^4$ - $10^{10}$  Hz en  $\mu$ SR et  $10^{-2}$ - $10^5$  Hz en RMN, ce qui correspond par exemple à une gamme d'énergie plus faible que la diffusion de neutrons ( $10^8$ - $10^{13}$  Hz). Les mesures de  $T_1$  sont plus simples à analyser en  $\mu$ SR qu'en RMN avec des spins  $I > \frac{1}{2}$ , mais l'avantage considérable de la  $\mu$ SR est ici la possibilité de pouvoir *toujours* travailler en champ nul. Il est alors très facile de distinguer les états dynamiques, statiques et ordonnés avec des champs internes typiquement compris entre 0.1 G et 1000 G. Les états statiques montrent une polarisation du muon égale à  $\frac{1}{3}$  aux temps longs. Un *découplage* de cette polarisation est possible avec des champs longitudinaux environ dix fois plus grands que les champs internes. Dans les systèmes dynamiques, cette polarisation à  $\frac{1}{3}$  disparaît et l'effet du champ devient beaucoup plus faible.



## Troisième partie

# Bicouches kagomé : propriétés structurales et susceptibilité ; comportement intrinsèque et défauts



## Chapitre 6

# Caractérisation des échantillons et hamiltonien du $^{71}\text{Ga}$

Nous présentons dans un premier temps les principales caractéristiques cristallographiques des échantillons BSZCGO et SCGO. En particulier les liaisons Cr-Cr et Cr-O-Cr et les liaisons Ga-O-Cr, caractérisant respectivement l'interaction  $J$  entre les  $\text{Cr}^{3+}$  et le couplage hyperfin entre les noyaux de Ga et les ions  $\text{Cr}^{3+}$ , seront détaillées.

Les aspects expérimentaux de la RMN du  $^{71,69}\text{Ga}$  dans BSZCGO seront ensuite explicités. Les propriétés des sites de Ga, les conditions de travail ainsi que le hamiltonien de ces noyaux dans BSZCGO seront comparés au cas de SCGO, dont la RMN du Ga a fait l'objet de plusieurs études [Keren *et al.* (1998); Mendels *et al.* (2000); Limot (2000); Limot *et al.* (2001, 2002)].

### 6.1 Cristallographie

#### 6.1.1 Synthèse des échantillons

Tous les échantillons de  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnGa}_{10-7p}\text{Cr}_{7p}\text{O}_{22}$  et  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$  dont les études sont présentées dans ce mémoire ont été synthétisés par Gaston Collin (Laboratoire Léon Brillouin) et Nicole Blanchard (Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay). Ils ont été respectivement obtenus par réaction à l'état solide de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{SnO}_2$  dans l'air à  $1400^\circ\text{C}$ , et de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dans l'air à  $1350^\circ\text{C}$ . Ils ont été caractérisés par diffraction de rayons X, susceptibilité macroscopique ( $\chi_{macro}$ ) et RMN du  $^{71}\text{Ga}$ , comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre. Les synthèses d'échantillons avec  $p > 0.97$  ont échoué. Dans ce cas, les mesures de diffractions X montrent des raies additionnelles (figure 6.1 (gauche)). D'autre part, une cassure apparaît dans  $\chi_{macro}$  autour de 6 K (figure 6.1 (droite)). Ces défauts cristallins fixent ainsi le taux de substitution des sites de  $\text{Cr}^{3+}$  par du  $\text{Ga}^{3+}$  à un minimum de 3 % ( $p_{max} = 0.97$ ).

Nous avons également pu étudier un échantillon  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnGa}_4\text{Cr}_6\text{O}_{22}$  synthétisé par R.J. Cava (Princeton University), ainsi qu'un  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnGa}_{3.2}\text{Cr}_{6.8}\text{O}_{22}$  synthétisé par C. Payen (Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes), qui présentaient tous les deux des caractéristiques comparables à celles des échantillons présentés ici pour les valeurs de

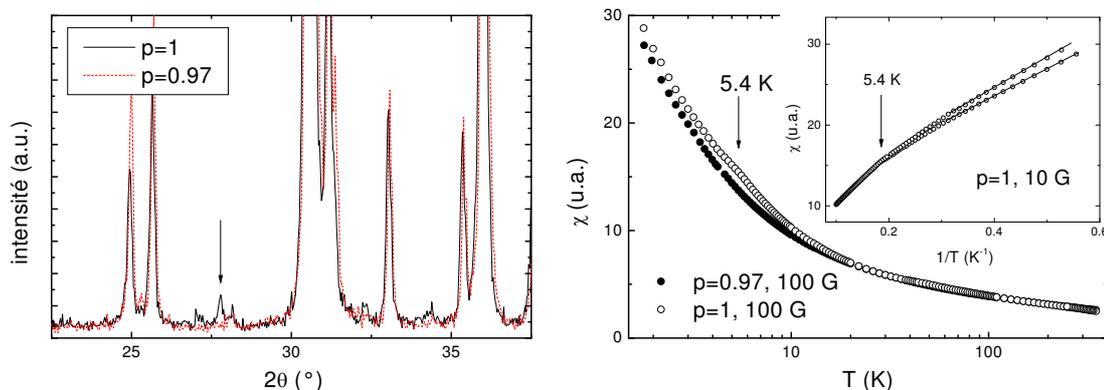


FIG. 6.1 – Comparaison d'échantillons BSZCGO pour  $p = 0.97$  et  $p = 1$  en diffraction  $X$  et SQUID. Une raie de diffraction supplémentaire et une anomalie autour de  $5.4$  K dans  $\chi_{macro}$  apparaissent dans les échantillons pour  $p > 0.97$ .

$p$  correspondantes.

### 6.1.2 Données cristallographiques

Les données cristallographiques de BSZCGO sont par exemple publiées par Hagemann *et al.* (2001) et Bonnet *et al.* (2004), celles de SCGO par Lee *et al.* (1996). Les mesures de Collin & Blanchard donnent des résultats comparables. Les paramètres de mailles ainsi que les groupes d'espace correspondant sont donnés dans le tableau 6.1.

La structure de la bicouche kagomé est représentée sur la figure 6.2, dont les distances principales sont données à la fois pour BSZCGO et SCGO. Il existe plusieurs différences cristallographiques entre les deux systèmes :

- le site de  $\text{Ga}^{3+}$  qui se situe *entre* les bicouches est tétraédrique dans BSZCGO (Ga(2c)) et bipyramidal dans SCGO (Ga(4e)). D'autre part le site *dans* les bicouches est occupé aléatoirement par du  $\text{Zn}^{2+}$  dans BSZCGO (Ga(2d)) pour des raisons de neutralité électrique, dans une proportion 1:1, alors qu'il est occupé à 100 % par du  $\text{Ga}^{3+}$  dans SCGO (Ga(4f)). Nous verrons plus loin (§ 6.2.2) en quoi ceci influence les mesures RMN et les propriétés physiques de BSZCGO. Dans SCGO, le rapport stoechiométrique Ga(4f):Ga(4e) est de 2:1 alors qu'il est 1:2 pour les sites équivalents Ga(2d):Ga(2c) de BSZCGO.
- Certaines distances diffèrent légèrement d'un système à l'autre. L'étude détaillée des

TAB. 6.1 – Données cristallographiques et volume d'une maille. NB : il y a une seule formule unité par maille pour BSZCGO alors qu'il y en a deux pour SCGO.

formule unité	groupe d'espace	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\frac{\sqrt{3}}{2}abc$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnGa}_{10-7p}\text{Cr}_{7p}\text{O}_{22}$	P $\bar{3}m1$	5.85	14.24	422
$\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$	P $6_3/mmc$	5.7945	22.6636	659

TAB. 6.2 – Distances / angles des liaisons Cr-Cr dans BSZCGO et SCGO. Les valeurs de  $J$  moyen (en Kelvin) sont évaluées à l'aide des équations 6.1.

site	BSZCGO		SCGO		multiplicité
	Cr-Cr (Å)	angle (°)	Cr-Cr (Å)	angle (°)	
6i-6i / 12k-12k (court)	2.87	95.15	2.86	97.60	3
				89.21	3
6i-6i / 12k-12k (long)	2.98	97.32	2.93	97.84	3
				90.27	3
6i-1a / 12k-2a	2.96	95.41	2.97	95.29	6
moyenne	2.94	95.02	2.92	94.25	
$J$ phénoménologique	51	54	60	62	

couplages entre ions  $\text{Cr}^{3+}$  a été présentée par Limot (2000); Limot *et al.* (2002) : lorsque l'angle Cr-O-Cr est proche de  $90^\circ$ , le couplage Cr-Cr est assuré principalement par une *interaction directe*, c'est à dire par recouvrement des orbitales  $3d$ . Une relation phénoménologique est déduite d'une étude bibliographique, entre  $J$  (en K) et  $d_{\text{Cr-Cr}}$  (en Å) ou  $J$  et Cr-O-Cr (en  $^\circ$ ) :

$$\begin{aligned}
 J &\sim 1353 - 443 d_{\text{Cr-Cr}} ; \\
 J &\sim 1004 - 10 \text{ Cr-O-Cr} .
 \end{aligned}
 \tag{6.1}$$

Nous donnons ainsi les distances Cr-Cr dans BSZCGO et SCGO dans le tableau 6.2. Nous en déduisons une première approximation de  $J \sim 52$  K et  $J \sim 61$  K respectivement dans BSZCGO et SCGO.

- Le couplage entre les noyaux de Ga et les spins des ions  $\text{Cr}^{3+}$  est assuré par super-échange *via* les ions  $\text{O}^{2-}$  et va donc dépendre des distances et des angles des liaisons Ga-O-Cr. Ces valeurs sont données dans le tableau 6.3 et sont très proches dans les deux systèmes, laissant prévoir des valeurs de couplage hyperfin comparables.
- La distance entre les bicouches est plus grande dans BSZCGO (9.4 Å) que dans SCGO (6.4 Å). Ceci laisse espérer un couplage entre ces bicouches très faible dans BSZCGO, sachant qu'il l'était déjà dans SCGO.

Notons enfin que la coordinance moyenne des Cr d'une bicouche est  $z = 5.14$ <sup>1</sup> et rappelons qu'il existe des paires de Cr, notées  $\text{Cr}(4f_{vi})$ , entre les bicouches dans SCGO couplées par une interaction antiferromagnétique de 216 K [Lee *et al.* (1996)], absentes de BSZCGO (voir figure 3.2). Ces paires n'avaient sans doute qu'une faible incidence sur les propriétés basse température de par leur fort couplage.

**Première approche de la frustration : susceptibilité macroscopique** Nous avons effectué des mesures de susceptibilité macroscopique ( $\chi_{\text{macro}}$ ) de tous nos échantillons, sous 100 G, avec un SQUID commercial (Quantum Design), entre 350 K et 1.8 K.

<sup>1</sup>Stoechiométriquement, il y a 6 Cr(6i,12k) (5 proches voisins) pour 1 Cr(1a,2a) (6 proches voisins), ce qui donne  $z = (6 \times 5 + 1 \times 6)/7 = 5.14$ .

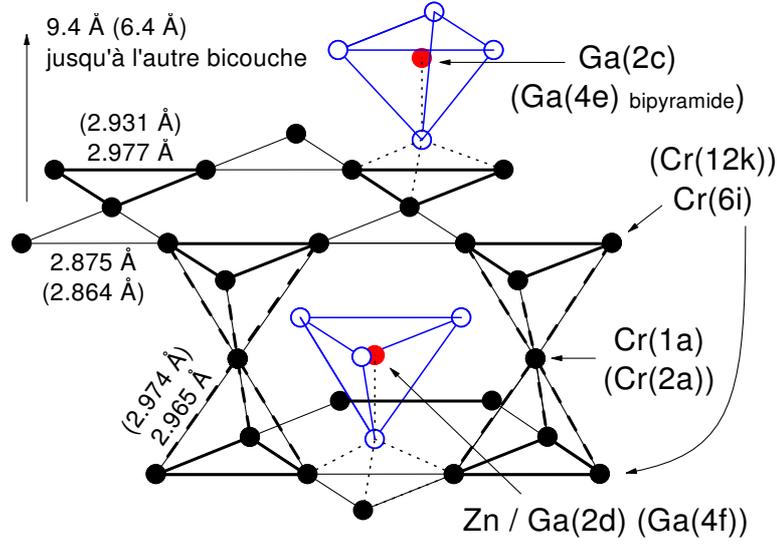


FIG. 6.2 – Réseau des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans BSZCGO, ainsi que les sites  $\text{Ga}^{3+}$  avec leurs environnements d'oxygènes. La nomenclature équivalente dans SCGO est donnée entre parenthèses. Notons que pour ce schéma, nous avons choisi  $p = 1$  (pas de substitutions  $\text{Ga}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  sur les sites 1a et 6i).

TAB. 6.3 – Distances (en Å) / angles (en  $^\circ$ ) des liaisons Ga-O-Cr. Les deux dernières lignes donnent la distance totale moyenne du lien de super-échange et l'angle moyen correspondant.

site	BSZCGO			SCGO			multiplicité	
	Ga-O	O-Cr	angle	Ga-O	O-Cr	angle	Ga-O	O-Cr
2c/4e	1.908	1.985	119.90	2.244	1.946	119.50	1	3 (6i/12k)
2d/4f	1.911	2.029	120.20	1.864	2.069	125.26	1	2 (6i/12k)
		1.978	124.15		1.970	125.13		1 (1a/2a)
	1.916	2.029	120.17	1.865	2.069	121.26	2	2 (6i/12k)
		1.978	124.20		1.970	125.13		1 (1a/2a)
	1.956	1.993	123.63	1.889	2.040	125.88	1	2 (6i/12k)
	1.989	123.71		2.040	125.89		1 (6i/12k)	
2c/4e	3.893		119.90	4.190		119.50		
2d/4f	3.931		122.23	3.910		124.55		

La figure 6.3 montre  $\chi_{macro}^{-1}$  de la plupart des échantillons étudiés. La linéarité haute température est caractéristique des interactions antiferromagnétiques et l'intersection de cette droite avec l'axe des  $T$  donne habituellement la température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$ , ici comprise entre 100 et 350 K. La linéarité de la température ainsi obtenue en fonction de  $p$  (figure 6.3 (encart)), attendue dans une approche de champ moyen, montre bien que la dilution du réseau de Cr est homogène et contrôlée.

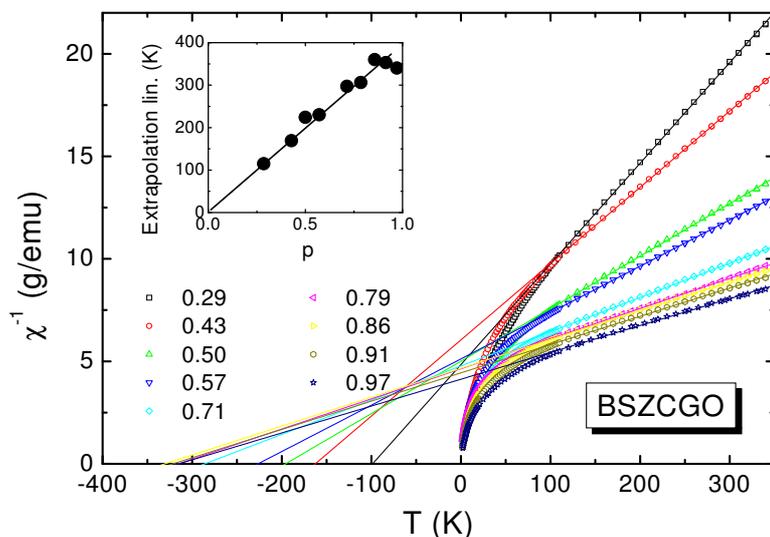


FIG. 6.3 –  $\chi_{macro}^{-1}$  dans  $BSZCGO(p)$ . L'intersection des ajustements linéaires de la partie « haute température » avec l'axe des  $T$  donne un ordre de grandeur de la température  $\theta_{CW}(p)$ . Noter l'absence d'anomalie dans  $\chi_{macro}$  à  $T \sim \theta_{CW}$  et de transition magnétique jusqu'à 1.8 K. Ceci montre l'existence d'une forte frustration des interactions antiferromagnétiques.

La linéarité de  $\chi_{macro}^{-1}$  est observée pour des températures inférieures aux valeurs ainsi déterminées. Ceci prouve l'absence de corrélations magnétiques à longue portée dans ces échantillons et la présence de frustration des interactions antiferromagnétiques.

Conformément aux résultats de Hagemann *et al.* (2001) pour  $p = 1$  et 0.86, nous ne mesurons aucune anomalie de  $\chi_{macro}$  ni de différence entre les branches de refroidissement sous champ (FC pour « Field-Cooled ») et de refroidissement sans champ (ZFC pour « Zero-Field-Cooled ») au dessus de 1.8 K, limite expérimentale du SQUID commercial. Ces échantillons restent donc paramagnétiques jusqu'à cette température, malgré les fortes interactions antiferromagnétiques dont nous venons de parler. Nous verrons plus loin qu'un gel de type verre de spin est mesuré pour  $T \leq 1.5$  K, ce qui donne un rapport de frustration  $f \sim 230$  (cf. chapitre 2), valeur la plus élevée à ce jour dans un composé à base de triangles à sommets en commun [Ramirez *et al.* (2000)]. Par exemple,  $f \sim 150$  dans SCGO.

## 6.2 RMN dans $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnGa}_{10-7p}\text{Cr}_{7p}\text{O}_{22}$

### 6.2.1 Choix du noyau

Seulement 10 % des ions  $\text{Cr}^{3+}$  ont un noyau magnétique ( $^{53}\text{Cr}$ ), qui ont en outre un faible rapport gyromagnétique. La RMN de ce noyau est donc impossible si l'on considère de plus que les ions  $\text{Cr}^{3+}$  portent les moments magnétiques électroniques et que le couplage hyperfin  $A$  entre les noyaux de Cr et leur spin électronique est important, générant un temps de relaxation  $T_1 \propto 1/A^2$  trop court pour que l'on puisse mesurer un signal (cf.

TAB. 6.4 – Propriétés des noyaux de gallium.

noyau	abondance (%)	$\gamma/2\pi$ (MHz/T)	$I$	$Q$ ( $10^{-28}$ m <sup>2</sup> )
$^{69}\text{Ga}$	60.4	10.2194374	3/2	0.178
$^{71}\text{Ga}$	39.6	12.9834187	3/2	0.112

équation 5.31). Un enrichissement en  $^{17}\text{O}$  a été tenté sans succès. Seuls les noyaux de  $^{69,71}\text{Ga}$ , dont les propriétés sont présentées dans le tableau 6.4, peuvent être étudiés par RMN.

L'environnement des *deux sites* de  $\text{Ga}^{3+}$  est présenté dans la figure 6.2 :

- le Ga(2d) est couplé à 3p Cr(1a) et 9p Cr(6i) par super-échange *via* les oxygènes proches voisins. Ceux-ci forment un environnement de charge presque cubique autour de ces noyaux ce qui laisse prévoir un faible gradient de champ électrique — et donc une faible fréquence quadrupolaire —, comparable au Ga(4f) dans SCGO ;
- le Ga(2c), localisé dans un tétraèdre d'oxygène allongé selon l'axe  $c$ , est couplé à 3p Cr(6i). La fréquence quadrupolaire de ce site doit donc être plus grande que celle du site Ga(2d), mais plus faible que le site Ga(4e) dans SCGO, situé au centre d'une bipyramide d'oxygène [Limot *et al.* (2002)]. D'autre part son déplacement doit être plus faible que celui du Ga(2d) puisqu'il est couplé à quatre fois moins de Cr. Enfin, son intensité doit être deux fois plus grande, selon le rapport stoechiométrique des deux sites.

*C'est donc le site Ga(2d) qui sonde la « moyenne » de la susceptibilité de la bicouche kagomé.* Il est toutefois plus sensible aux Cr(1a) qu'aux Cr(6i) : en notant la susceptibilité  $\chi_{1a}$  et  $\chi_{6i}$  de ces sites respectifs, la susceptibilité mesurée par le Ga(2d) est  $\propto \chi_{1a} + 3\chi_{6i}$  — en supposant que la constante de couplage hyperfine est la même avec les Cr(1a) et les Cr(6i) — alors que leur rapport stoechiométrique est de 1:6 (voir aussi [Limot *et al.* (2001)]).

## 6.2.2 Choix des conditions de travail et identification des sites

**Présentation des spectres** En RMN, les deux sites de Ga sont bien distincts. Keren *et al.* (1998) et Limot *et al.* (2002) ont clairement identifié leurs paramètres quadrupolaires avec, comme prévu, une fréquence quadrupolaire du site Ga(4e) bien plus grande que celle du site Ga(4f) (tableau 6.5). La figure 6.4 (haut) montre des simulations de spectres de poudre avec ces paramètres. Nous y voyons que le spectre à 40 MHz isole le site du Ga(4f) en élargissant la raie centrale du Ga(4e), quadrupolaire. Un exemple de spectre du Ga dans SCGO(0.93) est donné dans la figure 6.5, correspondant à la simulation. Limot *et al.* (2002) ont ainsi utilisé cette fréquence de travail, avec un champ magnétique extérieur variable, pour étudier les propriétés magnétiques des bicouches kagomé de SCGO.

La figure 6.5 montre un spectre réalisé à la même fréquence et sur la même plage de champ dans BSZCGO(0.97), en utilisant une séquence de pulse  $\frac{\pi}{2}$ - $\tau$ - $\pi$  conventionnelle (§ 4.2). Les spectres sont différents dans les deux systèmes. Nous avons identifié les raies des Ga(2d) et Ga(2c) et déterminé leur paramètre quadrupolaire en changeant

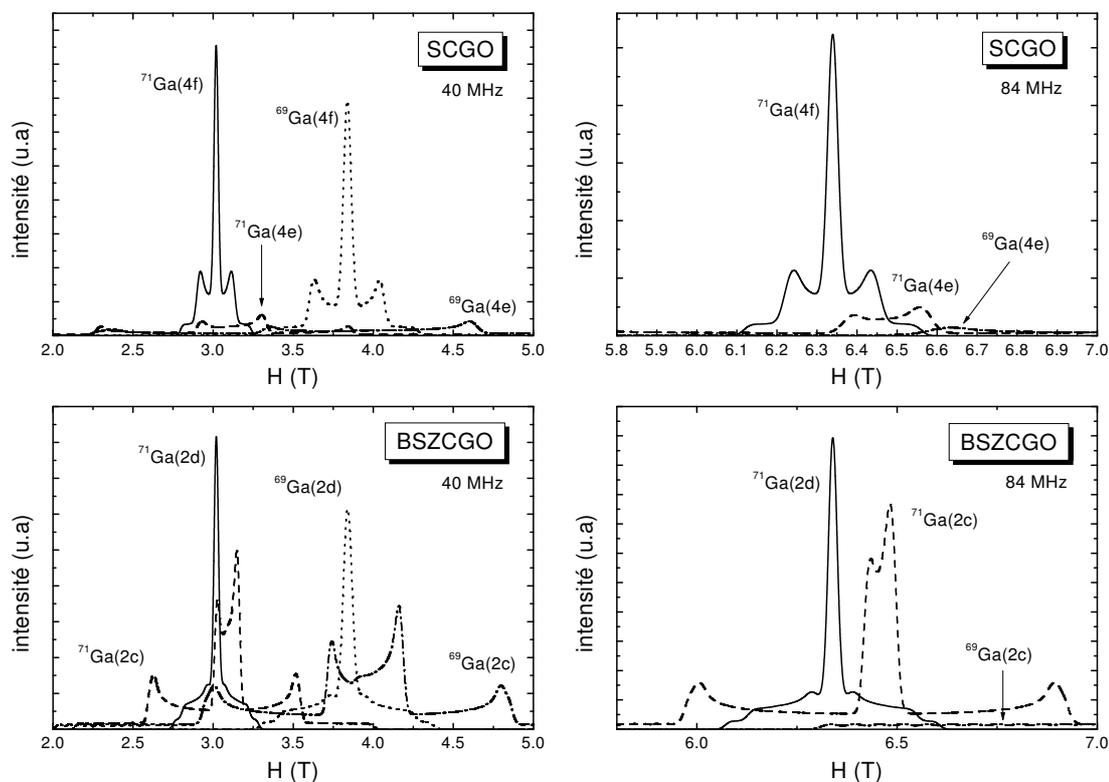


FIG. 6.4 – Comparaison des spectres de poudre élargis de BSZCGO et SCGO, simulés avec les paramètres quadrupolaires du tableau 6.5 pour deux fréquences différentes. Les aires des sites correspondent à leur rapport stoechiométrique dans les échantillons respectifs alors que les aires entre les isotopes correspondent à leur abondance naturelle. La séparation des deux sites est beaucoup plus difficile dans BSZCGO, mais envisageable à haute fréquence.

de fréquence de travail. La figure 6.6 montre plusieurs spectres mesurés avec  $\nu_{ref} = 84.365 \text{ MHz}$ ,<sup>2</sup> pour plusieurs températures et plusieurs valeurs de  $\tau$ .

**Identification des sites** La raie centrale du Ga(2c), dont la fréquence quadrupolaire est assez grande pour que l'on puisse clairement distinguer ses singularités du deuxième ordre, est identifiée sur les spectres à haute température de la figure 6.6. Elle est peu déplacée et son intensité est plus grande que celle de l'autre raie. Les satellites du premier ordre correspondant sont observés dans le spectre à 60 K, dont l'échelle en champ est plus étendue. A cette température, l'élargissement des raies masque les singularités de la raie centrale.

La raie du Ga(2d), moins intense, plus déplacée et dont la largeur — et donc la fréquence — quadrupolaire est faible, est identifiée sur les figures 6.6 et 6.7. Sa valeur de  $T_2$  de l'ordre de  $50 \mu\text{s}$  et sa contribution est visible uniquement à  $\tau$  court. La différence

<sup>2</sup>Cette fréquence correspond à un champ de référence de  $\approx 6.498 \text{ T}$ , proche de la limite de notre expérience (7.3 T).

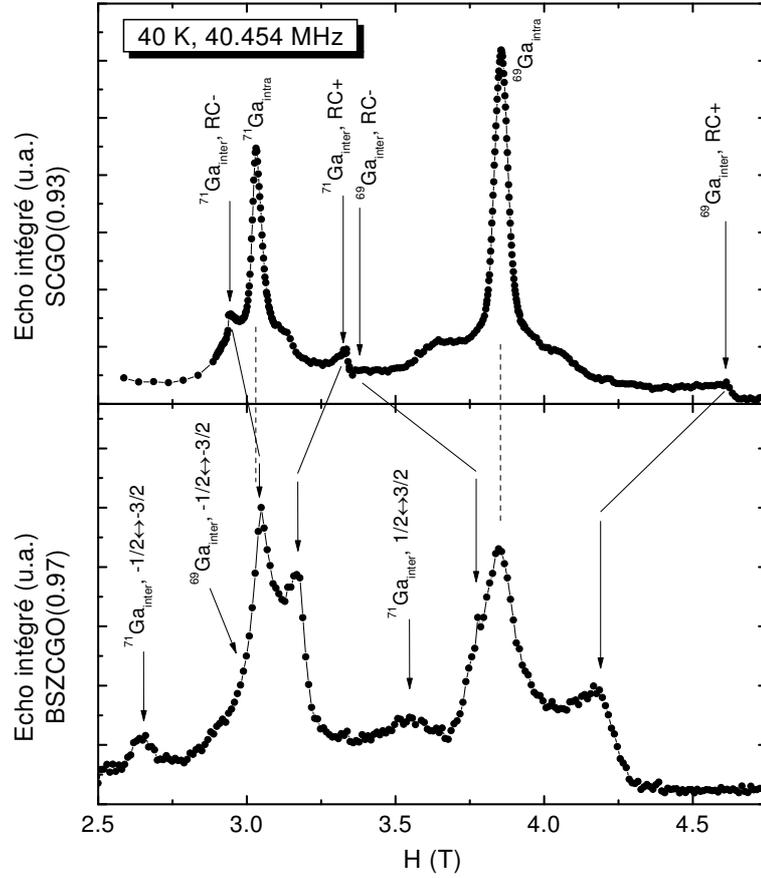


FIG. 6.5 – Comparaison des spectres du Ga dans SCGO (haut) et BSZCGO (bas), à la fréquence de travail utilisée par Limot *et al.* (2002). Les flèches pointent les singularités quadrupolaires du site entre les couches (inter, 4e dans SCGO et 2c dans BSZCGO), les traits continus la correspondance entre les deux échantillons ( $RC \equiv$  Raie Centrale). Les lignes pointillées montrent le centre de la raie du Ga dans les couches (intra, 4f dans SCGO et 2d dans BSZCGO).

entre les deux spectres acquis avec deux  $\tau$  différents est due à des valeurs différentes de  $T_2$  des deux sites (cf. § 4.1.3). La valeur de  $T_2$  du Ga(2c) est de l'ordre de  $250 \mu\text{s}$ . Nous avons vérifié qu'elle est homogène sur toute la raie.

### 6.2.3 Détermination des paramètres physiques

**Paramètres du  $^{71}\text{Ga}(2c)$**  Pour des échantillons de poudre, le spectre quadrupolaire montre des singularités qui peuvent être déterminées en connaissant les différents paramètres quadrupolaires et magnétiques (cf. § 5.2.1). Réciproquement, les singularités quadrupolaires pointées dans la figure 6.6, du premier et du deuxième ordre, nous ont permis de calculer les valeurs de la fréquence quadrupolaire  $^{71}\nu_Q$ , du paramètre d'asymétrie  $\eta$  et du tenseur magnétique, comme l'ont précédemment fait Keren *et al.* (1998) et Limot

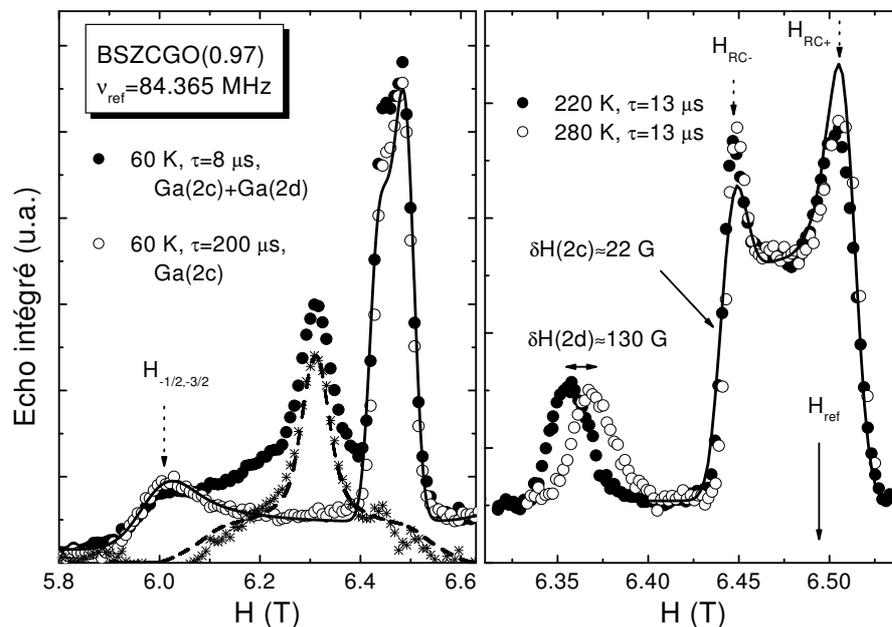


FIG. 6.6 – Spectre du  $^{71}\text{Ga}$  dans  $\text{BSZCGO}(0.97)$ . Les étoiles sont obtenues par soustraction des  $\circ$  aux  $\bullet$ . Les lignes sont des simulations de spectre de poudre dont les paramètres sont données dans le texte. Les singularités quadrupolaires  $i$  de la raie du  $\text{Ga}(2c)$  sont pointées par  $H_i$  ( $\text{RC} \equiv \text{Raie Centrale}$ ).

*et al.* (2002) dans SCGO.

Nous trouvons  $^{71}\nu_Q \approx 12$  MHz,  $\eta \approx 0.04(2)$  et  $K_x = K_y = 0.28(3)\%$ ,  $K_z = 0.33(3)\%$  à 250 K. Les lignes continues dans la figure 6.6 montrent les simulations de spectres quadrupolaires de poudre pour un spin  $I = \frac{3}{2}$  avec ces paramètres. Les spectres sont élargis, en pratique convolués par une gaussienne.

**Paramètres du  $^{71}\text{Ga}(2d)$**  La raie du  $^{71}\text{Ga}(2d)$  est centrée autour de 6.35 T (figure 6.6). Aucune singularité quadrupolaire n'est clairement visible, contrairement au cas du  $\text{Ga}(4f)$  dans SCGO [Limot *et al.* (2002)]. Nous avons ainsi réalisé des simulations de gradient de champ électrique en utilisant des charges ponctuelles dans BSZCGO et SCGO. La méthode utilisée est présentée dans l'annexe A. Dans BSZCGO, nous avons fait  $\sim 100\,000$  itérations avec un ion  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Ga}^{3+}$  choisi aléatoirement sur le site du  $\text{Ga}(2d)$ . La figure 6.8 présente les résultats obtenus et montre une forte distribution des paramètres  $\eta$  et  $\nu_Q$  sur le site du  $\text{Ga}(2d)$ , alors qu'elle reste faible sur le site  $\text{Ga}(2c)$ . La valeur de  $\eta$  sur le site  $\text{Ga}(2c)$  correspond à celle mesurée expérimentalement, et le facteur de proportionnalité de Sternheimer, qui correspond au rapport du  $\nu_Q$  expérimental et du  $\nu_Q$  calculé dans une méthode de charge ponctuelle, est 35, valeur typique d'un ion dans un solide [Slichter (1989)]. Une simulation de spectre quadrupolaire élargi d'un spin  $I = \frac{3}{2}$ , avec  $\eta = 0.6$  (valeur moyenne calculée sur le site 2d) et  $^{71}\nu_Q = 3.5$  MHz (*idem*, en prenant le facteur de Sternheimer égal à celui du site 2c), ajuste très bien la raie du  $\text{Ga}(2d)$  (figure 6.6 (gauche)).

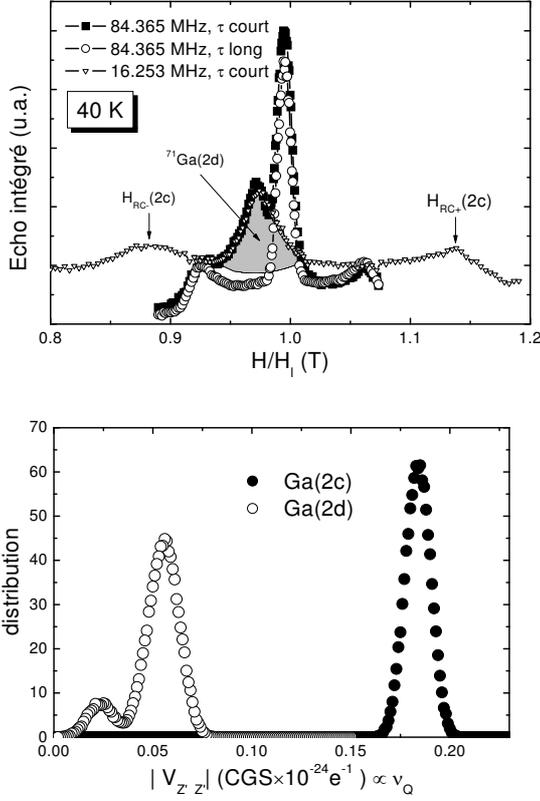


FIG. 6.7 – La largeur de la raie du  $^{71}\text{Ga}(2d)$  est proportionnelle au champ, contrairement à celle du  $\text{Ga}(2c)$ . Ceci indique qu'elle est d'origine magnétique et non quadrupolaire. La fréquence quadrupolaire du  $\text{Ga}(2d)$  est donc faible.

FIG. 6.8 – Distributions normalisées de  $|V_{Z'Z'}| \propto \nu_Q$  (gauche) et  $\eta$  (droite) sur les sites 2d et 2c. L'occupation aléatoire du site 2d par les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Ga}^{3+}$  implique une distribution de  $\eta$  presque équiprobable entre 0 et 1 sur le site 2d ainsi qu'une distribution d'environ 30 % et 10 % autour des valeurs moyennes de  $\nu_Q(2d)$  et  $\nu_Q(2c)$ .

La figure 6.4 montre les simulations de poudre pour les paramètres quadrupolaires ainsi déterminés, récapitulés dans le tableau 6.5, pour les deux fréquences 40 MHz et 84 MHz. Ces simulations nous permettent de comprendre parfaitement le spectre mesuré à 40 MHz (figure 6.5). Elles permettent également de comprendre qu'il est judicieux de travailler avec une fréquence élevée afin d'isoler au maximum les raies des  $^{69,71}\text{Ga}(2d)$  et  $^{69,71}\text{Ga}(2c)$ , ce qui explique notre choix de  $\nu_{ref} \approx 84$  MHz pour ce travail, compatible avec les limites de notre dispositif. Rappelons que cet isolement vient surtout du fait que la largeur de la raie centrale est proportionnelle à  $\nu_Q^2/\nu_{ref}$ , et diminue donc lorsque la fréquence augmente. Par contre, la distance entre la raie centrale et les satellites du premier ordre,  $\propto \nu_Q$ , reste constante (cf. § 5.2.1).

**Estimation du déplacement chimique** Comme les  $\text{Ga}(2c)$  sont couplés à 3 sites de  $\text{Cr}(6i)$  et que les  $\text{Ga}(2d)$  sont couplés à 12  $\text{Cr}$  ( $3 \times 1a$  et  $9 \times 6i$ ), le déplacement de la raie du  $\text{Ga}(2c)$  doit être environ 4 fois plus faible que celui de la raie du  $\text{Ga}(2d)$ , en considérant que les constantes de couplage hyperfines entre un  $\text{Ga}$  et un  $\text{Cr}$  ne dépend ni du site, ni du nombre de  $\text{Cr}$  proches voisins. Cette hypothèse se justifie par la similarité

TAB. 6.5 – Paramètres quadrupolaires de SCGO, mesurés par Keren et al. (1998); Limot et al. (2002), et des Ga(2c) et Ga(2d) dans BSZCGO, ainsi que le facteur de Sternheimer ( $1 - \gamma_S$ ) correspondant, d’après la valeur de  $\nu_Q$  calculée (cf. Annexe A).

		$^{71}\nu_Q$ (MHz)	$\eta$ mesuré	$\eta$ calculé	$1 - \gamma_S$
BSZCGO	Ga(2c)	12.0(5)	0.04(2)	0.04(3)	35(5)
	Ga(2d)	$3.5 \pm 1$		0.60(15)	35(10)
SCGO	Ga(4e)	20.5(3)	0.050(35)	0.00	26(1)
	Ga(4f)	2.9(2)	0.005(6)	0.12	138(10)

des liaisons Ga-O-Cr pour les deux sites de Ga (tableau 6.3). Nous trouvons un facteur 6 dans la *variation*  $\delta H(2d, 2c)$  de ce déplacement (figure 6.6 (droite)), de l’ordre de grandeur attendu. Cependant, les rapports des déplacements *absolus* des raies respectives est  $\sim 4.5$ . Cette différence est compatible avec un déplacement chimique des Ga(2d,2c) de 0.15(5) %, indépendant de la température.<sup>3</sup> Notons que cette valeur n’apporte qu’une correction mineure sur les résultats suivants, en particulier sur le site du Ga(2d), dont le déplacement magnétique ( $\sim 2$  %) est bien plus grand.

#### 6.2.4 Influence des dilutions $p$

A haute température, la contribution magnétique de type Curie ( $\propto 1/T$ ) due aux défauts du composé, quels qu’ils soient, est négligeable (figure 6.3 et [Limot *et al.* (2002)]). La forme de raie RMN du  $^{71}\text{Ga}(2d)$  reflète alors directement la distribution de son environnement magnétique. Nous avons représenté, dans l’encart de la figure 6.9, la probabilité  $P(z', p)$  pour un Ga(2d) d’avoir  $z'$  Cr<sup>3+</sup> proches voisins, dans le cas de substitutions  $p$  équiprobables sur les sites de Cr.

En considérant que les couplages hyperfins Ga(2d)-Cr(1a) et Ga(2d)-Cr(6i) sont les mêmes et sont faiblement influencés par le nombre de substitutions autour du Ga(2d), le déplacement d’un  $^{71}\text{Ga}$  sera proportionnel au nombre de ses proches voisins Cr. Il est ainsi possible de prévoir une forme de raie asymétrique pour chaque échantillon (lignes dans la figure 6.9). De plus, la valeur de la relaxation transverse  $T_2$ , due aux processus de flip-flop, est probablement supérieure lorsque le nombre de proches voisins Cr augmente. Ceci aurait tendance à abaisser le flanc gauche de la raie RMN, dû aux sites entourés par un nombre maximal de Cr, par rapport au flanc droit, comme nous l’observons sur l’échantillon  $p = 0.71$  par exemple. Les mesures expérimentales sont en accord *qualitatif* avec ce calcul pour  $p \leq 0.86$  (figure 6.9). Nous voyons également que l’échantillon  $p = 0.97$  (Cr<sub>6.8</sub>) est plus proche de  $p = 0.94$  (Cr<sub>6.6</sub>). Quoi qu’il en soit, ces mesures et ce modèle très simple montrent que la teneur en Cr est de l’ordre de la concentration nominale [Bono *et al.* (2004b)].

<sup>3</sup>Le déplacement chimique du  $^{65}\text{Cu}$  métallique est par exemple de 0.2 %.

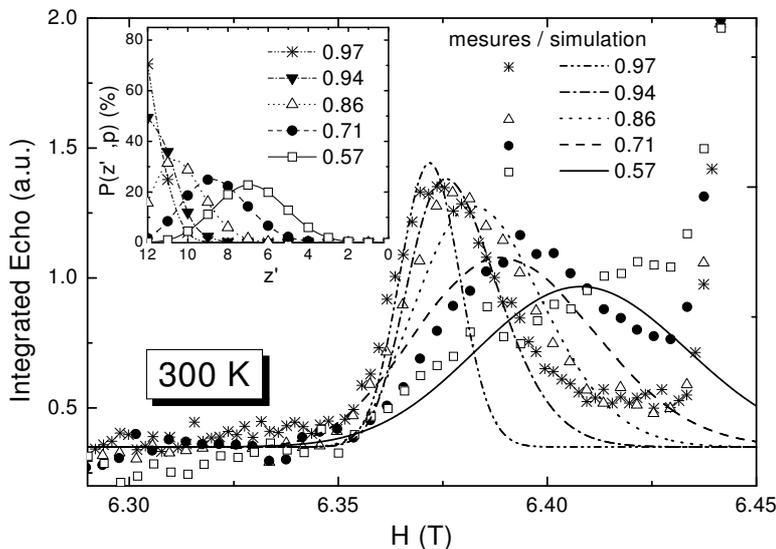


FIG. 6.9 – Spectre du  $^{71}\text{Ga}$  à 300 K pour plusieurs valeurs de  $p$ . La raie du  $\text{Ga}(2d)(p)$  est comparée aux simulations (lignes) utilisant le nombre de  $\text{Cr}^{3+}$  proches voisins, compris entre 0 et 12 (encart). Nous rapelons que la position de référence du  $^{71}\text{Ga}$  est  $H_{ref} \approx 6.498 \text{ T}$ .

Les sites de Ga sont couplés aux ions magnétiques de  $\text{Cr}^{3+}$  par couplage hyperfin via un superéchange à travers des ions  $\text{O}^{2-}$ . Le rapport d'intensité, la différence des fréquences quadrupolaires et du déplacement des raies, l'absence de satellite quadrupolaire bien défini pour l'un des deux sites, ainsi que l'analogie avec SCGO, permettent d'identifier indiscutablement les raies mesurées aux  $^{71}\text{Ga}(2c)$  et  $^{71}\text{Ga}(2d)$ . Le tableau 6.5 donne les valeurs des paramètres quadrupolaires obtenus dans les deux systèmes (mesures et simulations de charges ponctuelles). Contrairement à SCGO [Keren *et al.* (1998); Limot *et al.* (2002)], nous n'identifions pas la raie des  $^{71}\text{Ga}^{3+}$  substitués sur les sites de  $\text{Cr}^{3+}$ .

La figure 6.4 montre des simulations de spectre de poudre dans SCGO et BSZCGO. La fréquence de travail  $\nu_{ref} = 84.365 \text{ MHz}$  permet d'isoler la raie du  $^{71}\text{Ga}(2d)$  grâce à (i) un plus grand déplacement des raies, proportionnel au champ, et à (ii) un rétrécissement de la raie centrale du  $^{71}\text{Ga}(2c)$ , de largeur inversement proportionnel au carré du champ. Le déplacement de la raie du  $^{71}\text{Ga}(2d)$  est environ 6 fois plus grand que celui du  $^{71}\text{Ga}(2c)$  et est proportionnel à la susceptibilité moyenne des bicouches.

Grâce à des couplages directs a forme de la raie RMN nous permet de caractériser la teneur effective en substitutions non magnétique, correspondant à la valeur stoechiométrique attendue.

## Chapitre 7

# Mesures de la susceptibilité statique et défauts des bicouches kagomé de spin $3/2$ : une étude par RMN

Les mesures de susceptibilité intrinsèque des systèmes magnétiques avec défauts paramagnétiques sont toujours problématiques puisque ceux-ci masquent le comportement intrinsèque du système à basse température. Dans ce cas seules des mesures de susceptibilité locale par RMN permettent de mesurer les propriétés recherchées.

Nous présentons dans ce chapitre les mesures de susceptibilité, *locale* (RMN) et *macroscopique* (SQUID), de BSZCGO( $p$ ), et comparons nos résultats aux mesures antérieures effectuées dans SCGO( $p$ ) (cf. § 3.2.2). Les mesures macroscopiques ne sélectionnent aucune espèce de spin et l'existence de défauts de type paramagnétique dans les systèmes étudiés provoque la mesure d'un terme de type Curie  $\propto 1/T$  dans la susceptibilité statique. Ce terme est toujours dominant face au terme intrinsèque de type Curie-Weiss  $\propto 1/(T + \theta_{CW})$  à partir du moment où la température est assez basse. Au contraire, le spectre RMN est l'histogramme des susceptibilités locales et permet de différencier les propriétés magnétiques *intrinsèques* homogènes des propriétés liées aux *défauts*. De plus, leur comparaison avec le système très similaire SCGO nous permet d'identifier le comportement intrinsèque de la susceptibilité liée à cette géométrie frustrée. Nous étudions nos résultats en les confrontant aux théories récentes présentées dans le chapitre 2 d'introduction et discutons l'existence d'un gap de spin.

Nous étudions ensuite les défauts de BSZCGO( $p$ ), par comparaison des mesures de SQUID et des largeurs de raies mesurées en RMN. Nous verrons qu'ils diffèrent notablement du cas de SCGO( $p$ ). Nous présenterons également des mesures de susceptibilité macroscopique en haut champ pulsé, effectuée au Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés de Toulouse (France). Cette dernière étude ne reste qu'une première approche et n'a pu être terminée dans le cadre de cette thèse.

La plupart des résultats de ce chapitre ont été publiés dans [Bono *et al.* (2004b,a)].

## 7.1 Susceptibilité intrinsèque des échantillons purs

### 7.1.1 Aspects expérimentaux

**Intensité** Nous avons effectué des mesures de RMN sur le  $^{71}\text{Ga}$  dans BSZCGO(0.97), à fréquence constante  $\nu_l = 84.365$  MHz et champ variable, en utilisant une séquence d'écho de spin  $\frac{\pi}{2}$ - $\tau$ - $\pi$  conventionnelle. Pour chaque valeur de champ nous avons intégré l'écho selon l'équation 4.8. Une série de spectres, entre 70 K et 1.2 K, est présentée sur la figure 7.1, pour  $\tau \approx 18 \mu\text{s}$ . L'intensité correspondante est présentée dans l'encart en fonction de la température et montre une perte d'environ 20 % du signal en dessous de 10 K. Comme la raie reste asymétrique — outre l'asymétrie due au signal du  $^{69}\text{Ga}$  dans la partie haut champ, non négligeable à basse température par élargissement des raies — il reste probablement un signal de  $^{71}\text{Ga}(2d)$  dans ces spectres. Cependant, comme le Ga(2d) représente seulement  $\frac{1}{3}$  du signal, il est probable que cette perte d'intensité ait la même origine que dans SCGO, c'est à dire un fort raccourcissement de la valeur de  $T_1$  du site Ga(2d,4f), inférieur à la valeur du temps mort et empêchant l'observation de la résonance ([Mendels *et al.* (2000); Limot (2000)] et § 3.2.2).

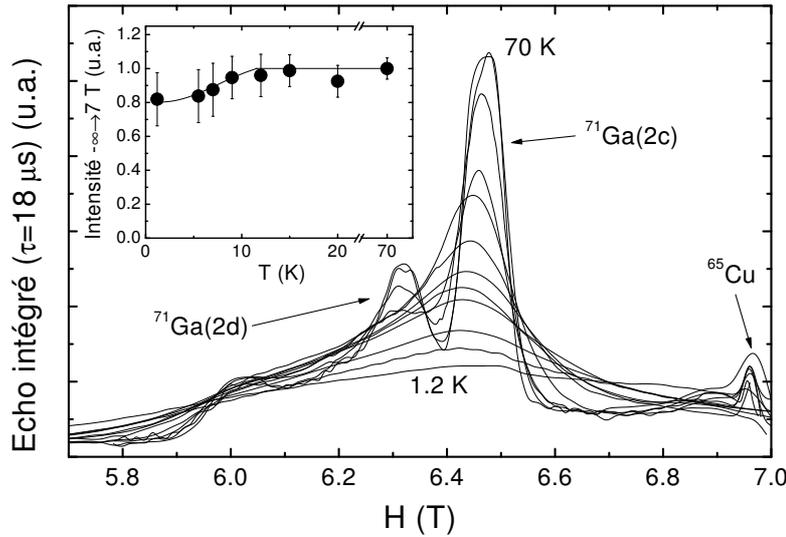


FIG. 7.1 – Série de spectres entre 70 K (largeur minimale, amplitude maximale) et 1.2 K (largeur maximale, amplitude minimale). L'intensité correspondante (l'aire d'une raie, proportionnelle au nombre de spins dont la résonance est mesurée) est donnée en encart. La perte d'intensité en dessous de  $\sim 10$  K est compatible avec la perte des  $\frac{2}{3}$  des sites  $^{71}\text{Ga}(2d)$  dans la signal.

**Déconvolution des spectres** A haute température ( $T \gtrsim 60$  K), il est aisé d'évaluer le déplacement de la raie du Ga(2d) (figure 7.2 (a)). A basse température, les raies sont élargies et se superposent (figure 7.2 (b)). Il est alors impossible de mesurer un déplacement de raie de façon simple et nous avons utilisé la différence entre les temps de

relaxation transverse  $T_2$  des deux raies afin de séparer les contributions des deux sites.

La *première étape* a été d'utiliser des spectres mesurés à  $\tau$  long, favorisant l'observation des noyaux dont le temps de relaxation transverse est long, *i.e.* le  $^{71}\text{Ga}(2c)$ . La largeur de cette raie a été évaluée en simulant des spectres quadrupolaires élargis (convolués par une gaussienne), avec les paramètres quadrupolaires du tableau 6.5.

Dans un *deuxième temps*, nous avons utilisé les spectres mesurés à  $\tau$  court ( $\tau \approx 10 \mu\text{s}$ ), où la contribution supplémentaire du  $^{71}\text{Ga}(2d)$  est évidente, et soustrait les spectres du  $^{71}\text{Ga}(2c)$  à  $\tau$  long, normalisés afin d'obtenir leur amplitude à  $\tau$  court (figure 7.2(b)).<sup>1</sup> Le déplacement et la largeur de la raie du  $^{71}\text{Ga}(2d)$  ont été évalués par des simulations de spectres quadrupolaires élargis. Les résultats obtenus ne sont pas affectés par des incertitudes d'environ 30 % sur les paramètres du tableau 6.5 pour ce site. En guise d'autocohérence, cette méthode donne un rapport d'intensité Ga(2c):Ga(2d) de  $I_{2c}^{71}/I_{2d}^{71} = 2 \pm 0.8$ , proche de 2/1 attendu.

Nous n'avons pas pu discriminer clairement les deux sites de  $^{71}\text{Ga}$  à  $T < 12 \text{ K}$  car (i) l'élargissement de la raie du  $^{2d}\text{Ga}(2d)$  est plus important que son déplacement, qui devient difficile à évaluer ; (ii) les raies du  $^{69}\text{Ga}$ , élargies, se superposent au spectre du  $^{71}\text{Ga}$ .

### 7.1.2 Susceptibilité des bicouches

**Résultats** La susceptibilité « moyenne » des bicouches kagomé de  $\text{Cr}^{3+}$  est donnée par le déplacement  $K_{2d}^{71}$  de la raie du  $^{71}\text{Ga}(2d)$ , comme l'ont montré Mendels *et al.* (2000) et Limot *et al.* (2002) pour le site équivalent du Ga(4f) dans SCGO(0.89).  $K_{2d}^{71}$  et  $K_{4f}^{71}$  sont présentés dans la figure 7.3. Nous avons trouvé les mêmes résultats pour d'autres échantillons avec des taux de substitutions équivalents ( $p \geq 0.85$ ). A haute température ( $T > 80 \text{ K}$ ), ce déplacement augmente lorsque la température diminue, puis atteint un maximum autour de  $T_{max} \approx 45 \text{ K}$  et décroît en dessous. Une fonction phénoménologique de type Curie-Weiss,  $K_{2d}^{71} = C_{RMN}/(T + \theta_{RMN})$ , ajuste bien  $K_{2d}^{71}$  pour  $T > 80 \text{ K}$  avec  $\theta_{RMN} = 380 \pm 10 \text{ K}$ . C'est une première approche de la température de Curie-Weiss, souvent utilisée dans la littérature, en toute rigueur valable pour  $T \gtrsim 2\theta_{CW}$  (cf. § 2.4).

Pour SCGO(0.95),  $\theta_{RMN} = 440 \pm 5 \text{ K}$ .<sup>2</sup> Cette valeur est 10 % plus grande que dans BSZCGO, en accord le rapport des échanges directs Cr-Cr évalué à l'aide des distances cristallographiques (tableau 6.2). Nous trouvons d'autre part que  $C_{RMN}$  est 20 % plus grand que pour BSZCGO. Ici aussi cette variation semble cohérente avec une distance Ga-O-Cr plus faible dans SCGO, *i.e.* un super échange plus fort (tableau 6.3).

*A nouveau, aucune anomalie de la susceptibilité n'est mesurée autour  $\theta_{RMN}$  dans ces systèmes, au moins jusqu'au maximum à 50 K, dénotant la présence d'une forte frustration.* Remarquons que *seule* la RMN permet de mesurer ce maximum et cette décroissance de susceptibilité à basse température.

---

<sup>1</sup>En pratique, cette normalisation a été réalisée de telle sorte que la différence entre le spectre à  $\tau$  court et le spectre à  $\tau$  long normalisé soit continue.

<sup>2</sup>La différence avec la température donnée par Limot *et al.* (2002) provient du déplacement chimique, négligé dans leur cas. Nous avons vu qu'il est d'environ 0.15(3) % en comparant  $K_{2d}^{71}$  et  $K_{2c}^{71}$  à haute température. Etant donnée la similarité de l'environnement des sites des Ga(2d) et Ga(4f) dans les deux systèmes, nous avons utilisé cette valeur pour SCGO( $p$ ).

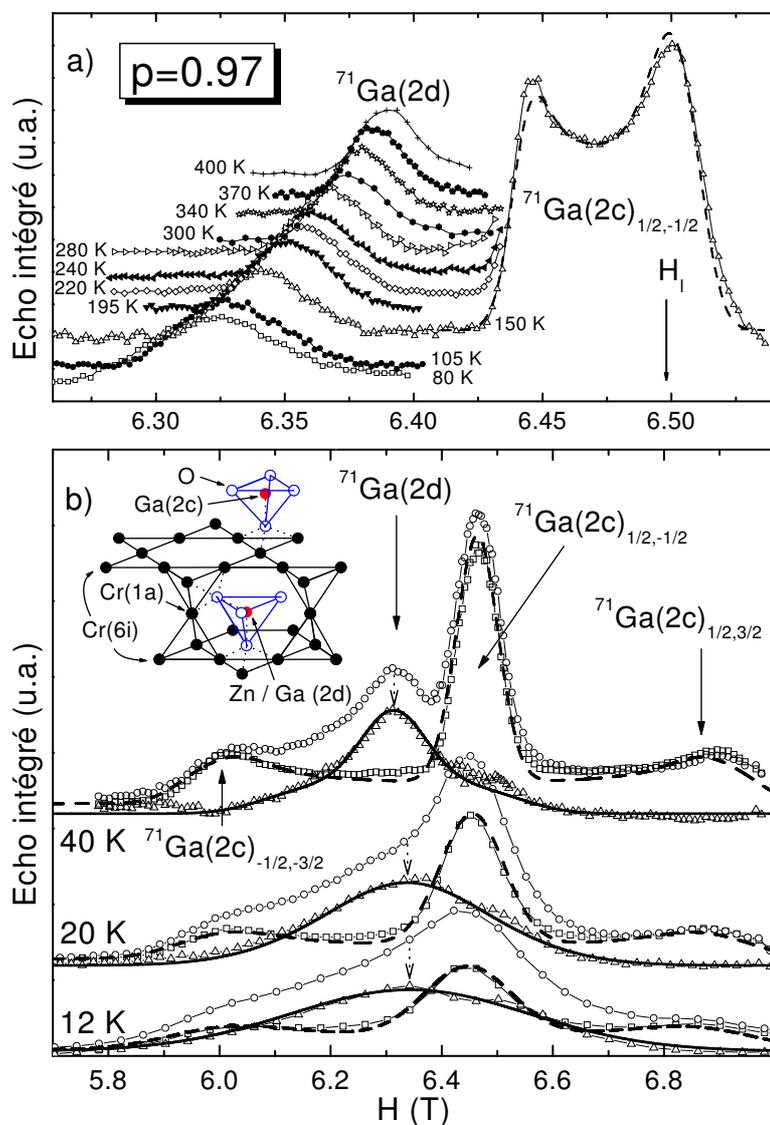


FIG. 7.2 – Spectres du  $^{71}\text{Ga}$ . a)  $T \geq 80\text{ K}$ . Les satellites quadrupolaires du premier ordre du  $^{71}\text{Ga}(2c)$  contribuent au spectre par un fond constant dans cette fenêtre de champ. Les courbes sont décalées sur l'axe des ordonnées d'une valeur proportionnelle à  $T$ . b)  $T \leq 40\text{ K}$ , les raies sont élargies et les satellites du deuxième ordre du  $^{71}\text{Ga}(2c)$ , qui étaient visibles à  $150\text{ K}$ , ne sont plus distingués. Les  $\circ$  sont les mesures à  $\tau$  court, les  $\square$  celles à  $\tau$  long renormalisées par les effets de  $T_2$ . Les  $\triangle$  représentent la contribution du  $\text{Ga}(2d)$  à  $\tau$  court, donnée par leur soustraction. Les flèches en pointillés pointent le sommet de la raie du  $\text{Ga}(2d)$ . Le sens de son déplacement s'inverse autour de  $50\text{ K}$ . Les lignes en tirets (continues) sont des simulation de spectres quadrupolaire convolués par une gaussienne pour le  $^{71}\text{Ga}(2d)$  ( $^{71}\text{Ga}(2c)$ ), avec  $\nu_Q = 3.5\text{ MHz}$  ( $12.3\text{ MHz}$ ) et  $\eta = 0.6$  ( $\eta = 0.14$ ).

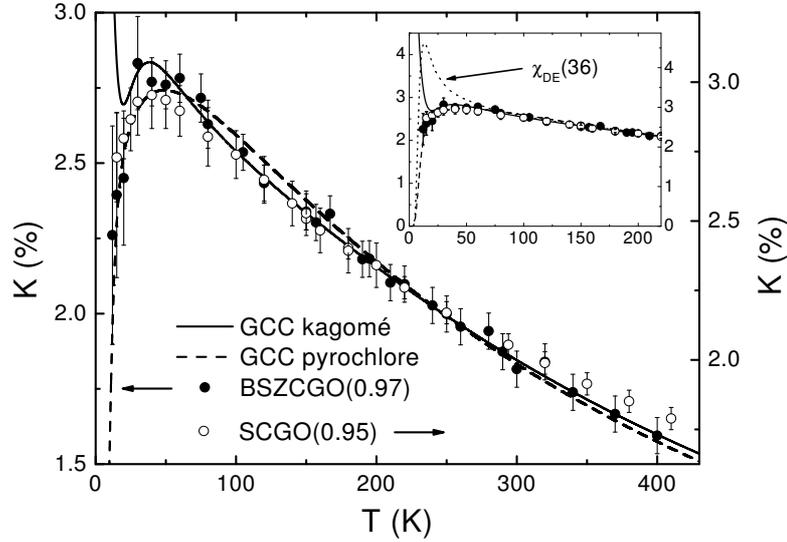


FIG. 7.3 – Déplacement de la raie du  $^{71}\text{Ga}(2d)$  ( $\text{Ga}(4f)$ ) pour BSZCGO (SCGO [Limot et al. (2002)]). Les lignes sont des ajustement décrits dans le texte. Les barres d'erreur sur  $K_{2d}^{71}$  augmentent à basse température à cause du fort élargissement de la raie. Encart : idem, l'échelle va jusqu'à 0.

**Développement haute température** Harris *et al.* (1992) ont montré que la vraie température de Curie-Weiss peut être obtenue en corrigeant  $\theta_{RMN}$  par un facteur 1.5 dans le domaine de température utilisé pour faire nos mesures, *i.e.*  $\theta_{CW} \approx \theta_{RMN}/1.5$  (§ 2.4). En utilisant la relation  $\theta_{CW} = zS(S+1)J/3$ , avec  $z = 5.14$  la coordinance moyenne des  $\text{Cr}^{3+}$  dans la bicouche, nous obtenons  $J \approx 40$  K pour BSZCGO et  $J \approx 46$  K pour SCGO.

**Un gap de spin ?** L'existence d'un gap de spin d'énergie  $\Delta_{ST}$  entre les états singulets, d'aimantation nulle, et triplets, d'aimantation finie, est prévue théoriquement autour d'une valeur  $\Delta_{ST} \sim J/20$  par Waldtmann *et al.* (1998) pour des spins  $\frac{1}{2}$  et est probablement du même ordre de grandeur, ou plus faible, pour des spins  $\frac{3}{2}$ .<sup>3</sup> La susceptibilité décroît exponentiellement au dessous du gap. Un ajustement phénoménologique de la susceptibilité des bicouches par une fonction de Curie-Weiss multipliée par une exponentielle décroissante, *i.e.*  $K \propto \exp(-T/\Delta_{ST})/(T + \theta_{RMN})$ , donne  $\Delta_{ST} \sim 4$  K  $\sim J/10$ , finalement assez proche des attentes théoriques. Cependant, la forme de la susceptibilité calculée par diagonalisation exacte sur 36 sites montre un maximum très étroit de la susceptibilité (figure 2.11), dû à la forte densité d'excitation de l'état triplet, absent de la mesure (encart de la figure 7.3). Pour pouvoir vérifier l'existence d'un gap de spin dans la susceptibilité de ces systèmes, il faudrait

- que les calculs de diagonalisations exacte, qui ne convergent apparemment toujours pas pour des échantillons de 36 sites, soient effectués sur des systèmes plus grands, pour des bicouches et des spins  $\frac{3}{2}$  (ce qui paraît irréalisable dans un futur proche) ;

<sup>3</sup>C. Lhuillier, communication privée.

– que les mesures de susceptibilités soient effectuées jusqu’à des températures  $T \lesssim \Delta_{ST}$ , impossible dans SCGO et BSZCGO (perte du signal et raies larges).

Le maximum de la susceptibilité des bicouches avait déjà fait l’objet d’une discussion dans SCGO(0.89) [Mendels *et al.* (2000)] puis SCGO( $p$ ) [Limot *et al.* (2002)]. Il y avait été suggéré que la décroissance de la susceptibilité en dessous de cette température est la signature d’une faible augmentation des corrélations magnétiques, plutôt que celle d’un gap. Ceci a été confirmé plus tard par les mesures de diffusions de neutrons de Mondelli *et al.* (1999), montrant l’apparition de corrélations à courte portée en dessous de  $\sim 60$  K (§ 3.2.2), puis étudié théoriquement par Garcia-Adeva & Huber (2001, 2002) à l’aide du modèle de la constante de couplage généralisée (GCC, pour « generalized constant-coupling »), une approche de champ moyen avec des clusters de spins présentée dans la partie 2.4.2. Nous allons ci-dessous discuter de la pertinence de ce modèle dans nos systèmes.

**Champ moyen avec clusters** L’ajustement de la susceptibilité des bicouches kagomé mesurée par RMN dans BSZCGO(0.98) et SCGO(0.95) a été effectué avec ce modèle de champ moyen pour les modèles de kagomé ( $p_{GCC} = 3$ ) et pyrochlore ( $p_{GCC} = 4$ ), où  $K_{2d,4f}^{71} = A\chi_{GCC}(p_{GCC})/2\mu_B\hbar^{71}\gamma$  (cf. équation 5.10),<sup>4</sup> puisque la bicouche, ou « tranche de pyrochlore », est un cas intermédiaire. Les paramètres ajustables sont la constante de couplage  $J$  et la constante hyperfine  $A$ . La figure 7.3 montre que ces deux fonctions sont de qualité comparable.<sup>5</sup> Les résultats des ajustements sont reportés dans le tableau 7.1 pour les deux systèmes. En utilisant les valeurs de  $J$  obtenues et le nombre de proches voisins ( $z = 4$  et  $8$ , respectivement pour  $p_{GCC} = 3$  et  $4$ ), nous déduisons les valeurs de  $\theta_{CW}$  (tableau 7.1), comparables dans les deux cas. Nous avons ainsi décidé d’extraire une valeur approchée de  $J$  dans le cas d’un bicouche kagomé en considérant que  $\theta_{CW} \propto z$ , indépendamment de la valeur de  $p_{GCC}$ , c’est à dire du fait que l’on considère des triangles ou des tétraèdres. La valeur de  $\theta_{CW}$  ainsi obtenue donne, avec  $z = 5.14$ , un couplage  $J \approx 36$  K et  $J \approx 40$  K entre les Cr proches voisins, respectivement pour BSZCGO(0.98) et SCGO(0.95). Ce résultat est parfaitement cohérent avec le résultat précédemment déduit du développement haute température ainsi qu’avec son évaluation phénoménologique à partir des paramètres cristallographiques (tableau 6.2). D’autre part nous obtenons une constante hyperfine environ 15 % plus grande dans SCGO, en accord avec la simple analyse de type Curie-Weiss. Ces constantes sont de l’ordre de  $4.5 \times 10^{-19}$  erg, valeur habituelle en physique des solides.<sup>6</sup>

L’approche GCC est un calcul de champ moyen raffiné. Alors qu’un calcul de champ moyen habituel sur un système antiferromagnétique n’est valable que pour  $T \gtrsim 2\theta_{CW}$ , ce calcul reste valable plus bas. Ainsi il n’est pas étonnant de trouver un parfait accord entre ce calcul et nos mesures « hautes températures », c’est à dire pour  $T \sim \theta_{CW} \sim 200$  K. Nous trouvons d’autre part un maximum de la susceptibilité à la même température que le calcul (figure 7.3) ce qui montre qu’il est dû au comportement thermodynamique des

---

<sup>4</sup> $p_{GCC}$  correspond à la valeur  $p$  de la partie 2.4.2. L’indice  $GCC$  est ajoutée pour éviter la confusion avec la valeur  $p$ , taux de présence des Cr dans les bicouches.

<sup>5</sup>Des interactions deuxièmes voisins, introduites par Garcia-Adeva & Huber (2002) afin d’explicitier la susceptibilité de l’échantillon  $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ga}_{2x}\text{O}_4$ , sont inutiles ici.

<sup>6</sup>Elle correspond à une constante hyperfine de 70 kOe/ $\mu_B$  en utilisant la définition  $K = A\chi/\mu_B$ .

TAB. 7.1 – Résultats de l’ajustement du modèle GCC ( $A$  et  $J$ ), et  $\theta_{CW}$  correspondant. Extrapolation linéaire sur  $\theta_{CW}$  et  $A$  dans le cas de la bicouche kagomé, et  $J$  correspondant. Les couplages hyperfins  $A$  sont en unité CGS (erg),  $\theta_{CW}$  et  $J$  sont en Kelvin.

échantillon	ajustement GCC						extrapolation linéaire		
	kagomé			pyrochlore			bicouche kagomé		
	$A \times 10^{19}$	$J$	$\theta_{CW}$	$A$	$J$	$\theta_{CW}$	$A \times 10^{19}$	$J$	$\theta_{CW}$
BSZCGO(0.97)	4.0(4)	45(1)	225	3.8(4)	31(1)	233	5.3	36	230
SCGO(0.95)	4.8(4)	51(1)	255	4.4(4)	33(1)	248	6.2	40	260

TAB. 7.2 – Valeur du couplage  $J$  (en Kelvin) dans BSZCGO et SCGO évalué par différentes méthodes. L’utilisation du modèle GCC donne ces valeurs sans approximations et est définitivement la meilleure.

	GCC	développement haute $T$	Curie-Weiss RMN SQUID		distances et angles
BSZCGO(0.97)	<b>36</b>	40	59	54	52
SCGO(0.95)	<b>40</b>	46	68	90	61

spins. Il est nécessairement relié à un accroissement des corrélations magnétiques autour de  $T \sim J$ , de portée inférieure à la portée des corrélations de ce modèle de champ moyen. Cette distance correspond à la distance entre deux clusters, c’est à dire la distance entre deux Cr proches voisins.

Pour conclure, notons que nous avons déterminé la valeur de la température de Curie-Weiss ( $\theta_{CW} = zS(S + 1)J/3$ ), légèrement différente selon les modèles, résumées dans le tableau 7.2.

## 7.2 Etude des défauts magnétiques

### 7.2.1 Largeur de raie RMN

La *largeur de raie* est la deuxième caractéristique spectrale intéressante dans nos mesures. Elle est due à la distribution de susceptibilité, elle-même caractérisée par l’existence et la nature des défauts magnétiques du composé [Limot *et al.* (2002)]. Nous comparons, dans la figure 7.4, les largeurs de raie  $\Delta H/H_l$  mesurées dans BSZCGO(0.97) et SCGO(0.95). Elles se comportent à peu près comme une loi de Curie ( $\propto 1/T$ ). Cette largeur basse température est d’origine magnétique<sup>7</sup> mais ne peut *pas* être due à une simple distribution des constantes de couplage. Si tel était le cas, elle serait proportionnelle à la susceptibilité, qui diminue en dessous de 50 K. Elle est donc nécessairement induite par des impuretés magnétiques ou non magnétiques. L’image d’une polarisation alternée

<sup>7</sup>C’est la largeur de convolution des simulation quadropolaires de poudre (cf. 7.1.1).

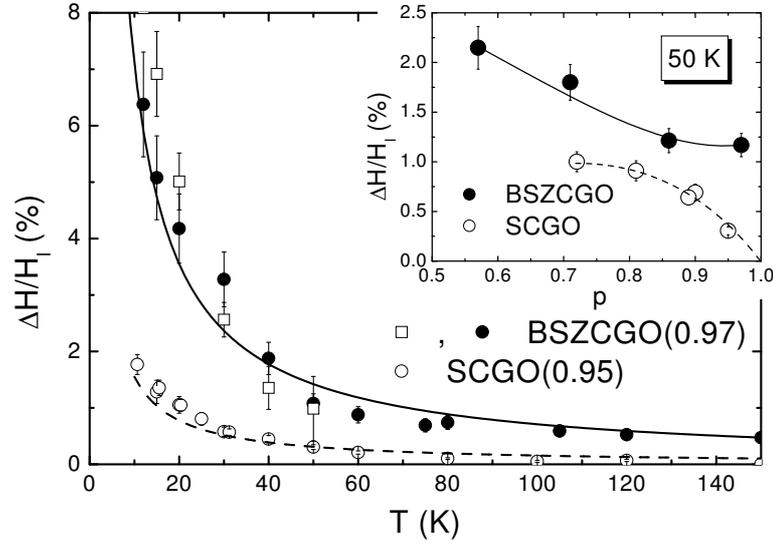


FIG. 7.4 – Contribution magnétique  $\Delta H/H_l$  ( $^{71}\text{Ga}(2d)$ ) ( $\bullet$ ) à la largeur de raie RMN du  $^{71}\text{Ga}(2d)$ . La largeur de la raie du  $^{71}\text{Ga}(2c)$  est également présentée ( $\square$ ), multipliée par 6. Ce facteur correspond au rapport des constantes hyperfines mesurées à haute température. Les lignes sont des ajustements  $\propto 1/T$ . Encart : dépendance en  $p$  de  $\Delta H_{2d}^{71}$  ( $\Delta H_{4f}^{71}$ ) à 50 K pour BSZCGO( $p$ ) (SCGO( $p$ )). Les lignes guident le regard.

autour d'une lacune de spin a été proposée Limot *et al.* (2002) : la lacune « révélerait » la présence des corrélations antiferromagnétiques en diminuant localement la frustration des interactions.

Des calculs théoriques dans le réseau kagomé de spin  $\frac{1}{2}$  ont ensuite été réalisés par Dommange *et al.* (2003). Ils montrent qu'une lacune de spin induit la localisation de dimères de Cr dans son voisinage et modifie ainsi le profil d'aimantation du réseau (figure 7.5). Cette réponse est distribuée autour d'une valeur moyenne et engendre une distribution locale de la susceptibilité, c'est à dire une largeur de raie en RMN. La présence d'une lacune de spin génère donc un défaut « magnétique » dans le sens où celui-ci modifie les propriétés magnétiques par rapport système pur. Il reste à comprendre le lien entre cette réponse et la susceptibilité macroscopique mesurée en SQUID. Ceci reste un problème théorique complexe que nous n'avons pas étudié dans le cadre de ce travail.

Cependant, bien que ces deux composés aient un taux de lacune de spins comparable, nous voyons dans la figure 7.4 que la largeur de raie RMN est environ quatre fois plus large dans BSZCGO(0.97) que dans SCGO(0.95). Ce rapport ne peut pas être interprété par la variation des constantes hyperfines, estimée à 15-20 % précédemment.

Nous avons mesuré la largeur de raie du  $^{71}\text{Ga}(2d)$  pour plusieurs valeurs de  $p$ , à 50 K (figure 7.4 (encart)). Contrairement au cas de SCGO( $p$ ), pour lequel  $\Delta H/H_l$  s'extrapole à 0 pour un échantillon pur ( $p = 1$ ), nous trouvons que  $\Delta H/H_l$  atteint une valeur asymptotique proche de 1 % dans BSZCGO( $p \geq 0.86$ ).

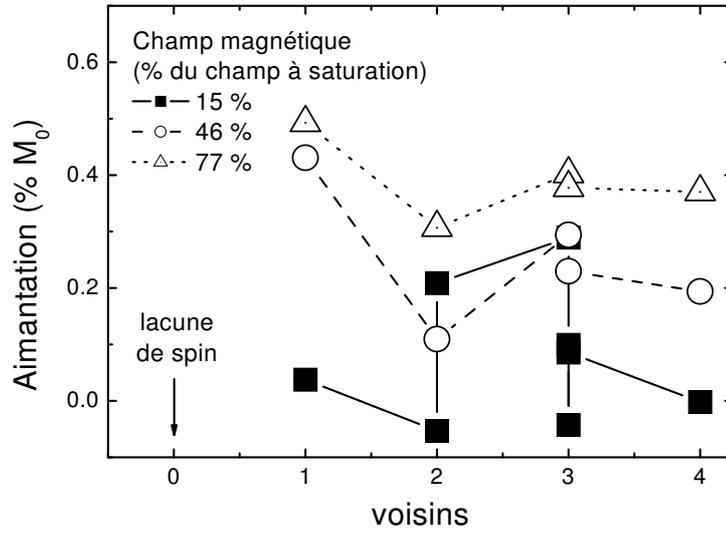


FIG. 7.5 – Aimantation (en pourcentage de l’aimantation à saturation  $M_0$ ) sur les sites des premiers, deuxième, troisième et quatrième voisins autour d’une lacune de spin, pour plusieurs valeurs de champ, sur un cluster de 27 sites (dont une lacune). L’aimantation est plus ou moins alternée autour de la lacune, ce qui induit la largeur de raie RMN. Tous les sites proches voisins ne sont pas équivalents, d’où la présence de plusieurs points pour un nombre identique de voisins. (d’après Dommange et al. (2003)).

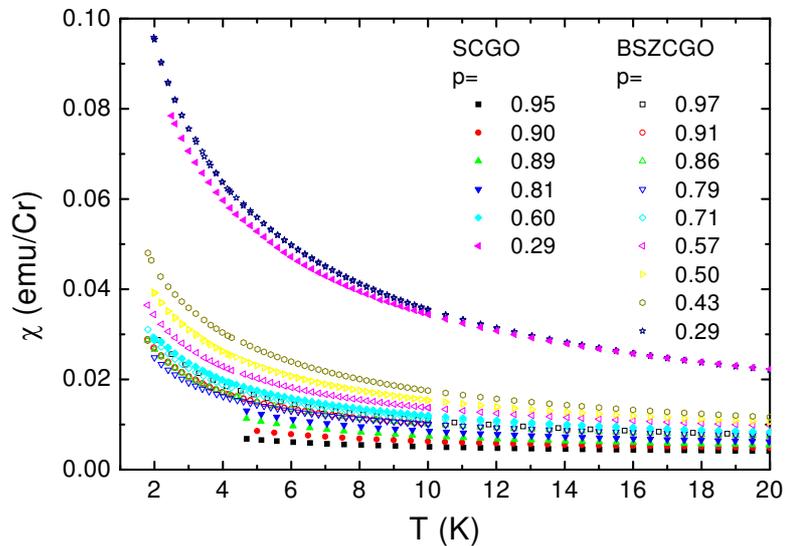


FIG. 7.6 – Mesure par SQUID de  $\chi_{macro}$  dans  $BSZCGO(p)$  et  $SCGO(p)$ . Le terme de Curie basses températures est plus faible dans  $SCGO(p)$  que dans  $BSZCGO(p)$  pour  $p > 0.8$ .

## 7.2.2 Susceptibilité macroscopique

Défauts de type Curie à basse température Limot *et al.* (2002) ont montré que

les défauts magnétiques peuvent aussi être étudiés à travers la composante de type Curie, divergeant à basse température, mesurée dans la susceptibilité macroscopique  $\chi_{macro}$ . Les mesures de  $\chi_{macro}$  sont présentées dans la figure 7.6 pour  $T_g \leq T \leq 20$  K et comparées aux mesures de SCGO [Limot *et al.* (2002)] —  $T_g$  est la température de gel, dont nous parlerons plus loin. Afin d'analyser quantitativement nos mesures, nous avons utilisé la fonction phénoménologique

$$\chi_{macro}(p) = \underbrace{\frac{C_{CW}(p)}{T + \theta(p)}}_{\text{terme AF}} + \underbrace{\frac{C_C(p)}{T + \theta_C(p)}}_{\text{défauts}}. \quad (7.1)$$

Le premier terme correspond au terme antiferromagnétique, prépondérant à haute température, le deuxième terme est un terme de défauts, dominant aux basses températures ( $\theta_C \sim 0$  K). Cette fonction est communément utilisée [Schiffer & Daruka (1997); Limot *et al.* (2002)] pour évaluer :

- la température phénoménologique de Curie-Weiss  $\theta(p)$ , c'est à dire la valeur absolue de l'intersection de  $\chi_{macro}^{-1}(p)$  avec l'axe des températures ;
- la valeur du moment effectif des spins des ions  $\text{Cr}^{3+}$ , *via*  $C_{CW}(p)$  ;
- l'intensité  $C_C(p)$  du terme de défauts, de type paramagnétique.

Elle est d'autre part justifiée par la dichotomie terme intrinsèque/terme de défauts, observée par comparaison des mesures RMN et SQUID. Nous trouvons un moment effectif par  $\text{Cr}^{3+}$  de  $p_{eff} = 4.1 \pm 0.2/\mu_B$ , indépendant de  $p$ , proche de la valeur attendue de  $3.87/\mu_B$  pour un spin  $\frac{3}{2}$ .

La variation linéaire de  $\theta(p) \approx 1.5\theta_{CW}(p)$  (figure 7.7 (gauche)) est comparable à celle obtenue avec un simple ajustement linéaire de la partie haute température de  $\chi_{macro}^{-1}$  (figure 6.3). L'expression de champ moyen  $\theta_{CW} = pzS(S+1)J/3$ , où la coordinance des échantillons dilués est désormais  $pz$ , donne une valeur de  $J \sim 40$  K, cohérente avec nos résultats de RMN.

Le deuxième terme de l'équation est proche d'une loi de Curie  $\propto 1/T$  ( $\langle\theta_C(p)\rangle = 1 \pm 0.5$  K). Les valeurs de la constante de Curie associée sont reportées dans la figure 7.7 (droite). Nous trouvons une dépendance en  $p$  comparable à celle mesurée en RMN, c'est à dire une valeur constante et finie pour  $p \geq 0.75$ . En guise de comparaison, ce terme représente 20 % de spins  $\frac{1}{2}$  paramagnétiques, par rapport au nombre total de spin de  $\text{Cr}^{3+}$ . Alors que ce terme est proche du nombre de lacunes de spins dans SCGO [Limot *et al.* (2002)], sa valeur, grande et constante pour  $p \gtrsim 0.8$  dans BSZCGO nous montre bien qu'il a une origine différente dans ce nouveau système. Lorsque le nombre de substitutions non magnétiques devient suffisant ( $p \leq 0.8$ ), l'intensité de  $C_C(p)$  est quantitativement comparable dans les deux systèmes, BSZCGO et SCGO (figure 7.7 (droite, encart) et figure 7.6).

**Transition de type verre de spin** Afin de faire des mesures de susceptibilité en dessous de 1.8 K, limite inférieure des équipements SQUID commerciaux, et de vérifier le cas échéant la présence d'une transition, nous avons effectué des mesures de susceptibilité alternative, sur plusieurs échantillons jusqu'à 1.2 K. Ces mesures restent à faible énergie puisque nous avons utilisé une basse fréquence (77.5 Hz). Nous mesurons une transition

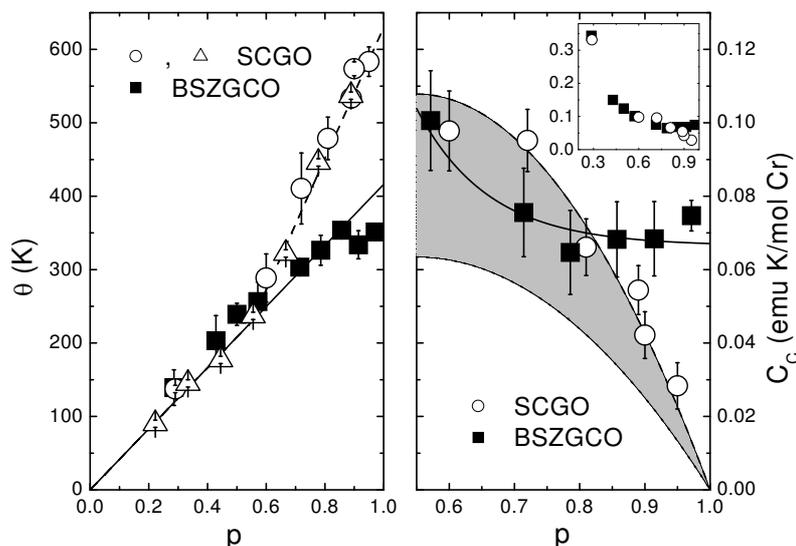


FIG. 7.7 – Résultats des ajustements des mesures de  $\chi_{macro}$  avec la formule 7.1. Les  $\Delta$  sont extraits du travail de Martínez et al. (1992). Gauche :  $\theta(p)$  pour SCGO et BSZGCO. Les droites sont des ajustements. Deux régimes sont trouvés pour SCGO, de part et d'autre de  $p \sim 0.55$ . Droite :  $C_c(p)$ ; les lignes continues et en tirets guident le regard. La ligne en pointillé représente la contribution des bicouches et la partie grisée celle des paires de  $Cr(4f_{vi})$  dans SCGO. L'encart montre les valeurs mesurées pour toutes les valeurs de  $p$ .)

de type verre de spin pour  $7p = 6.8, 6.4$  et  $6$  autour de  $T_g \approx 1.5$  K (figure 7.8). La température de gel pour  $7p = 5.5$  est proche de  $1.2$  K et inférieure à cette valeur pour  $p \leq 5$ . Selon les critères de Ramirez (2001), le rapport de frustration  $f = \theta_{CW}/T_g$  est donc  $f \sim 230$  dans ces échantillons, valeur la plus élevée à ce jour dans un composé à base de triangles à sommets en commun ( $f \sim 150$  pour SCGO).

Comme dans SCGO, la valeur de  $T_g$  semble s'extrapoler à une valeur finie pour un système pur ( $p = 1$ ) au contraire des verres de spin conventionnels où la température de gel augmente lorsque le nombre de défauts augmente [Binder & Young (1986)]. Malgré cette contradiction apparente, nous devons noter que ce gel apparaît sur le terme de type Curie, c'est à dire dans la susceptibilité des défauts, dans BSZGCO comme dans SCGO (voir la figure 3.3). *Sans terme de défaut, nous imaginons donc l'absence de gel...*

Ferrero et al. (2003) ont réalisé des calculs numériques sur un réseau kagomé de spin  $\frac{1}{2}$ , utilisant l'approche du réseau kagomé trimérisé introduite par Mila (1998); Mambrini & Mila (2000). Elle consiste à prendre un réseau kagomé avec deux types d'interactions sur des triangles équilatéraux  $J'$  et  $J''$ , où  $J' > J''$ . Cette géométrie correspond exactement aux plans des  $Cr(6i,12k)$  dans BSZGCO et SCGO (figure 6.2). Ces calculs montrent une transition de type verre de spin à  $T_g \sim 0.05J'$  correspondant à un état de *spin dynamique* mais de *chiralité gelée*. Cette valeur donne  $T_g \sim 3$  K et  $4$  K respectivement dans BSZGCO et SCGO d'après le tableau 6.2 ( $J' \equiv 12k-12k(\text{court})$  et  $J'' \equiv 12k-12k(\text{long})$ ) et l'équation 6.1. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des températures de gel mesurées. Nous vérifions de plus que  $T_g(\text{BSZGCO}) < T_g(\text{SCGO})$ . Pourtant ce modèle ne peut

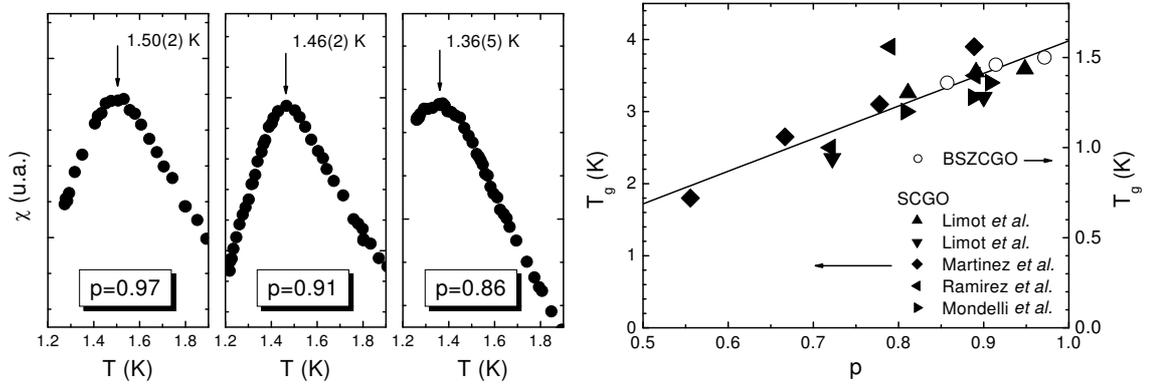


FIG. 7.8 – Susceptibilité alternative mesurée à basse température pour les échantillons les plus purs (gauche). Variation de la température de transition en fonction de  $p$  dans BSZCGO et SCGO (droite). La ligne est un ajustement linéaire.  $T_g$  semble s'extrapoler à une valeur finie dans les deux systèmes pour des échantillons purs ( $p = 1$ ).

rendre compte du facteur  $\sim 2.3$  dans les  $T_g$ , existant malgré une structure très proche du réseau de Cr.

Nous reviendrons sur la nature de ce gel lors de notre étude de la dynamique de spins en  $\mu$ SR (partie 8).

### 7.2.3 Retour sur le cas de SCGO( $p$ )

**Température apparente de Curie-Weiss en SQUID** La figure 7.7 (gauche) montre également la variation de  $\theta(p)$  dans SCGO( $p$ ). Nous y représentons nos mesures ainsi que celles de Martínez *et al.* (1992), cohérentes, montrant deux régimes linéaires de part et d'autre de  $p \sim 0.55$ . En dessous de cette limite,  $\theta(p)$  est identique dans les deux systèmes aux incertitudes près. Pour  $p \gtrsim 0.55$ ,  $\theta(p)$  est plus grand dans SCGO( $p$ ). Etant donné (i) la similarité des bicouches kagomé, (ii) les valeurs de couplages comparables mesurées par RMN, (iii) le comportement identique de  $\theta(p)$  pour les fortes dilutions ( $p \lesssim 0.55$ ), cette différence ne peut provenir que d'un comportement particulier, pour les faibles dilutions, des paires de Cr( $4f_{vi}$ ) présentes dans SCGO( $p$ ). Leur susceptibilité, évaluée par Limot *et al.* (2002) dans un cas parfait de paires isolées, est modifiée par les substitutions de certains sites de Cr $^{3+}$  par des ions Ga $^{3+}$  et pourrait être influencée par des couplages avec les autres sites de Cr.

En conclusion, La valeur effective de  $\theta(p_0)$  dans SCGO( $p_0$ ) doit être prise égale à celle d'un échantillon BSZCGO( $p_0$ ), majorée de 10 % d'après nos résultats de RMN (tableau 7.2), si ce sont les propriétés des bicouches sans les paires Cr( $4f_{vi}$ ) qui sont étudiées.

**Terme de défauts** Notons d'autre part qu'il n'existe pas une analogie parfaite entre la largeur de raie RMN et le terme de défauts mesuré dans  $\chi_{macro}$ . Nous observons en effet un croisement entre les variations de la constante de Curie  $C_C(p)$  des défauts dans

les deux échantillons (figure. 7.7(b)), absent dans la largeur de raie RMN  $\Delta H/H$  (figure. 7.4 (encart)). Nous attribuons à nouveau cette différence aux paires des  $\text{Cr}(4f_{vi})$  dans  $\text{SCGO}(p)$ . En particulier, les paires dans lesquelles *un* site est substitué libèrent *un* spin paramagnétique dont la contribution n'est pas mesurée par la RMN du  $\text{Ga}(4f)$ .

Afin d'estimer un ordre de grandeur de leur contribution, nous avons d'abord déterminé le rapport  $(\Delta H/H)/C_C$  dans  $\text{BSZCGO}(p)$ , où seules les bicouches interviennent. Nous avons ensuite vu que la constante de couplage hyperfine entre le Ga et les Cr de la bicouche est supérieur de 15-20 % dans SCGO. Par contre les mesures de SQUID sondent les propriétés de façon similaire dans les deux systèmes. Nous prévoyons donc que ce rapport  $(\Delta H/H)/C_C$  est de 15 à 20 % supérieur dans  $\text{SCGO}(p)$ . En divisant la valeur de  $\Delta H/H$  de  $\text{SCGO}(p)$  par ce facteur, nous en déduisons la contribution des défauts des bicouches dans  $C_C(p)$  (pointillés dans la figure. 7.7 (droite)). La différence avec la mesure de  $C_C(p)$ , représentée en grisé, donne la contribution paramagnétique des sites  $\text{Cr}(4f_{vi})$  de SCGO. Nous trouvons que  $\sim 0.4(1-p)$  sites de  $\text{Cr}(4f_{vi})$  sont paramagnétiques (au lieu de  $2p(1-p) \sim 2(1-p)$  dans le cas d'une dilution homogène) pour les faibles dilutions <sup>8</sup> et que le terme de défauts des bicouches correspond à  $\sim 0.8$  spins  $\frac{1}{2}$  libéré par substitution, cohérent avec les résultats de Limot *et al.* (2002) (un spin  $\frac{1}{2}$  libéré par substitution) qui ne faisaient pas la différence entre les sites des bicouches et des  $\text{Cr}(4f_{vi})$  dans cette analyse. Les substitutions sur les  $\text{Cr}(4f_{vi})$  sont donc sous-stoechiométriques, ce qui est également en accord avec les remarques de Limot *et al.* (2002) (note 54) : les sites  $\text{Cr}(4f_{vi})$  semblent être substitués préférentiellement par paire, ce qui explique la faible intensité du terme de Curie résultant.

#### 7.2.4 Nature des défauts

Le terme de défauts additionnel mesuré dans  $\text{BSZCGO}(p)$ , observé dans la largeur RMN et dans le terme de Curie basses températures en SQUID, n'est pas dû à des substitutions non-nominales : nous avons déjà vu que les spectres RMN du  $^{71}\text{Ga}(2d)$  observés à 300 K dans ces différents échantillons correspondent aux prévisions qualitatives en fonction de  $p$  (§ 6.2.4). D'autre part, des différences qui correspondent à des valeurs de  $p$  nominales sont également observées en  $\mu\text{SR}$  (cf. § 8) et en SQUID par la variation de  $\theta_{CW}(p)$  (figure 6.3). Nous en concluons que ces défauts, de concentration indépendante de  $p$ , sont nouveaux par rapport à  $\text{SCGO}(p)$  malgré la similarité des bicouches et de leur susceptibilité (figure 7.3).

Nous tentons ici de déterminer la nature de ces nouveaux défauts. La principale différence entre  $\text{BSZCGO}(p)$  et  $\text{SCGO}(p)$  réside dans le site du  $\text{Ga}/\text{Zn}(2d)$  de  $\text{BSZCGO}(p)$ , occupé aléatoirement par un ion  $\text{Ga}^{3+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ , par nécessité de neutralité chimique. Nous avons déjà vu l'influence de ce site sur la distribution des paramètres quadrupolaires du site  $\text{Ga}(2d)$  en RMN (§ 6.2.2). La nature de l'ion influence d'autre part l'intensité des interactions coulombiennes avec son entourage. Par exemple, la distance ion  $R^{3+}-\text{O}^{2-}$  dans

---

<sup>8</sup>La susceptibilité paramagnétique libérée par des paires de  $\text{Cr}(4f_{vi})$  substituées aléatoirement serait  $\frac{4p(1-p)}{9} \mathcal{N}_A S(S+1) g^2 \mu_B^2 / 3k_B \sim 0.8 \times p(1-p)$  emu/(mol Cr dans  $\text{SCGO}(p)$ ), où  $\frac{4p(1-p)}{9}$  est la proportion, relative au nombre total de Cr dans  $\text{SCGO}(p)$ , des sites de  $\text{Cr}(4f_{vi})$  paramagnétiques. Nous trouvons expérimentalement une susceptibilité proche de 20-30 % seulement de cette valeur.

un environnement tétraédrique varie de  $r_{Ga^{3+}-O^{2-}} = 0.47 \text{ \AA}$  à  $r_{Zn^{2+}-O^{2-}} = 0.60 \text{ \AA}$ ,<sup>9</sup> ce qui est à l'origine du changement de la moyenne des liaisons Ga(4f,2d)-O, de 1.871 Å pour SCGO à 1.925 Å (tableau 6.3). De la même façon, les ions  $Cr^{3+}$  vont être moins repoussés par les ions  $Zn^{2+}$  que par les ions  $Ga^{3+}$ . Ceci induit nécessairement un *désordre de liaisons magnétiques*, à savoir des interactions d'échange  $J$  entre les  $Cr^{3+}$  proches voisins, dont nous savons qu'elles sont liées au recouvrement direct. Comme nous l'avons vu précédemment (équation 6.1), nous pouvons estimer qu'une modulation de  $\sim 0.01 \text{ \AA}$  de la distance  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ , non détectable par diffraction X, implique une modulation de  $J$  proche de 10 %.

L'existence de triangles non-équilatéraux entraîne naturellement la présence d'une composante paramagnétique dans la susceptibilité du réseau frustré (*e.g.* Moessner & Berlinsky (1999)). Le fait que nous n'observons pas de terme paramagnétique supplémentaire dans la susceptibilité des bicouches, par rapport à SCGO( $p$ ) (figure 7.3), indique que ces défauts d'interactions impliquent une réponse magnétique alternée de la même façon que les défauts de substitutions [Limot *et al.* (2002)]. En effet, si tel n'était pas le cas, une composante paramagnétique serait visible dans le spectre RMN, *i.e.* les sites de Ga proches voisins sonderaient une susceptibilité paramagnétique et la raie RMN deviendrait asymétrique (cf. Limot (2000); Limot *et al.* (2002)).

D'autre part, nous ne pouvons pas, à ce stade, déterminer si les défauts de substitutions, eux aussi étendus, sont reliés à l'existence de singulets dans le voisinage des substitutions comme le proposent Dommange *et al.* (2003). Expérimentalement, une telle caractéristique pourrait montrer la pertinence d'un modèle RVB dans la physique des réseaux kagomé, brisé par l'apparition de singulets non résonants dans le voisinage des lacunes de spin. Il semble cependant que les défauts de couplage entraîne de même type de comportement que les lacunes de spin dans BSZCGO( $p$ ). Une meilleure compréhension de BSZCGO( $p$ ) nécessite une meilleure caractérisation du désordre de couplage, par des mesures structurales en diffraction X à basses températures par exemple, afin d'éviter les fluctuations thermiques usuelles des mesures à température ambiante.

## 7.3 Mesure de susceptibilité sous haut champ

### 7.3.1 Introduction

Un plateau d'aimantation est prévu théoriquement pour  $\sim 30 \text{ T}$ , en dessous de  $T \lesssim 1 \text{ K}$  en utilisant  $J \sim 40 \text{ K}$  (§ 2.4). D'autre part, nous venons de voir que la présence des lacunes de spin engendre celle de défauts magnétiques étendus. La valeur des spins effectifs associés à ces défauts est essentielle dans la compréhension du rôle des substitutions dans BSZCGO( $p$ ) et SCGO( $p$ ), et plus généralement dans les systèmes kagomé. Dans les cuprates, la présence d'une lacune de spin dans les plans Cu-O induit par exemple la présence d'une aimantation alternée autour de cette impureté, accompagnée d'un spin effectif étendu spatialement et de valeur  $\frac{1}{2}$ . L'application d'un fort champ sur ces défauts de type paramagnétique peut permettre, comme nous allons le voir, d'apporter quelques éléments de réponses sur leur nature.

---

<sup>9</sup>G. Collin, communication privée.

Nous avons ainsi mesuré l'aimantation de SCGO(0.95) et BSZCGO(0.97) sous hauts champs pulsés au Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés de Toulouse (France), en collaboration avec J.M. Broto, H. Rakoto et M. Costes.

### 7.3.2 Mesure de l'aimantation en champ intense pulsé

Prenons un ensemble de  $N$  spins Heisenberg, de coordianance  $z$ , dans un champ magnétique extérieur  $H$ . Pour des spins  $S_P$  paramagnétiques, l'aimantation de ce système est donnée, dans la limite thermodynamique, par

$$M_P(H, T) = NgS_P\mu_B B_{S_P}(x) , \quad (7.2)$$

où  $x = gS_P\mu_B H/k_B T$  et où  $B_{S_P}$  désigne la *fonction de Brillouin*,

$$B_{S_P}(x) = \frac{2S_P + 1}{2S_P} \coth\left(\frac{(2S_P + 1)x}{2S_P}\right) - \frac{1}{2S_P} \coth\left(\frac{x}{2S_P}\right) . \quad (7.3)$$

Lorsqu'il existe des interactions antiferromagnétiques  $J$ , une méthode de champ moyen est habituellement utilisée pour expliciter la susceptibilité des spins  $S_{AF}$  à haute température (cf. § 2.4.1). La susceptibilité de ce système reste linéaire en fonction du champ  $H$  tant que  $H \lesssim k_B J/\mu_B \sim 60$  T.

S'il existe des spins  $S_P$  dilués dans le système antiferromagnétique, l'expression de l'aimantation totale devient

$$M(H, T) = (1 - \rho)\chi_{AF}H + \rho M_P(H_{int}, T) , \quad (7.4)$$

où  $\rho$  est la proportion de spins  $S_P$ ,  $\chi_{AF}$  la susceptibilité intrinsèque des spins  $S_{AF}$  et  $M_P(H, T)$  l'aimantation des spins  $S_P$  dans  $H$  en négligeant les champs internes générés par les spins antiferromagnétiques.

Quelques courbes d'aimantation sont présentées dans la figure 7.9 pour SCGO(0.95). Nous voyons clairement les deux composantes dans ces mesures. L'une d'elles est linéaire, presque constante en température, l'autre augmente lorsque la température décroît et sature pour les températures les plus basses. Elles correspondent respectivement aux termes intrinsèque  $(1 - \rho)\chi_{AF}H$  et de défaut  $\rho M_P(H, T)$  prédits précédemment. Un tel ajustement n'est possible que pour  $T \gtrsim 2T_g$  dans les deux systèmes et est légèrement meilleur pour le spin des impuretés  $S = \frac{3}{2}$  que pour  $S = \frac{1}{2}$ . De plus ce terme de défauts correspondrait à un nombre de spins  $\frac{3}{2}$  (ou  $\frac{1}{2}$ ) de l'ordre de grandeur du nombre total de substitutions dans BSZCGO et SCGO, en accord avec les résultats précédents de RMN et SQUID. En dessous de  $2T_g$ , la fonction de Brillouin semble ne plus évoluer, ce qui est probablement dû au gel des défauts. La susceptibilité  $\chi_{AF}$  ne varie pas significativement dans la gamme de température étudiée mais la variation relative de 20 % attendue d'après les mesures de RMN (figure 7.3) reste dans les barres d'erreur de cette méthode.

### 7.3.3 Un fondamental singulet ?

Si le fondamental était un état singulet indépendant d'un champ magnétique extérieur, la susceptibilité  $\chi_{AF}$  des bicouches devrait être nulle et l'aimantation mesurée devrait

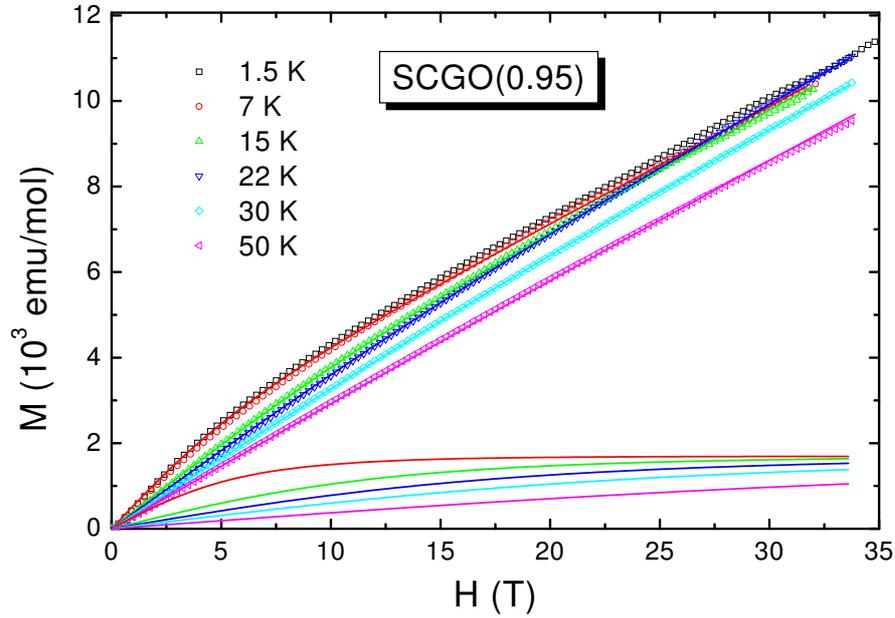


FIG. 7.9 – Aimantation de l'échantillon SCGO(0.95) en fonction du champ pour plusieurs températures. A basse température, le terme de défauts a une susceptibilité de Brillouin qui sature au dessus de  $\sim 8$  T et qui n'évolue plus en dessous de  $\sim 2T_g$ . Le terme linéaire est proportionnel à la susceptibilité des bicouches, apparemment peu sensible à  $T$  dans cette gamme d'étude. Les lignes qui ajustent les mesures sont des ajustements avec l'équation 7.4, avec des spins  $S_P = \frac{3}{2}$ . Les lignes qui saturent représentent la contribution des défauts dans ces ajustements en fonction de la température.

correspondre à une fonction de Brillouin saturée pour quelques Tesla, caractéristique des défauts. Ce n'est assurément pas le cas puisque le terme linéaire des hautes températures subsiste jusqu'à  $T \lesssim T_g$  pour tous les champs. Si un gap fondamental-triplet existe, il est donc faible dans ces deux systèmes. Les mesures de chaleur spécifique mesurent la densité totale d'excitation de ces systèmes, extrêmement élevée et peu sensible au champ ( $H \leq 11$  T), y compris lorsque les états triplets sont peuplés (Ramirez *et al.* (2000); Sindzingre *et al.* (2000) et chapitre 2). Ceci reste donc compatible avec nos résultats. Des études complémentaires, notamment à basse température et sur des échantillons avec des taux de substitution différents, sont nécessaires pour pouvoir conclure quant à l'existence d'un plateau d'aimantation.

Nous avons étudié les propriétés statiques de BSZCGO par des mesures de RMN et d'aimantation (SQUID, susceptibilité ac à faible fréquence, champ pulsé).

Nous avons montré que la susceptibilité intrinsèque des bicouches kagomé de spin  $\frac{3}{2}$  est paramagnétique bien en dessous de la température de Curie-Weiss prévue en champ moyen, avec un maximum aux alentours de  $T \sim J \sim 45$  K puis une décroissance jusqu'à  $\sim 10$  K, limite des mesures expérimentales. Ce maximum ne semble pas directement lié à l'existence d'un gap de spin — même si elle ne contredit pas une telle possibilité — mais plutôt à des corrélations magnétiques à courtes portées — de l'ordre de grandeur des distances  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  proches voisins — comme le montrent des calculs de champ moyen appliqués à des clusters de spins. La recherche d'un gap de spin dans des composés kagomé de spins Heisenberg semble donc inévitablement liée à la découverte de nouveaux composés.

D'autre part, nous trouvons que la nature des défauts est différente dans  $\text{BSZCGO}(p)$  et  $\text{SCGO}(p)$  : outre les défauts de substitutions intrinsèques à ces systèmes, des mesures de susceptibilité macroscopique à basse température ainsi que des mesures de largeur de raie RMN ont montré l'existence de nouveaux défauts dans  $\text{BSZCGO}(p)$ , indépendants de  $p$ , probablement dû à un désordre des liaisons  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  généré par l'occupation aléatoire du site 2d par des ions  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Ga}^{3+}$ . Ces défauts n'influencent pas la susceptibilité de la bicouche, qui reste comparable à celle de SCGO. Ceci souligne le comportement intrinsèque lié à la frustration de la bicouche. Le terme de Curie mesuré en SQUID à basse température est ainsi nécessairement dû à une réponse magnétique alternée du réseau autour de ces défauts, de manière comparable aux défauts de substitution.



Quatrième partie

Dynamique de spin à basse  
température



## Chapitre 8

# Dynamique de spins à basse température : étude par $\mu$ SR

Nous avons, dans le chapitre précédent, présenté les propriétés magnétiques *statiques* de BSZCGO. Nous présentons dans ce chapitre des mesures de *dynamique* de spin, indispensables à la compréhension du fondamental de ces systèmes. Une étude de  $\mu$ SR permet de différencier un système magnétique gelé d'un système dynamique, attendu pour un état *liquide de spin*, dans une gamme de fréquence de fluctuation comprise entre  $10^4$  et  $10^{10}$  Hz.

Nous appuyant sur le travail de Keren *et al.* (2000) dans le composé SCGO( $p$ ), nous avons étudié les propriétés de plusieurs échantillons de BSZCGO( $p$ ) ( $0.29 \leq p \leq 0.97$ ) afin de distinguer les effets liés aux défauts de substitution des propriétés intrinsèques de ce composé. De nouveaux échantillons de SCGO( $p$ ), moins dilués que ceux de Keren *et al.* (2000), ont également été étudiés. La structure magnétique très similaire de ces deux systèmes et leurs défauts apparemment différents, notamment les paires de Cr( $4f_{vi}$ ) entre les bicouches dans SCGO( $p$ ) (cf. chapitre 7), permettent de déterminer les propriétés physiques intrinsèques à cette géométrie, toujours difficilement connues dans les systèmes frustrés de par la forte influence des défauts sur les propriétés du fondamental (cf. chapitre 2).

Nous étudions dans un premier temps la relaxation des muons indépendamment de tout modèle théorique. Ceci nous permet d'introduire les propriétés qualitatives de ces systèmes, en fonction de la température et du champ magnétique extérieur. Nous y déterminons la valeur du champ interne et montrons la nature dynamique de l'état magnétique à basse température. Nous y observons également que les fonctions de relaxation usuelles ne décrivent pas les mesures.

Nous étendons ensuite le modèle phénoménologique proposé par Uemura *et al.* (1994) dans SCGO(0.89) pour interpréter la relaxation des muons à basses température et bas champ, à *tous* les champs, *toutes* les températures et *toutes* les valeurs de  $p$ . Nous discutons sa pertinence dans un modèle d'état fondamental de type RVB. La plupart de ces résultats ont été soumis [Bono *et al.* (2004c)] et publiés dans [Bono *et al.* (2004b)].

## 8.1 Analyse des résultats avec les fonctions de relaxation usuelles

L'ensemble des mesures expérimentales pour les différents échantillons et pour plusieurs températures est présenté dans la figure 8.1. Un faible champ longitudinal ( $\sim 100$  G) est utilisé pour *découpler* la fonction de Kubo-Toyabe nucléaire et observer exclusivement la fonction de relaxation liée aux champs internes électroniques. Pour plus de clarté, nous présentons directement la polarisation  $G(t) = (A(t) - bgd)/(A(0) - bgd)$ , où  $bgd$  est l'asymétrie due aux muons qui ne sont pas stoppés dans l'échantillon (cf. § 4.3.2).<sup>1</sup> Nous analysons dans cette partie nos résultats en utilisant les fonctions de relaxations usuelles de  $\mu\text{SR}$  présentées dans la partie 5.3.3.

### 8.1.1 Propriétés hautes températures

A haute température ( $T \gg T_g$ ), nos mesures de susceptibilité nous enseignent que tous les échantillons sont dans une phase paramagnétique malgré les fortes corrélations antiferromagnétiques (cf. § 7). Un tel état, parfois appelé *paramagnétisme coopératif*, est naturellement caractérisé par de fortes fluctuations de spins, traduites en  $\mu\text{SR}$  par une décroissance de la relaxation du muon en exponentielle étirée,

$$G(t) = \exp(-(\lambda t)^\beta) . \quad (8.1)$$

$\beta = 1$  pour les systèmes denses en moments magnétiques,  $\beta = \frac{1}{2}$  pour les systèmes dilués et  $\frac{1}{2} < \beta < 1$  pour les systèmes de concentrations intermédiaires (cf. 5.3.3).

Sans surprise, la figure 8.2 (gauche) montre que cette fonction ajuste parfaitement nos mesures pour  $T \sim 10$  K  $\gg T_g$ . Afin d'obtenir les valeurs  $\beta(p)$ , nous avons ajusté simultanément toutes les polarisations mesurées à haute température ( $T > 6$  K) avec l'équation 8.1, où  $\beta$  est un paramètre global et où  $\lambda$  est un paramètre libre, pour chaque valeur de  $p$ . La figure 8.2 (droite) montre que les valeurs de  $\beta$  obtenues varient continuellement entre 1 et  $\sim 0.6$  pour des valeurs de  $p$  comprises entre 0.97 et 0.29.

Les mesures hautes températures permettent également d'obtenir un ordre de grandeur de l'intensité du champ  $\Delta/\gamma_\mu$  dipolaire d'origine électronique créé sur le site du muon. Les taux de relaxation mesurés à  $T \sim 50$  K dans BSZCGO(0.97) et SCGO(0.95) sont respectivement  $\lambda \sim 0.01 \mu\text{s}^{-1}$  et  $0.03 \mu\text{s}^{-1}$ . Or, en limite paramagnétique, le taux de fluctuation des spins est  $\nu \sim \sqrt{z}JS/k_B\hbar \sim 2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [Uemura *et al.* (1994)]. En utilisant la constante de couplage  $J \sim 40$  K déterminée par RMN, le nombre de Cr proches voisins  $z \approx 5.14$  et la formule  $\lambda \approx 2\Delta^2/\nu$ , valable dans cette limite de fortes fluctuations, nous déduisons les valeurs de champs internes  $\Delta \sim 300 \mu\text{s}^{-1}$  ( $\Delta/\gamma_\mu \sim 3500$  G) (BSZCGO(0.97)) et  $600 \mu\text{s}^{-1}$  (SCGO(0.95)).

L'équation 5.32 nous indique que  $T_1^{\text{RMN}}/T_1^{\mu\text{SR}} \sim \Delta^2/(\gamma A)^2$ , où  $\Delta/\gamma$  et  $A$  représentent la moyenne (spatiale et temporelle) du module du champ local en  $\mu\text{SR}$  et en RMN.

<sup>1</sup>La détermination du fond s'est montrée primordiale pour une étude quantitative de la relaxation. Pour les échantillons présentant des taux de relaxation faibles ( $\lambda \lesssim 0.1 \mu\text{s}^{-1}$ , pour  $p \leq 0.6$ ) et n'atteignant pas 0 aux temps longs, étudiés à ISIS, nous avons calibré ce fond en effectuant une expérience, sur le même montage, avec un masque de Cu recouvrant la pastille d'échantillon.

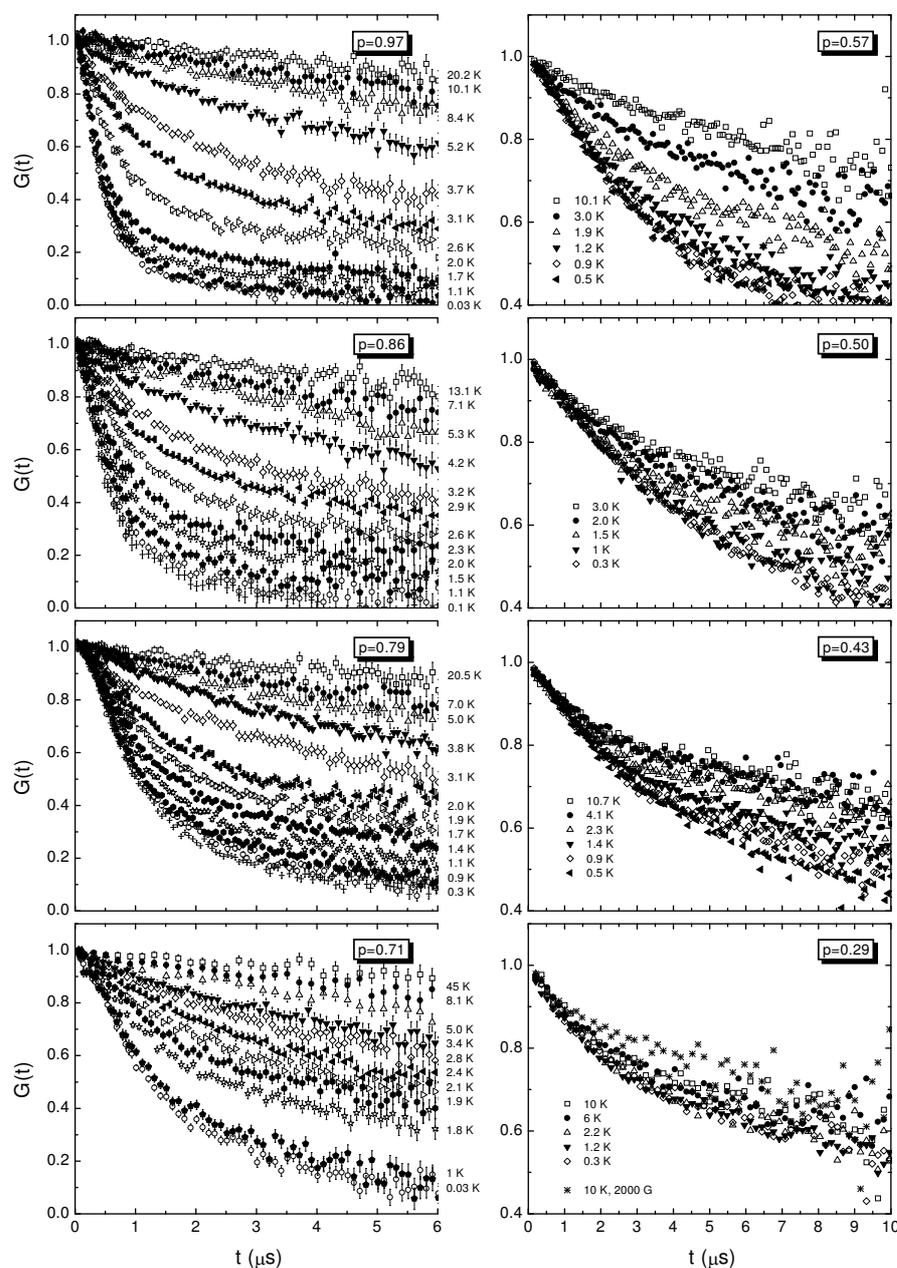


FIG. 8.1 – Polarisation  $G(t)$  des muons en fonction du temps, pour plusieurs températures et plusieurs taux de dilutions  $(1-p)$  en présence d'un faible champ longitudinal ( $\sim 100$  G). Qualitativement, les muons relaxent plus vite lorsque  $T$  diminue, i.e. la dynamique des spins de Cr est plus lente. Ce ralentissement est d'autant plus prononcé que les substitutions sont peu nombreuses ( $p$  élevé). NB : les échelles de temps et d'asymétrie sont différentes entre les deux colonnes.

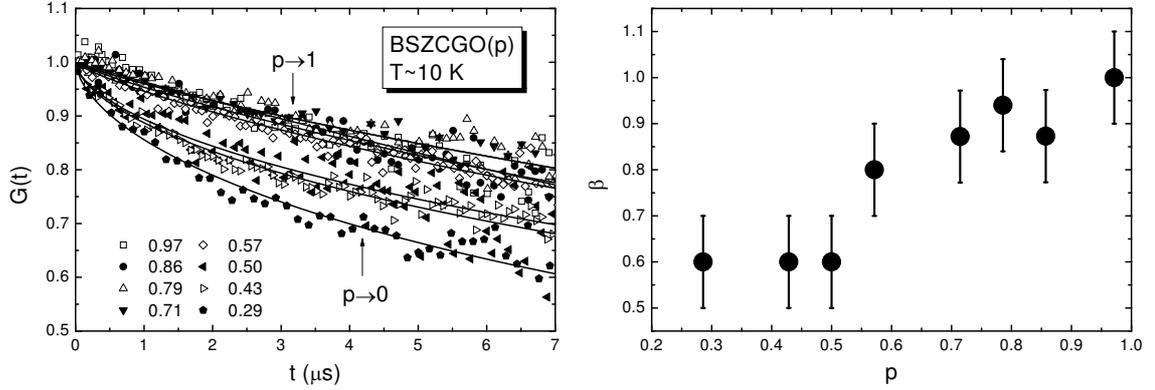


FIG. 8.2 – Gauche : polarisation du muon à haute température ( $T \approx 10 \text{ K} \gg T_g$ ) dans  $\text{BSZCGO}(p)$ . Les droites sont des ajustements en exponentielle étirée (équation 8.1). Droite : valeurs correspondantes de l'exposant  $\beta(p)$ .

Pour la RMN du  $^{69,71}\text{Ga}$ , nous avons  $^{69,71}\gamma \sim 2\pi \times 1 \text{ MHz/kOe}$  et  $A \sim 70 \text{ kOe}/\mu_B$ , avec ainsi  $T_1^{\text{RMN}}/T_1^{\mu\text{SR}} \sim 5$ , donnant une valeur de  $T_1^{\text{RMN}}$  de l'ordre de quelques micro secondes à basse température ( $\lesssim 10 \text{ K}$ ) et de plusieurs centaines de micro secondes à haute température, de l'ordre de grandeur expérimental.

### 8.1.2 Approche qualitative de deux dilutions caractéristiques

Afin d'illustrer les changements de propriétés de la relaxation des muons en fonction des substitutions non-magnétiques, nous présentons, dans un premier temps, les résultats pour deux valeurs de  $p$  représentatives, 0.97 et 0.43, dont les mesures sont présentées dans la figure 8.3.

Si nous venons de conclure que les deux échantillons ont un comportement typiquement paramagnétique à haute température, l'évolution en température, sous un faible champ longitudinal  $H_{LF}$ , est au contraire radicalement différente. Pour  $p = 0.97$ , le taux de relaxation augmente de deux ordres de grandeurs lorsque la température décroît (*i.e.* la polarisation relaxe en un temps 100 fois plus faible), pour finalement atteindre une valeur indépendante de la température lorsque  $T \lesssim T_g \approx 1.5 \text{ K}$  (figure 8.3(b)). Notons de plus que la *forme* même de la polarisation est figée. Au contraire, pour  $p = 0.43$ , la forme ne change pas significativement depuis les hautes températures jusqu'aux plus basses et le taux de relaxation du muon n'augmente que légèrement. Nous rappelons que dans un verre de spin conventionnel, le taux de relaxation diminue en dessous de  $T_g$ , contrairement à ce que nous observons dans nos échantillons (figure 3.1).

#### ★ $p = 0.43$ : une relaxation conventionnelle

La relaxation du muon peut être ajustée par une exponentielle étirée pour toutes les températures dans cet échantillon (figure 8.3(a)) ainsi que pour tous les champs, avec  $\beta \sim 0.6$ . L'évolution de  $\lambda$  en fonction du champ reste très faible et signifie simplement

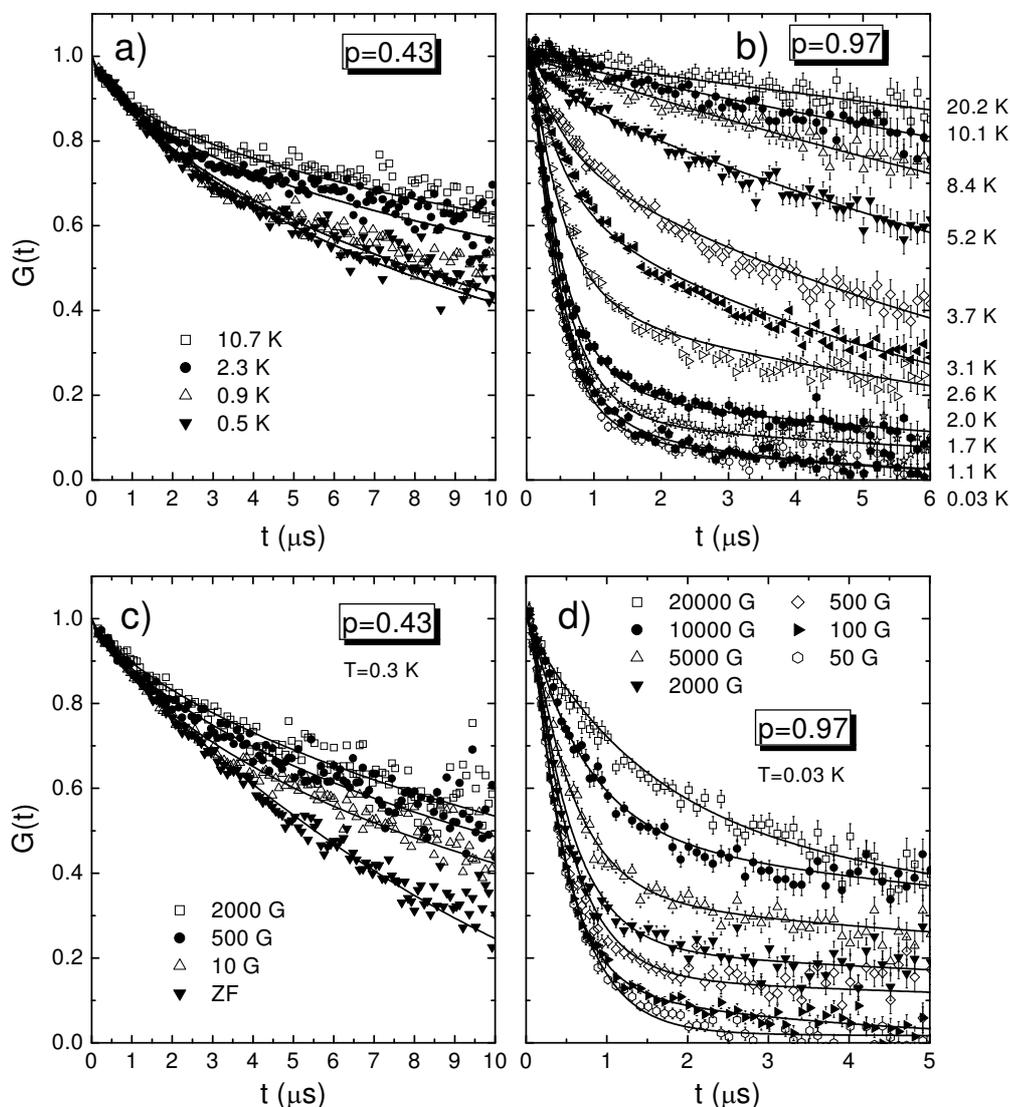


FIG. 8.3 – *a, b* Dépendance en  $T$  de  $G(t)$  dans BSZCGO en faible champ (10 et 100 G pour  $p = 0.43$  et  $0.97$ ). Noter les différentes échelles de temps pour les deux échantillons. Pour  $T > 6$  K, les lignes sont des ajustements en exponentielle étirée,  $\propto \exp(-(\lambda t)^\beta)$ . Les autres lignes sont des ajustements décrits dans le texte (équation 8.2). *c, d* Dépendance en  $H_{LF}$  pour les températures de base dans les mêmes échantillons. La ligne correspondant à  $p = 0.43$ , ZF, est une exponentielle étirée multipliée par une fonction de Kubo-Toyabe statique Gaussienne (équation 5.23) pour prendre en compte la contribution dipolaire nucléaire, statique ( $\Delta_{ND} \sim 0.08 \mu\text{s}^{-1}$ ). Les autres lignes sont décrites dans le texte.

que la relaxation des muons est caractéristique de fortes fluctuations, avec  $\nu \gg \gamma_\mu H_{LF}$  et  $\lambda \approx \Delta^2 \nu / (\nu^2 + \gamma_\mu^2 H_{LF}^2) \approx \Delta^2 / \nu$ .

La forme de la relaxation et sa dépendance en champ montrent que l'échantillon BSZ-CGO(0.43) est typique d'un système paramagnétique fluctuant avec une concentration en moments intermédiaire entre les cas denses et dilués. Ceci est confirmé pour les dilutions plus fortes ( $p \approx 0.29$ ), puisque nous observons alors une dépendance en champ ou en température extrêmement faible ( $\beta \approx 0.67$  et  $\lambda \approx 0.044 \mu\text{s}^{-1}$ ) (figure 8.1).

★  $p = 0.97$  : une relaxation inhabituelle mais dynamique

**Dynamique de spins pour  $T \rightarrow 0$**  La figure 8.3 illustre le fait qu'il n'y a pas de recouvrement de la fraction  $\frac{1}{3}$  de l'asymétrie aux temps longs caractéristique des systèmes gelés (§ 5.2.3). D'autre part, si tel était le cas, la valeur moyenne du champ interne,  $\Delta/\gamma_\mu$ , serait caractérisée par le point à  $1/e$  et un champ magnétique  $H_{LF} \sim 10\Delta/\gamma_\mu$  suffirait à découpler entièrement la polarisation du muon (voir figure 5.4). La polarisation mesurée pour  $T \lesssim T_g$  donne une valeur  $\Delta \sim 2 \mu\text{s}^{-1}$ , correspondant à un champ de découplage de 20 G, n'ayant pas d'effet ici. La figure 8.4 montre plus précisément la fonction de Kubo-Toyabe gaussienne statique ajustée aux temps courts et faibles champs ainsi que son évolution théorique en fonction de  $H_{LF}$ . Nous constatons que l'effet réel du champ est beaucoup plus faible que dans un système statique et en concluons qu'il existe une forte dynamique de spin aux basses températures dans cet échantillon.<sup>2</sup>

**Dynamique rapide ?** Supposons dans un premier temps que les fluctuations sont rapides et que la relaxation des muons est approchée par une exponentielle étirée (équation 5.46). La figure 8.4 illustre le cas de la mesure à 5000 G, pour lequel ni une exponentielle simple, ni une quelconque exponentielle étirée n'ajustent  $G(t)$  sur toute la gamme des temps. Un ajustement des temps courts ( $t \lesssim 1 \mu\text{s}$ ), proposé par Keren *et al.* (2000) dans SCGO( $p$ ) pour évaluer la valeur de  $\lambda$ , n'est pas satisfaisant puisque l'ajustement n'est correct que pour  $G(t) \gtrsim 0.44 > 1/e \approx 0.37$  et ne fournit pas la valeur du temps à  $1/e$ .

**Dynamique lente ?** Envisageons désormais la possibilité d'un état *légèrement* fluctuant, c'est à dire ne vérifiant pas la relation  $\nu \gg \Delta$ . Supposons de plus qu'il n'y ait qu'un seul site de muon. Un ajustement de  $G(t)$  avec la fonction analytique de Keren (équation 5.40, valable pour  $\nu \geq \Delta$ ) donne un résultat satisfaisant avec  $\Delta \approx 4 \mu\text{s}^{-1}$  et  $\nu \approx 17 \mu\text{s}^{-1}$  (figure 8.4).

Cette fonction est théoriquement valable pour toutes les valeurs de champ  $H_{LF}$ , sans modifier les valeurs de  $\nu$  et  $\Delta$ . La figure 8.4 montre ainsi que ce modèle est incorrect : le champ magnétique a expérimentalement un effet nettement moins prononcé que les prédictions théoriques. La valeur du champ interne trouvé est, de plus, environ cent fois plus faible que celle évaluée précédemment à haute température.

<sup>2</sup>Notons que l'utilisation d'une fonction de Kubo-Toyabe lorentzienne statique (équation 5.27) donne le même résultat.

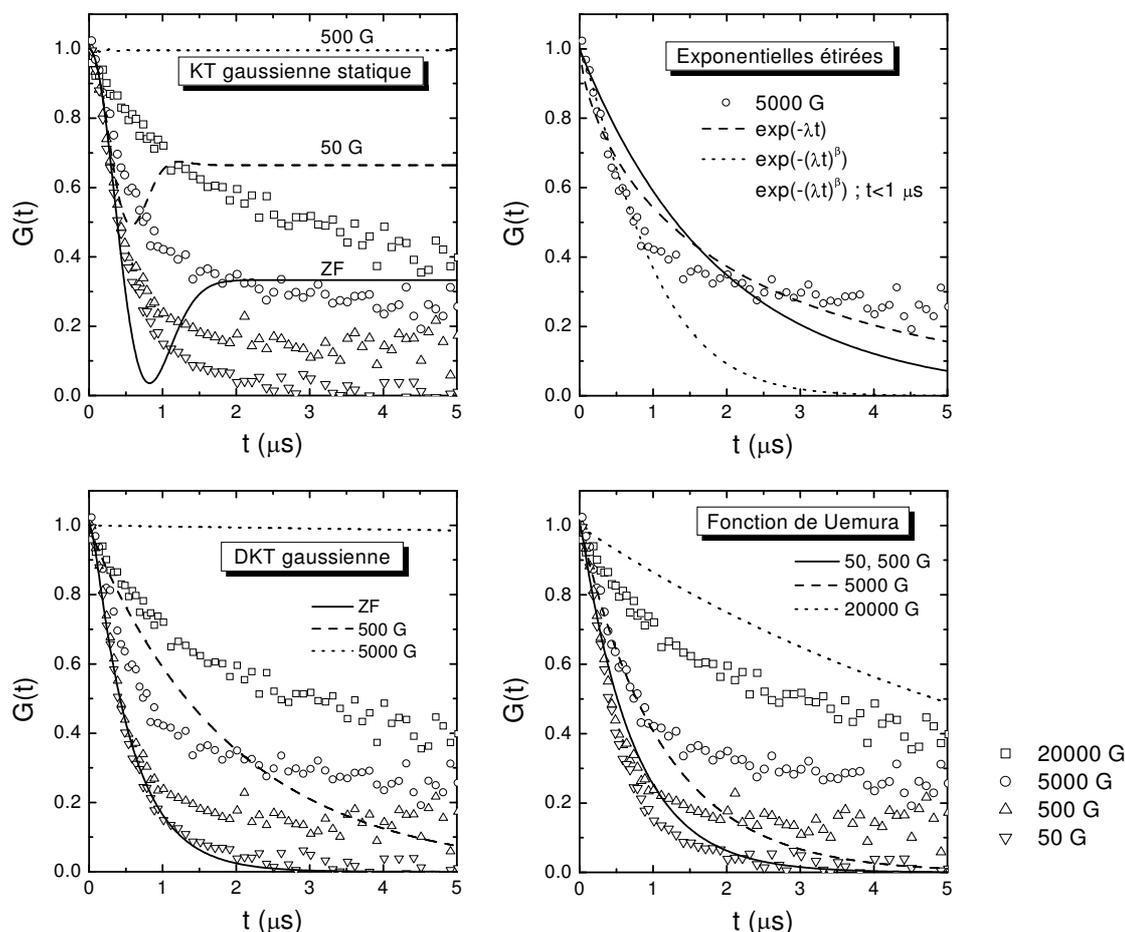


FIG. 8.4 – Ajustement de la relaxation des muons à basse température ( $T \sim 30$  mK) avec les modèles de relaxation conventionnels. Aucun ne prévoit la dépendance en champ mesurée.

Uemura *et al.* (1994) a proposé un autre type d'analyse, à basse température, sur lequel nous reviendrons exhaustivement dans la partie 8.2. Remarquons à ce stade de l'analyse que ce modèle n'ajuste pas nos mesures en fonction du champ (figure 8.4).

**Plusieurs sites de muons ?** Il existe certainement plusieurs sites de muons, puisque ceux-ci cherchent à minimiser leur énergie coulombienne en se localisant dans un site interstitiel, certainement proche d'un ion  $O^{2-}$  dont les sites sont multiples dans  $BSZCGO(p)$  (cf. Annexe B), en créant une liaison  $O-\mu^-$ . Il peut aussi exister une distribution des fréquences de fluctuation. Dans les deux cas, ceci revient à supposer que  $G(t)$  est la somme de plusieurs fonctions de relaxation dont les poids relatifs sont fixés. Quel que soit le nombre de fonctions considéré, une dépolarisation gaussienne aux temps courts est toujours due à une fonction de relaxation d'un système faiblement fluctuant et cette fonction est toujours découplée par un champ inférieur à quelques 1000 G. Cette interprétation ne

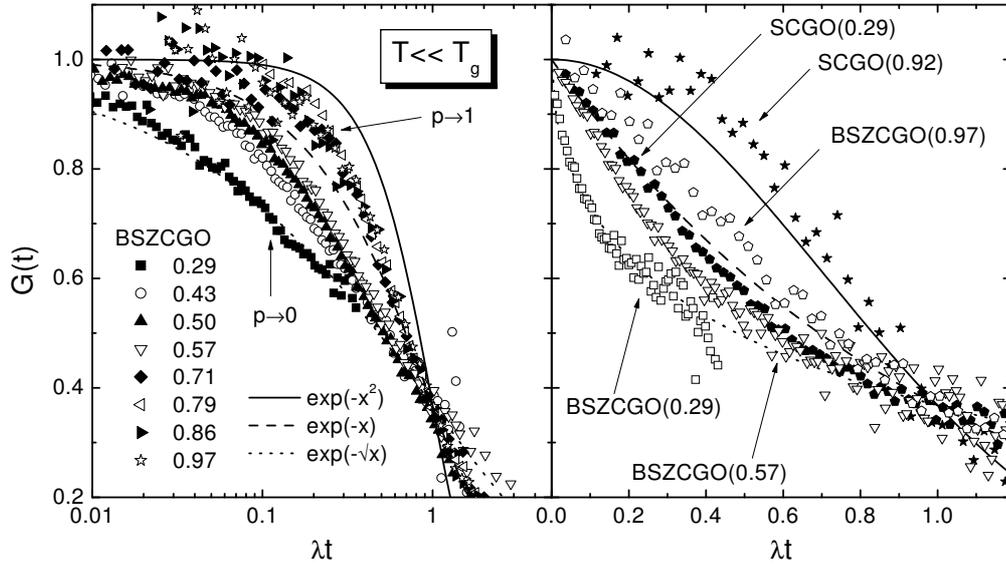


FIG. 8.5 – Evolution de la forme de  $G(t)$  pour  $T \ll T_g$ . Tous nos échantillons de  $\text{BSZCGO}(p)$  sont présentés sur la figure de gauche (échelle log). Certains d’entre eux sont présentés en échelle linéaire sur la figure de droite et comparés à des échantillons  $\text{SCGO}(0.92)$  (dont la forme est identique pour  $p=0.95$  et  $0.89$ ) et  $\text{SCGO}(0.029)$  (points fermés).

peut donc être recevable.

### ★ Evolution générale en fonction de $p$

La figure 8.1 montre que l’évolution qualitative du comportement des échantillons en fonction de  $p$  est *progressive*. Nous voyons plus précisément, dans la figure 8.5, que la forme de la relaxation à basse température est indépendante de  $p$  pour  $p \geq 0.71$ . Elle est comprise entre une gaussienne et une exponentielle puis varie progressivement vers une exponentielle en racine carrée pour  $p \rightarrow 0$ , forme des faibles dilutions déjà observée à haute température. De façon similaire, la figure 8.5 (droite) montre que la forme de  $G(t)$  est gaussienne à basse température dans les échantillons peu dilués de  $\text{SCGO}(p)$  mais est plutôt exponentielle dans les échantillons dilués.<sup>3</sup> Cette forme n’est pas directement comparable à celle d’une dilution identique dans  $\text{BSZCGO}(p)$ . Notons une fois de plus le caractère non conventionnel de la forme de la relaxation pour les faibles dilutions : une forme gaussienne est habituellement observée pour des systèmes faiblement fluctuant, et donc facilement découplés avec un champ magnétique longitudinal. Il n’en est rien dans  $\text{BSZCGO}$  et  $\text{SCGO}$  comme nous l’avons observé précédemment.

<sup>3</sup>Cette évolution est cohérente avec l’évolution de l’exposant  $\beta(p)$  de l’exponentielle étirée utilisée par Keren *et al.* (2000) dans  $\text{SCGO}(p)$ .

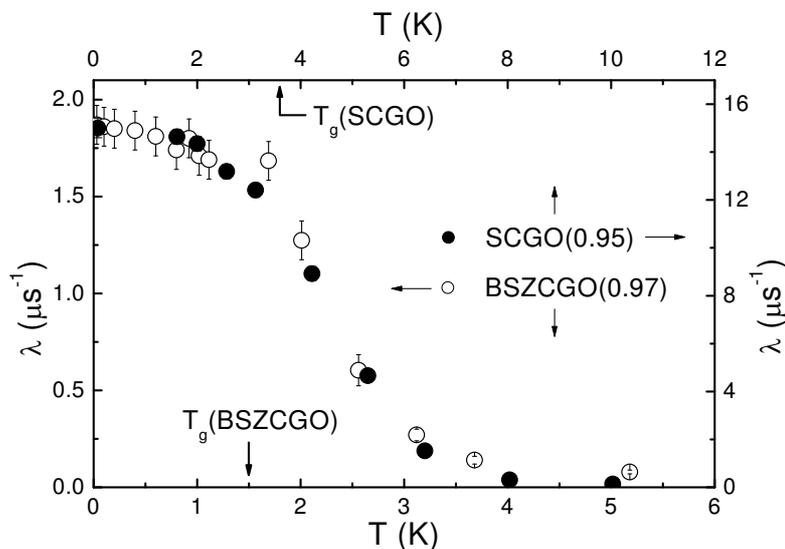


FIG. 8.6 – Comparaison de l'évolution du taux de relaxation du muon en fonction de la température,  $\lambda(T)$ , dans les échantillons de BSZCGO et SCGO les moins dilués ( $p = 0.97$  et  $0.95$ ). Les flèches indiquent la température de gel  $T_g$  pour les deux échantillons.

### 8.1.3 Première approche quantitative : point à $1/e$

En l'absence de fonction de relaxation conventionnelle, nous avons dans un premier temps analysé nos mesures *indépendamment de tout modèle*, en estimant simplement le taux de relaxation du muon,  $\lambda$ , au *point à  $1/e$* , c'est à dire  $\lambda = 1/t_{1/e}$  où  $G(t_{1/e}) = 1/e$ . Cette analyse est communément utilisée en l'absence de fonction de relaxation simple [Keren *et al.* (2000, 2004)] et son résultat est équivalent, dans un modèle courant d'exponentielle étirée d'un système fortement dynamique (lorsqu'il peut s'appliquer), à la valeur de  $\lambda$  dans l'expression  $\exp(-(\lambda t)^\beta)$ . Elle permet d'obtenir des informations sur deux sujets déterminants : l'influence des dilutions non-magnétiques sur la dynamique de spin à basse température et le rôle de la transition type verre de spin sur ces fluctuations.

**Apparition d'une dynamique de spin indépendante de  $T$  en dessous de  $T_g$**  La figure 8.6 montre l'évolution de  $\lambda(T)$  dans nos deux échantillons les plus purs de BSZCGO et SCGO ( $p = 0.97$  et  $0.95$ ), sur deux systèmes d'axes différents. L'axe des ordonnées est dilaté d'un facteur  $\sim 8$  pour SCGO par rapport à BSZCGO. Ce facteur provient probablement d'un couplage différent entre les muons et les moments électroniques dans les deux systèmes. Nous avons déjà vu à haute température que le champ interne est plus grand dans SCGO que dans BSZCGO mais reviendrons sur ce point dans la partie 8.4. L'axe des températures a quant à lui été dilaté d'un facteur 2 pour SCGO, par rapport à BSZCGO, valeur très proche du rapport 2.3(2) entre les températures de gel  $T_g$  (figure 7.8). Nous constatons que l'évolution de  $\lambda(T)$  est superposable dans ces deux systèmes. Ainsi, *l'évolution de la dynamique de spin en fonction de la température est très similaire et fortement lié à l'apparition de l'état de type verre de spin.*

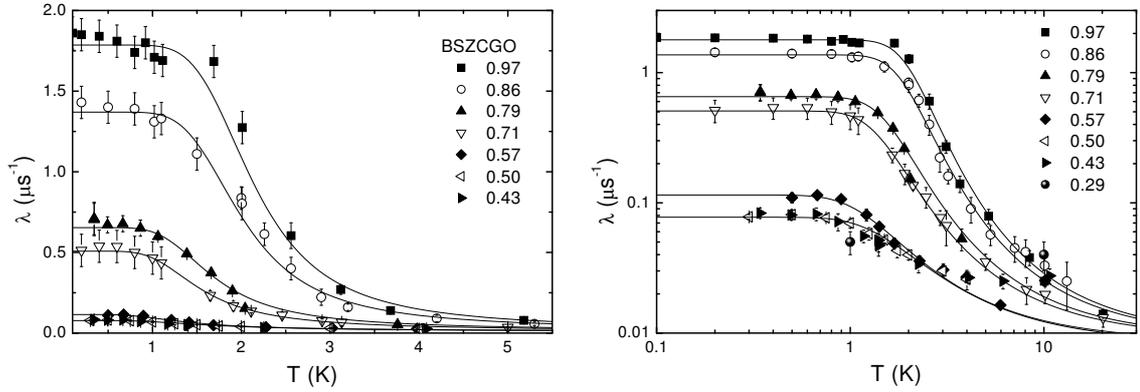


FIG. 8.7 – Evolution du taux de relaxation du muon,  $\lambda$ , en fonction de la température, pour plusieurs valeurs de  $p$ , sur des axes linéaires et log-log. Les lignes guident le regard.

A haute température, dans le régime paramagnétique, nous avons montré ci-dessus que les fluctuations de spin sont rapides. Le taux de relaxation  $\lambda$  est donc faible. Ces fluctuations commencent à ralentir significativement aux alentours de  $3T_g$  et  $\lambda(T)$  croît alors de deux ordre de grandeur jusqu'à  $T_g$  (figure 8.7). En dessous de  $T_g$ , nous mesurons un plateau de relaxation, montrant qu'un état magnétique dynamique et indépendant de  $T$  persiste pour  $T < T_g$ , contrairement au cas d'un verre de spin conventionnel (§ 3.2.2 et figure 3.1).

**Excitations classiques collectives** Nous avons reporté l'évolution de  $\lambda_{T \rightarrow 0}(p)$  dans la figure 8.8, pour nos échantillons de BSZCGO( $p$ ) et de SCGO( $p$ ). Nous y présentons également les valeurs mesurées par Keren *et al.* (2000) dans SCGO( $p$ ). Malgré la présence de défauts indépendants de  $p$ , dominant la susceptibilité macroscopique à basse température dans BSZCGO( $p \gtrsim 0.8$ ) et absents dans SCGO( $p$ ) (§ 7.2), nous remarquons que l'évolution de  $\lambda_{T \rightarrow 0}(p)$  est quantitativement très similaire dans les deux systèmes sur toute la gamme de dilution étudiée ( $0.29 \leq p \leq 0.97$ ). Ainsi, *seuls les défauts liés aux substitutions non-magnétiques influencent le taux de relaxation des muons, i.e.* la dynamique de spins ou encore les modes d'excitations. Autrement dit, la topologie du réseau influence les propriétés à basse température, contrairement aux défauts de couplage.

Nous proposons ici une interprétation qualitative de cette variation. Dans un système où la relaxation des muons est dominée par des processus de  $T_1$ , c'est à dire dans les systèmes où les fluctuations de spin sont rapides ( $\nu \gg \Delta$ ), le taux de relaxation du muon est donné par l'équation  $T_1^{-1} = 2\Delta^2\nu/(\nu^2 + \omega_{LF}^2)$ , où  $\Delta/\gamma_\mu$  est la moyenne du champ interne. Supposons que la dynamique mesurée par la relaxation du muon soit due à des spins de type paramagnétiques dilués et non corrélés. Dans cette hypothèse, leur taux de fluctuation  $\nu$  ne dépend que de  $T$ , et non pas de  $p$ . D'autre part la moyenne du champ interne dû aux spins de  $\text{Cr}^{3+}$  est alors  $\Delta/\gamma_\mu \propto \langle \sum_{S_i} \frac{1}{r_i^3} \rangle$  (voir l'Annexe B), où la distance entre le muon et le spin de Cr  $i$  est notée  $r_i$ . Cette expression peut s'écrire  $\Delta/\gamma_\mu \propto \langle \sum_{\text{réseau}} \frac{p}{r_i^3} \rangle \propto p$ , où la somme est effectuée sur tout le réseau de Cr et où  $p$  est toujours le taux d'occupation d'un site. Finalement, *l'hypothèse de spins paramagnétiques*

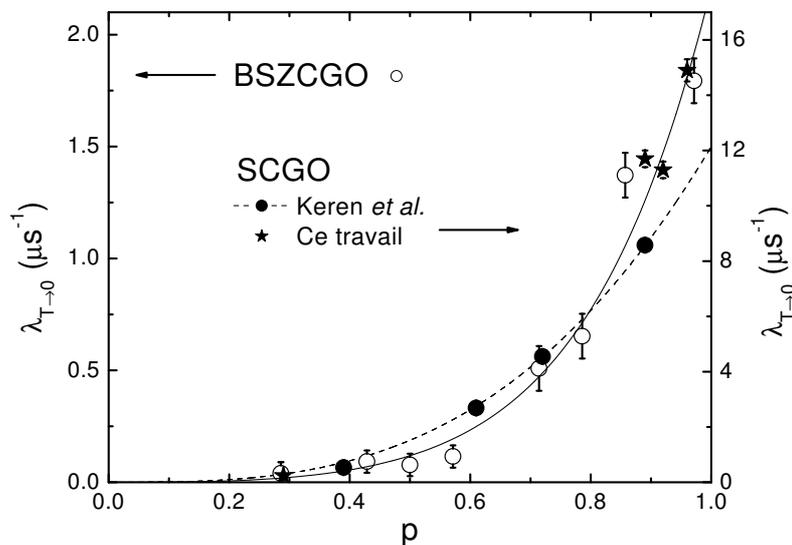


FIG. 8.8 – Dépendance en  $p$  de  $\lambda_{T \rightarrow 0}$  pour BSZCGO (points ouverts) et pour SCGO (points fermés). Les lignes sont des ajustements,  $\propto p^3 + 1.9(3)p^6$  (continue) et  $\propto p^3$  (tirets, Keren et al. (2000)).

isolés implique que  $\lambda \propto p^2$  et n'est pas compatible avec nos mesures (figure 8.8).<sup>4</sup> Le comportement des spins est donc nécessairement « semi-collectif », avec des modes impliquant une quantité finie de spins.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que dans une approche classique, un arrangement coplanaire des spins est favorisé, et notamment la configuration  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Cette configuration met en jeu des modes d'excitations de 6 spins situés sur les sommets d'un hexagone. Lee *et al.* (2002) ont par exemple montré, par des mesures de diffusion inélastique de neutrons, que ces modes semblent exister à basse température dans le composé frustré tridimensionnel à géométrie de spinelle  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (§ 3.1). Dans une telle hypothèse, nous espérons trouver un lien entre  $\lambda$  et la probabilité égale à  $p^6$  que le muon, dont le taux de relaxation dépend des fluctuations du champ local, soit à coté d'un spin appartenant à un hexagone frustré.<sup>5</sup> Selon cette image, Keren *et al.* (2000) interprètent  $\lambda \propto p^3$  pour  $0.39 \leq p \leq 0.89$  — indépendamment du seuil de percolation  $p_c \approx 0.5$  d'une bicouche kagomé [Henley (2001)] — par des modes d'excitation mettant en jeu des triangles.<sup>6</sup> Nos échantillons de BSZCGO( $p$ ) ainsi que SCGO(0.89; 0.92; 0.95) suggèrent qu'un ajustement en ajoutant un terme  $\propto p^6$  au terme en  $p^3$  de Keren *et al.* (2000) est bien meilleur et plus cohérent avec l'image des excitations autour d'un hexagone. Quoi qu'il en soit, la loi appropriée dépend nécessairement des couplages du muon avec son environnement — et

<sup>4</sup>Notons que si la dynamique était lente, nous aurions alors  $\lambda \propto p$ , ce qui donne les mêmes conclusions.

<sup>5</sup>Les Cr d'un réseau kagomé parfait appartiennent à 2 hexagones. Dans les bicouches, les Cr(6i,12k) et les Cr(1a,2a) appartiennent respectivement à 4 et 6 hexagones, ce qui donne un moyenne de  $(6 \times 4 + 1 \times 6)/7 \approx 4.3$  hexagones par Cr. Quoi qu'il en soit, si un muon est à coté d'un Cr, la probabilité pour que ce Cr appartiennent à un hexagone frustré reste  $\propto p^6$ .

<sup>6</sup>Notons que leur interprétation, qui mène à une anisotropie sur site de 8 K, semble inappropriée étant donné que les mesures de RPE indiquent une anisotropie proche de 0.09 K [Ohta *et al.* (1996)].

par conséquent de son site — et peut s'avérer plus complexe. *Ce comportement de type polynomial souligne donc surtout le fait que les excitations sont collectives et impliquent un nombre fini de spins, entre 3 et 6 selon notre ajustement phénoménologique.*

En comparaison, le taux de relaxation  $\lambda$  du muon dans la volborthite, simple kagomé, tend vers 0 pour une valeur de  $p \sim 0.9$  [Fukaya *et al.* (2003a)]. Celle-ci n'est pas reliée au seuil de percolation de cette géométrie, égal à 0.6. Un ajustement polynomial propose grossièrement  $\lambda \propto p^n$  où  $n \sim 17$ . Ceci n'est pas forcément contradictoire avec nos mesures sur les bicouches puisque la nature des couplages entre les spins d'un hexagone n'est pas le même dans les deux systèmes. Bien que les couplages, dans la volborthite, méritent d'avantage d'analyse, ce comportement suggère clairement que les modes d'excitations impliquent un plus grand nombre de spins dans ce composé kagomé monocouche que dans les bicouches, ou bien qu'une dilution de ce réseau implique finalement une physique différente d'un réseau kagomé pur.

## 8.2 Deuxième approche quantitative : discussion du modèle de collisions fortes

Nous avons d'autre part essayé de mieux comprendre, qualitativement et quantitativement, la fonction de relaxation des muons dans ces systèmes. L'absence de fonction connue pour interpréter nos résultats a impliqué, dans un premier temps, la mise en doute de la validité de l'approche de collisions fortes, utilisée pour tous les calculs de fonctions de relaxation en champ longitudinal, en présence de fluctuations de spins (§ 5.3.3).

Ce modèle a été pour la première fois utilisé dans des systèmes avec diffusion du spin de muon [McMullen & Zaremba (1978); Hayano *et al.* (1979)]. Dans ce cas, les spins du solide sont statiques, de même que tous les champs locaux. Si le temps nécessaire à un muon pour sauter d'un site à un autre est négligeable par rapport au temps passé sur un site ( $\sim 1/\nu$ ), l'approche de collision fortes est justifiée. Celle-ci a ensuite été conservée pour les cas de dynamique de spin en l'absence de diffusion de muon. Alors, elle paraît moins justifiée : la présence de spins plus « classiques » d'une part et le fait qu'un champ local est souvent la somme des champs classiques dipolaires créés par plusieurs spins, ne permet pas d'imaginer qu'un champ local « saute » d'une direction statique et d'une amplitude donnée à une autre en un temps négligeable. Ce type de limite a par exemple été discuté dans le cadre de la RMN par Klauder & Anderson (1962). Ils ont réalisé des calculs complexes de relaxation en RMN prenant en compte différents paramètres habituellement négligés, notamment la vitesse, finie, d'un retournement de spin.<sup>7</sup>

Nous avons réalisé un programme d'intégration directe de la fonction de Kubo-Toyabe dynamique (équation 5.39), présenté dans l'Annexe C ainsi que par Keren (1994c). Dans un deuxième temps nous avons modifié ce programme en considérant que les champs locaux ne fluctuent plus de façon aléatoire comme dans le modèle de collision forte, mais qu'ils fluctuent, en position, de façon continue. En pratique la direction du spin se déplace d'un angle  $\theta$  déterminé, dans un sens choisi aléatoirement, avec une certaine fréquence. Entre deux sauts, le spin du muon précesse autour du champ fixe. Ce modèle reste donc

<sup>7</sup>« the spins cannot flip at an infinitely rapid rate, but must precess from  $+z$  to  $-z$  at a finite rate », in Klauder & Anderson (1962).

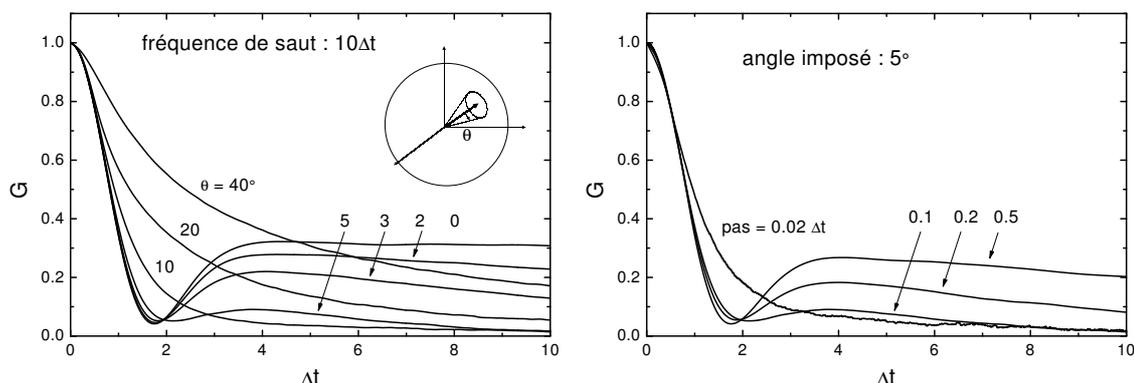


FIG. 8.9 – Gauche : le champ local saute tous les  $0.1\Delta t$  et choisi une direction aléatoire faisant un angle  $\theta$  avec la position dans laquelle il se trouve. Droite : idem mais avec un angle constant et des pas de saut variables.

très proche du modèle de collision forte. Cependant nous pouvons espérer, surtout dans le cas de faibles fluctuations, observer une différence.

La figure 8.9 (gauche) montre des calculs pour des sauts de fréquence  $10 \mu\text{s}^{-1}$ , pour plusieurs angles de saut et la figure 8.9 (droite) montre les résultats obtenus pour un angle de saut de  $10^\circ$  et plusieurs fréquences de saut. Ces résultats suggèrent des polarisations de muon parfaitement comparable à celles obtenues avec le modèle de collision forte (figure 5.6). Il en est de même en appliquant un champ magnétique. Nous avons donc choisi de ne pas poursuivre nos investigations dans cette direction.

### 8.3 Troisième approche quantitative : un état RVB ?

#### 8.3.1 Des excitations magnétiques de type spinons déconfinés ?

Nous utilisons dans cette partie une approche plus « quantique » du système, plus proche de ce que nous avons vu dans la partie 2.3.

Un muon a nécessairement besoin, pour relaxer, d'un champ magnétique local, non parallèle à  $\mathbf{z}$ . Or *un état singulet est non-magnétique et ne peut pas faire relaxer un muon*. Par contre, dès qu'il existe une excitation magnétique — triplet ou spinon dans le cas d'un système RVB — assez proche du muon pour créer un champ local dipolaire, le spin du muon peut relaxer. Dans l'image de premières excitations magnétiques constituées de spinons déconfinés, un spinon se déplace, d'un site à un autre, de façon cohérente. Un site magnétique du réseau porte ainsi un spinon pendant une fraction de temps  $ft \ll t$ . C'est l'approche qu'ont adopté Uemura *et al.* (1994) pour interpréter la forme de relaxation particulière de SCGO et sa faible dépendance en champ :

- lorsqu'un spinon, fluctuant, se situe à proximité d'un muon, le spin de celui-ci relaxe selon la fonction de Kubo-Toyabe dynamique conventionnelle (équation 5.39) ;
- lorsqu'il est entouré de singulets, il ne relaxe pas.

Ce processus est schématisé sur la figure 8.10. La relaxation du muon peut alors être

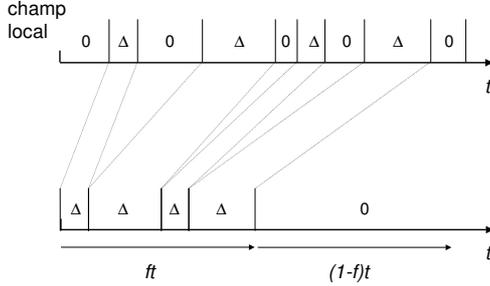


FIG. 8.10 – Schématisation du modèle sporadique. Pendant un temps moyen  $ft$ , le champ local est fini, de distribution gaussienne de largeur  $\Delta/\gamma_\mu$ . Le muon ne peut se dépolariser que pendant ce temps  $ft$ . Autrement dit, après un temps  $t$ , il ne s'est dépolarisé que pendant  $ft$  et sa polarisation est donc  $G^{DG}(ft)$ .

écrite par la fonction de Kubo-Toyabe dynamique « sporadique »  $G^{DG}(ft, \Delta, H_{LF}, \nu) = G^{DG}(t, f\Delta, fH_{LF}, f\nu)$ .<sup>8</sup> La vérification de cette équation est triviale en considérant les équations 5.26 et 5.39.

### 8.3.2 Un état RVB avec des défauts paramagnétiques

Nous avons utilisé, pour nos ajustements, la fonction de Keren comme approximation de la fonction de Kubo-Toyabe dynamique  $G^{DG}(t, f\Delta, fH_{LF}, f\nu)$ , vérifiée pour  $\nu \geq \Delta$ . Ici,  $\Delta/\gamma_\mu$  est le champ magnétique créé par l'excitation de type spinon à proximité du muon. Sa valeur est donc reliée au couplage muon-spin, lié aux paramètres du réseau et indépendant de  $p$ . Sa valeur peut, en revanche, varier entre SCGO et BSZCGO, comme nous l'avons souligné lors des analyses de la polarisation à haute température.  $\nu$  est la fréquence de fluctuation de ce spin non apparié. Le caractère gaussien aux temps courts, la faible dépendance en champ et la relaxation jusqu'à 0 sont liés à la présence de ce facteur  $f$  et à  $\nu \sim \Delta$ .

L'ajustement simultané de tous les champs, sans paramètre libre, donne  $\Delta \approx 65 \mu\text{s}^{-1}$ ,  $\nu \approx 570 \mu\text{s}^{-1}$  et  $f \approx 0.1$  mais n'est toujours pas satisfaisant (figure 8.4). De plus, la valeur de  $\Delta$  est toujours inférieure à celle trouvée à haute température ( $\sim 300 \mu\text{s}^{-1}$ ). Utiliser une distribution de champ non pas gaussienne mais lorentzienne, habituellement conforme aux systèmes dilués, n'offre pas plus de succès. Il est à nouveau impossible d'ajuster simultanément la relaxation rapide des temps courts ( $t \lesssim 2 \mu\text{s}$ ) et la relaxation très lente, presque plate, des temps plus longs.

Nous avons ainsi tenté d'ajouter un terme additionnel plus conventionnel à cette fonction, dont la principale caractéristique doit être son faible taux de relaxation. Nous avons choisi la fonction la plus simple en  $\mu\text{SR}$ , l'exponentielle, pour caractériser ce terme. Nous écrivons désormais la relaxation du muon sous la forme

$$G(t) = xG^{DG}(t, f\Delta, fH_{LF}, f\nu) + (1-x)e^{-\lambda t}, \quad (8.2)$$

où  $x$  est le poids de la fonction sporadique, ajustant les temps courts. Il est associé aux muons entourés par un état de type singulets/spinons. Nous allons dans un premier

<sup>8</sup>N.B. : ceci n'est pas équivalent à considérer une distribution de champ égale à une gaussienne plus un pic de Dirac centré en 0, respectivement de poids  $f$  et  $(1-f)$ . En effet, la fréquence de fluctuation du spinon n'est a priori pas la même que celle de ses sauts d'un site à un autre.

temps détailler la méthode qui nous a permis d'obtenir les principaux paramètres de cet ajustement, puis nous élaborerons une image physique cohérente avec nos résultats.

### 8.3.3 Détermination des paramètres à basse température

**Paramètres libres** Nous distinguons, dans la formule 8.2, 5 paramètres ajustables ( $\Delta$ ,  $f$ ,  $\nu$ ,  $\lambda'$ ,  $x$ ). Nous avons déjà vu que le champ interne  $\Delta$  est indépendant de  $p$  pour un système donné. Nous considérerons d'autre part que cette valeur est indépendante de  $T$ , ce qui se justifie par la présence d'un état désordonné pour toutes les températures. D'autre part, nous supposons que le champ externe n'influence pas la dynamique d'un spin non apparié une fois qu'il est créé et que  $\nu$  est indépendant de  $p$ . Ceci revient à dire que la fréquence de fluctuation d'un spin non apparié est indépendante des paramètres extérieurs. Enfin, le processus de déplacement de ce spin peut être influencé par la présence de défauts, *i.e.* par l'étendue spatiale plus ou moins grande de l'état résonant. Nous fixons donc  $f$  pour une valeur de  $p$  donnée. Nous pourrions imaginer le déplacement des spins non appariés soit affecté par la température, *i.e.*  $f(T)$ , mais nous trouvons que la libération de ce paramètre n'offre pas plus de renseignements, le nombre de paramètres libres étant suffisant pour ajuster nos mesures. Cependant, nous pouvons imaginer qu'il existe une relation entre  $f$  et  $\nu$ , que nous n'avons pu établir. Comme  $\text{BSZCGO}(p)$  et  $\text{SCGO}(p)$  ont les mêmes bicouches, nous supposons en outre que  $f$  et  $\nu$  sont similaires dans les deux systèmes. La dépendance de ces paramètres avec les données extérieures est résumée dans le tableau 8.1.

TAB. 8.1 – Dépendance des paramètres ajustables de l'équation 8.2 en fonction des paramètres extérieurs.

	$\Delta$	$f$	$\nu$	$\lambda'$	$x$
SCGO/BSZCGO	•			•	•
$T$			•	•	•
$H_{LF}$			•	•	•
$p$		•		•	•

**Méthode : dépendance en champ à basse température** Nous avons expliqué que c'est la dépendance de  $G(t)$  en champ à basse température ( $T \ll T_g$ ) qui est la plus surprenante et difficile à interpréter. Nous avons donc choisi d'utiliser notre formule pour ces mesures afin, dans un premier temps, de déterminer le plus grand nombre de paramètres globaux.

L'ajustement simultané des données de  $\text{BSZCGO}(p)$  pour tous les champs aboutit à une valeur de champ interne  $\Delta$ , une fréquence de fluctuation du terme sporadique  $\nu$  et une valeur de  $f(p)$  (figure 8.3(c)). La forme de la relaxation, proche d'une gaussienne à l'origine et égale à 0 aux temps longs implique que la relation  $\nu \sim \Delta$  doit être vérifiée. Cette relation indique à son tour que le point à  $1/e$  donne la valeur du champ interne effectif, c'est à dire  $f\Delta$ . Nous devons donc retrouver naturellement  $\lambda_{T \rightarrow 0}(p) \sim f(p)\Delta$ .

La faible valeur  $f(p)H_{LF}$  du champ effectif extérieur correspond au faible découplage observé.

A bas champ, la fraction correspondant au terme sporadique est voisine de 1 ( $x \sim 1$ ) pour les échantillons les plus purs (figure 8.3(a,b)) puisque nous avons établi précédemment qu'une fonction de Kubo-Toyabe dynamique conventionnelle ajuste les mesures (figure 8.4).<sup>9</sup> Dans ce cas,  $\lambda'$  n'est pas un paramètre pertinent puisqu'il ne concerne qu'une très petite fraction de l'échantillon et ne peut être déterminé. En revanche, les mesures à haut champ nous permettent de constater une variation de  $x(H_{LF})$  (le deuxième terme de l'équation 8.2 a été introduit à cet effet) et ainsi d'obtenir une estimation de  $\lambda'$ . Nous n'avons pas étendu ces ajustements pour des valeurs de  $p \leq 0.57$  car dans ce cas, la faible dépendance en champ nous empêche de déterminer ces paramètres avec une précision suffisante.

**Résultats** La figure 8.3 montre de très bons ajustements de nos mesures dans  $\text{BSZCGO}(p)$  pour  $T \ll T_g$  et en fonction du champ. Nous trouvons  $\nu \sim 1000 \mu\text{s}^{-1}$ ,  $\Delta \sim 350 \mu\text{s}^{-1} \sim \gamma_\mu \times 4 \text{ kG}$  et une valeur moyenne de  $f \sim 0.006$ . Notons que cette valeur de champ interne  $\Delta$  est désormais en parfait accord avec le champ trouvé précédemment par les fluctuations à hautes températures, correspondant grossièrement au champ magnétique transféré sur le site du muon par les spins électroniques proches voisins. Nous voyons également sur cette figure que la relaxation aux temps longs est très faible dans tous les échantillons ( $\lambda' \sim 0.05 \mu\text{s}^{-1}$ , ★ dans la figure 8.11(d)).

Nous trouvons que  $x$  est de l'ordre de  $p$  pour les faibles champs (figure 8.11(a,b)). Nous rappelons que Dommenge *et al.* (2003) ont montré que les corrélations antiferromagnétiques sont exacerbées autour des substitutions non magnétiques dans le réseau kagomé de spin  $\frac{1}{2}$ . En supposant qu'il en soit de même pour des spins  $\frac{3}{2}$ , ces corrélations pourraient détruire localement l'état liquide de spin et libérer des spins plus classiques, correspondant à notre canal de relaxation conventionnel exponentiel : la fraction  $\sim (1-p)$  des muons proches d'une lacune de spin relaxe conventionnellement alors que la fraction restante, entourée d'un réseau « parfait », relaxe avec le canal de type « spin non apparié ». Quelle que soit la valeur de  $p$ ,  $x$  décroît ensuite notablement pour des valeurs de champs externes proches de 1 T, correspondant à une échelle d'énergie de l'ordre de 2 K, proche de  $T_g \approx 1.5 \text{ K}$ . Enfin, la variation de  $f(p)$  est présentée dans la figure 8.11(d) et apparaît cohérente avec notre approche classique puisque nous retrouvons bien  $\lambda(p) \sim f(p)\Delta$ . Cette variation, pour laquelle  $f$  semble s'annuler pour  $p \sim 0.5$ , indiquerait que même loin des sites substitués, l'état cohérent résonant serait affecté, par exemple avec une densité de spin non appariés plus faible.

Dans nos échantillons  $\text{SCGO}(p = 0.89; 0.92; 0.95)$ , nous trouvons  $\Delta \sim 1200 \mu\text{s}^{-1}$ , en accord avec les résultats de Uemura *et al.* (1994) sur  $\text{SCGO}(0.89)$ . La valeur de  $\Delta$  est à nouveau en bon accord avec le champ établi précédemment par les fluctuations à haute température. Le rapport des champs internes de  $\text{BSZCGO}(p)$  et  $\text{SCGO}(p)$  est de l'ordre de grandeur annoncé par nos calculs de champs dipolaires électroniques.

Ces valeurs de champs internes et l'image physique commune à  $\text{BSZCGO}(p)$  et  $\text{SCGO}(p)$

<sup>9</sup>Naturellement, nous trouvons  $f\Delta \sim \Delta'$  et  $f\nu \sim \nu'$ , où  $\Delta'$  et  $\nu'$  sont les valeurs déduites d'un ajustement de type Kubo-Toyabe dynamique sans le facteur  $f$  à bas champ.

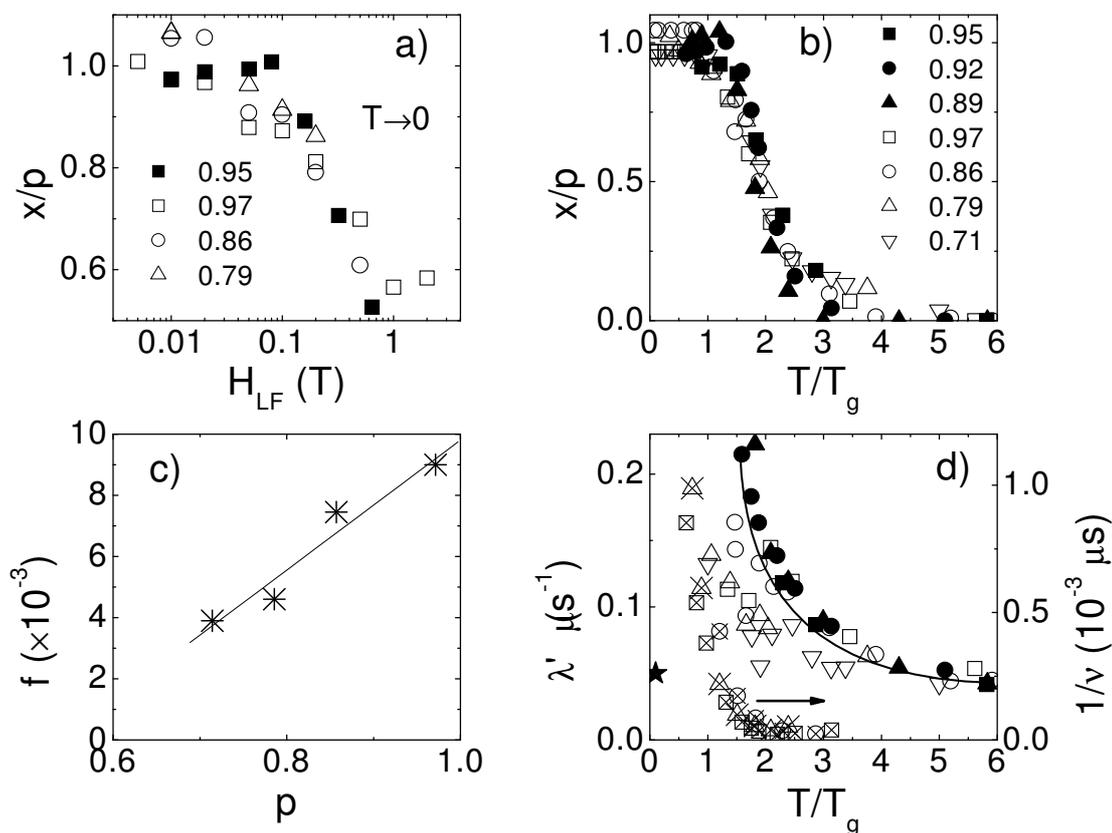


FIG. 8.11 – a,b) Dépendance de  $x$  en  $H_{LF}$  et  $T$  (équation 8.2) pour  $BSZCGO(p)$  (points ouverts) et  $SCGO(p)$  (points fermés). A haute température ou à haut champ,  $x \rightarrow 0$  et l'état de type RVB est donc détruit. Lorsque  $T \rightarrow 0$  ou  $H_{LF} \rightarrow 0$ , ce fondamental est dominant mais le terme conventionnel persiste, avec un taux proche du taux de substitutions  $(1-p)$  du réseau de Cr par des lacunes de spin. c) Valeur du paramètre  $f(p)$ , correspondant qualitativement à la variation de  $\lambda_{T \rightarrow 0}(p)$ . d) Valeur du taux de relaxation du terme conventionnel  $\lambda'(T)$ . Il semble diverger à  $T_g$ , comme dans les verres de spin conventionnels. Il en est de même pour la valeur de  $1/\nu$ , correspondant aux fluctuations du spin non apparié (points ouverts avec les croix, pour les échantillons de SCGO). Nous n'avons pas représenté  $1/\nu$  pour  $BSZCGO$ , pour lequel notre ajustement ne nous permet pas d'obtenir une variation significative. Cette valeur reste cohérente avec celle de  $SCGO(p)$ .

à basse température sont autant de vérifications quant à la cohérence de notre approche phénoménologique du problème avec deux canaux de relaxations différents (équation 8.2).

### 8.3.4 Dépendance en température en champ nul

Nous utilisons désormais notre modèle sur toute la gamme de mesure en température, à faible champ externe ( $H_{LF} = 100$  G). Nous fixons  $f$  à la valeur trouvée précédemment à basse température afin de limiter le nombre de paramètres libres.<sup>10</sup> La figure 8.11 montre la variation des paramètres en fonction de la température, *i.e.*  $x$ ,  $\lambda'$  et  $\nu$ .

Comme nous l'attendions à partir du changement de forme de la polarisation des muons autour de  $T_g$  [Uemura *et al.* (1994); Keren *et al.* (2000)], le poids  $x$  de la fonction sporadique décroît au dessus de  $T_g$  pour finalement atteindre un régime haute température avec une relaxation conventionnelle exponentielle ( $x \rightarrow 0$ ). Ce comportement est très similaire au comportement sous champ. Nous trouvons finalement que *le régime cohérent sporadique est détruit par une énergie de l'ordre de 1 K*. La figure 8.8(b) montre un passage rapide entre les deux états, entre  $T_g$  et  $\sim 3T_g$ , correspondant à la décroissance rapide de  $\lambda(T)$  dans les deux systèmes BSZCGO( $p$ ) et SCGO( $p$ ) (figure 8.6). Lorsque  $T > T_g$ ,  $\nu$  et  $\lambda'$  décroissent d'un ordre de grandeur jusqu'à  $\sim 10T_g$  (figure 8.11(d)).

### 8.3.5 Image physique du modèle

A haute température, il est naturel de penser en terme de spins paramagnétiques fluctuant rapidement. Lorsque la température décroît,  $\lambda'$ , correspondant à  $1/T_1$  des spins de muons appartenant au canal de relaxation conventionnel, semble diverger au dessus de  $T_g$ . En dessous de cette transition, les spins paramagnétiques responsables de cette relaxation, dont le nombre croît avec le nombre de substitutions — le nombre de muons proches voisins de ces spins est  $1 - x \sim 1 - p$  — pourraient correspondre à des spins gelés,<sup>11</sup> responsables en outre du verre de spin mesuré en SQUID. Des mesures dans SCGO( $p = 0.95 - 0.89$ ) confirment l'existence d'une telle composante gelée. En effet, la figure 8.12 indique très clairement qu'une faible partie de l'asymétrie est recouverte au franchissement de  $T_g$ , dans tous nos échantillons. Cet effet est observé pour  $t \sim 100 \lambda^{-1}$ , inaccessible expérimentalement dans le cas de BSZCGO( $p$ ).

Nous proposons une image phénoménologique, basée sur l'existence d'un état cohérent RVB en dessous de  $T_g$ . Les excitations magnétiques de cet état sont des spins non appariés mobiles dans le réseau magnétique. Cette approche suggère que

- ces excitations magnétiques sont créées pour  $T > 30$  mK. Le gap magnétique, s'il existe, serait donc très faible,  $\Delta < J/1000$  ;
- une échelle d'énergie, proche de  $T_g$ , variant peu avec  $p$ , est suffisante pour détruire cet état cohérent résonant ;
- les défauts de substitution génèrent un canal de relaxation conventionnel en libérant des spins paramagnétiques dans leur proche voisinage ;

<sup>10</sup>Notons qu'un ajustement avec la fonction de Uemura seulement, dont le coefficient  $f(T)$  est libre, n'est pas satisfaisant.

<sup>11</sup>Notons qu'on ne pourrait faire la différence, sous 100 G, entre une fonction de Kubo-Toyabe sous champ de poids très faible et un simple exponentielle.

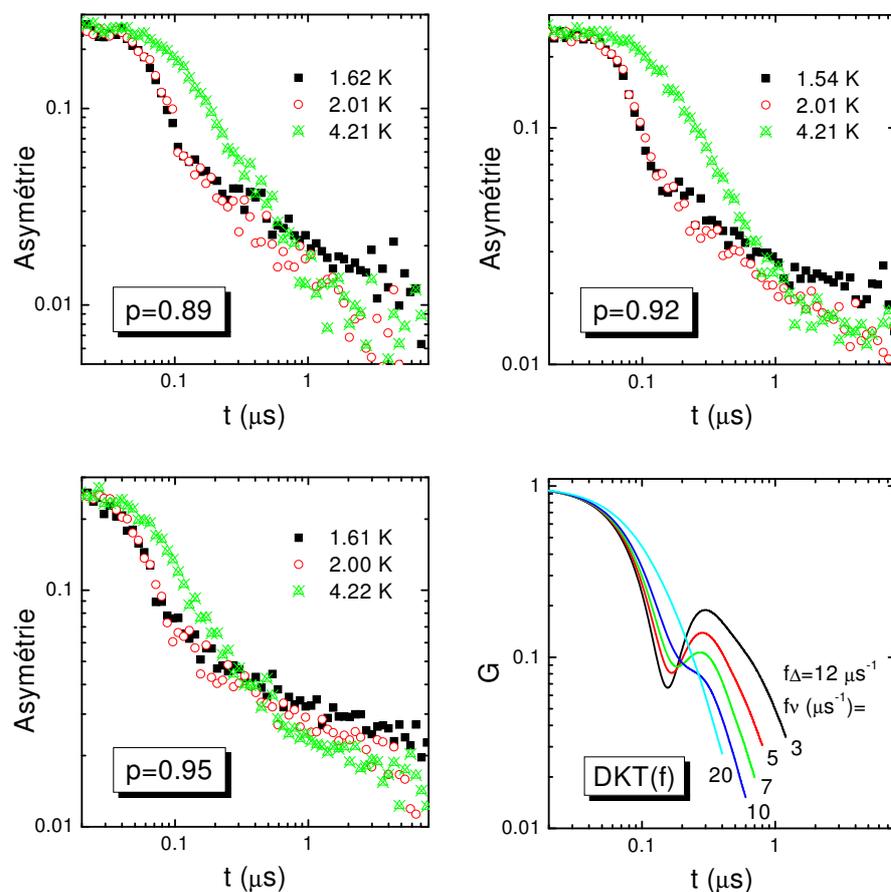


FIG. 8.12 – Asymétrie de désintégration des muons dans nos échantillons de  $SCGO(p)$ . Ils montrent tous un gain d'asymétrie à temps long, habituellement observé lors d'un ralentissement de la dynamique. Nous comparons, sur la même échelle log-log, l'évolution théorique de la fonction de Kubo-Toyabe dynamique (équation 5.39) avec les paramètres  $f\Delta = 12 \mu s^{-1}$ ,  $f\nu = 10 \mu s^{-1}$  et  $fH_{LF} = 1 G$ . Le ralentissement de la dynamique du terme sporadique ne semble pas être la cause de la recouvrement d'une partie de l'asymétrie à temps longs.

- les excitations cohérentes pourraient, afin d'induire un verre de spin, jouer le rôle de médiateurs d'un couplage entre ces défauts. Dans ce cas, nous attendons l'absence de transition pour un système pur ( $p = 1$ ). La très faible énergie d'excitation des spins déconfinés pourrait expliquer la faible variation de  $T_g$  avec le nombre de substitutions. La transition verre de spin correspondrait ainsi à l'établissement de l'état cohérent RVB et non à l'existence d'interaction magnétique conventionnelle entre défauts.

Dans une telle hypothèse, nous ne comprenons toujours pas pourquoi il existe un facteur deux entre les températures de transition entre BSZCGO et SCGO. Les défauts de liaison invoqués dans la partie 7.2 dans BSZCGO provoquent-ils une diminution de la

température de l'état cohérent ?

## 8.4 Champ dipolaire nucléaire et site du muon

Nous avons jusqu'à présent analysé nos résultats sans tenir compte de la différence, d'un facteur 8, entre les taux de relaxation dans BSZCGO et SCGO (figure 8.8) et sans interpréter la valeur du champ interne plus faible dans BSZCGO que dans SCGO — dans les approches haute température et sporadique. Nous attribuons ici ces différences à la nature des couplages muon-spins électroniques dans les deux systèmes. Nous évaluons dans un premier temps les sites de muon et les champs internes électroniques, puis présentons des expériences en fort champ transverse en revenant rapidement sur les défauts magnétiques de ces échantillons.

### 8.4.1 Evaluation des sites des muons

La complexité des mailles étudiées laisse supposer que les sites sont multiples et potentiellement différents dans les deux systèmes, BSZCGO et SCGO. La meilleure évaluation de la position de ces sites est obtenue en croisant les informations fournies par des mesures de champ dipolaire nucléaire à haute température et des calculs de potentiel électrostatique (le muon s'implante dans un site en minimisant son énergie coulombienne, c'est à dire à côté des seules charges négatives possibles, les  $O^{2-}$  [Brewer *et al.* (1990)]).

Nous avons ainsi considéré que les muons sont équiprobablement localisés sur les différents sites d'oxygène et avons calculé le champ magnétique interne correspondant, en champ nul (cf. Annexe B). Nous trouvons  $\Delta \sim 800 \mu s^{-1}$  et  $\Delta \sim 1100 \mu s^{-1}$  respectivement dans BSZCGO(1) et SCGO(1). Ainsi, ce calcul simpliste nous indiquerait que *la moyenne du champ interne dipolaire sur les sites d'oxygène dû aux dipôles électroniques est environ 1.5 fois plus grande dans SCGO que dans BSZCGO.*

Notons d'autre part que ce calcul converge extrêmement rapidement à l'échelle de la maille : le calcul de  $\Delta$  en ne considérant que les plus proches voisins  $Cr^{3+}$  des ions  $O^{2-}$ , distants d'environ  $\sim 2 \text{ \AA}$  (tableau 6.3), donne une valeur inférieure de seulement 5 % par rapport à la valeur calculée pour une sphère infinie ( $\sim 200 \text{ \AA}$ ). Ceci montre que les premiers voisins des sites des muons jouent un rôle prépondérant dans leur relaxation, *ce qui justifie également notre modèle sporadique, dans lequel les muons sont sensibles à la présence d'une lacune de spin dans leur proche voisinage uniquement.*

Considérant le caractère approximatif de ce calcul (surtout par rapport aux sites considérés), ces résultats sont en très bon accord avec les valeurs de  $\Delta \sim 300 \mu s^{-1}$  et  $\Delta \approx 600 \mu s^{-1}$  déterminées à haute température respectivement dans BSZCGO(0.97) et SCGO(0.95) ainsi que  $\Delta \sim 350 \mu s^{-1}$  et  $\Delta \approx 1200 \mu s^{-1}$  déterminées avec notre modèle sporadique.

Le facteur 8 entre les valeurs du taux de relaxation dans BSZCGO et SCGO (figure 8.8) s'interprète donc en partie par un champ interne plus fort sur les sites de muon de SCGO. En présence de fortes fluctuations,  $\lambda \sim \Delta^2/\nu$ . Le champ interne ne peut raisonablement pas être  $\sqrt{8} \sim 3$  fois plus fort dans SCGO. La différence supplémentaire peut donc provenir (i) de fluctuations  $\nu$  environ deux fois plus faibles dans SCGO ; (ii) de l'influence des paires de  $Cr(4f_{vi})$  dans SCGO ; (iii) de fluctuations lentes invalidant la formule précédente ;

(iv) d'un faible couplage hyperfin entre les muons et les spins de Cr, différent dans les deux systèmes de par la différence des sites de muon.

### 8.4.2 Expériences en champ transverse

**Expériences et analyse** Nous avons réalisé des expériences de  $\mu\text{SR}$  en fort champ transverse ( $H_{TF}$ ) afin de mieux connaître la nature des défauts magnétiques et des couplages muon-spins électroniques dans les échantillons BSZCGO(0.79, 0.91) et SCGO(0.83, 0.95). Cette technique nous a permis d'étudier la largeur de résonance des muons,  $\Delta\nu/\nu$ , qui est, comme la largeur de raie RMN, une sonde des défauts magnétiques. Dans cette configuration, nous mesurons la polarisation des muons selon l'axe  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{z}$  désignant toujours l'axe du champ (cf. § 4.1.4). En cas de fortes fluctuations, la valeur de  $1/T_1$  est  $1/T_1 = \lambda_1 \approx \Delta^2/\nu$  en champ transverse, configuration où seules les fluctuations de champ selon  $\mathbf{y}$  induisent une relaxation (§ 5.3.3). La distribution du champ local statique sur  $\mathbf{z}$  induit alors un processus de relaxation  $T_2^* = 1/\lambda_2$  et une pleine largeur à mi-hauteur de la raie de résonance  $\Delta\nu = \lambda_2/\pi = 1/\pi T_2^* \propto H_{TF}$ . Finalement, la relaxation du muon peut être exprimée comme  $G(t) = \exp(-(\lambda_1 + \lambda_2)t) \cos(\gamma_\mu H_{TF} + \phi)$ .<sup>12</sup>

Afin d'ajuster nos mesures, nous avons considéré que  $\lambda_1 = \lambda/2$ ,<sup>13</sup> où  $\lambda$  est le taux de relaxation mesuré en configuration de faible champ longitudinal. Ceci reste valable lorsque  $T \gg T_g$ , températures pour lesquelles nous avons observé que nos systèmes sont très fluctuants et où  $\lambda$  dépend ainsi très peu du champ extérieur. La dépendance en champ de  $(\lambda_1 + \lambda_2)$ , à 8 K, est présentée dans l'encart de la figure 8.13. Elle est effectivement linéaire et extrapolée à  $\sim \lambda_1$  en champ nul. Sachant que  $\lambda_1$  est environ 10 fois supérieur dans SCGO que dans BSZCGO, nous avons utilisé un champ magnétique environ 10 fois plus grand afin d'augmenter la relaxation due à la distribution de champ, linéaire en  $H_{LF}$ . Nous conservons ainsi un rapport  $\lambda_1/\lambda_2 < 10\%$  dans les deux cas et une bonne évaluation de  $\lambda_2$ . Nous avons également vérifié que la largeur de raie  $\Delta\nu/\nu$  est indépendante du champ dans BSZCGO (figure 8.13). Toutes ces précautions justifient notre soustraction de  $\lambda_1$  du taux de relaxation global afin d'obtenir  $\lambda_2$  et ainsi  $\Delta\nu/\nu$ .

**Des défauts de nature différente dans les deux systèmes** La figure 8.13 montre l'évolution en température de  $\Delta\nu/\nu$  entre 300 K et 4 K pour BSZCGO et SCGO. Nous y voyons que cette largeur de raie est proportionnelle à  $1/T$ . Comme en RMN, elle est donc due à des défauts de type paramagnétique. Par contre, alors que la largeur de raie RMN est environ quatre fois plus grande dans BSZCGO(0.97) que dans SCGO(0.95), elle est environ 1.6 fois inférieure dans le cas de la  $\mu\text{SR}$ . Certes la RMN ne sonde pas les défauts créés par les paires de Cr( $4f_{vi}$ ) dans SCGO alors que les muons  $\mathbf{y}$  sont *a priori* sensibles. Cependant, le terme de Curie mesuré en SQUID à basse température reste environ deux fois plus grand dans BSZCGO( $p$ ) que dans SCGO( $p$ ) pour  $p \gtrsim 0.9$  (§ 7.7). Or, pour des défauts magnétiques de même nature, le champ transféré sur le site du muon serait

<sup>12</sup>Notons que nous ne mesurons pas de déplacement de résonance significatif.

<sup>13</sup>Dans une configuration de champ transverse, où le champ est parallèle à  $\mathbf{x}$  et la polarisation des spins à  $\mathbf{z}$ , seules les fluctuations de champ local selon  $\mathbf{y}$  induisent une relaxation. Dans le cas longitudinal, les fluctuations de champ local selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du champ induisent une relaxation, ainsi deux fois plus grande que dans le cas précédent.

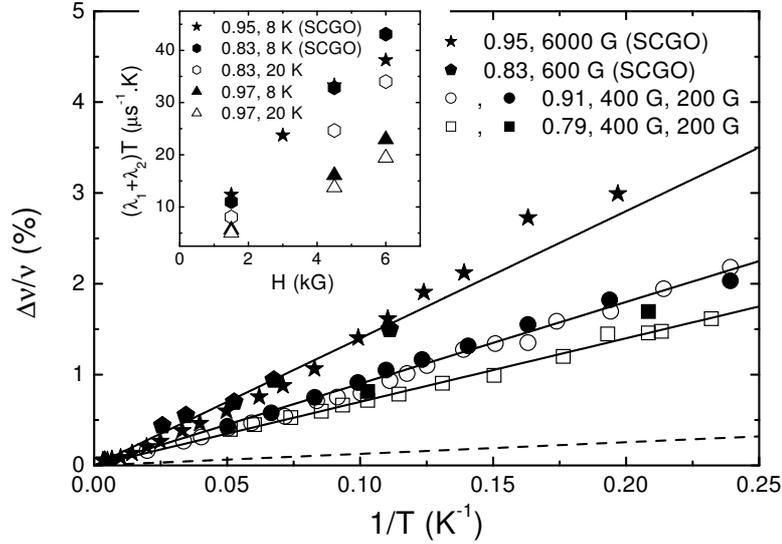


FIG. 8.13 –  $\lambda_2$  dans les échantillons de BSZCGO(0.79, 0.91, 0.97) et SCGO(0.83, 0.95). Les lignes continues sont des ajustements  $\propto 1/T$  et la ligne en pointillé est une simulation numérique de largeur de raie due à des interactions dipolaires diluées, dans SCGO(0.95) (voir texte). Encart : dépendance en champ de  $(\lambda_1 + \lambda_2)T$ .

proportionnel à la constante de Curie, comme nous l’observons dans la largeur de raie RMN. En considérant que le champ interne  $\Delta$  est environ 1.5 fois supérieur dans SCGO que dans BSZCGO, comme nous l’avons vu plus haut, deux à quatre fois plus de défauts dans BSZCGO devraient engendrer une largeur au moins  $2/1.5 \sim 1.3$  fois supérieure dans BSZCGO en  $\mu$ SR. Nous observons le contraire. Ceci confirme la nature différente des défauts dans les deux systèmes, déjà évoquée dans la partie 7.2.

L’encart de la figure 8.13 montre de plus que nous mesurons la même largeur dans SCGO(0.95) et SCGO(0.83) malgré une teneur en défauts deux fois plus grande dans ce dernier (cf. figure 7.7 et Limot *et al.* (2002)).

Ces deux points soulèvent à nouveau la question sur le rôle des  $Cr(4f_{vi})$  dans SCGO. Remarquons cependant que même si les muons sont couplés à des  $Cr(4f_{vi})$  paramagnétiques — c’est le cas lorsque l’un des deux sites de la paire est substitué —, leurs fluctuations (rapides) doivent générer une faible dépolarisation (comme dans les échantillons très dilués de la figure 8.1). Ce sont les autres spins, voisins de ce site, qui influenceront la polarisation du muon (les fonctions se multiplient). L’analyse présentée précédemment reste ainsi valable.

**Une largeur de raie induite par des défauts denses** La droite en pointillés est un calcul de largeur de raie induite par le champ dipolaire créé par des impuretés paramagnétiques diluées dans SCGO(0.95), de susceptibilité évaluée avec les mesures de susceptibilité macroscopique aux basses températures (SQUID) [Limot *et al.* (2002)]. Ce calcul est présenté et discuté dans l’annexe B et donne une largeur de raie de la

résonance des muons bien inférieure aux mesures.<sup>14</sup> *Des interactions dipolaires avec des impuretés diluées ne justifient donc pas la largeur de raie mesurée.* Ceci confirme l'image d'une extension spatiale des défauts magnétiques induits par les lacunes de spin (cf. § 7.2 et [Dommange *et al.* (2003)]) et/ou un rôle indéterminé des paires de  $\text{Cr}(4f_{vi})$  dans ce système. Le calcul de la largeur de raie induite par des interactions dipolaires avec une polarisation alternée (dont nous ne connaissons pas encore la forme ni la portée) reste cependant à réaliser. De plus, l'influence théorique des défauts de couplage entre les plus proches voisins reste à déterminer dans cette géométrie.

## 8.5 Quatrième approche : un plateau et une forme de relaxation induite par le muon ?

Un état quantique dynamique en dessous d'une transition de type verre de spin mesurée en susceptibilité macroscopique est également observé dans d'autres systèmes dont l'état fondamental est supposé être un état singulet. Dans les chaînes de Haldane, dont le fondamental est un cristal de liens de valence — autrement dit un état où les singulets sont ordonnés et non résonants [Misguich & Lhuillier (2003)] —, le taux de relaxation du muon  $\lambda_{T \rightarrow 0}(p)$  à basse température diminue quand le système devient plus pur (figure 8.14), contrairement au cas des bicouches kagomé [Keren *et al.* (2000) et ce travail] et des kagomé monocouches [Keren *et al.* (1996); Fukaya *et al.* (2003a)]. Ceci reste en accord avec notre modèle : un cristal de liaisons de valences est défavorable à la création d'excitations de type spinons. Ceci implique une faible dépolarisation des muons et donc une faible valeur de  $\lambda_{T \rightarrow 0}(p)$  observée expérimentalement ( $\sim 0.05 \mu\text{s}^{-1}$ ). Lorsque le système est dilué, de nouvelles excitations peuvent être créées [Ammon & Imada (2000)], entraînant la relaxation du muon.

D'autres systèmes, présentés dans les tableaux 8.3 et 8.2 présentent cette forme et un plateau de relaxation à basse température, dont l'échantillon  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , présentant un état singulet (non magnétique) à basse température [Fukaya *et al.* (2003b)]. Il est donc légitime, dans ce cas, d'invoquer un effet de relaxation induit par le muon lui même. Une polarisation du muon dépendant de sa présence dans le système magnétique a par exemple été rapporté par Feyerherm *et al.* (1994) et Chakhalian *et al.* (2003). Quoi qu'il en soit, si tel était le cas, y compris dans les systèmes kagomé ou de bicouches kagomé, pourquoi le plateau de relaxation apparaîtrait-il exactement à la température de gel dans ces systèmes ? Quel est le mécanisme de couplage entre un muon et son entourage magnétique ? Quel est le type d'excitations créées ?

Des études complémentaires, en particulier théoriques, sont nécessaire pour mieux établir la nature du hamiltonien d'un système frustré ou de dimère en présence d'un muon. D'autres méthodes permettant d'étudier les propriétés de dynamique dans les systèmes

---

<sup>14</sup>Nous n'avons pas réalisé un tel calcul dans le cas de BSZCGO sachant que les défauts magnétiques, autres que ceux liés aux substitutions, ne sont probablement pas dilués s'ils sont en partie dus au désordre chimique comme nous l'avons proposé précédemment. Une largeur de raie dipolaire induite par des impuretés paramagnétiques diluées dépend de leur concentration volumique. Une telle largeur de raie dans BSZCGO devrait donc, à même taux de substitution que SCGO, être 1.3 fois inférieure à ce dernier (cf. tableau 6.1).

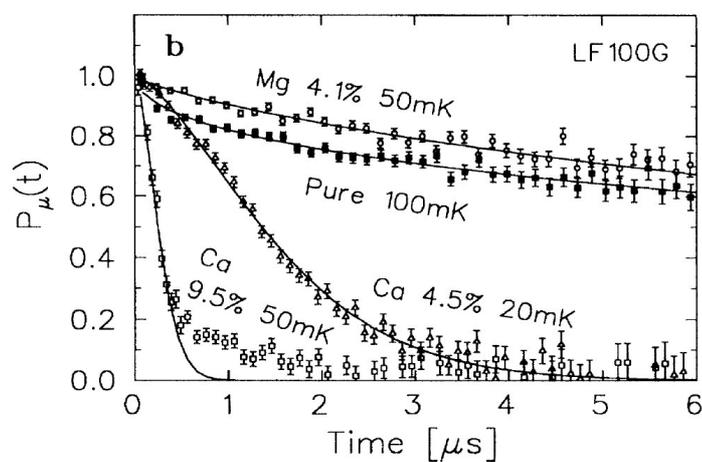


FIG. 8.14 – Polarisation du muon dans une chaîne de Haldane dopée au calcium. L'évolution en fonction du dopage est exactement opposée à celle que nous avons mesuré dans nos échantillons (d'après Kojima et al. (1995)).

magnétiques peuvent enfin indiquer si oui ou non le plateau de relaxation mesuré en  $\mu$ SR est ou n'est pas induit par le muon. Des expériences d'écho de spin de neutron, en collaboration avec G. Ehlers, H. Mutka, C. Payen et R. Stewart à l'Institut Laue-Langevin, semblent prometteuses.

TAB. 8.2 – *Echantillons présentant un plateau de relaxation en  $\mu$ SR, une forme gaussienne aux temps courts et un faible découplage.*

échantillon	$T_{\text{plateau}}$ (K)	$\lambda_{T \rightarrow 0}$ ( $\mu\text{s}^{-1}$ )	$f$	$\nu$ ( $\mu\text{s}^{-1}$ )	$\Delta$ ( $\mu\text{s}^{-1}$ )
CePt <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> (poudre)	25 - 0.85(5)	0.25 - 20	0.33	1.7	55.5
<i>idem</i> (monocristal)	25 - $\sim 1$	0.25 - 4	0.052	4.8	83
YbPdSb	0.25	$\sim 4.2$	0.05	60	84
SrCu <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	1.3	0.034		
YCaBaNiO( $x = 0$ )	10	0.005			
YCaBaNiO( $x = 4.5 \rightarrow 30.5$ )	$\sim T_g$	0.7 $\rightarrow$ 80	0.04 $\rightarrow$ 0.35		$\sim 20$
Cr-jarosite	1 ( $\sim 0.5T_g$ )	$\sim 10$			
Volborthite	1 ( $\sim 0.8T_g$ )	$\sim 0.3$			
SCGO( $p > 0.8$ )	2 ( $\sim 0.8T_g$ )	$\sim 12$	$\sim 0.04$	$\sim 1100$	$\sim 1400$
BSZCGO( $p > 0.8$ )	1 ( $\sim 0.8T_g$ )	$\sim 1.5$	$\sim 0.009$	$\sim 1100$	$\sim 350$

Malgré la différence des défauts magnétiques (§ 7.2) et la valeur deux fois plus faible de la température de transition  $T_g$ , nous observons des variations très similaires de la relaxation du muon à basse température dans les deux systèmes en fonction de  $T/T_g$ . Nous en concluons que la dynamique de spins est fortement liée à l'existence de  $T_g$ .

Nous montrons l'existence d'un état quantique (indépendant de  $T$ ) dynamique pour toute les concentrations  $(1 - p)$  en lacune de spins. La relaxation du muon à basse température est uniquement dépendante de  $p$  (et non des autres défauts), ce qui soutient l'hypothèse d'excitations concernant un nombre fini de spins. Ceci rejoint les approches théorique prévoyant des excitations impliquant des spins localisés sur des hexagones et, plus généralement, dans des clusters de tailles finies.

Nous avons proposé un modèle phénoménologique fondé sur l'existence d'un état non magnétique résonant de type RVB. Cet état est détruit par l'application d'un champ magnétique ou par l'augmentation de la température, avec une échelle d'énergie proche de  $T_g$ , ainsi que par la présence de lacunes de spins, libérant des spins de type paramagnétique dans leur proche voisinage. Dans ce modèle, il existe des excitations magnétiques déconfinées, de type spinon déconfinés, jusqu'à 30 mK, notre température expérimentale la plus basse (à comparer a couplage  $J \sim 40$  K entre les Cr proches voisins). Ainsi, un hypothétique gap entre le fondamental singulet et ce secteur magnétique est nécessairement très faible.

Nous ne pouvons à ce stade éliminer définitivement l'hypothèse d'un effet induit par le muon puisque d'autres systèmes, notamment singulets, montrent le même type de comportement. Il reste cependant établi que le plateau de relaxation apparaît en dessous de  $T_g$  et dénote un état magnétique particulier. Les expérience d'écho de spin de neutrons en cours peuvent apporter des réponses quant à la nature du fondamental et au rôle du muon dans ces mesures.

TAB. 8.3 – Echantillons présentant un plateau de relaxation en  $\mu$ SR avec une forme gaussienne de  $G(t)$  aux temps courts, peu affectée par la présence d'un champ extérieur longitudinal.

échantillon	famille	référence
CePt <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	fermion lourd	Luke <i>et al.</i> (1997)
YbPdSb	fermion lourd	Bonville <i>et al.</i> (1997)
SrCu <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2D Heisenberg	Fukaya <i>et al.</i> (2003b)
(Y <sub>2-x</sub> Ca <sub>x</sub> )BaNiO <sub>5</sub> (YCaBaNiO( $x$ ))	1D chaîne de Haldane (gap)	Kojima <i>et al.</i> (1995)
KCr <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Cr-jarosite)	kagomé $S = 3/2$	Keren <i>et al.</i> (1996)
(Cu <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (Volborthite)	kagomé $S = 1/2$ déformé?	Fukaya <i>et al.</i> (2003a)
SrCr <sub>9p</sub> Ga <sub>12-9p</sub> O <sub>19</sub> (SCGO( $p$ ))	bicouche kagomé $S = 3/2$	Uemura <i>et al.</i> (1994)
		Keren <i>et al.</i> (2000)
		ce travail
Ba <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> ZnCr <sub>7p</sub> Ga <sub>10-7p</sub> O <sub>22</sub> (BSZCGO( $p$ ))	bicouche kagomé $S = 3/2$	ce travail

## Chapitre 9

# Conclusion

Nous avons étudié le composé antiferromagnétique géométriquement frustré  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnGa}_{10-7p}\text{Cr}_{7p}\text{O}_{22}$  (BSZCGO), dont les ions  $\text{Cr}^{3+}$  portent des spins  $S = \frac{3}{2}$  Heisenberg et appartiennent à une géométrie bidimensionnelle à base de triangles à sommets en commun. Nous comparons nos résultats à ceux de son proche cousin  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$  (SCGO), composé des mêmes bicouches mais dont les défauts sont différents [Uemura *et al.* (1994); Keren *et al.* (1998); Mendels *et al.* (2000); Keren *et al.* (2000); Limot *et al.* (2001, 2002)].

Des études de susceptibilité nous ont montré que, conformément à des calculs de champ moyen raffinés sur ce type de systèmes [Garcia-Adeva & Huber (2001)], les spins de Cr restent paramagnétiques jusqu'à des températures bien inférieures à la température de Curie-Weiss. D'autre part, un *maximum de la susceptibilité observé autour de  $T \sim J$* , où  $J \sim 40$  K est la valeur du couplage entre les spins proches voisins, également cohérent avec ces calculs, montre que les corrélations magnétiques restent à très courte portée, au moins jusqu'à  $10 \text{ K} \ll \theta_{CW}$ . Il reste d'autre part compatible avec l'existence d'un gap de l'ordre de  $J/20$  prévu théoriquement [Waldtmann *et al.* (1998)]. Nous avons vu que ce maximum de la susceptibilité intrinsèque des bicouches kagomé ne peut être mesuré *que* par RMN et que les mesures macroscopiques sont majoritairement sensibles aux défauts de ces composés à basse température. Seule la RMN, couplée à cette approche de champ moyen, permet d'obtenir la valeur des couplages dans ces systèmes [Bono *et al.* (2004a,b)].

Nous avons d'autre part montré, par une étude de la largeur des spectres RMN et de susceptibilité macroscopique, qu'il existe de *nouveaux défauts* dans BSZCGO, absents de SCGO. Ils sont probablement liés à une distribution du couplage  $J$  induite par le désordre chimique dû au site 2d, occupé aléatoirement par des ions  $\text{Ga}^{3+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ . Le comportement parfaitement comparable de la susceptibilité de BSZCGO et SCGO, malgré ces défauts de nature différente, souligne le caractère intrinsèque de nos mesures quant aux propriétés de cette géométrie [Bono *et al.* (2004a)].

L'état fondamental de ces systèmes antiferromagnétiques frustrés est probablement de type RVB à courte portée [Zeng & Elser (1995); Mila (1998)]. De par la forte dégénérescence du fondamental — prévue dans des approches théoriques classique *et* quantique — et l'existence de modes mous, la présence de fluctuations de spin dans ces systèmes est aussi synonyme d'une forte frustration. Nous avons utilisé la  $\mu\text{SR}$  pour caractériser les fluc-

tuations de spins dans BSZCGO et dans certains échantillons de SCGO, peu dilués. Nous montrons qu'il existe une dynamique de spin dans tous nos échantillons jusqu'à des températures bien inférieures à la température de gel de type verre de spins  $T_g \ll \theta_{CW}$ . Un plateau de la relaxation du muon est mesuré en dessous de cette température pour tous les échantillons et contraste avec les mesures de relaxation effectuées dans les verres de spin conventionnels. Il souligne l'apparition d'une dynamique quantique en dessous de cette température, conformément aux mesures antérieures dans SCGO [Uemura *et al.* (1994); Keren *et al.* (2000)]. D'autres systèmes à géométrie kagomé [Keren *et al.* (1996); Fukaya *et al.* (2003a); Bert *et al.* (2004)] montrent le même comportement. Nous avons montré, par une étude systématique de la relaxation du muon en fonction du nombre de lacunes de spins dans le réseau magnétique de Cr, que les excitations magnétiques sont collectives et impliquent un nombre fini de spins.

Nous avons, pour la première fois, proposé un modèle phénoménologique rendant compte de la relaxation du muon pour toutes les températures, tous les champs et toutes les dilutions du réseau, en s'appuyant sur le modèle proposé par Uemura *et al.* (1994) qui n'est valable que dans le cas des basses températures, des échantillons les plus purs, des temps courts et des champs les plus faibles. Ce modèle considère deux canaux de relaxation de muons. Le premier canal est conventionnel, dû aux muons localisés à coté d'un spin de type paramagnétique. Le deuxième canal provient des sites de muons localisés dans une région de type RVB. Cette région est couverte de singulets résonants et les excitations magnétiques sont des spins non appariés, de type spinons itinérants. Ce dernier terme existe seulement à basse température et son poids est constant en dessous de  $T_g$ . Il est détruit par l'application d'un champ magnétique ou d'une température de l'ordre de  $T_g$ . Dans ce modèle, le gap des excitations de type spinon est de l'ordre de quelques milli Kelvin. La faiblesse de ce gap de spin pourrait par exemple être la cause de l'indépendance de  $T_g$  par rapport à  $p$ . En effet, dans cette approche, les spinons pourraient jouer le rôle de médiateurs des interactions entre les lacunes de spin. La température de gel correspondrait alors plutôt à la formation de cet état cohérent résonant qu'à l'existence d'interactions directes entre les impuretés.

Longueur de corrélation, chaleur spécifique et susceptibilité ont déjà fait l'objet de nombreuses études théoriques. Aucune étude de relaxation n'a été présentée à ce jour. Nous avons montré qu'elles sont l'une des voies possibles pour identifier l'existence d'un état RVB dans les systèmes frustrés.

## Cinquième partie

### Annexes



## Annexe A

# Calcul *ab initio* du gradient de champ électrique sur les sites Ga

### A.1 Présentation de la méthode

Cette partie utilise les notations et les résultats présentés dans la partie 5.2.1.

Nous avons calculé le tenseur gradient de champ électrique  $V_{ij}$  sur les différents sites de gallium dans BSZCGO et SCGO, en ne considérant que les charges ioniques *ponctuelles* du matériau. C'est un calcul simpliste qui néglige complètement les contributions orbitales mais qui peut être utilisé à titre indicatif.

En prenant l'origine  $O$  du repère orthonormé  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  sur le site choisi pour calculer  $V_{ij}$  et en notant  $\mathbf{r}_l$  le vecteur position de l'ion  $l$ , de charge  $q_l$ , il vient  $V_{ij} = \sum_l q_l (3r_{l,i}r_{l,j} - \mathbf{r}_l^2 \delta_{ij}) / \|\mathbf{r}_l\|^5$ , où  $(i, j) \in \{x, y, z\}^2$  (en unité CGS,  $\times 1/4\pi\epsilon_0$  en unité SI). La somme est en pratique effectuée sur tous les sites compris dans une sphère centrée sur  $O$ , de rayon  $R$  suffisamment grand pour qu'elle converge. La diagonalisation du tenseur  $V_{ij}$  ( $(i, j) \in \{x, y, z\}^2$ ) donne alors son expression  $V_{ij}$  dans la base principale ( $(i, j) \in (\mathbf{X}', \mathbf{Y}', \mathbf{Z}')$ ). La fréquence quadrupolaire  $\nu_Q$  est calculée avec la formule

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{Z'Z'}}{2I(2I-1)\hbar}(1 - \gamma_S). \quad (\text{A.1})$$

$\gamma_S$  est un terme phénoménologique appelé *facteur antiécran de Sternheimer* ( $1 - \gamma_S \sim 50$  [Slichter (1989)]). Il provient de la déformation des couches électroniques dues au champ interne et a pour effet d'amplifier le gradient de champ électrique effectivement vu par le noyau. Il augmente, en général, avec la taille de l'atome.

### A.2 Résultats

Nous avons effectué les calculs pour les sites de  $\text{Ga}^{3+}$  dans BSZCGO (2d et 2c) et SCGO (4f et 4e) avec les paramètres de mailles données respectivement par Hagemann *et al.* (2001) et Lee *et al.* (1996). Les valeurs de  $V_{ij}$  convergent pour  $R \sim 100 \text{ \AA}$  (figure A.1) avec une erreur inférieure à  $10^{-4}$ , et sont strictement identiques en prenant des sites équivalents dans une maille élémentaire.

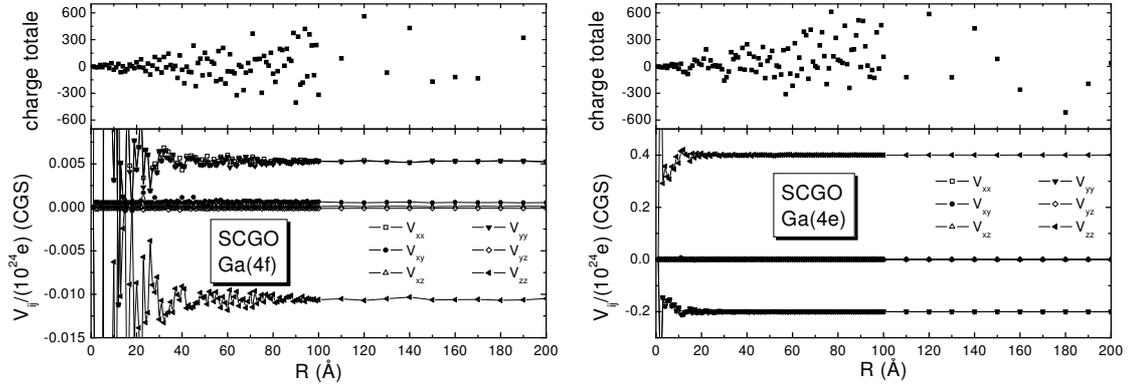


FIG. A.1 – Composantes du tenseur  $V_{ij}$  dans SCGO, en fonction du rayon  $R$  de la sphère dans laquelle les charges sont prises en compte. La charge totale est reportée, pour chaque valeur de  $R$ , dans la partie supérieure de chaque figure. Elle oscille autour de 0 et sa valeur n'influence pas la convergence de  $V_{ij}$ . La convergence est également atteinte pour  $R \sim 100\text{\AA}$  dans le cas de BSZCGO mais avec une valeur dépendant de la disposition des charges sur le site 2d.

Dans BSZCGO, le site 2d est occupé aléatoirement par les ions  $\text{Ga}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$  dans la proportion 1:1. Nous avons donc réalisé le calcul des tenseurs  $V_{ij}$  pour  $R = 100\text{\AA}$  et des charges choisies aléatoirement +2 ou +3 sur chaque site 2d, pour 100 000 itérations. Le résultat est présenté figure A.2 pour le site 2d. Le tenseur  $V_{ij}$  a été diagonalisé pour chaque itération afin d'obtenir la distributions des valeurs propres (figure A.2), et ainsi de  $\nu_Q$  (figure 6.8 (gauche)) et du paramètre d'asymétrie  $\eta$  (figure 6.8 (droite)). La distribution des vecteurs propres est également obtenue par cette méthode mais ne présente pas d'intérêt pour la suite.

Pour chaque site, nous avons calculé  ${}^{71}\nu_Q$  pour le  ${}^{71}\text{Ga}$ , dont le moment quadropolaire est  ${}^{71}Q = 0.112 \times 10^{-24}\text{ cm}^2$ .<sup>1</sup> Les principaux résultats de ces calculs numériques sont présentés dans le tableau A.1.

Les résultats de ces simulations montrent que la distribution aléatoire des charges +2 ou +3 sur le site 2d induisent une distribution du gradient de champ électrique dans la maille de BSZCGO. En particulier, la distribution de  $\eta$  et de  $\nu_Q$  sur le site 2d est très importante. Le site 2c est moins sensible car plus éloigné des sites 2d proches voisins.

<sup>1</sup> ${}^{69}\nu_Q$  peut être calculé pour le  ${}^{69}\text{Ga}$  sachant que  ${}^{69}\nu_Q/{}^{71}\nu_Q = {}^{69}Q/{}^{71}Q = 1.589$ .

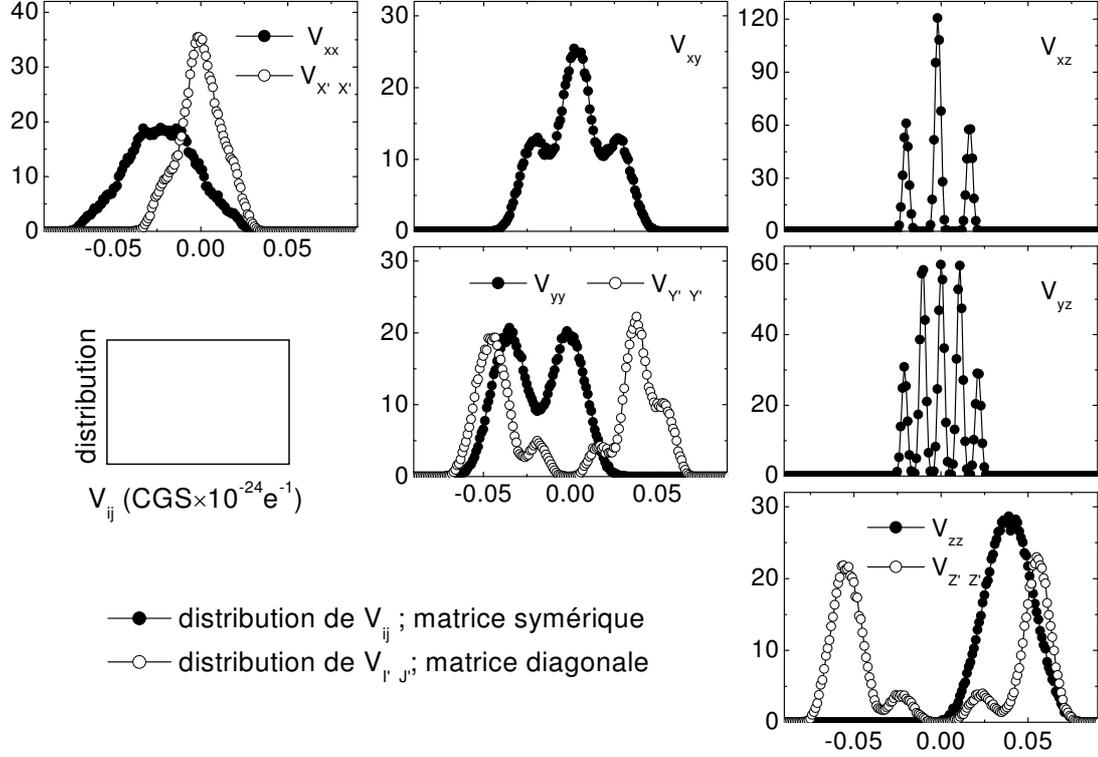


FIG. A.2 – Distribution (normalisées) des composantes du tenseur gradient de champ électrique pour le site 2d, dans le repère  $(x, y, z)$  et dans le système d'axe principaux  $(X', Y', Z')$ . La discrétisation de certains des paramètres, notamment  $V_{xz}$  et  $V_{yz}$ , provient de l'influence des trois sites 2d proches voisins.

TAB. A.1 – Résultats des calculs ab initio, avec des charges ponctuelles, des paramètres quadrupolaires des sites de Ga dans BSZCGO et SCGO. L'opération  $V_{ij} \times 10^{24}e$  donne  $V_{ij}$  en unité CGS ( $V_{ij} \times 10^{30}e/4\pi\epsilon_0$  en unité SI). Pour BSZCGO, la valeur donnée est la moyenne de la distribution due au site 2d, la valeur entre parenthèse est sa largeur.  ${}^{71}\nu_Q/(1 - \gamma_S)$  est en MHz.

	site	$ V_{X'X'} $	$ V_{Y'Y'} $	$ V_{Z'Z'} $	$\eta$	${}^{71}\nu_Q/(1 - \gamma_S)$
BSZCGO	2c	0.089 (0.009)	0.097 (0.009)	0.184 (0.015)	0.04 (0.06)	0.359 (0.029)
	2d	0.010 (0.024)	0.041 (0.025)	0.051 (0.019)	0.60 (0.33)	0.099 (0.037)
SCGO	4e	0.200	0.201	0.401	0.00	0.782
	4f	0.005	0.006	0.011	0.12	0.021



## Annexe B

# Calcul *ab initio* des interactions dipolaires entre les spins

Nous présentons dans cette annexe le calcul théorique de l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques. Nous avons utilisé ces résultats pour calculer numériquement (i) le champ dipolaire nucléaire créé dans la maille de BSZCGO, nous permettant de vérifier que la valeur déterminée expérimentalement est cohérente avec les sites de muons attendus ; (ii) le champ dipolaire électronique, à haute température, sur le site du muon ; (iii) l'élargissement dipolaire de la raie de résonance d'un muon dans une configuration de fort champ transverse.

Considérons un spin  $\mathbf{I}$ , de moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}_I = \gamma_I \hbar \mathbf{I}$ , placé en  $O$ , centre du repère orthonormé  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ . Nous étudions dans cette partie le champ dipolaire induit sur ce site par les autres dipôles magnétiques de l'échantillon, de même nature ou de nature différente.

Nous avons déjà vu (§ 5.1.2) que le champ dipolaire créé en  $O$  par un dipôle  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{S}$  localisé en  $\mathbf{r}$  est

$$H_{d,S} = \gamma \hbar \left( 3 \frac{\mathbf{r}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{S}}{r^3} \right) \quad (\text{B.1})$$

et que le hamiltonien d'interaction avec  $\boldsymbol{\mu}_I$  est  $\mathcal{H}_{d,I-S} = -\boldsymbol{\mu} \cdot H_{d,S}$ . Nous définirons par la suite l'angle  $\Theta \in [0, \pi]$  par  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{z} = \cos \Theta / r$ .

### B.1 Cas général

#### B.1.1 Formalisme

[Van Vleck (1948); Abragam (1961); Hayano *et al.* (1979); Slichter (1989)]

En présence de fort champ extérieur, les effets quadrupolaires sont négligeables. D'autre part, si le champ externe est grand par rapport aux champs dipolaires, *i.e.*  $H_0 \gg (\gamma_I/\gamma)H_i$ , un calcul de perturbation au deuxième ordre de l'hamiltonien  $\mathcal{H}_{d,I-S}$  donne

$$\mathcal{H}_{d,I-S} = \frac{\gamma_I \gamma \hbar^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta) \left( \underbrace{I_z S_z}_{\text{interaction classique}} - \underbrace{[I_+ S_- + I_- S_+] / 4}_{\text{flip-flop}} \right). \quad (\text{B.2})$$

- Lorsque les spins interagissant sont de même nature ( $\gamma_I = \gamma$ ), par exemple les spins nucléaires sondés en RMN, le terme de retournement de spin (flip-flop) est responsable des phénomènes de relaxation transverse  $T_2$ . La méthode des moments, développée par Van Vleck (1948), donne la largeur de la résonance due à cet hamiltonien :

$$\langle \Delta\omega_I^2 \rangle = \frac{3}{4} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \Theta_k)^2}{r_k^6} . \quad (\text{B.3})$$

- Dans le cas des spins de muons interagissant avec les champs dipolaires créés par les noyaux les spins ne sont pas de même nature ( $\gamma_I \neq \gamma$ ). Les termes de flip-flop sont prohibés et la méthode des moments donne

$$\langle \Delta\omega_{\mathbf{IS}}^2 \rangle_{VV} = \frac{1}{3} \gamma^2 \gamma_I^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \Theta_k)^2}{r_k^6} \quad (\text{B.4})$$

- Si les deux types d'élargissements existent, ils s'ajoutent au carré

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \langle \Delta\omega_I^2 \rangle + \langle \Delta\omega_{IS}^2 \rangle . \quad (\text{B.5})$$

Dans une poudre, la moyenne sur toutes les directions donne  $\langle (1 - 3 \cos^2 \Theta_k)^2 \rangle = \frac{4}{5}$ .

Le rapport gyromagnétique des noyaux est environ dix fois plus petit que celui du muon. Les spins nucléaires sont ainsi « statiques » pour les muons et la fonction de Kubo-Toyabe statique « nucléaire » est souvent observée en  $\mu\text{SR}$ , en particulier dans les échantillons avec de forts moments nucléaires ( $\text{H}^+$  par exemple). L'expression du champ interne  $\Delta$  dû aux dipôles nucléaires caractérise cette fonction de relaxation (formule 5.26).

### B.1.2 Champ extérieur nul

La méthode des moments appliquée directement au hamiltonien dipolaire en champ nul donne une largeur de raie  $\Delta$  égale à [Hayano *et al.* (1979)]

$$\Delta^2 = \langle \Delta\omega_{\mathbf{IS}}^2 \rangle_{ZF} = \frac{5}{2} \langle \Delta\omega_{\mathbf{IS}}^2 \rangle_{VV} . \quad (\text{B.6})$$

### B.1.3 Simulations

Dans BSZCGO, la formule B.6 converge pour un rayon de 50 Å avec une erreur inférieure à 1%. Nous avons donc calculé la moyenne de la largeur de la distribution due aux champs électroniques en considérant que le site du muon peut être de façon équiprobable sur un site d'oxygène. Nous trouvons  $\Delta \approx 800 \mu\text{s}^{-1}$  et  $\Delta \approx 1100 \mu\text{s}^{-1}$  respectivement dans BSZCGO(1) et SCGO(1).

## B.2 Interactions du muon avec des dipôles électroniques dilués

### B.2.1 Calculs théoriques

Dans cette partie, nous supposons l'existence d'un champ magnétique  $H_0\mathbf{z}$  élevé. Les spins électroniques fluctuent beaucoup plus vite que ceux des muons qui ont un rapport

gyromagnétique environ  $10^3$  fois plus faible. Un muon n'est par conséquent sensible qu'à la moyenne thermodynamique  $\langle \mathbf{S} \rangle = S_z \mathbf{z}$  de l'aimantation électronique lorsque l'échantillon étudié est toujours paramagnétique. L'approche quantique utilisée pour les interactions muon-noyaux n'est plus justifiée.

Dans ce cas,  $S_z = \gamma \hbar S(S+1)H_0/3k_B T$  où  $H_0$  est le module du champ extérieur, selon  $\mathbf{z}$ . La largeur de la résonance d'un muon due à ces dipôles est

$$\frac{\langle \Delta\omega \rangle}{\omega_0} = \sum_i \frac{\gamma^2 \hbar^2 S_i(S_i+1)}{3k_B T} \frac{3 \cos^2 \Theta_i - 1}{r_i^3}. \quad (\text{B.7})$$

La moyenne d'ensemble  $\overline{\langle \Delta\omega \rangle / \omega_0}$ , effectuée sur tous les muons (localisés, dans une poudre, dans des cristaux orientés aléatoirement) est obtenue en intégrant cette valeur pour  $\cos^2 \Theta_i \in [0, 1]$ . Elle est nulle, puisque les interactions dipolaires n'induisent pas de déplacement de résonance isotrope.

Walstedt & Walker (1974) ont réalisé des calculs de distribution de champs, induits par des impuretés paramagnétiques diluées dans un réseau 2D ou 3D. En particulier, ils ont calculé la largeur de raie RMN  $\Delta\nu_{dip}$  due aux interactions dipolaires avec ces impuretés, sans approximations, pour des taux de substitution des sites non magnétiques par des sites paramagnétiques, allant de 0.01 % à 1 %. Leur calcul donne

$$\Delta\nu_{dip} = \frac{8\pi}{9\sqrt{3}} \rho |B| \langle S_z \rangle,$$

où  $\rho$  est le nombre d'impuretés par unité de surface (2D) ou de volume (3D) et  $|B| = \gamma_0 \gamma \hbar$ . De plus, leur résultat prédit une forme lorentzienne des raies. La théorie est naturellement la même pour un muon, avec  $\gamma_0 = \gamma_\mu$ . D'autre part, l'expression de la susceptibilité d'impuretés électroniques paramagnétique donne, dans un système 3D, la relation  $g\mu_B \langle S_z \rangle \rho = C_C$ , où  $C_C$  est la constante de Curie des défauts par unité de volume, mesurée en susceptibilité macroscopique (SQUID). Finalement,

$$\Delta\nu_{dip} = \frac{8\pi}{9\sqrt{3}} \frac{\gamma C_C H_0}{T}. \quad (\text{B.8})$$

Pour SCGO, le volume par formule unité (qui contient 9 sites de Cr), est  $v = 329.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Ainsi, avec  $c \sim (1-p)$  le taux d'impuretés paramagnétiques de spin  $S$ , le calcul donne une largeur

$$\frac{\Delta\nu_{dip}}{\nu} = \frac{16\pi^2}{9\sqrt{3}} \frac{9c}{100v} \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T}.$$

Cependant, les taux de substitutions  $(1-p) \geq 3 \%$  dans SCGO( $p$ ) et BSZCGO( $p$ ) dépassent la limite des calculs de Walstedt & Walker (1974).

## B.2.2 Simulation

Il est possible de réaliser une intégration directe de l'équation B.7, comme l'ont fait Walstedt & Walker (1974) pour valider leur calcul. Elle donne directement la raie de

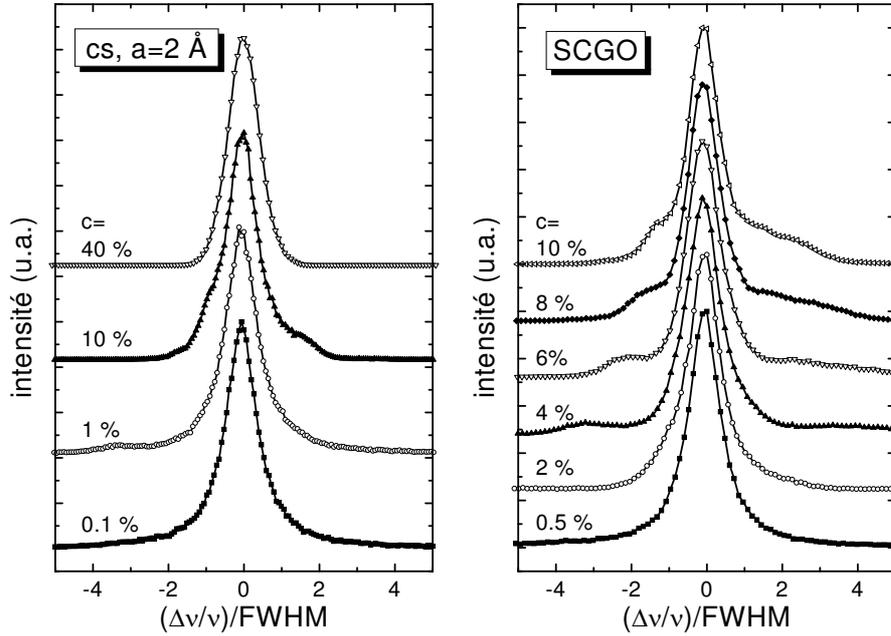


FIG. B.1 – Spectres de résonance induite par des impuretés paramagnétiques dilués, dont le taux de présence est  $c$ , dans les réseaux cubique simple (gauche) et SCGO (réseaux des Cr) (droite). L'axe des abscisses est normalisé par la largeur à mi-hauteur pour chacune des raies.

résonance du dipôle considéré. Nous avons programmé cette intégration, puis simulé les raies de résonance dans le cas d'un réseau cubique simple et de SCGO, pour plusieurs valeurs de dilutions (figure B.1). Le calcul dans le réseau cubique simple nous permet de vérifier simplement que notre programme est correct, en comparant la largeur de raie obtenue au calcul de Walstedt & Walker (1974). Ces résultats sont en parfait accord (figure B.2), ainsi que pour SCGO( $p$ ).

L'utilisation de l'amplitude du terme de Curie pour SCGO(0.95) donne une largeur de raie dépendant du spin, 8 % de spins  $\frac{1}{2}$  et 1.5 % de spins  $\frac{3}{2}$ .

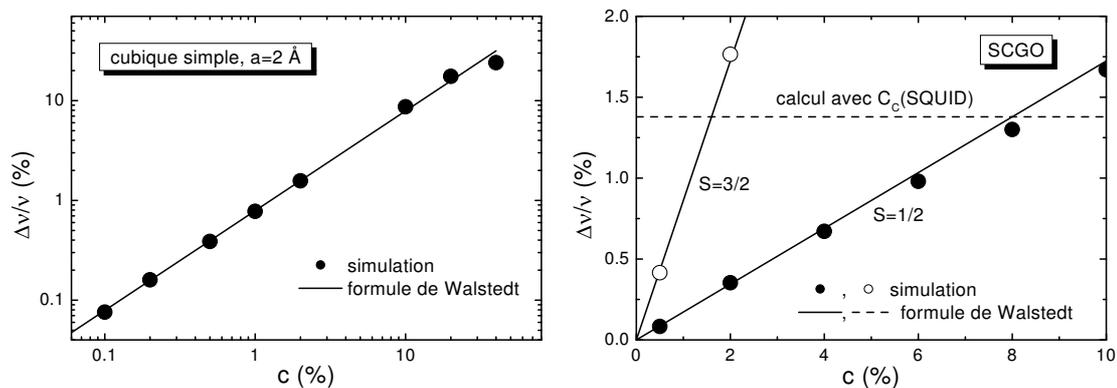


FIG. B.2 – Spectres de résonance induite par des impuretés paramagnétiques dilués, dont le taux de présence est  $c$ . L'axe des abscisses est normalisé par la largeur à mi-hauteur pour chacune des raies.



## Annexe C

# Relaxation des muons, simulation

Le but de cette annexe est d'expliciter le calcul de la précession d'un muon dans un champ magnétique fluctuant. Le muon, comme dans le modèles SCA, se dépolarise dans un champ statique pendant un certain temps, puis ce champ change. Contrairement au modèle SCA, nous limiterons ici l'angle solide accessible au vecteur champ à une valeur plus ou moins grande, dont nous étudierons l'influence sur la polarisation globale des muons  $G(t)$ .

### C.1 Equation d'un vecteur précessant autour d'un champ et changement de repère

Un couple de vecteurs normalisés, noté  $(\mathbf{S}_0, \mathbf{H})$  (pour spin et champ), et tel que  $\widehat{(\mathbf{S}_0, \mathbf{H})} = \varphi \in [0, \pi]$ , défini un repère  $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$  tel que  $\mathbf{Z} = \mathbf{S}_0$  et  $\mathbf{Y} = \mathbf{S}_0 \wedge \mathbf{H} / \sin \varphi$ , avec ainsi  $\mathbf{H} = (\sin \varphi, 0, \cos \varphi)$  dans ce repère. Dans ce repère, l'équation de précession décrite par  $\mathbf{S}(t)$  tournant à la vitesse  $\omega$  est autour de  $\mathbf{H}$  est

$$\mathbf{S}(t) = \begin{pmatrix} \sin \varphi \cos \varphi (1 - \cos \omega t) \\ \sin \varphi \sin \omega t \\ \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \cos \omega t \end{pmatrix}. \quad (\text{C.1})$$

$(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$  peut s'exprimer dans le repère principal  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  par l'intermédiaire des angles d'Euler  $(\phi, \theta, \psi)$  définis avec :

- $\phi \in [0, 2\pi]$  la rotation autour de  $\mathbf{z}$ , *i.e.*  $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}) \rightarrow (\xi, \eta, \sigma = \mathbf{Z})$ ;
- $\theta \in [0, \pi]$  la rotation autour de  $\xi$ , *i.e.*  $(\xi, \eta, \sigma) \rightarrow (\xi' = \xi, \eta', \sigma')$ ;
- $\psi \in [0, 2\pi]$  la rotation autour de  $\sigma'$ , *i.e.*  $(\xi', \eta', \sigma') \rightarrow (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ .

La matrice de passage  $\bar{P}$  de  $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$  vers  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  est ainsi

$$\bar{P} = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

Connaissant les coordonnées de  $\mathbf{S}_0 = (S_x, S_y, S_z)$  et  $\mathbf{H} = (H_x, H_y, H_z)$  dans  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ , les angles  $(\phi, \theta, \psi)$  sont donnés par les équations  $\bar{P}\mathbf{Z} = \mathbf{S}_0$  et  $\bar{P}\mathbf{Y} = \mathbf{S}_0 \wedge \mathbf{H} / \sin \varphi$ , c'est

TAB. C.1 – Solution du système d'équation C.3. Comme les solutions sont multiples, nous avons choisi  $\sin \psi$  du même signe que  $S_x$  lorsque  $S_z \neq 1$ ,  $\psi = 0$  lorsque  $S_z = \pm 1$ .

variable	$S_z \neq 1$	$S_z = 1$	$S_z = -1$
$\sin \phi$	$[H_z(1 - S_z^2) - S_z(S_y H_y + S_x H_x)] / (\sin \phi \sqrt{1 - S_z^2})$	$-H_y / \sin \phi$	$H_y / \sin \phi$
$\cos \phi$	$(S_y H_x - S_x H_y) / (\sin \phi \sqrt{1 - S_z^2})$	$H_x / \sin \phi$	$H_x / \sin \phi$
$\sin \theta$	$\sqrt{1 - S_z^2}$	0	0
$\cos \theta$	$S_z$	1	-1
$\sin \psi$	$S_x / \sqrt{1 - S_z^2}$	0	0
$\cos \psi$	$S_y / \sqrt{1 - S_z^2}$	1	1

à dire

$$\left\{ \begin{array}{l} \sin \psi \sin \theta = S_x \\ \cos \psi \sin \theta = S_y \\ \cos \theta = S_z \\ \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi = (S_y H_z - S_z H_y) / \sin \phi \\ -\sin \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi = (S_z H_x - S_x H_z) / \sin \phi \\ -\sin \theta \cos \phi = (S_x H_y - S_y H_x) / \sin \phi \end{array} \right. \quad (C.3)$$

Les solutions du système d'équation C.3 sont présentées dans le tableau C.1.

## C.2 Simulation de la polarisation d'un muon

Les équations précédentes nous permettent de calculer les composantes  $S_i$  d'un spin classique précessant dans un champ magnétique quelconque. La figure C.1 (gauche) montre dans un premier temps la précession d'un seul spin, dans un champ magnétique statique de composantes choisies aléatoirement dans une distribution gaussienne de largeur  $\Delta/\gamma_\mu$ , et changeant de direction et de norme avec une fréquence de  $10\Delta$ . Une nombre suffisant d'itérations correspond donc exactement au modèle de collisions fortes présenté dans la partie 5.3.3. La convergence de cette méthode est naturellement plus lente que l'intégration 5.39 dans laquelle l'intégration sur la distribution de champ est réalisé intrinsèquement par l'utilisation de la fonction de Kubo-Toyabe gaussienne. En guise de comparaison, la figure 5.5 montre une itération de cette intégration. Nous avons ensuite testé notre programme pour plusieurs fréquences de sauts et plusieurs distributions de champ afin de vérifier qu'il recouvre bien les fonctions usuelles. La figure C.1 (droite) montrent que notre calcul se superpose exactement à l'intégration 5.39 que nous avons réalisé en parallèle. Nous avons également comparé ces calculs à la fonction de Keren (équation 5.40) et trouvons un parfait accord avec les résultats référence [Keren (1994c)].

## C.3 Abandon du modèle de collision fortes

Nous considérons désormais que le champ ne fluctue pas de façon aléatoire comme dans le modèle de collision forte précédemment présenté, mais qu'il fluctue, en position,

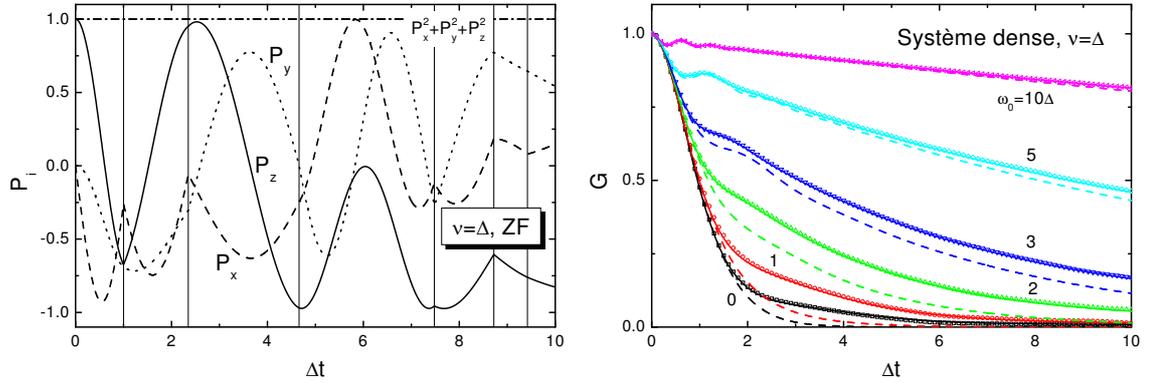


FIG. C.1 – *Gauche* : Une itération de l'intégration directe (*gauche*). Les lignes verticales dénotent un saut. Les composantes des champs sont choisies aléatoirement avec une distribution gaussienne, centrée sur 0, de largeur  $\Delta/\gamma_\mu$ . Le taux de fluctuation est  $10\Delta$ . *Droite* : comparaison entre l'intégration directe (points ouverts), la fonction DKT simulée (ligne continues) et la fonction de Keren (tirets).

de façon « continue ».

Nous choisissons de faire varier le champ local, qui garde une amplitude constante, d'un angle  $d\omega$  dans une direction aléatoire. L'équation du vecteur  $\mathbf{M}$  définissant ce cône est, dans  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ ,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \cos \lambda \cos d\omega + \sin \lambda \cos \nu \sin d\omega \\ \sin \lambda \cos \mu \cos d\omega + (\cos \lambda \cos \mu \cos \nu - \sin \mu \sin \nu) \sin d\omega \\ \sin \lambda \sin \mu \cos d\omega + (\cos \lambda \sin \mu \cos \nu + \cos \mu \sin \nu) \sin d\omega \end{pmatrix}, \quad (\text{C.4})$$

où les angles  $\lambda \in [0, \pi]$ ,  $\mu \in [0, 2\pi]$  sont définis par  $\mathbf{H} = (\cos \lambda, \sin \lambda \cos \mu, \sin \lambda \sin \mu)$  et où  $\nu \in [0, 2\pi]$ .

La figure 8.9 montre que cette première étape de calcul (nous pourrions faire varier l'amplitude, donner un angle aléatoire, imposer des contraintes sur la direction du spin. . .) donne des résultats parfaitement comparables à ceux du modèle de collision forte. Nous n'avons donc pas développé davantage cette voie.



# Bibliographie

- ABRAGAM A. 1961. *Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press-Oxford.
- AMATO A. 1997. Heavy-fermion systems studied by  $\mu$ SR technique. *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 1119.
- AMMON B., & IMADA M. 2000. Spin-1 Chain Doped with Mobile  $S = \frac{1}{2}$  Fermions. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1056.
- ANDERSON P.W. 1973. Resonating Valence Bonds : a New Kind of Insulators ? *Mater. Res. Bull.*, **8**, 153.
- ANDERSON P.W. 1987. The Resonating Valence Bond State in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and Superconductivity. *Science*, **235**, 1196.
- ARIMORI T., & KAWAMURA H. 2001. Ordering of the Antiferromagnetic Heisenberg Model on a Pyrochlore Slab. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 3695.
- BASKARAN G. 2003. Electronic Model for  $\text{CoO}_2$  Layer Based Systems : Chiral Resonating Valence Bond Metal and Superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 097003.
- BEKHECHI S., & SOUTHERN B.W. 2003. Low-temperature static and dynamic behavior of the easy-axis Heisenberg antiferromagnet on the Kagome lattice. *Phys. Rev. B*, **67**, 144403.
- BERNU B., LHUILLIER C., & PIERRE L. 1992. Signature of Néel Order in Exact Spectra of Quantum Antiferromagnets on Finite Lattices. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2590.
- BERT F., BONO D., MENDELS P., TROMBE J.-C., MILLET P., AMATO A., BAINES C., & HILLIER A. 2004. Dilution in volborthite  $S = 1/2$  frustrated magnet : a  $\mu$ SR and NMR study. *J. Phys. : Condens. Matter*, **16**, S829.
- BINDER K., & YOUNG A.P. 1986. Spin glasses : Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 801.
- BLOCH F., HANSEN W.W., & PACKARD M. 1946. The Nuclear Induction Experiment. *Phys. Rev.*, **70**, 474.
- BONNET P., PAYEN C., MUTKA H., DANOT M., FABRITCHNYI P., STEWART J.R., RD A. MELLERGÅ, & RITTER C. 2004. Spin correlations in the pyrochlore slab compounds  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{Ga}_{10-7p}\text{ZnCr}_{7p}\text{O}_{22}$ . *J. Phys. : Condens. Matter*, **11**, S835.
- BONO D. 2001. *Etude par RMN du composé kagomé géométriquement frustré de la famille des jarosites,  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH}_6)$* . Rapport de stage.

- BONO D., MENDELS P., COLLIN G., & BLANCHARD N. 2004a. Intrinsic Susceptibility and Bond Defects in the Novel Two Dimensional Frustrated Antiferromagnet  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnCr}_{7p}\text{Ga}_{10-7p}\text{O}_{22}$ . *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 217202.
- BONO D., MENDELS P., COLLIN G., & BLANCHARD N. 2004b. A local study of dynamic and static magnetism in the kagomé bilayer compound  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnCr}_{6.8}\text{Ga}_{3.2}\text{O}_{22}$ . *J. Phys. : Condens. Matter*, **16**, S817.
- BONO D., MENDELS P., COLLIN G., BLANCHARD N., BERT F., AMATO A., BAINES C., & HILLIER A.D. 2004c.  $\mu\text{SR}$  study of the quantum dynamics in the frustrated  $S = \frac{3}{2}$  kagomé bilayers. *accepté dans Phys. Rev. Lett. cond-mat/0409257*.
- BONVILLE P., LEBRAS G., DALMAS DE RÉOTIER P., YAOUANC A., CALEM CZUK R., KASAYA C. PAULSEN M., & ALIEV F.G. 1997. Magnetic fluctuations in the heavy fermion  $\text{YbPdSb}$ . *Physica B*, **230-232**, 266.
- BREWER J.H., KIEFL R.F., CAROLAN J.F., DOSANJH P., HARDY W.N., KREITZMAN S.R., LI Q., RISEMAN T.M., SCHLEGER P., ZHOU H., ANSALDO E.J., NOAKES D.R., LE L.P., LUKE G.M., UEMURA Y.J., HEPBURN-WILEY K., & STRONACH C.E. 1990. Site of the positive muon in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Hyperfine Interact.*, **63**, 177.
- BROHOLM C., AEPPLI G., ESPINOSA G.P., & COOPER A.S. 1990. Antiferromagnetic Fluctuations and Short-Range Order in a Kagomé Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3173.
- CANALS B., & LACROIX C. 1998. Pyrochlore Antiferromagnet : A Three-Dimensional Quantum Spin Liquid. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2933.
- CHAKHALIAN J.A., KIEFL R.F., MILLER R., BREWER J., DUNSIGER S.R., MORRIS G., MACFARLANE W.A., SONIER J.E., EGGERT S., AFFLECK I., KEREN A., & VERDAGUER M. 2003. Local Magnetic Susceptibility of the Positive Muon in the Quasi-One-Dimensional  $S = 1/2$  Antiferromagnet Dichlorobis (Pyridine) Copper (II). *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 027202.
- CHALKER J.T., HOLDSWORTH P.C.W., & SHENDER E.F. 1992. Hidden Order in a Frustrated System : Properties of the Heisenberg Kagomé Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 855.
- CHANDRA P., & DOUCOT B. 1988. Possible spin-liquid state at large  $S$  for the frustrated square Heisenberg lattice. *Phys. Rev. B*, **38**, 9335.
- CHANDRA P., COLEMAN P., & RITCHEY I. 1993. The anisotropic kagomé antiferromagnet : a topological spin glass? *J. Phys. I*, **3**, 591.
- CHUBUKOV A. 1992. Order from Disorder in a Kagomé Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 832.
- CLARK W.G., HANSON M.E., LEFLOCH F., & SÉGRANSAN P. 1994. Magnetic resonance spectral reconstruction using frequency-shifted and summed Fourier transform processing. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 2453.
- COHEN M.H., & REIF F. 1957. Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids. *Solid State Physics*, **5**, 321.
- DE JONGH L.J., & MIEDEMA A.R. 1974. Experiments on simple magnetic model systems. *Adv. Phys.*, **23**, 1.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- DOMMANGE S., MAMBRINI M., NORMAND B., & MILA F. 2003. Static impurities in the  $S = 1/2$  kagome lattice : Dimer freezing and mutual repulsion. *Phys. Rev. B*, **68**, 224416.
- DUNSIGER S.R., GARDNER J.S., CHAKHALIAN J.A., CORNELIUS A.L., JAIME M., KIEFL R.F., MOVSHOVICH R., MACFARLANE W.A., MILLER R.I., SONIER J.E., & GAULIN B.D. 2000. Low Temperature Spin Dynamics of the Geometrically Frustrated Antiferromagnetic Garnet  $Gd_3Ga_5O_{12}$ . *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3504.
- ELHAJAL M., CANALS B., & LACROIX C. 2002. Symmetry breaking due to Dzyaloshinsky-Moriya interactions in the kagomé lattice. *Phys. Rev. B*, **66**, 014422.
- ELSER V. 1989. Nuclear Antiferromagnetism in a Registered  $^3He$  Solid. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2405.
- ELSTNER N., & YOUNG A.P. 1994. Spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg antiferromagnet on the *kagomé* Lattice : High-temperature expansion and exact diagonalization studies. *Phys. Rev. B*, **50**, 6871.
- FAZEKAS P., & ANDERSON P.W. 1974. On the ground state properties of the anisotropic triangular antiferromagnet. *Philos. Mag.*, **30**, 423.
- FERRERO M., BECCA F., & MILA F. 2003. Freezing and large time scales induced by geometrical frustration. *Phys. Rev. B*, **68**, 214431.
- FEYERHERM R., AMATO A., GYGAX F.N., SCHENCK A., ZIMMERMANN U., GRAYEVSKY A., & KAPLAN N. 1994.  $\mu^+$ SR Knight shift in single crystal  $PrNi_5$  - evidence for muon-induced distortion of crystal-field levels. *Hyperfine Interact.*, **85**, 329.
- FUKAYA A., FUDAMOTO Y., GAT I.M., ITO T., LARKIN M.I., SAVICI A.T., UEMURA Y.J., KYRIAKOU P.P., LUKE G.M., ROVERS M.T., KOJIMA K.M., KEREN A., HANAWA M., & HIROI Z. 2003a. Muon Spin Relaxation and Susceptibility Studies of the Pure and Diluted Spin  $\frac{1}{2}$  Kagomé-Like Lattice System  $(Cu_xZn_{1-x})_3V_2O_7(OH)_2(H_2O)$ . *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 207603.
- FUKAYA A., FUDAMOTO Y., GAT I.M., ITO T., LARKIN M.I., SAVICI A.T., UEMURA Y.J., KYRIAKOU P.P., LUKE G.M., ROVERS M.T., KAGEYAMA H., & UEDA Y. 2003b. Spin dynamics in the two-dimensional spin system  $SrCu_2(BO_3)_2$ . *Physica B*, **326**, 446.
- FUKUSHIMA E., & ROEDER S.B.W. 1981. *Experimental Pulse NMR. A Nuts and Bolts Approach*. Addison-Wesley Publishing Company.
- GARCIA-ADEVA A.J., & HUBER D.L. 2001. Quantum generalized constant-coupling model for geometrically frustrated antiferromagnets. *Phys. Rev. B*, **63**, 174433.
- GARCIA-ADEVA A.J., & HUBER D.L. 2002. Application of the generalized constant coupling approximation to the geometrically frustrated antiferromagnets  $ZnCr_2O_4$  and  $ZnCr_{2-x}Ga_xO_4$ . *Physica B*, **320**, 18.
- GARDNER J.S., DUNSIGER S.R., GAULIN B.D., GINGRAS M.J.P., GREEDAN J.E., KIEFL R.F., LUMSDEN M.D., MACFARLANE W.A., RAJU N.P., SONIER J.E., SWAINSON I., & TUN Z. 1999. Cooperative Paramagnetism in the Geometrically Frustrated Pyrochlore Antiferromagnet  $Tb_2Ti_2O_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1012.
- GEORGES A., SIDDHARTHAN R., & FLORENS S. 2001. Dynamical Mean-Field Theory of Resonating-Valence-Bond Antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 277203.

- GREEDAN J.E., SATO M., YAN X., & RAZAVI F.S. 1986. Spin-glass-like behavior in  $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , a concentrated, crystalline system with negligible apparent disorder. *Solid State Commun.*, **59**, 895.
- HAGEMANN I.S., HUANG Q., GAO X.P.A., RAMIREZ A.P., & CAVA R.J. 2001. Geometric Magnetic Frustration in  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{Ga}_3\text{ZnCr}_7\text{O}_{22}$  : A Two-Dimensional Spinel Based Kagomé Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 894.
- HARRIS A.B., KALLIN C., & BERLINSKY A.J. 1992. Possible Néel ordering of the Kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, **45**, 2899.
- HARRIS M. 1999. Taking the frustration out of ice. *Nature*, **399**, 311.
- HARRISON A., KOJIMA K.M., WILLS A.S., FUDAMATO Y., LARKIN M.I., LUKE G.M., NACHUMI B., UEMURA Y.J., VISSER D., & LORD J.S. 2000.  $\mu\text{SR}$  studies of the kagomé antiferromagnet  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ . *Physica B*, **289-290**, 217.
- HAYANO R.S., UEMURA Y.J., IMAZATO J., NISHIDA N., YAMAZAKI T., & KUBO R. 1979. Zero- and low-field spin relaxation studied by positive muons. *Phys. Rev. B*, **20**, 850.
- HENLEY C.L. 2001. Effective Hamiltonians and dilution effects in Kagome and related antiferromagnets. *Can. J. Phys.*, **79**, 1307.
- HIROI Z., HANAWA M., KOBAYASHI N., NOHARA M., TAKAGI H., KATO Y., & TAKIGAWA M. 2001. Spin-1/2 Kagomé-Like Lattice in Volborthite  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 3377.
- HONDA Z., KATSUMATA K., & YAMADA K. 2002. The spin gap in a quantum antiferromagnet on the kagomé lattice. *J. Phys. : Condens. Matter*, **14**, L625.
- HUSE D.A., & RUTENBERG A.D. 1992. Classical antiferromagnets on the Kagomé lattice. *Phys. Rev. B*, **45**, 7536.
- JOLICOEUR TH., & LE GUILLOU J.C. 1989. Spin-wave results for the triangular Heisenberg antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, **40**, 2727.
- KEREN A. 1994a. *Antiferromagnetism in the Super-Degenerate Kagomé Lattice and Cuprates*. Ph.D. thesis, Columbia University.
- KEREN A. 1994b. Dynamical simulation of spins on kagomé and square lattices. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3254.
- KEREN A. 1994c. Generalization of the Abragam relaxation function to a longitudinal field. *Phys. Rev. B*, **50**, 10039.
- KEREN A., KOJIMA K., LE L.P., LUKE G.M., WU W.D., UEMURA Y.J., TAKANO M., DABKOWSKA H., & GINGRAS M.J.P. 1996. Muon-spin-rotation measurements in the kagomé lattice systems : Cr-jarosite and Fe-jarosite. *Phys. Rev. B*, **53**, 2451.
- KEREN A., MENDELS P., HORVATIĆ M., FERRER F., UEMURA Y.J., MEKATA M., & ASANO T. 1998.  $^{69,71}\text{Ga}$  NMR in the kagomé lattice compound  $\text{SrCr}_{9-x}\text{Ga}_{3+x}\text{O}_{19}$ . *Phys. Rev. B*, **57**, 10745.
- KEREN A., UEMURA Y.J., LUKE G., MENDELS P., MEKATA M., & ASANO T. 2000. Magnetic Dilution in the Geometrically Frustrated  $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$  and the Role of Local Dynamics : A Muon Spin Relaxation Study. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3450.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- KEREN A., GARDNER J.S., EHLERS G., FUKAYA A., SEGAL E., & UEMURA Y.J. 2004. Dynamic Properties of a Diluted Pyrochlore Cooperative Paramagnet  $(\text{Tb}_p\text{Y}_{1-p})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 107204.
- KITTEL C. 1996. *Physique de l'état solide*. Dunod.
- KLAUDER J.R., & ANDERSON P.W. 1962. Spectral Diffusion Decay in Spin Resonance Experiments. *Phys. Rev.*, **125**, 912.
- KOJIMA K., KEREN A., LE L.P., LUKE G.M., NACHUMI B., WU W.D., UEMURA Y.J., KIYONO K., MIYASAKA S., TAKAGI H., & UCHIDA S. 1995. Muon Spin Relaxation and Magnetic Susceptibility Measurements in the Haldane System  $(\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}(\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_5$ . *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3471.
- KUBO R. 1981. A Stochastic Theory of Spin Relaxation. *Hyperfine Interact.*, **8**, 731.
- LECHEMINANT P., BERNU B., LHUILLIER C., PIERRE L., & SINDZINGRE P. 1997. Order versus disorder in the quantum Heisenberg antiferromagnet on the *kagomé* lattice using exact spectra analysis. *Phys. Rev. B*, **56**, 2521.
- LEE S.-H., BROHOLM C., AEPPLI G., PERRING T.G., HESSEN B., & TAYLOR A. 1996. Isolated Spin Pairs and Two-Dimensional Magnetism in  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ . *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4424.
- LEE S.H., BROHOLM C., RATCLIFF W., GASPAROVIC G., HUANG Q., KIM T.H., & CHEONG S.-W. 2002. Emergent excitations in a geometrically frustrated magnet. *Nature*, **418**, 856.
- LEE S.L., KILCOYNE S.H., & CYWINSKI R. (eds). 1999. *Muon Science – Muons in Physics, Chemistry and Materials*. Scottish Universities Summer School in Physics & Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. Proceedings of the Fifty First Scottish Universities Summer School in Physics, August 1998.
- LEUNG P.W., & ELSER V. 1993. Numerical studies of a 36-site *kagomé* antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, **47**, 5459.
- LHUILLIER C., & SINDZINGRE P. 2001. Spin-1/2 antiferromagnets in 2 dimensions. *Page 111 de : AJIRO Y., & BOUCHER J.-P. (eds), Quantum Properties of Low-Dimensional Antiferromagnets*. Kyushu University Press, Fukuoka.
- LIMOT L. 2000. *Etude par RMN de la susceptibilité et des effets de dilution dans le composé magnétique géométriquement frustré  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$* . Ph.D. thesis, Université Paris XI Orsay.
- LIMOT L., MENDELS P., COLLIN G., MONDELLI C., MUTKA H., & BLANCHARD N. 2001. Ga-NMR local susceptibility of the Kagome-based magnet  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$  : A high-temperature study. *Can. J. Phys.*, **79**, 1393.
- LIMOT L., MENDELS P., COLLIN G., MONDELLI C., OULADDIAF B., MUTKA H., BLANCHARD N., & MEKATA M. 2002. Susceptibility and dilution effects of the *kagomé* Bilayer geometrically frustrated network : A Ga NMR study of  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ . *Phys. Rev. B*, **65**, 144447.
- LUKE G.M., KOJIMA K., LARKIN M., MERRIN J., NAMUCHI B., UEMURA Y.J., KALVIUS G.M., BRUCKL A., NEUMAIER K., ANDRES K., NAKAMOTO G., SIRASI M., TANAKA H., TAKABATAKE T., FUJII H., & ISHIKAWA M. 1997. Spin fluctuations and magnetic order in the heavy fermion compound  $\text{CePt}_2\text{Sn}_2$ . *Hyperfine Interact.*, **104**, 199.

- MACLAUGHLIN D.E., & ALLOUL H. 1976. Host Nuclear Resonance in a Spin-Glass :  $CuMn$ . *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 1158.
- MAMBRINI M. 2000. *Etude des excitations de basse énergie dans des systèmes magnétiques frustrés de basse dimensionalité : gap de spin et singulets de basse énergie*. Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse III.
- MAMBRINI M., & MILA F. 2000. RVB description of the low-energy singlets of the spin 1/2 kagomé antiferromagnet. *Eur. Phys. J. B*, **17**, 651.
- MARTÍNEZ B., SANDIUMENGE F., ROUCO A., LABARTA A., , RODRÍGUEZ-CARVAJAL J., TOVAR M., CAUSA M.T., GALÍ S., & OBRADORS X. 1992. Magnetic dilution in the strongly frustrated kagome antiferromagnet  $SrGa_{12-x}Cr_xO_{19}$ . *Phys. Rev. B*, **46**, 10786.
- MCDOWELL A.F. 1996. Magnetization-Recovery Curves for Quadrupolar Spins. *J. Magn. Reson.*, **113**, 242.
- MCMULLEN T., & ZAREMBA E. 1978. Positive-muon spin depolarization in solids. *Phys. Rev. B*, **18**, 3026.
- MENDELS P., KEREN A., LIMOT L., MEKATA M., COLLIN G., & HORVATÍĆ M. 2000. Ga NMR Study of the Local Susceptibility in Kagomé-Based  $SrCr_8Ga_4O_{19}$  : Pseudogap and Paramagnetic Defects. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3496.
- MENDELS P., BONO D., BERT F., GARLEA O., DARIE C., BORDET P., BROUET V., JULIEN M.-H., HILLIER A.-D., & AMATO A. 2004. Oxygen doped  $S = 1/2$  Cu delafossites : a muon spin rotation/relaxation study. *J. Phys. : Condens. Matter*, **16**, S799.
- MERMIN N.D., & WAGNER H. 1966. Absence of Ferromagnetism and Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 1133.
- MILA F. 1998. Low-Energy Sector of the  $S = 1/2$  Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2356.
- MILA F., & DEAN D. 2002. Dynamic spin-glass behavior in a disorder-free, two-component model of quantum frustrated magnets. *Eur. Phys. J. B*, **26**, 301.
- MISGUICH G., & LHULLIER C. 2003. Frustration in two-dimensional quantum antiferromagnets. *In* : DIEP H.T. (ed), *Frustrated Spin systems*. World Scientific, Singapore.
- MISGUICH G., SERBAN D., & PASQUIER V. 2003. Quantum dimer model with extensive ground-state entropy on the kagome lattice. *Phys. Rev. B*, **67**, 214413.
- MOESSNER R., & BERLINSKY A.J. 1999. Magnetic Susceptibility of Diluted Pyrochlore and  $SrCr_{9-9x}Ga_{3-9x}O_{19}$  Antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3293.
- MOESSNER R., & CHALKER J.T. 1998a. Low-temperature properties of classical geometrically frustrated antiferromagnets. *Phys. Rev. B*, **58**, 12049.
- MOESSNER R., & CHALKER J.T. 1998b. Properties of a Classical Spin Liquid : The Heisenberg Pyrochlore Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2929.
- MOESSNER R., & SONDHI S.L. 2001a. Ising models of quantum frustration. *Phys. Rev. B*, **63**, 224401.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- MOESSNER R., & SONDHI S.L. 2001b. Resonating Valence Bond Phase in the Triangular Lattice Quantum Dimer Model. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1881.
- MOESSNER R., SONDHI S.L., & CHANDRA P. 2000. Two-Dimensional Periodic Frustrated Ising Models in a Transverse Field. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4457.
- MOESSNER R., SONDHI S.L., & FRADKIN E. 2001. Short-ranged resonating valence bond physics, quantum dimer models, and Ising gauge theories. *Phys. Rev. B*, **65**, 024504.
- MONDELLI C., ANDERSEN K., MUTKA H., PAYEN C., & FRICK B. 1999. Polarized neutron scattering study of the kagome antiferromagnet  $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ . *Physica B*, **267-268**, 139.
- NARITA K., UMEDA J.-I., & KUZUMOTO H. 1966. Nuclear Magnetic Resonance Powder Patterns of the Second-Order Nuclear Quadrupole Interaction in Solids with Asymmetric Field Gradient. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2719.
- NARUMI Y., KATSUMATA K., HONDA Z., DOMENGE J.-C., SINDZINGRE P., LHUILLIER C., SHIMAOKA Y., KOBAYASHI T.C., & KINDO K. 2004. Observation of a transient magnetization plateau in a quantum antiferromagnet on the Kagomé lattice. *Europhys. Lett.*, **65**, 705.
- OBRADORS X., LABARTA A., ISALGUÉ A., TEJADA J., RODRIGUEZ J., & PERNET M. 1988. Magnetic frustration and lattice dimensionality in  $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ . *Solid State Commun.*, **65**, 189.
- OHTA H., SUMIKAWA M., MOTOKAWA M., KIKUCHI H., & NAGASAWA H. 1996. High Field ESR of Kagome Antiferromagnets  $\text{SrCr}_x\text{Ga}_{12-x}\text{O}_{19}$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 848.
- PALMER S.E., & CHALKER J.T. 2000. Order induced by dipolar interactions in a geometrically frustrated antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, **62**, 488.
- PURCELL E.M., TORREY H.C., & POUND R.V. 1946. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys. Rev.*, **69**, 37.
- RAMIREZ A.P. 1994. Strongly geometrically frustrated magnets. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 453.
- RAMIREZ A.P. 2001. Geometrical Frustration. *Page 423 de* : BUSCH K.J.H. (ed), *Handbook on Magnetic Materials*, vol. 13. Elsevier Science, Amsterdam.
- RAMIREZ A.P., ESPINOSA G.P., & COOPER A.S. 1990. Strong Frustration and Dilution-Enhanced Order in a Quasi-2D Spin Glass. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2070.
- RAMIREZ A.P., HAYASHI A., CAVA R.J., SIDDHARTAN R., & SHASTRY B.S. 1999. Zero Point Entropy in Spin Ice. *Nature*, **399**, 333.
- RAMIREZ A.P., HESSEN B., & WINKLEMANN M. 2000. Entropy Balance and Evidence for Local Spin Singlets in a Kagomé-Like Magnet. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2957.
- REIMERS J.N., & BERLINSKY A.J. 1993. Order by disorder in the classical Heisenberg kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, **48**, 9539.
- RITCHEY I., CHANDRA P., & COLEMAN P. 1993. Spin folding in the two-dimensional Heisenberg kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, **47**, 15342.

- SACHDEV S. 1992. Kagomé and triangular-lattice Heisenberg antiferromagnets : Ordering from quantum fluctuations and quantum-disordered ground states with unconfined bosonic spinons. *Phys. Rev. B*, **45**, 12377.
- SCHIFFER P., & DARUKA I. 1997. Two-population model for anomalous low-temperature magnetism in geometrically frustrated magnets. *Phys. Rev. B*, **56**, 13712.
- SCHIFFER P., & RAMIREZ A.P. 1996. Recent Experimental Progress in the Study of Geometrical Magnetic Frustration. *Comments Cond. Mat. Phys.*, **18**, 21.
- SCHIFFER P., RAMIREZ A.P., HUSE D.A., GAMMEL P.L., YARON U., BISHOP D.J., & VALENTINO A.J. 1994a. Frustration Induced Spin Freezing in a Site-Ordered Magnet : Gadolinium Gallium Garnet. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2379.
- SCHIFFER P., RAMIREZ A.P., HUSE D.A., & VALENTINO A.J. 1994b. Investigation of the Field Induced Antiferromagnetic Phase Transition in the Frustrated Magnet : Gadolinium Gallium Garnet. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2500.
- SHENDER E.F., CHEREPANOV V.B., HOLDSWORTH P.C.W., & BERLINSKY A.J. 1993. Kagomé Antiferromagnet with Defects : Satisfaction, Frustration, and Spin Folding in a Random Spin System. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3812.
- SINDZINGRE P., MISGUICH G., LHUILLIER C., BERNU B., PIERRE L., WALDTMANN CH., & EVERTS H.-U. 2000. Magnetothermodynamics of the Spin- $\frac{1}{2}$  Kagomé Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2953.
- SINGH R.R.P., & HUSE D.A. 1992. Three-Sublattice Order in Triangular- and Kagomé-Lattice Spin-Half Antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1766.
- SLICHTER C. 1989. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag.
- SONIER J.E., BREWER J.H., & KIEFL F. 2000.  $\mu$ SR studies of the vortex state in type-II superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 769.
- SUTER A., MALI M., ROOS J., & BRINKMANN D. 2000. Separation of Quadrupolar and Magnetic Contributions to Spin-Lattice Relaxation in the Case of a Single Isotope. *J. Magn. Reson.*, **143**, 266.
- TCHERNYSHYOV O., MOESSNER R., & SONDHI S.L. 2002. Order by Distortion and String Modes in Pyrochlore Antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 067203.
- UEMURA Y.J. 1999.  $\mu$ SR relaxation functions in magnetic materials. *Page 85 de : Muon Science*. Scottish Universities Summer School in Physics & Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.
- UEMURA Y.J., YAMAZAKI T., HARSHMAN D.R., SENBA M., & ANSALDO E.J. 1985. Muon-spin relaxation in AuFe and CuMn spin glasses. *Phys. Rev. B*, **31**, 546.
- UEMURA Y.J., KEREN A., KOJIMA K., LE L.P., LUKE G.M., WU W.D., AJIRO Y., ASANO T., KURIYAMA Y., MEKATA M., KIKUCHI H., & KAKURAI K. 1994. Spin Fluctuations in Frustrated Kagomé Lattice System SrCr<sub>8</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>19</sub> Studied by Muon Spin Relaxation. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 3306.
- VAN VLECK J.H. 1948. The Dipolar Broadening of Magnetic of Magnetic Resonance Lines in Crystals. *Phys. Rev.*, **74**, 1168.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- VILLAIN J. 1979. Insulating spin glasses. *Z. Physik B*, **33**, 31.
- VILLAIN J., BIDAUX R., CARTON J.-P., & CONTE R. 1980. Order as an effect of disorder. *J. Physique*, **41**, 1263.
- WADA N., KOBAYASHI T., YANO H., OKUNO T., YAMAGUCHI A., & KAWAGA. 2001. Observation of Spin-Gap State in Two-Dimensional Spin-1 Kagomé Antiferromagnet m-MPYNNBF<sub>4</sub>. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 961.
- WALDTMANN CH., EVERTS H.-U., BERNU B., LHUILLIER C., SINDZINGRE P., LECHEMINANT P., & PIERRE L. 1998. First excitations of the spin 1/2 Heisenberg antiferromagnet on the kagomé lattice. *Eur. Phys. J. B*, **2**, 501.
- WALSTEDT R.E., & WALKER L.R. 1974. Nuclear-Resonance line shapes due to magnetic impurities in metals. *Phys. Rev. B*, **9**, 4857.
- WANG M.C., & UHLENBECK G.E. 1945. On the Theory of the Brownian Motion II. *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 323.
- WATANABE I., WADA N., YANO H., OKUNO T., AWAGA K., OHIRA S., NISHIYAMA K., & NAGAMINE K. 1998. Muon-spin-relaxation study of the ground state of the two-dimensional  $S = 1$  kagomé antiferromagnet [2-(3-*N*-methyl-pyridium)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxyl-3-*N*-oxide]BF<sub>4</sub>. *Phys. Rev. B*, **58**, 2438.
- WILLS A.S. 2001. Conventional and unconventional orderings in the jarosites. *Can. J. Phys.*, **79**, 1501.
- WILLS A.S., HARRISON A., MENTINK S.A.M., MASON T.E., & TUN Z. 1998. Magnetic correlations in deuterium jarosite, a model  $S = 5/2$  Kagomé antiferromagnet. *Europhys. Lett.*, **42**, 325.
- WILLS A.S., DUPUIS V., VINCENT E., HAMMANN J., & CALEMCZUK R. 2000. Aging in a topological spin glass. *Phys. Rev. B*, **62**, R9264.
- ZENG C., & ELSER V. 1990. Numerical studies of antiferromagnetism on a Kagomé net. *Phys. Rev. B*, **42**, 8436.
- ZENG C., & ELSER V. 1995. Quantum dimer calculation on the spin- $\frac{1}{2}$  kagomé Heisenberg antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, **51**, 8318.
- ZHITOMIRSKY M.E. 2002. Field-Induced Transitions in a Kagomé Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 057204.
- ZHITOMIRSKY M.E., HONECKER A., & PETRENKO O.A. 2000. Field Induced Ordering in Highly Frustrated Antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3269.

## Résumé

Dans les composés antiferromagnétiques Heisenberg à géométrie kagomé, la frustration des interactions est à l'origine d'un état *liquide de spins* à  $T = 0$ . Un état RVB, originalement proposé par Anderson dans les réseaux triangulaires puis dans les cuprates, décrit probablement ce fondamental, dont l'état singulet est dégénéré exponentiellement *dans* un faible gap singulet-triplet. Peu de composés expérimentaux se rapprochent aujourd'hui du système idéal et l'existence de perturbations ou d'anisotropie lève souvent la dégénérescence du fondamental lorsque  $T \rightarrow 0$ .

Une étude par RMN,  $\mu$ SR et SQUID, a été réalisée dans les composés à géométrie de bilayers kagomé de spin  $3/2$ ,  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnGa}_{10-7p}\text{Cr}_{7p}\text{O}_{22}$  et  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ , considérés comme les archétypes d'un hamiltonien de spins *purement* Heisenberg sur un réseau kagomé. Outre l'absence caractéristique de transition jusqu'à une température  $T_g \sim 2$  K bien plus basse que la température de Curie-Weiss  $\theta_{CW} \sim 250$  K, des propriétés physiques semblables dans ces deux systèmes sont mesurées malgré des *défauts* radicalement différents. Les propriétés intrinsèques de cette géométrie en sont déduites, à savoir :

- une décroissance de la susceptibilité en dessous de 45 K (RMN) interprétée par de très faibles longueurs de corrélations magnétiques, au moins pour  $T \gtrsim 10$  K, malgré les fortes interactions antiferromagnétiques ( $\theta_{CW} \sim 250$  K). Ce maximum de la susceptibilité reste compatible avec l'existence d'un gap de spin ;
- l'existence de fluctuations quantiques pour  $T \geq 30$  mK  $\ll T_g$  ( $\mu$ SR) ;
- la corrélation entre l'apparition de ces fluctuations et celle d'un état de type verre de spin à  $T_g$ .

Un modèle phénoménologique décrivant la relaxation des muons est présenté, pour la première fois dans ces systèmes, et suggère la stabilisation d'un état de type RVB en dessous de  $T_g$ .

## Abstract

The frustration of antiferromagnetic interactions are responsible for a spin liquid ground state in the Heisenberg kagomé compounds. It is probably described by an RVB state, early proposed by Anderson in 1973 in antiferromagnetic triangular networks and further on cuprates. The macroscopic degeneracy of the low lying singlet states inside the spin gap to the triplet state yield very interesting low- $T$  behaviours. Only few experimental compounds are close to the ideal one today since small perturbations may lift this degeneracy when  $T \rightarrow 0$ .

An NMR,  $\mu$ SR and SQUID study has been performed on the  $S = 3/2$  kagomé bilayers  $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnGa}_{10-7p}\text{Cr}_{7p}\text{O}_{22}$  and  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ , considered as archetypes of Heisenberg 2D frustrated magnets. Because of the frustration of the interactions, a transition temperature  $T_g \sim 2$  K is measured only well below the Curie-Weiss temperature. Very close magnetic properties in both systems are found despite different kinds of defects, which underly the intrinsic behavior of the geometry :

- the susceptibility decreases below 45 K (NMR). Its analysis shows that the magnetic correlations remain short ranged, at least for  $T \gtrsim 10$  K, despite strong antiferromagnetic interactions ( $\theta_{CW} \sim 250$  K). This maximum is also consistent with the existence of a spin gap ;
- spin fluctuations are measured down to 30 mK  $\ll T_g$  using  $\mu$ SR and suggest a fluctuating state ;
- this  $T$  independent fluctuating state only appears below the spin glass like transition.

A phenomenological approach of the muon relaxation is presented for the first time in these systems and suggests the existence of a RVB state below  $T_g$ .