

Systèmes magnétiques à frustration géométrique: approches expérimentale et théorique

Julien Robert

▶ **To cite this version:**

Julien Robert. Systèmes magnétiques à frustration géométrique: approches expérimentale et théorique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00257237

HAL Id: tel-00257237

https://theses.hal.science/tel-00257237

Submitted on 18 Feb 2008

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.

Thèse
présentée par
Julien ROBERT

pour obtenir le titre de docteur en physique
de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Systèmes magnétiques à frustration géométrique : approches expérimentale et théorique

---

soutenue le 19 octobre 2007

Membres du jury :

R. Ballou
B. Canals
A. Harrison
P. Mendels (Président)
F. Mila (Rapporteur)
I. Mirebeau (Rapporteur)
V. Simonet

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Isabelle Mirebeau et Frédéric Mila de m'avoir fait l'honneur d'accepter de rapporter sur mon travail, ainsi que Philippe Mendels et Andrew Harrison pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse. Merci d'avoir apporté un oeil critique sur l'ensemble de ce travail.

Je remercie évidemment mes trois directeurs de thèse, Virginie Simonet, Benjamin Canals et Rafik Ballou. Travailler avec vous fut un réel plaisir. Merci pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir différents aspects de la physique, tant expérimentaux que théoriques. Je pense avoir beaucoup appris à vos côtés, qui plus est dans une ambiance extrêmement agréable.

Je remercie également l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé ou interagit tout au long de ces trois années passées à l'Institut Néel :

Joël Balay, Martin Boehm, Pierre Bordet, Daniel Braithwaite, Sophie de Brion, Céline Darie, Pascale Deen, Aurélien Fay, Christopher L. Henley, Abdellali Hadj-Azzem, Françoise Hippert, Alain Ibanez, Marc Johnson, Pascal Lejay, Elsa Lhotel, Karol Marty, Jacques Ollivier, Bachir Ouladiaff, Harisson Rakoto, Anne Stunault, Jan Vogel, Wolfgang Wernsdorfer, Mohamed Zbiri, le pôle magnétométrie, ainsi que l'ensemble des personnes de l'ex-Laboratoire Louis Néel (et tout ceux que j'oublie). Un grand merci à tous !

Je remercie aussi ma famille, pour son implication dans ma vie professionnelle, et la motivation qu'elle m'a apportée dans les moments de profonde remise en question ;-) Sans vous, je ne serais évidemment jamais arrivé jusqu'ici.

Pour finir, merci ma petite Mimouchka, pour ton énorme soutient durant ces trois ans (je dirai même ces sept ans ; pfffiou, ça nous rajeunit pas tout ça !), ton aide pour ce manuscrit, et surtout pour ton inaltérable sourire...

Table des matières

Introduction générale **1**

I Frustration géométrique : généralités 3

1 Frustration en magnétisme **7**
1.1 Frustration d'interaction et frustration géométrique 7
1.2 Les réseaux magnétiques à frustration géométrique 8
1.3 Frustration et dégénérescence des états de plus basse énergie 10
1.3.1 Entropie extensive à température nulle 10
1.3.2 Influence des degrés de liberté de spin 11
1.3.3 Influence de la connectivité du réseau 12
1.3.4 « Mesure » du degré de frustration d'un système 13
1.3.5 Description en champ moyen des réseaux triangulaire et kagome 14

2 Etats magnétiques originaux **15**
2.1 Motivations pour l'étude de systèmes frustrés 15
2.2 Les états liquides 15
2.2.1 Liquide de spins quantique 15
2.2.2 Liquide de spins classique dans le réseau kagome 17
2.3 Les glaces de spins 19
2.4 Les cristaux à liaison de valence 20
2.5 Conclusion 22

3 Frustration dans les réseaux à sommets partagés : aspects expérimentaux **23**
3.1 Quelques signatures expérimentales de la frustration 23
3.2 Quelques composés tridimensionnels 25
3.3 Quelques composés à réseau kagome 28

II Méthodes expérimentales et soutien numérique 33

4 Méthodes Expérimentales **37**
4.1 Magnétométrie et chaleur spécifique 37
4.1.1 Magnétométrie 37
4.1.2 Chaleur spécifique 41

4.2 Diffusion neutronique 43
4.2.1 Propriétés des neutrons et interaction avec la matière 43
4.2.2 Diffusion nucléaire 45
4.2.3 Diffusion magnétique 45
4.2.4 Analyse de polarisation 47
4.2.5 Instruments de diffusion neutronique 48

5 Soutien numérique **57**
5.1 Méthode de Rietveld et structures cristallographiques 57
5.2 Calculs ab initio et théorie de la fonctionnelle de densité 58

III Frustration et corrélations hiérarchiques dans le composé $La_3Cu_2VO_9$ **61**

Introduction **65**

6 Présentation du composé **67**
6.1 Etudes antérieures 67
6.2 Synthèse et caractérisation 68
6.3 Structure cristallographique 69
6.4 Structure et magnétisme 72
6.5 Calculs ab-initio : étude détaillée de la substitution Cu/V 74
6.5.1 Substitution Cu/V : un site préférentiel ? 75
6.5.2 Absence d'agrégat à 7 spins 75
6.5.3 Déformations induites par la substitution et chemins d'échange 76

7 Résultats expérimentaux **79**
7.1 Aimantation et susceptibilité 79
7.1.1 Mesure des isothermes magnétiques 79
7.1.2 Mesures de susceptibilité magnétique « haute température » . 81
7.1.3 Mesures de susceptibilité magnétique « basse température » . 83
7.2 Chaleur spécifique 85
7.3 Mesure des excitations du système par diffusion inélastique de neutrons 87

8 Analyse des phases paramagnétiques **91**
8.1 Modèle et approche numérique 91
8.2 Résultats et confrontation avec l'expérience 93
8.3 Robustesse des spins collectifs 95
8.4 Etude en cours : détermination des couplages par des calculs ab initio 96
8.4.1 Agrégats à 9 spins 97
8.4.2 Agrégats à 8 spins 99

9 Investigation par diffusion de neutrons et analyse du régime corrélé 101
9.1 Absence d'ordre magnétique à longue portée 101
9.2 Analyse des corrélations à courte portée 102

10 Modèle d'agrégats et frustration **107**
10.1 Agrégats découplés 107
10.2 Couplage entre deux agrégats dans le plan 109

Conclusion **111**

IV Anisotropie et frustration dans le composé Nd-langasite 113

Introduction et présentation de la famille des langasites **117**

11 Synthèse et cristallogénèse de la Nd−langasite **119**
11.1 Synthèse de poudres polycristallines 119
11.2 Synthèse de monocristaux 119
11.3 Présentation détaillée de la structure cristallographique 121

12 Propriétés thermodynamiques **125**
12.1 Magnétométrie 125
12.2 Analyse détaillée du régime haute température 128
12.3 Chaleur spécifique 132

13 Diffusion de neutrons **137**
13.1 Absence d'ordre magnétique à longue portée 137
13.2 Corrélations dynamiques dans le composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ 138
13.2.1 Calculs de la fonction de diffusion 138
13.2.2 Mesures de diffusion inélastique sur spectromètres trois-axe . . 140
13.3 Analyse du signal quasi-élastique et niveaux de champ cristallin . . . 142
13.3.1 Niveaux de champ cristallin 143
13.3.2 Analyse détaillée du signal quasi-élastique à haute température 146

Confrontation des différents résultats et discussion **151**

V Ondes de spins anisotropes dans le réseau kagome 155

Introduction **159**

14 Dynamique de spin : études antérieures **161**

15 Principe des simulations **165**
15.1 Dynamique de spin et intégration numérique 165
15.1.1 Théorème du moment cinétique et équations du mouvement . 165
15.1.2 Méthodes d'intégration numérique 166
15.1.3 Evaluation de l'erreur et pas adaptatif 169
15.1.4 Efficacité des méthodes d'intégration 171
15.2 Simulations de Monté Carlo classique 172
15.2.1 Intégration Monté Carlo 172

15.2.2 Algorithme de Métropolis et détail des simulations 173
15.3 Calcul du facteur de structure magnétique dynamique 176
15.3.1 Transformée de Fourier et fenêtrage 177
15.3.2 Précision des moyennes d'ensemble et calcul de l'écart type . . 178

16 Corrélations dynamiques dans le réseau kagome 179
16.1 Excitations de basse énergie et ondes de spins linéaires 179
16.2 Facteur de structure dynamique et excitations de basse énergie 181
16.2.1 Facteur de structure élastique 181
16.2.2 Etude préliminaire des excitations de basse énergie 183
16.2.3 Distribution non-uniforme du poids spectral 187
16.3 Facteur de structure de phases pures 189

Conclusion 195

Conclusion générale 199

Introduction générale

Depuis le développement de la théorie microscopique de l'antiferromagnétisme par Louis Néel dans les années 1930, la recherche en magnétisme et ses applications ont connu une évolution formidable. En effet, grâce à la mise en œuvre et à l'amélioration d'outils expérimentaux adaptés tels que l'utilisation de neutrons comme sonde du magnétisme, ainsi que de prédictions théoriques assorties d'outils de calcul puissants, toute une variété de nouveaux états magnétiques originaux ont été découverts.

La frustration magnétique, dont un des principaux effets est de retarder ou même d'empêcher un système de condenser dans un état de Néel jusqu'aux plus basses températures, est à la frontière de la recherche dans ce domaine. Elle permet entre autre de générer des états magnétiques, dans lesquels les corrélations de spins restent à très courte portée, et caractérisés par une entropie par spin finie à température nulle. Certains exemples populaires de tels états magnétiques dynamiques sont les liquides de spins, ou encore les glaces de spins.

Cette thèse est consacrée à l'étude de quelques aspects expérimentaux et théoriques des systèmes à forte frustration géométrique. Nous nous sommes pour cela intéressés à des réseaux bidimensionnels formés de triangles connectés par leurs sommets. La faible connectivité de ces réseaux, dont l'archétype est le réseau kagome, permet de stabiliser des états magnétiques désordonnés complexes dont la nature est le sujet d'intenses recherches depuis plusieurs années.

Les systèmes kagome de spins 1/2, observés dans certains composés récemment étudiés (cf. section 3.3), sont particulièrement intéressants du fait qu'ils sont à même de révéler des comportements purement quantiques. Par ailleurs, une grande partie des études théoriques de ces systèmes quantiques est obtenue par des calculs de diagonalisation exacte qui sont réalisés sur des échantillons de taille finie. Leur interprétation n'est pas toujours aisée à étendre à la limite thermodynamique, d'où l'intérêt de systèmes expérimentaux de taille finie dont les propriétés sont directement confrontables à ce genre de calculs numériques. A ce titre, nous nous sommes intéressés à des échantillons matérialisant des agrégats qui ont une géométrie proche de celle du réseau kagome. Nous avons ainsi étudié un des exemples fournis par la littérature, à savoir le composé $La_3Cu_2VO_9$, constitué d'agrégats magnétiques frustrés de taille nanoscopique formés de neuf spins 1/2. Comme nous le verrons au cours de ce manuscrit, ce système présente en outre une apparition hiérarchique des corrélations (et éventuellement de la frustration) et offre ainsi la possibilité d'étudier des réseaux étendus différents du réseau kagome canonique.

D'autre part, les systèmes de spins « classiques » sont également très riches. La présence d'anisotropie magnétocristalline dans ces systèmes peut jouer un rôle

déterminant, et permettre de générer une variété de phases tout à fait originales, comme c'est par exemple le cas des composés pyrochlores $A_2B_2O_7$. Dans ce cadre, l'étude expérimentale de la famille des langasites $R_3Ga_5SiO_{14}$, première famille de composé constituée d'ions de terre rare R (R=Nd^{3+}, Pr^{3+}, ...) matérialisant un réseau kagome, est extrêmement prometteuse. Afin de décrire le rôle de l'anisotropie lorsqu'elle est couplée à de la frustration, nous avons ainsi abordé l'étude des corrélations magnétiques dans la Nd-langasite. Celle-ci semble en effet être la première réalisation expérimentale de réseau kagome de moments magnétiques anisotropes, probablement de type Ising à basse température.

Enfin, il nous a paru important de pouvoir comparer les résultats expérimentaux, en particulier les cartes de corrélations dynamiques de spins $S(\mathbf{Q}, \omega)$ à des calculs numériques. Dans ce cadre, nous avons souhaité développer un code versatile permettant de calculer les excitations magnétiques de basse énergie dans l'espace des énergies et des vecteurs de diffusion en fonction de la température.

Dans ce manuscrit, après une présentation de quelques aspects de la frustration magnétique, nous décrirons dans une seconde partie les différentes méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse. La troisième partie sera consacrée à l'étude expérimentale du composé $La_3Cu_2VO_9$. Les parties quatre et cinq seront quant à elles dédiées à l'étude de la dynamique de spin dans le réseau kagome. Nous présenterons ainsi dans la partie quatre une étude expérimentale concernant la Nd-langasite. Enfin, nous détaillerons dans la dernière partie une étude théorique de la dynamique de spins classiques sur réseau kagome.

Première partie

Frustration géométrique : généralités

Table des matières

1 Frustration en magnétisme **7**

1.1 Frustration d'interaction et frustration géométrique 7

1.2 Les réseaux magnétiques à frustration géométrique 8

1.3 Frustration et dégénérescence des états de plus basse énergie 10

1.3.1 Entropie extensive à température nulle 10

1.3.2 Influence des degrés de liberté de spin 11

1.3.3 Influence de la connectivité du réseau 12

1.3.4 « Mesure » du degré de frustration d'un système 13

1.3.5 Description en champ moyen des réseaux triangulaire et kagome 14

2 Etats magnétiques originaux **15**

2.1 Motivations pour l'étude de systèmes frustrés 15

2.2 Les états liquides 15

2.2.1 Liquide de spins quantique 15

2.2.2 Liquide de spins classique dans le réseau kagome 17

2.3 Les glaces de spins 19

2.4 Les cristaux à liaison de valence 20

2.5 Conclusion 22

3 Frustration dans les réseaux à sommets partagés : aspects expérimentaux **23**

3.1 Quelques signatures expérimentales de la frustration 23

3.2 Quelques composés tridimensionnels 25

3.3 Quelques composés à réseau kagome 28

Chapitre 1

Frustration en magnétisme

Le terme de frustration a été introduit pour la première fois en physique des solides en 1977 par Toulouse, dans le cas de systèmes présentant des gels de type verre de spins [Toulouse, 1977]. Cependant, on peut considérer que la notion de frustration est apparue en 1935 lorsque Pauling, en étudiant une des phases solides de l'eau [Pauling, 1935], a montré que l'entropie d'un tel système était extensive à température nulle. Cette propriété remarquable est en fait souvent caractéristique des systèmes frustrés en général. Elle se matérialise aussi dans des systèmes magnétiques sans désordre en interaction où elle peut être à l'origine de comportements tout à fait originaux. Il nous est alors offert de pouvoir observer des ordres magnétiques complexes, non colinéaires et/ou incomensurables, avec des diagrammes de phase extrêmement riches (glissements de propagation, accrochage à la commensurabilité, escaliers du diable, ...), mais aussi des phases magnétiques exotiques à désordre, liquides de spin, glaces de spin, ..., ainsi que des processus inhabituels comme l'ordre par le désordre, que nous discuterons par la suite.

Nous proposons dans ce chapitre une introduction générale à la frustration dans les systèmes magnétiques. Dans ce cadre, nous présentons dans un premier temps les différentes origines de la frustration dans les systèmes magnétiques cristallins, ainsi que les réseaux frustrés les plus courants. Nous discutons ensuite les différents phénomènes auxquels conduit la présence de frustration, et en particulier comment elle peut inhiber l'apparition d'un état de Néel habituellement stabilisé dans des systèmes antiferromagnétiques conventionnels. Enfin, nous présentons les différents états magnétiques exotiques rencontrés dans les réseaux frustrés. Soulignons que, bien que nous nous limitons principalement dans cette description à des réseaux isolants et ne présentant pas de désordre structural, le phénomène de frustration se trouve également dans des systèmes désordonnés [Binder et Young, 1986] ou des systèmes métalliques [Ballou, 2001].

1.1 Frustration d'interaction et frustration géométrique

La frustration, de manière très générale dans un système donné, correspond à un état d'insatisfaction caractérisé par la propagation d'informations pouvant être

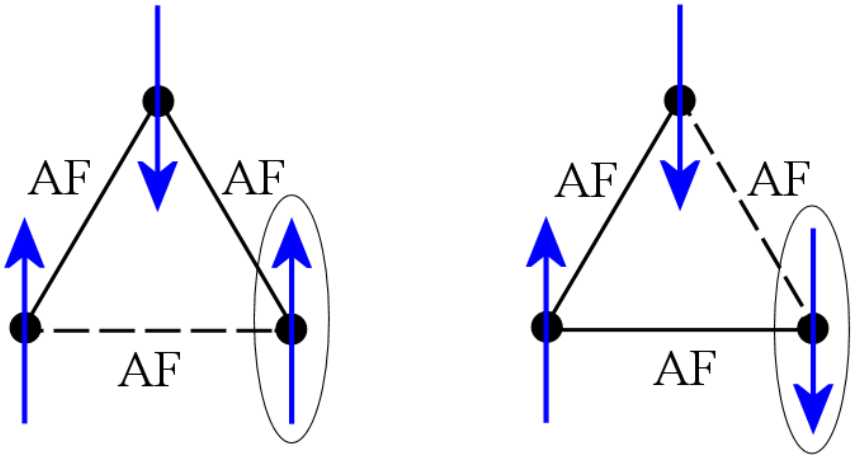


FIG. 1.1 – Principe de la frustration magnétique géométrique : spins Ising (↑ ou ↓) disposés aux sommets d'un triangle avec des interactions antiferromagnétiques. Les traits en pointillés représentent les interactions non satisfaites. Deux états minimisant l'énergie du système sont présentés.

contradictoires. Dans le cas de systèmes magnétiques, elle est due à l'incapacité du système à minimiser simultanément toutes les énergies d'interaction individuelles, menant ainsi généralement à la présence de multiples états de plus basse énergie. Cette incapacité peut avoir différentes origines. Ainsi, deux spins peuvent interagir au travers de plusieurs chemins d'échange en compétition. On parle alors de *frustration d'interaction*. La *frustration géométrique*, est quant à elle uniquement induite par la topologie du réseau, pour des paires de spins interagissant via un unique chemin d'échange. Un exemple est présenté sur la figure 1.1 *(droite)*, où des spins Ising, disposés au sommet d'un triangle, sont en interaction antiferromagnétique. On remarque alors qu'il est possible de minimiser la première interaction en anti-alignant deux des spins, après quoi le troisième spin ne sait pas comment s'orienter. On dit alors qu'il est frustré. Notons que cette géométrie triangulaire est fréquente dans les réseaux géométriquement frustrés, ces derniers étant souvent constitués de triangles ou de tétraèdres connectés par leurs arêtes ou sommets.

Dans la suite de cette thèse, nous nous intéresserons principalement à la frustration géométrique.

1.2 Les réseaux magnétiques à frustration géométrique

Il y a différents moyens d'induire de la frustration géométrique dans un réseau de spins. En considérant tout d'abord des interactions antiferromagnétiques entre les spins premiers voisins uniquement, il est possible de construire différents réseaux à base de triangles ou tétraèdres. Certains de ces réseaux sont présentés sur la figure 1.2. Il est d'ores et déjà possible de distinguer deux types de réseau : les réseaux triangulaires et CFC (Cubique Face Centrée), respectivement formés de triangles et

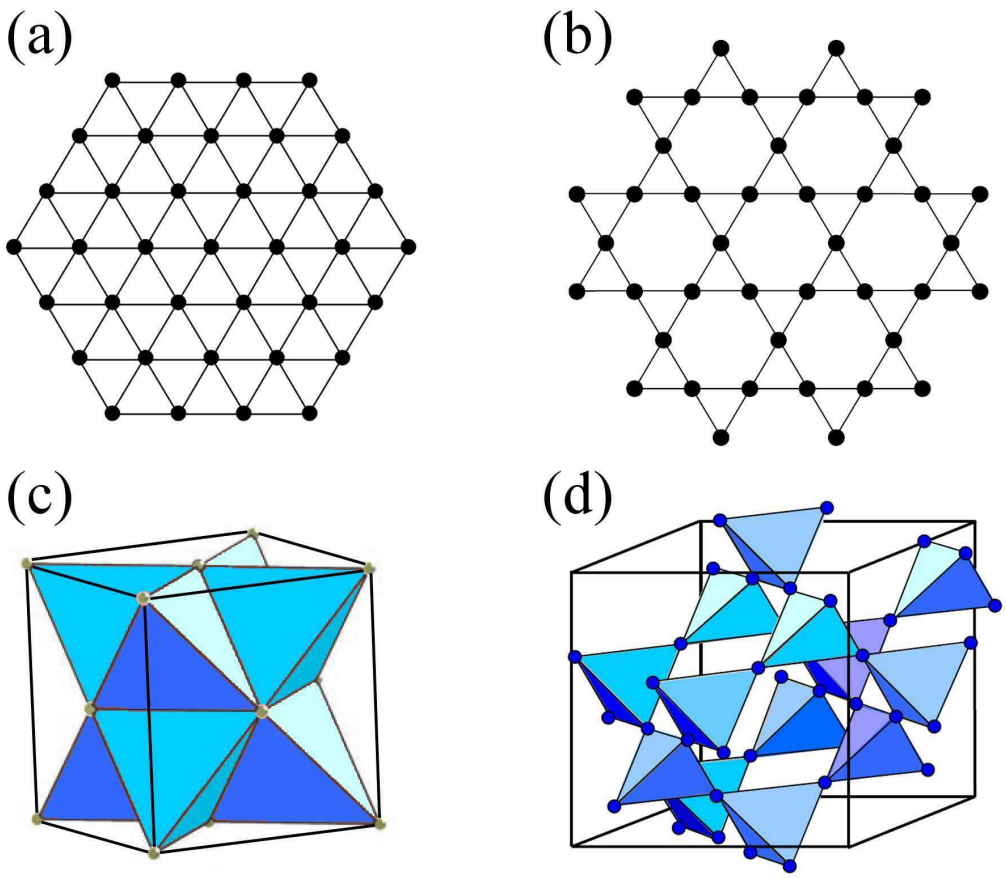


FIG. 1.2 – Réseaux géométriquement frustrés à base de triangles et tétraèdres : (a) réseau triangulaire ; (b) réseau kagome ; (c) réseau cubique faces centrées ; (d) réseau pyrochlore.

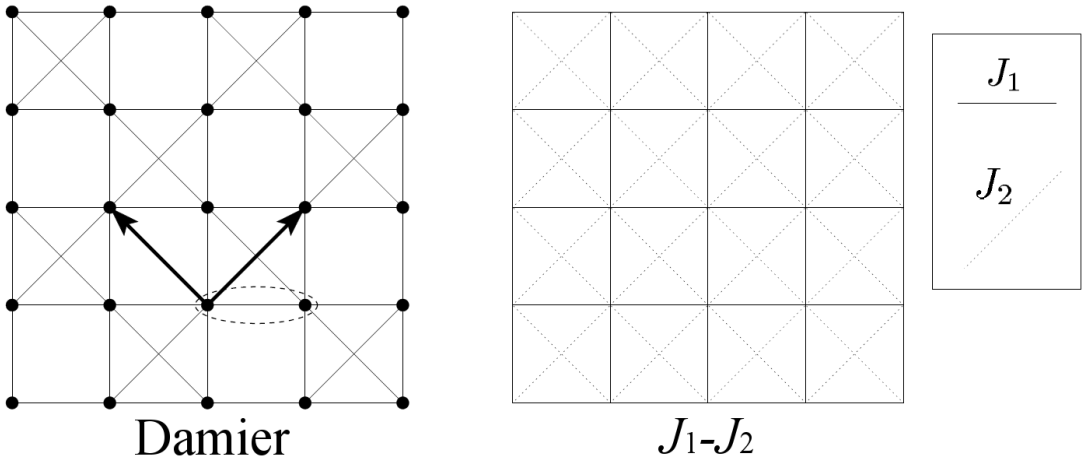


FIG. 1.3 – Réseaux damier et modèle $J_1 - J_2$ sur réseau carré. La frustration apparaît dans ces systèmes du fait de la compétition entre les interactions premiers et seconds voisins.

de tétraèdres connectés par leurs arêtes, et les réseaux kagome et pyrochlore, aussi formés de triangles et tétraèdres, mais cette fois-ci connectés par leurs sommets. Cette distinction n'est évidemment pas innocente, et nous verrons en fait par la suite que les propriétés de ces systèmes magnétiques dépendent fortement de leur connectivité (*i.e.* du nombre de voisins de chaque spin).

Il est aussi possible de frustrer un système en partant de réseaux sans frustration, tels que le réseau carré antiferromagnétique, et en ajoutant par exemple des couplages seconds voisins également antiferromagnétiques. Par exemple, on peut obtenir par ce procédé le réseau damier, ainsi que le modèle $J_1 - J_2$ sur réseau carré (cf. Fig. 1.3). Notons que le modèle $J_1 - J_2$ présente différentes phases magnétiques selon la valeur du rapport $|J_2/J_1|$. L'état de Néel dans un tel système est déstabilisé pour $0.4 \lesssim |J_2/J_1| \lesssim 0.6$ lorsque les fluctuations quantiques sont prises en compte [Chandra et Douçot, 1988].

1.3 Frustration et dégénérescence des états de plus basse énergie

Considérons un système de spins $\mathbf{S}_i$, avec des interactions antiferromagnétiques ($J < 0$) entre spins plus proches voisins uniquement. Le Hamiltonien de Heisenberg $\mathcal{H}$ d'un tel système s'écrit alors

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \tag{1.1}$$

où $\langle i, j \rangle$ désigne les couples de spins premiers voisins. Dans le cas de réseaux conventionnels (carré ou cubique) et pour des spins classiques, l'énergie du système est alors minimisée en anti-alignant chaque spin deux à deux. Un tel état est alors appelé état de Néel, dans lequel le système de spins se décompose en deux sous-réseaux, de sorte que l'aimantation par site de l'un des sous-réseaux soit $g\mu_B|\mathbf{S}|$, et celle de l'autre sous-réseau soit $-g\mu_B|\mathbf{S}|$ [1].

Cependant, nous venons de voir à travers l'exemple simple de spins Ising au sommet d'un triangle, que l'état de Néel à deux sous réseaux est incompatible avec la géométrie de réseaux à base triangulaire. Nous nous proposons ainsi dans la suite de discuter les effets de telles géométries sur les propriétés magnétiques de ces systèmes.

1.3.1 Entropie extensive à température nulle

Wannier, Syozi, et Kano, ont été les premiers à s'intéresser aux réseaux magnétiques frustrés, au début des années 1950 [Wannier, 1950; Syôzi, 1951; Kano et Naya, 1953]. Ils ont étudié le comportement magnétique du modèle d'Ising sur les réseaux triangulaire et kagome. Dans le cas de spins Ising en interaction antiferromagnétique

[1] Notons toutefois que le cas quantique est plus complexe. En fait, un tel état, brisant les symétries de translation et $SU(2)$, n'est pas état propre du Hamiltonien de Heisenberg. Cependant, il a été montré, par exemple dans le cas de systèmes 2D, que l'état de Néel est stabilisé dans la limite thermodynamique pour des spins $S \geq 1$ pour un réseau carré, et des études numériques semblent indiquer que c'est aussi le cas pour des spins $S = 1/2$ [Neves et Perez, 1986; Reger et Young, 1988].

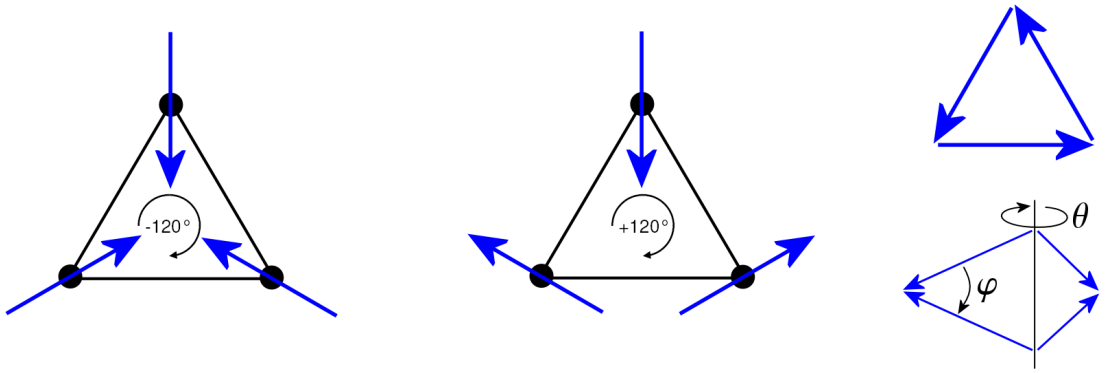


FIG. 1.4 – *(gauche)* Représentation de deux états fondamentaux non colinéaires pour des spins XY. Dans le premier cas, la chiralité est positive, dans le deuxième cas, elle est négative. *(droite)* Contrainte pour la minimisation de l'énergie sur un triangle et sur un tétraèdre. Dans le cas du tétraèdre, il y a deux degrés de liberté continus non contraints, paramétrés par les angles θ et ϕ.

disposés sur un triangle (cf. Fig. 1.1), deux états équivalents sont possibles, chacun d'énergie $E = J$, où J est la constante de couplage. Par conséquent, l'entropie par site $S = k_B \ln \Omega$, renseignant sur l'ensemble des états accessibles Ω, reste finie à température nulle dans ce système simple, et vaut $S/k_B = \frac{1}{3} \ln 2 \simeq 0.23$. A la limite thermodynamique du réseau triangulaire, l'entropie calculée [Wannier, 1950] vaut $S \simeq 0.323$. Ainsi, l'état fondamental d'un tel système est qualifié de désordonné, dans le sens où ce dernier peut, pendant un temps infini, explorer tous les états de plus basse énergie équivalents. De plus, l'entropie étant une grandeur extensive, sa valeur réduite à un site rend compte de la dégénérescence infinie de l'état fondamental en « quantifiant l'infinité ». Par exemple, on peut considérer que le modèle d'Ising sur réseau kagome est « un peu plus » dégénéré que le réseau triangulaire, son entropie $S/k_B = 0.502$ étant supérieure [Kano et Naya, 1953].

1.3.2 Influence des degrés de liberté de spin

Cependant, la frustration géométrique n'est pas le seul paramètre à entrer en compte pour obtenir une dégénérescence macroscopique de l'état fondamental. En effet, cette propriété dépend également de la dimension des spins ainsi que de la connectivité du réseau. Pour illustrer ceci, considérons des spins classiques XY (resp. Heisenberg), représentés par des vecteurs isotropes dans un plan donné (resp. dans l'espace 3D). Pour un réseau triangulaire ou kagome, le Hamiltonien peut dans ce cas se réexprimer sous la forme (à une constante additive près) :

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_{\triangle} (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3)^2 \tag{1.2}$$

où les spins $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$ et $\mathbf{S}_3$ appartiennent à la plaquette (*i.e.* au triangle) $\triangle$, et la somme s'effectue sur toutes les plaquettes du réseau. L'énergie totale du système est alors minimale à la seule condition que la somme des spins sur chaque plaquette

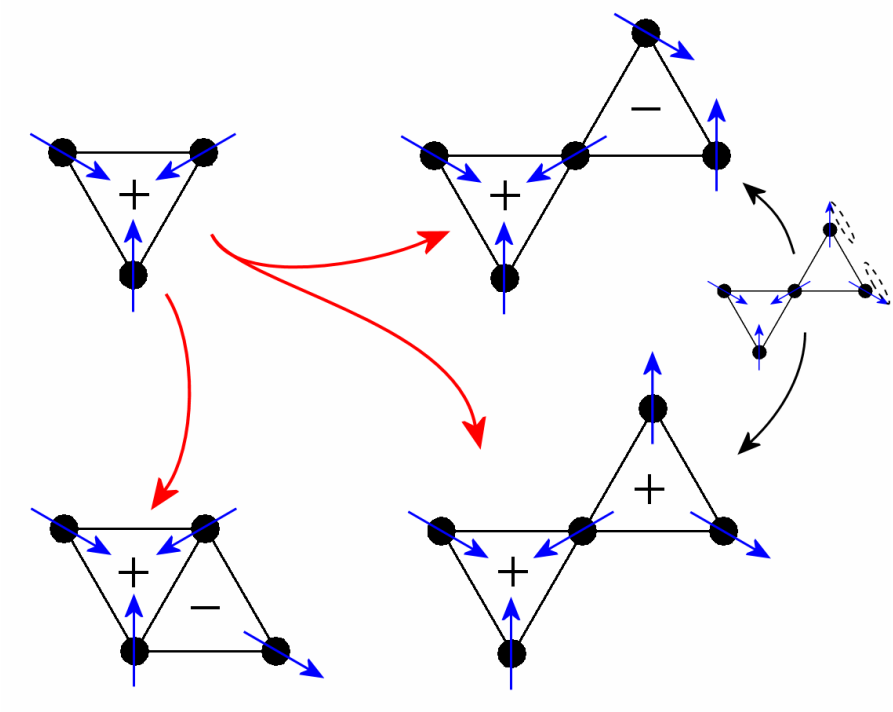


FIG. 1.5 – Pour des réseaux connectés par leurs arêtes, comme le réseau triangulaire, le choix de la chiralité du premier triangle va déterminer l'orientation de tous les spins sur le réseau pour des spins XY. Dans le cas de réseaux connectés par leurs sommets, le choix de la chiralité dans le premier triangle n'est pas suffisante pour déterminer l'orientation des spins dans les triangles voisins, et mène ainsi à une dégénérescence discrète des états. Dans le cas de spins Heisenberg, il est possible de tourner les spins continûment pour passer d'une phase l'autre (dégénérescence continue), ce mouvement étant représenté par les ellipses en pointillé.

soit nulle. La configuration de spins correspondante consiste donc à orienter chaque spin à 120° de ses premiers voisins (cf. Fig. 1.4). Dans le cas d'un triangle isolé pour des spins XY, l'orientation des spins peut être choisie de deux façons différentes, dans lesquelles les spins sont orientés à 120° de proche en proche en tournant dans le sens trigonométrique ou dans le sens inverse. L'état fondamental d'un tel système est donc doublement dégénéré (à la rotation globale près), chacun des états étant alors caractérisé par des chiralités opposées, notées + ou − selon l'orientation des spins.

Notons que la dégénérescence dans le cas de spins Heisenberg est quant à elle continue, la rotation de deux des spins autour du troisième ne coûtant en fait aucune énergie.

1.3.3 Influence de la connectivité du réseau

Limitons nous dans un premier temps au cas de spins coplanaires (ou XY), suffisants pour décrire l'apparition ou non d'une dégénérescence macroscopique des états dans la limite thermodynamique de réseaux étendus. Pour cela, considérons les ré-

seaux triangulaire et kagome. Dans le cas du réseau triangulaire, il est facile de se rendre compte (cf. Fig. 1.5) que le choix de la chiralité pour un triangle donné va déterminer les chiralités de tous les autres triangles, donc l'orientation de tous les spins du réseau. Ainsi, à la rotation globale près, ce réseau ne va présenter classiquement aucune dégénérescence (hormis le choix de la chiralité du premier triangle), mais un ordre magnétique non colinéaire à température nulle [2].

Le comportement magnétique du réseau kagome est cependant plus complexe. En effet, le choix de la chiralité d'une plaquette n'est pas suffisant pour déterminer toutes les chiralités du réseau (cf. Fig. 1.5). Ceci est en fait dû à la faible connectivité du réseau, et conduit alors à une dégénérescence macroscopique discrète de l'état fondamental. Une telle dégénérescence peut alors être décrite par un modèle de Potts à trois états, ou trois couleurs A, B, C, ces dernières correspondant aux trois orientations possibles des spins [Huse et Rutenberg, 1992]. La dégénérescence de l'état fondamental est alors décrite dans ce cas par l'ensemble des « 3-coloriages » du réseau kagome. Le nombre d'états fondamentaux pour un tel système varie alors en fonction du nombre de sites N comme 1.1833^N, menant ainsi à une entropie par site $S/k_B = 0.168$ [Ritchey *et al.*, 1993]. Cette valeur est plus faible que celle obtenue pour des spins Ising ($S/k_B = 0.502$), indiquant que le modèle d'Ising est plus frustré que le modèle XY sur réseau kagome.

Enfin, notons que dans le cas de spins isotropes Heisenberg et en l'absence de perturbations (donc de barrières d'énergie), tous ces états coplanaires sont connectés. Le système peut en effet passer d'un état à un autre par la rotation successive de deux spins autour du troisième sur des triangles donnés (cf. Fig. 1.5), ces opérations ne coûtant aucune énergie. La dégénérescence dans ce cas n'est plus discrète mais continue.

1.3.4 « Mesure » du degré de frustration d'un système

Dans la section 1.3.1, nous avons observé que l'entropie peut permettre de décrire le « degré de frustration » d'un système. Un autre paramètre F, correspondant aux degrés de liberté de l'état fondamental, peut aussi être défini pour mesurer la frustration dans le cas de spins XY ou Heisenberg [Moessner, 2001; Moessner et Ramirez, 2006]. Celui-ci s'exprime comme $F = D - K$, où D est le nombre total de degrés de liberté des spins et K le nombre de contraintes nécessaires pour que le système soit dans son état fondamental. Dans le cas de réseaux formés de N « briques élémentaires » de q spins à sommets partagés ($q = 3$ pour un réseau à base de triangles, et $q = 4$ pour un réseau à base de tétraèdres), F peut s'exprimer comme $F = N[n(q-2) - q]/2$, où n est le degré de liberté d'un spin ($n = 2$, 3 pour des spins respectivement XY et Heisenberg). On remarque alors que ce paramètre augmente avec la dimension des spins n et avec q. Etant donné qu'il est difficile en pratique d'avoir $n > 3$ et $q > 4$, les réseaux magnétiques formés de tétraèdres à sommets partagés (pyrochlore) sont probablement les systèmes réalistes dans lesquels la frustration est la plus forte.

[2] Notons que pour un réseau triangulaire de spins Heisenberg, la renormalisation de l'aimantation globale par les fluctuations quantiques, bien que plus importante que dans le réseau carré, n'est pas suffisante pour déstabiliser un tel ordre de type Néel [Jolicoeur et Guillou, 1989].

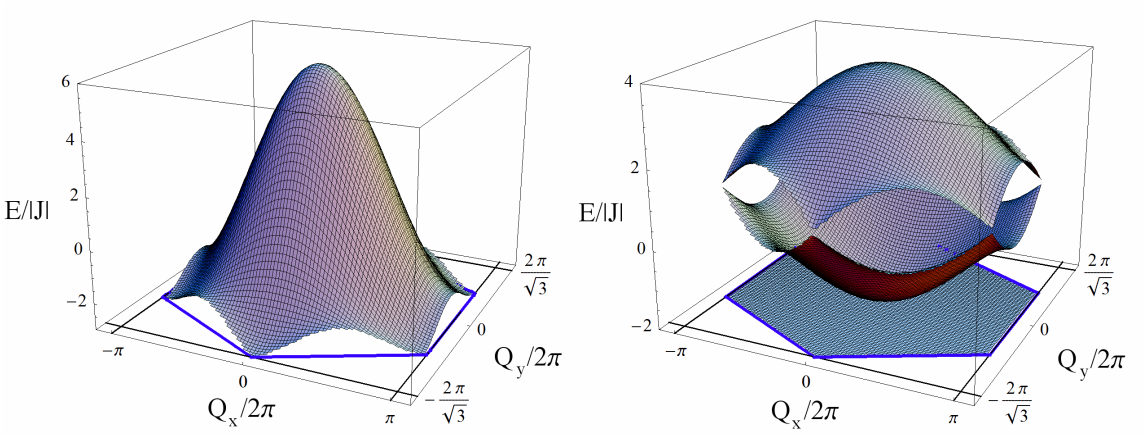


FIG. 1.6 – *(gauche)* Energie $E \propto -J(\mathbf{q})$ pour le réseau triangulaire. Les minimums sont observés aux sommets de la zone de Brillouin, représentée par l'hexagone en bleu. *(droite)* Energie $E \propto -J_\lambda(\mathbf{q})$ pour le réseau kagome, où $\lambda = 1$, 2, et 3 indice les trois branches d'énergie. Le minimum correspond à une branche non dispersive sur toute la zone de Brillouin.

1.3.5 Description en champ moyen des réseaux triangulaire et kagome

La méthode la plus simple pour appréhender le désordre dans un système est de traiter son Hamiltonien dans l'approximation de champ moyen. On calcule dans ce traitement la transformée de Fourier des interactions sur le réseau, qui est reliée à l'énergie du système $E \propto -J(\mathbf{q})$ [Bertaut, 1961; Coqblin, 1977], en considérant que la structure magnétique n'est décrite que par un seul vecteur de propagation $\mathbf{q}$. On cherche alors, de manière à minimiser l'énergie, quel est le vecteur de propagation $\mathbf{q_0}$ qui maximise $J(\mathbf{q})$. Les résultats de tels calculs sont présentés sur la figure 1.6, pour les réseaux triangulaire et kagome. Notons que le nombre de branches obtenues est égal au nombre de spins dans la maille cristallographique, soit une pour le réseau triangulaire, et trois pour le réseau kagome.

Alors que dans le cas du réseau triangulaire on observe un minimum de l'énergie aux sommets de la zone de Brillouin, le réseau kagome présente une branche d'énergie minimale complètement plate. Par conséquent, toutes les configurations associées à un vecteur quelconque $\mathbf{q}$ de la zone de Brillouin sont équivalentes en énergie, et on peut passer de l'une à l'autre sans avoir à franchir de barrières d'énergie. Ainsi, l'état fondamental du système est dégénéré.

Soulignons cependant que dans l'approximation de champ moyen, l'effet des fluctuations quantiques et thermiques n'est pas pris en compte. Des traitements plus élaborés sont donc nécessaires, pour déterminer si la dégénérescence des états est robuste face à la présence de ces fluctuations [Chubukov, 1992]. Même si ce n'est pas le cas, ce traitement nous indique toutefois que la densité d'états de basse énergie dans les systèmes fortement frustrés sera probablement beaucoup plus élevée que dans les systèmes plus conventionnels.

Chapitre 2

Etats magnétiques originaux

2.1 Motivations pour l'étude de systèmes frustrés

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la frustration dans les systèmes magnétiques est un élément déstabilisant l'ordre conventionnel de Néel. Le plus souvent, cette frustration mène à une dégénérescence macroscopique des états de plus basse énergie. Il apparaît alors que les plus petites perturbations dans le Hamiltonien de tels systèmes peuvent avoir des conséquences dramatiques en levant en partie (ou complètement) les dégénérescences. Ainsi, un des principaux objectifs de l'étude de systèmes frustrés est de décrire les comportements statiques et dynamiques des états résultants, qui sont aussi originaux que variés.

Un des exemples les plus frappants est probablement l'effet des fluctuations quantiques, qui, dans les réseaux frustrés, peut mener à des états purement quantiques sans analogues classiques (états RVB ou *Resonating Valence Bond*, valence bond crystal, ...). Les comportements des réseaux frustrés sont en ce sens bien différents des réseaux conventionnels, dans lesquels les fluctuations quantiques ne sont cruciales que pour des systèmes unidimensionnels. Classiquement, les fluctuations thermiques jouent elles aussi un rôle important, pouvant par exemple être à l'origine de phénomènes d'ordre par le désordre.

Nous proposons ainsi dans ce chapitre de discuter les différents états, classiques et quantiques, que l'on peut rencontrer dans les systèmes largement frustrés.

2.2 Les états liquides

2.2.1 Liquide de spins quantique

Les liquides de spins quantiques ont tout d'abord été étudiés dans des systèmes unidimensionnels. Dans le cas de chaînes de spins $S = 1$, Haldane a prédit [Haldane, 1983] que la fonction de corrélations de spins est à décroissance exponentielle

$$\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \propto (-1)^{|i-j|} \mathrm{e}^{-|\mathbf{R}_{ij}|/\zeta}, \tag{2.1}$$

où $\mathbf{R}_{ij}$ est la distance entre les spins i et j, et ζ est la longueur de corrélation. A celle-ci correspond un gap dans le spectre des excitations de spins entre le niveau

fondamental singulet et le premier état excité triplet, ce qui a pu être vérifié dans plusieurs systèmes expérimentaux [Renard *et al.*, 1988].

Tout système magnétique à gap de spin avec une longueur de corrélation finie à température nulle est alors appelé liquide de spins [Mila, 2000]. Cette appellation provient de l'analogie que l'on peut faire entre la forme des corrélations de spins dans ces systèmes et les corrélations structurales dans les liquides. Les liquides de spins diffèrent d'états paramagnétiques où les moments fluctuent de façon indépendante, entre autre par l'existence de fortes corrélations à courte portée. Ces dernières varient faiblement avec la température et persistent à des températures bien inférieures à celle qui correspond à l'énergie des interactions. Ceci a conduit Villain à introduire la notion de paramagnétiques coopératifs [Villain, 1979]. Dans un tel état, le système reste invariant par les translations du réseau et ne brise pas la symétrie $SU(2)$ [Misguich et Lhuillier, 2003].

Le cas du réseau kagome

Pour caractériser les corrélations dans un système magnétique, le moyen le plus direct est probablement la diagonalisation exacte du Hamiltonien sur une partie finie du réseau. Ces calculs effectués sur un réseau kagome de spins 1/2 concluent que l'état fondamental d'un tel système est désordonné [Zeng et Elser, 1990], et que les corrélations spin-spin restent à courte portée [Elstner et Young, 1994]. Des résultats similaires ont été obtenus par Leung et Elser [Leung et Elser, 1993] pour les corrélations dimère-dimère, qui sont cohérentes avec un état fondamental dimérisé avec des corrélations à courte portée. De plus, Chalker et Eastmond ont étudié différentes fonctions de corrélations (de spins, de dimères, chirales, ...) [Chalker *et al.*, 1992]. Malgré la faible taille des échantillons considérés (inférieurs ou égaux à 18 sites), leurs résultats suggèrent un état de type liquide de spins, conservant toutes les symétries du système.

Des calculs ultérieurs ont indiqué que le spectre d'excitations dans ce système est très particulier [Lecheminant *et al.*, 1997; Waldtmann *et al.*, 1998; Misguich et Lhuillier, 2003]. Il semblerait en effet qu'un gap de spin existe bien dans ce réseau ($\Delta \simeq J/20$) entre l'état fondamental et le premier état excité triplet, bien que la taille des échantillons (36 spins) ne soit pas suffisamment élevée pour confirmer son existence dans la limite thermodynamique. Cependant, alors que les études antérieures sous-entendaient l'absence d'état intermédiaire entre le singulet et le triplet [Leung et Elser, 1993], un continuum d'états singulets apparaîtrait dans ce gap : les calculs ne semblent pas indiquer l'existence d'un gap dans ce spectre de singulets dans la limite thermodynamique. Le nombre d'états dans le continuum varie alors comme 1.15^N pour des valeurs de N inférieures à 36 spins.

Une interprétation de ces états singulets de basse énergie en terme d'états RVB a été proposée [Zeng et Elser, 1995; Mila, 1998; Mambrini et Mila, 2000]. Rappelons que Anderson en 1973 [Anderson, 1973] avait introduit la notion d'états RVB ou « Resonating Valence Bond » comme une superposition des produits tensoriels d'états singulets à deux spins pour décrire l'état fondamental du réseau triangulaire. Cette description a été invalidée pour le réseau triangulaire (ordre antiferromagnétique à $T = 0$) mais les études citées ci-dessus sur le réseau kagome ont permis de

montrer que l'ensemble de ces résultats était compatible avec un état fondamental de type SRRVB (Short Range Resonating Valence Bond). Un tel état est une variante de l'état RVB, les spins formant les singulets étant cette fois-ci uniquement premiers voisins. Les résultats de Mambrini et Mila ont ainsi permis de montrer qu'un tel modèle reproduit bien les caractéristiques de basse énergie du spectre. En particulier, le nombre d'états singulets dans le gap ainsi que l'allure du spectre d'excitation sont très proches des résultats de diagonalisation exacte.

Enfin, dans le cas du réseau pyrochlore, il a été montré [Canals et Lacroix, 1998; Canals et Lacroix, 2000] que l'état fondamental est un état singulet (non magnétique) liquide de spins avec des longueurs de corrélation de l'ordre de quelques distances atomiques. Le bas du spectre pourrait avoir les mêmes caractéristiques que le réseau kagome avec des excitations non magnétiques dans le gap singulet-triplet [Fouet *et al.*, 2003], mais ceci reste à confirmer.

2.2.2 Liquide de spins classique dans le réseau kagome

Il est possible de définir un liquide de spins classique, comme étant un état désordonné fluctuant, caractérisé par une forte dégénérescence des états de plus basse énergie. Dans ce cadre, le modèle de Heisenberg classique sur réseau kagome a fait l'objet de nombreuses études. Il semble aujourd'hui clair, en partie du fait de sa faible connectivité, que ce réseau stabilise un état liquide de spins [Chalker *et al.*, 1992; Reimers et Berlinsky, 1993; Garanin et Canals, 1999].

La dégénérescence de l'état fondamental dans ce système est continue, étant donné qu'il est possible de passer d'un état fondamental à un autre par rotation de deux spins autour du troisième sur des triangles donnés [Huse et Rutenberg, 1992; Chandra *et al.*, 1993]. Cette opération, conservant le produit scalaire entre les spins, ne coûte aucune énergie au système en l'absence de perturbations dans le Hamiltonien. Ces excitations d'énergie nulle, nommées « modes mous », sont illustrées dans le cas des phases particulières ordonnées $q = 0$ et $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sur la figrue 2.1. La conséquence de ces modes est l'existence d'un spectre d'excitation de basse énergie très particulier : les calculs d'ondes de spins linéaires montrent en effet l'existence d'une branche d'excitation non dispersive à $\omega = 0$ [Harris *et al.*, 1992]. Pour une description plus complète de ces spectres d'énergie, le lecteur pourra se reporter à la partie V, dans laquelle nous étudions en détail la dynamique du réseau kagome de spins classiques.

Un tel état dégénéré est cependant très fragile, étant donné que toute perturbation extérieure va pouvoir lever les dégénérescences et ne sélectionner qu'un ou plusieurs états fondamentaux. Ces perturbations peuvent être très diverses : couplages seconds et troisièmes voisins [Harris *et al.*, 1992], interactions Dzyaloshinsky-Moriya [Elhajal *et al.*, 2002], champ magnétique appliqué [Zhitomirsky, 2002], ... Cependant, en l'absence de telles perturbations, ce sont les fluctuations thermiques qui permettent de sélectionner certains états de plus basse énergie, conduisant aux plus grandes densités d'excitations, phénomène connu sous le nom d'« ordre par le désordre »[Villain *et al.*, 1980; Henley, 1989]. Ce phénomène de sélection entropique a ensuite été généralisé au cas des fluctuations quantiques.

Plusieurs études, utilisant notamment des méthodes de Monté Carlo, ont permis

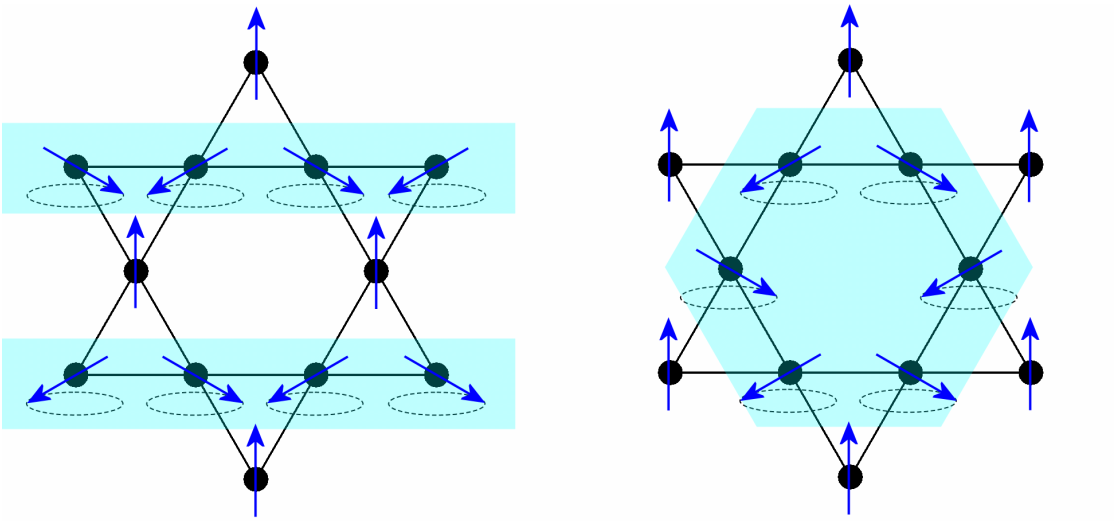


FIG. 2.1 – Excitations d'énergie nulle, ou « modes mous », pour les phases $q = 0$ *(gauche)* et $q = \sqrt{3}\times\sqrt{3}$ *(droite)*. Dans le cas de la phase $q = 0$ (resp. $q = \sqrt{3}\times\sqrt{3}$), les spins impliqués forment une chaîne (resp. un hexagone).

de montrer que l'ordre par le désordre dans le réseau kagome sélectionne les états coplanaires [Chalker *et al.*, 1992; Reimers et Berlinsky, 1993], ces états maximisant alors l'entropie. Parmi ces phases, les configurations ordonnées $q = 0$ et $q = \sqrt{3}\times\sqrt{3}$, représentées sur la figure 2.1 ont été particulièrement étudiées, afin de déterminer si le phénomène d'ordre par le désordre pouvait sélectionner l'une d'elles, entraînant éventuellement l'apparition d'un ordre à longue portée à température nulle. De ce fait, la prise en compte des fluctuations thermiques semble favoriser l'apparition d'états de type $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. Des résultats identiques ont été obtenus par certains calculs prenant en compte les fluctuations quantiques à température nulle [Chubukov, 1992; Sachdev, 1992]. Cependant, bien que les corrélations nématiques, rendant compte de la coplanarité, semblent diverger à basse température [Chalker *et al.*, 1992], les corrélations de spins et chirales restent à courte portée [Reimers et Berlinsky, 1993]. De plus, bien que la fonction de corrélation $C_{\sqrt{3}}(\mathbf{r})$ de la phase $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$

$$C_{\sqrt{3}}(\mathbf{r}) = \frac{\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_\mathbf{r} \rangle}{\cos(\mathbf{q}_{\sqrt{3}} \cdot \mathbf{r})}, \tag{2.2}$$

où $\mathbf{q}_{\sqrt{3}}$ est le vecteur de propagation, semble décroître algébriquement avec la distance $\mathbf{r}$, il n'a pas été encore possible de montrer une divergence de la longueur de corrélation associée quand $T \to 0$. Ainsi, dans le réseau kagome, il est maintenant bien établi que le système est liquide, quoique la possibilité d'une transition vers un état ordonné de paramètre d'ordre non conventionnel ne soit pas exclue.

Pour finir, notons que le réseau pyrochlore, de la même façon que le réseau kagome, présente un état liquide de spins classique à basse température [Moessner et Chalker, 1998b; Canals et Garanin, 2001]. A la différence du réseau kagome, Moessner et Chalker ont montré, par des calculs Monté Carlo, l'absence de sélection entropique par les fluctuations thermiques dans le système pyrochlore [Moessner et Chalker, 1998b].

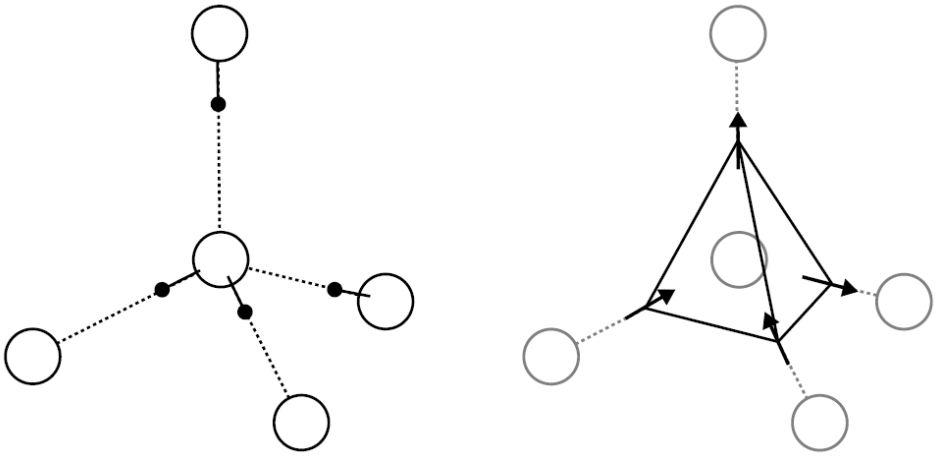


FIG. 2.2 – *(gauche)* Arrangement des protons (petits cercles) autour d'un ion d'oxygène (grands cercles) dans la glace. Chaque oxygène a quatre oxygènes voisins, formant un tétraèdre. La distribution des protons dans laquelle deux protons sont proches et deux protons sont éloignés de l'atome d'oxygène minimise alors l'énergie du système. *(droite)* Même système, dans lequel le centre de gravité des protons est représentée par des flèches, montrant l'analogie qui peut être faite avec le cas de spins disposés aux sommets de tétraèdres à sommets partagés (réseau pyrochlore).

2.3 Les glaces de spins

La notion de frustration est souvent associée à la présence de couplages antiferromagnétiques. Cependant, il est possible d'obtenir de la frustration avec des interactions ferromagnétiques, en les combinant par exemple avec de l'anisotropie sur site. Ce phénomène a été beaucoup étudié, tant expérimentalement que théoriquement, dans le cas des réseaux pyrochlores [Bramwell et Gingras, 2001], et plus récemment dans le cas des réseaux kagome [Wills *et al.*, 2002].

Anderson a montré que le modèle d'Ising sur le réseau pyrochlore conduit à une entropie par site finie à température nulle [Anderson, 1956]. Pour cela il suffit de se rendre compte que l'énergie d'un tel système est minimisée si les interactions sont antiferromagnétiques en imposant deux spins up et deux spins down. Ceci conduit dans le cas d'un tétraèdre à six états de plus basse énergie. Ainsi, en se plaçant dans l'approximation de Pauling [Pauling, 1935], qui ne prend pas en compte les effets de boucle fermée dans le réseau, on obtient une entropie $S/k_B \simeq \frac{1}{2}\ln\frac{3}{2} \simeq 0.203$. Des études Monté Carlo ont permis d'évaluer l'entropie de ce système et de montrer que l'estimation faite par Anderson est très proche du résultat obtenu, indiquant ainsi un très faible couplage entre les tétraèdres [Kobayashi *et al.*, 1998]. Dans un tel système, les corrélations de spins sont à très courte portée.

Cependant, il est difficile, expérimentalement, d'obtenir des réseaux dans lesquels l'anisotropie sur chaque site est orientée selon une seule direction. En effet, dans le cas des réseaux pyrochlore, une telle anisotropie ne respecte pas la symétrie du cristal. Dans ce cas, un axe d'anisotropie compatible avec la structure cristallographique est l'axe [111] pointant vers le centre des tétraèdres. La combinaison de cette anisotropie

avec des couplages antiferromagnétiques mène alors à un ordre de Néel non colinéaire à longue portée, de vecteur de propagation $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$. Cependant, si on la combine avec des couplages ferromagnétiques, on fait apparaître de la frustration dans le système [Harris *et al.*, 1997]. Dans ce cas, pour des anisotropies suffisamment élevées, on peut considérer ce modèle comme un modèle d'Ising dans lequel les axes de quantification sont locaux, orientés dans les directions [111] du cristal, et varient ainsi d'un site à l'autre. L'énergie de l'état fondamental est alors minimisée pour une configuration de spins (« two-in and two-out ») dans laquelle deux spins pointent vers l'intérieur des tétraèdres et deux spins vers l'extérieur, ces règles conduisant à une dégénérescence macroscopique des états de plus basse énergie. Ces règles, connues sous le nom de « ice rules », avaient été à l'origine introduites pour décrire la structure cristallographique de la glace constituée de molécules d'eau (ou plus précisément d'une de ces phases), dans laquelle deux protons sont proches et deux protons sont éloignés de chaque ion d'oxygène (cf. Fig. 2.2). Pauling avait ainsi montré [Pauling, 1935] que ces règles ne conduisent pas à un ordre des protons mais plutôt à une dégénérescence macroscopique, à cause des six possibilités de distribuer les protons autour d'un ion d'oxygène donné.

Enfin, notons que des modèles de glace de spins ont récemment été proposés sur les réseaux kagome et carré [Wills *et al.*, 2002]. Dans le cas du réseau kagome, l'énergie est minimisée en orientant les spins dans le plan kagome, avec les configurations « two-in one-out » ou « one-in two-out ». L'entropie résiduelle a été évaluée à $S/k_B = 0.498$ qui est proche de la valeur approchée $S/k_B \simeq \frac{1}{3}\ln\frac{9}{2}$ dans l'approximation de Pauling. Ces travaux montrent ainsi que le « kagome spin ice » semble plus dégénéré que son homologue tri-dimensionnel (pyrochlore).

2.4 Les cristaux à liaison de valence

Les corrélations de spins dans les systèmes frustrés sont, comme nous venons de le décrire dans les paragraphes précédents, souvent à très courte portée. A tort, on associe souvent à de telles corrélations un état magnétique fondamental désordonné. Cependant, un système peut être considéré comme ordonné lorsqu'il existe une fonction de corrélation entre entités non nécessairement de spins dont la longueur associée diverge à une température donnée. Il est en ce sens possible de trouver des états ordonnés, dont la longueur de corrélation de spins reste à très courte portée. C'est par exemple le cas des cristaux à liaison de valence ou VBC (*Valence Bond Crystal*) [Misguich et Lhuillier, 2003]. Dans ce cas, ce sont les corrélations de dimères (ou trimères, quadrumères, ...) qui deviennent à longue portée, tandis que les corrélations de spins restent à très courte portée. Notons que de tels états brisent la symétrie de translation, mais pas la symétrie $SU(2)$, ce qui les différencie de ce point de vue d'états de Néel.

L'état VBC a été intensivement étudié dans le cas de systèmes unidimensionnels, comme par exemple dans le modèle $J_1 - J_2$, où il est stabilisé pour $J_2/J_1 \gtrsim 0.24$, avec J_1 et J_2 les couplages premiers et seconds voisins respectivement [Affleck, 1989]. En particulier, pour $J_2/J_1 = 0.5$, l'état fondamental doublement dégénéré du système

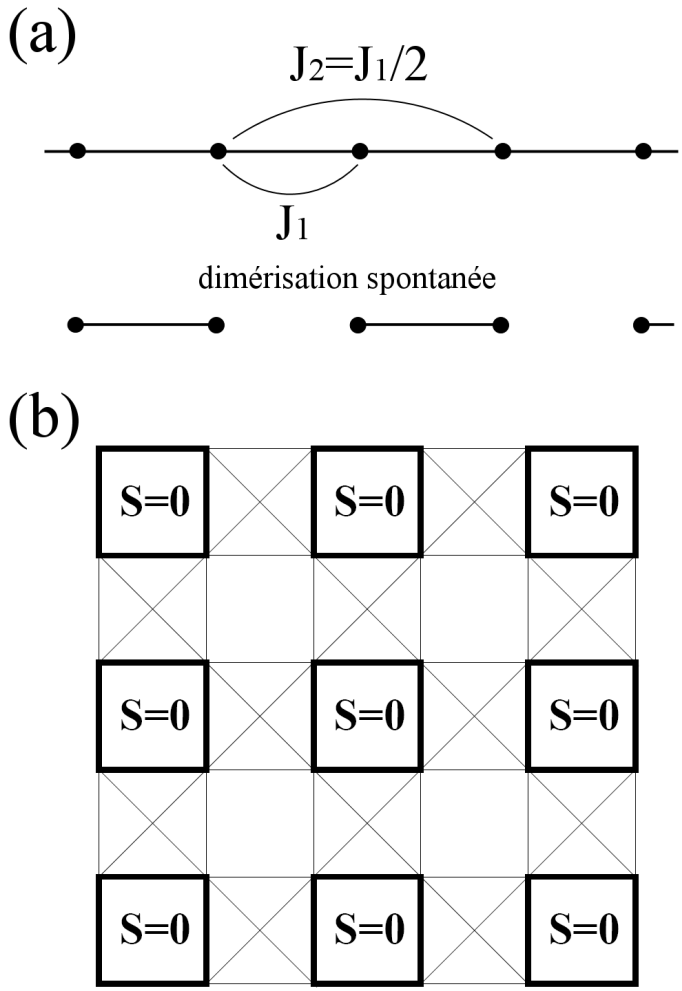


FIG. 2.3 – (a) Chaîne de Majumdar-Ghosh avec un état fondamental qui se dimérise spontanément pour $J_2/J_1 = 0.5$. (b) Etat VBC sur réseau damier. Les traits gras représentent les états singulets à quatre spins, ou quadrimères.

est un produit exact de dimères [Majumdar et Ghosh, 1969] :

$$\prod_{n=1}^{N/2} |(2n, 2n \pm 1)\rangle, \tag{2.3}$$

où $|(2n, 2n \pm 1)\rangle$ est un état singulet formé par deux spins voisins $2n$ et $2n \pm 1$.

Un tel état de type VBC peut être état fondamental de systèmes bidimensionnels, comme c'est le cas du réseau damier de spins 1/2. En effet, alors que ce réseau était pressenti comme étant l'équivalent bidimensionnel du réseau pyrochlore, des études ont montré [Canals, 2002; Fouet *et al.*, 2003] que l'état fondamental d'un tel système n'est pas un liquide de spins mais semble bien décrit par un état de type VBC. Cet état correspond alors au produit direct d'états singulets à quatre spins (cf. Fig. 2.3).

Enfin, notons que certaines études ont proposé que l'état fondamental du réseau kagome de spins 1/2 pourrait briser la symétrie de translation et sélectionner un

état de type VBC. Deux cristaux à liaison de valence ont ainsi été proposés, le premier étant formé d'étoiles résonnantes de 6 dimères [Syromyatnikov et Maleyev, 2002], et le second d'hexagones [Nikolic et Senthil, 2003]. Cependant, les résultats numériques de diagonalisation exacte ne semblent pas être cohérents avec de tels états fondamentaux [Misguich et Lhuillier, 2003].

2.5 Conclusion

Nous avons présentés dans ce chapitre plusieurs exemples de phases magnétiques originales induites par la frustration géométrique : liquides de spins, glace de spins et cristaux à liaison de valence. Cependant, de nombreux autres états exotiques peuvent être rencontrés dans les composés présentant de la frustration magnétique. Parmi eux, nous pouvons citer les états non colinéaires (ou non coplanaires) qui peuvent être stabilisés lorsque la frustration entre en compétition avec d'autres interactions, ou encore l'état verre de spins topologique, introduit par Chandra *et al.* en 1993 [Chandra *et al.*, 1993]. En effet, ces derniers ont suggéré que la présence de frustration seule pouvait stabiliser une phase analogue à celle des verres de spins. Cependant, le paysage d'états dans l'espace des phases diffère du paysage hiérarchique des verres de spins « conventionnels ». A l'heure actuelle, une autre étude théorique est venue étayer cette plausibilité [Mila et Dean, 2002] et certains composés présentent des transitions de type verre de spins, malgré un désordre structural quasiment absent. Ces composés pourraient ainsi constituer des matérialisations de ce type de phase [Wills *et al.*, 2000; Möller et Moessner, 2006; Wang *et al.*, 2006].

Cette grande richesse d'états magnétiques exotiques est l'une des motivations principales de l'étude des systèmes fortement frustrés.

Chapitre 3

Frustration dans les réseaux à sommets partagés : aspects expérimentaux

Nous avons jusqu'ici présenté les principes généraux de la frustration (chapitre 1) et décrit certains états magnétiques exotiques qu'elle peut en théorie engendrer (chapitre 2). Toutefois, la réalité est souvent plus compliquée. Ce chapitre est dédié à la description de quelques systèmes expérimentaux à frustration géométrique. Dans ce cadre, nous présenterons dans un premier temps certaines signatures expérimentales de la frustration. Nous décrirons ensuite certains composés et familles de composés présentant de la frustration géométrique, en nous limitant aux réseaux à sommets partagés (réseaux kagome (2D) et pyrochlore (3D)). Nous verrons ainsi que, si de nombreux composés présentent de la frustration géométrique, peu d'entre eux réunissent les conditions nécessaires pour stabiliser des états exotiques de type liquides, glaces, ...

3.1 Quelques signatures expérimentales de la frustration

Dans les systèmes tridimensionnels conventionnels, comme par exemple le réseau cubique, l'ordre de Néel à longue portée apparaît à des températures qui sont de l'ordre de la température de Curie-Weiss θ du système, cette dernière étant liée aux interactions d'échange dans le composé. Dans les systèmes bidimensionnels, bien qu'un ordre ne soit pas possible à température finie dans le modèle de Heisenberg [Mermin et Wagner, 1966], la forte évolution des corrélations à des températures de l'ordre de θ se manifeste généralement lors de mesures macroscopiques par un écart aux comportements paramagnétiques habituels (présence d'anomalie dans les mesures de chaleur spécifique ou de susceptibilité magnétique, déviation par rapport à la loi de Curie-Weiss, ...).

Un des principaux effets de la frustration est d'inhiber l'apparition de corrélations à longue portée. Ainsi, à la différence des systèmes évoqués ci-dessus, les systèmes frustrés, dans lesquels les corrélations magnétiques présentent des évolutions

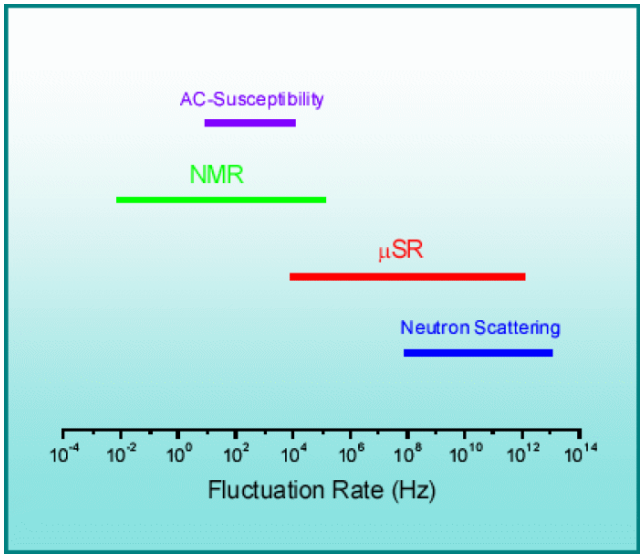


FIG. 3.1 – Fenêtres de temps des différentes sondes (locales ou globales) du magnétisme.

beaucoup moins drastiques en fonction de la température, restent paramagnétiques jusqu'à des températures bien plus basses que la température de Curie-Weiss. Expérimentalement, il est commun d'observer à très basse température que les composés frustrés présentent finalement une mise en ordre ou un gel de type verre de spins. Ceci est généralement dû à des termes perturbatifs pouvant intervenir dans le Hamiltonien. Un moyen de « mesurer » le degré de frustration d'un système expérimental est le rapport [Ramirez, 1994]

$$f = \frac{\theta}{T_C}, \tag{3.1}$$

où θ est la température de Curie-Weiss du composé, qui est liée aux constantes de couplage dans le système, et T_C est la température à laquelle la transition vers un état ordonné ou verre de spins est effectivement observée dans le système. Dans un système non frustré, $T_c \simeq \theta$, et le rapport est proche de $f \simeq 1$. Dans le cas de réseaux frustrés, la valeur de f, théoriquement infinie dans le cas où le système reste fluctuant même à température nulle, peut atteindre des valeurs très élevées ($f \gtrsim 100$).

Pour mettre en évidence de tels comportements, les sondes du magnétisme sont nombreuses. Parmi elles, nous pouvons distinguer les sondes globales, comme les mesures de magnétométrie et de chaleur spécifique, permettant de décrire les propriétés macroscopiques d'un matériau, et la diffusion de neutrons, sonde microscopique donnant accès directement aux corrélations de spins statiques et dynamiques. C'est un moyen unique de mesurer la dépendance des corrélations et des excitations en fonction du vecteur de diffusion et de l'énergie (cf. section 4.2 et [Lovesey, 1984]). Dans les systèmes frustrés, la suppression de l'ordre de Néel peut par exemple se traduire dans la diffusion élastique par une absence de pics de Bragg magnétiques. Il est par contre possible d'observer un signal ondulant, la largeur de chaque vague étant inversement proportionnelle à la longueur de corrélation magnétique.

La $\mu-$SR (*Muon Spin Relaxation*) ou la RMN (*Résonance Magnétique Nucléaire*), sont quant à elles des sondes locales des propriétés statiques et dynamiques des spins électroniques. Elles permettent entre autre de mesurer les fluctuations de spins. Plus particulièrement, le muon est une sonde magnétique locale d'une extrême sensibilité, fournissant des informations tant statiques que dynamiques, intégrées sur les modes spatiaux **k** de Fourier. Il permet une analyse de phénomènes dynamiques sur des fenêtres de temps complémentaires aux autres sondes du magnétisme (cf. Fig. 3.1). Ainsi, dans le cas de réseaux frustrés, de telles mesures peuvent par exemple permettre de déterminer si le système transite vers un état de gel, ou bien s'il reste fluctuant jusqu'aux plus basses températures.

L'ensemble de ces techniques complémentaires permet finalement d'obtenir une description détaillée de systèmes expérimentaux, et de détecter ainsi des comportements magnétiques intéressants [Ramirez, 2001].

3.2 Quelques composés tridimensionnels

Dans les composés présentant une structure **spinelle**, de formule chimique AB_2O_4, les ions magnétiques B forment un réseau de tétraèdres connectés par leurs sommets (réseau de type pyrochlore). Cette famille est unique dans le sens où elle est caractérisée, en plus d'une forte dégénérescence de spins, par la présence de degrés de libertés orbitaux, de charge magnétoélastiques, magnétoélectriques, ...

La présence et le rôle de ces degrés de liberté supplémentaires dépend du choix de l'ion non magnétique A et du métal de transition B. Des phénomènes complexes résultent de la réorganisation de ces degrés de liberté en présence de frustration entraînant une grande variété de comportements magnétiques différents. Par exemple, dans les composés $CdCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ et $HgCr_2O_4$, pourtant caractérisés par une grande dégénérescence des états de spin, on observe l'apparition d'une transition de phase magnétique induite par une transition structurale et la présence de forts couplages spin-réseau et des phases de plateau sous champ [Ueda *et al.*, 2006]. Un exemple intéressant est le composé $ZnCr_2O_4$ qui s'ordonne antiferromagnétiquement autour de 16 K, la température de Curie-Weiss θ étant pourtant de l'ordre de -350 K. La longueur de corrélation magnétique dans ce composé reste finie sous θ au-dessus de la transition, et des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont permis de sonder les excitations dans ce système. Celles-ci sont caractéristiques de la formation d'états singulets impliquant les six spins d'un même hexagone [Lee *et al.*, 2002].

D'autres composés, comme ZnV_2O_4, MgV_2O_4 et $MgTi_2O_4$ (ions magnétiques V^{3+} et Ti^{3+}) possèdent des degrés de liberté orbitaux. Dans ces composés, il semble que ce soit l'apparition d'un ordre orbital qui entraîne une transition de phase magnétique [Matteo *et al.*, 2004]. Signalons enfin que des états fluctuants à basse température autres que les liquides de spins ont été proposés, tels que le liquide de spins et d'orbite dans le composé sulfospinelle $FeSc_2O_4$ [Fritsch *et al.*, 2004].

La famille **pyrochlore** $A_2B_2O_7$, dans laquelle $A=R^{3+}$ est une terre rare et $B=M^{4+}$ un métal de transition, a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières années [Greedan, 2006]. Cet intérêt est principalement dû à la grande variété

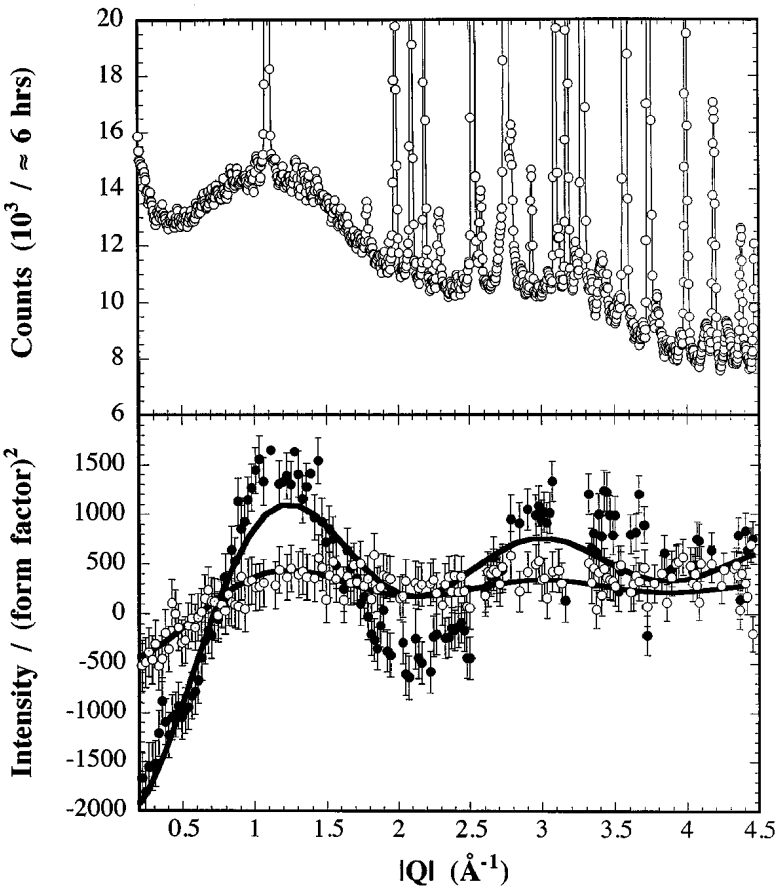


FIG. 3.2 – *(haut)* Diagramme de diffraction neutronique pour le composé $Tb_2Ti_2O_7$ à 2.5 K. *(bas)* Différence entre le diagramme mesuré à 2.5 K (cercles pleins)(resp. 50 K (cercles vides)) et le diagramme à 100 K. Les lignes représentent le signal attendu dans le cas de corrélations uniquement entre spins premiers voisins (équation 3.2) [Gardner *et al.*, 1999].

de comportements magnétiques que cette structure cristallographique peut générer, selon le choix du métal de transition ou de l'ion de terre rare, chacun de ces éléments formant un réseau pyrochlore. Le signe et la valeur des interactions d'échange sont alors fortement affectés par le choix des éléments A et B, ceci pouvant conduire à des couplage ferro et/ou antiferromagnétiques au sein du système.

Ces composés, très sensibles à la structure électronique et particulièrement à l'état fondamental de la terre R^{3+} en présence de champ cristallin, peuvent présenter une transition vers un état ordonné tel que $Er_2Ti_2O_7$ [Lago *et al.*, 2005] ou une transition verre de spins à basse température. C'est par exemple le cas du composé $(Tb_{1-x}La_x)_2Mo_2O_7$ pour $x = 0$, pourtant exempt de tout désordre structural [Gaulin *et al.*, 1992; Apetrei *et al.*, 2006]. Apetrei *et al.* ont de plus montré que cet état verre de spins est très sensible à la valeur de la substitution x, ainsi qu'à la pression appliquée : le système transite vers un état ferromagnétique non coplanaire pour $x = 0.2$, ce dernier pouvant ensuite être détruit par l'application d'une pression suffisante, pour laisser place de nouveau à un état de verre.

Certains de ces composés ($Tb_2Sn_2O_7$, $Dy_2Ti_2O_7$, $Ho_2Ti_2O_7$, ...) présentent quant

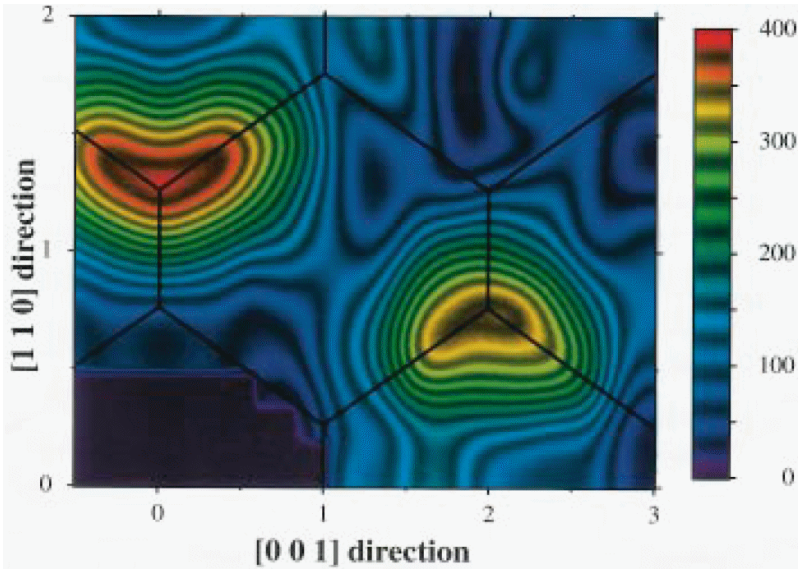


FIG. 3.3 – Amplitude de fluctuation de spins du composé $(Y_{0.97}Sc_{0.03})Mn_2$ dans le plan [110]-[001] en fonction du vecteur de diffusion à 10 K pour une énergie de transfert de 10 meV [Ballou *et al.*, 1996]. La ligne noire représente l'intersection de la zone de Brillouin avec le plan de diffusion.

à eux des états glace de spins (glace de spins « ordonnée », glace de spins « dipolaire ») [Bramwell et Gingras, 2001; Tabata *et al.*, 2006; Mirebeau *et al.*, 2005; Bert *et al.*, 2006], résultant de la combinaison de la forte anisotropie des ions de terre rare et de la présence de couplages ferromagnétiques.

Enfin, il est possible d'obtenir des états fluctuant de type liquide de spin, comme c'est par exemple le cas du composé $Tb_2Ti_2O_7$ [Gardner *et al.*, 1999]. Des mesures de diffraction de neutrons sur des échantillons polycristallins (cf. Fig. 3.2) ont montré que les corrélations restent dans ce système à très courte portée jusqu'à 70 mK, malgré une température de Curie-Weiss $\theta = -19$ K. En effet, la dépendance de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion est très proche de celle obtenue en considérant uniquement des corrélations entre spins premiers voisins :

$$I(Q) \simeq \sum_{ij} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \frac{\sin(Q\, r_{ij})}{Q\, r_{ij}} \simeq \frac{\sin(Q\, r)}{Q\, r}, \tag{3.2}$$

r_{ij} et r étant respectivement la distance entre les spins i et j et la distance entre deux spins voisins. Notons qu'un tel état dans ce système est cependant très surprenant, étant donné que la prise en compte de l'anisotropie sur site, de l'échange antiferromagnétique ainsi que du couplage dipolaire (dont la contribution est importante à basse température pour de grands spins) devrait normalement conduire à un état ordonné de vecteur de propagation $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$. Des études ont par ailleurs montré que cet état liquide est très sensible aux perturbations et présente un ordre antiferromagnétique à longue portée complexe lors de l'application d'une pression suffisante ou d'un champ magnétique [Mirebeau *et al.*, 2002; Mirebeau *et al.*, 2004]. La stabilisation de cet état liquide de spins, dans lequel les fluctuations quantiques entre le doublet fondamental et le premier excité semblent jouer un rôle

important, est aujourd'hui toujours une énigme [Enjalran *et al.*, 2004].

Mentionnons une dernière classe de composés, les **phases de laves** RMn_2, dans laquelle l'ion R peut être Y, Sc, Th, ... ou une terre rare. Ces composés sont légèrement différents de ceux exposés précédemment, étant donné qu'il s'agit de systèmes à magnétisme itinérant. Certains présentent une instabilité magnétique-non magnétique qui dépend des distances inter-atomiques, pouvant entraîner l'annulation des moments de certains ions manganèse. Le composé $(Y_{0.97}Sc_{0.03})Mn_2$, particulièrement intéressant, fait partie des premiers composés magnétiques frustrés découvert présentant une phase liquide [Ballou *et al.*, 1996]. En effet, des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont permis d'observer les fluctuations dynamiques, suggérant la stabilisation d'un état de type liquide de spins à basse température (cf. Fig. 3.3). Enfin, la forme des excitations mesurées suggère que les spins sont corrélés de façon à former des états collectifs singulets à quatre spins, sur des temps de vie assez courts ($\sim 7.10^{-14}$ secondes).

3.3 Quelques composés à réseau kagome

Les réseaux kagome bi-couches : SCGO et BSGZCO

A l'heure actuelle, il existe de nombreux matériaux présentant des réseaux magnétiques ayant la topologie du réseau kagome. Le premier exemple étudié fut la seconde couche de l'^{3}He absorbée sur le graphite. Cependant, la présence d'échanges multi-spins a par la suite été mise en évidence dans ce système, entraînant des comportements complexes [Misguich *et al.*, 1998].

Le composé bi-couche $SrCr_{8-x}Ga_{4+x}O_{19}$ (SCGO), dans lequel l'ion magnétique est le chrome portant un spin 3/2, a été probablement l'un des plus étudié. Ce composé n'a cependant pas la topologie exacte du réseau kagome, mais est plutôt constitué de deux couches kagome entre lesquelles est intercalée une couche à réseau triangulaire de Cr^+. De plus ce composé possède un désordre structural non négligeable sur les sites magnétiques ($x \leq 0.97$). SCGO ne présente pas d'ordre à longue portée [Broholm *et al.*, 1990; Keren *et al.*, 2000], mais une transition de type verre de spins à 3.5 K. Notons que cette température est très faible devant la température de Curie-Weiss du système ($\theta \simeq -515$ K).

L'état gelé observé n'est pas conventionnel et présente certaines différences avec les états verre de spins habituels. Par ailleurs, les mesures de chaleur spécifique suggèrent à basse température une forte densité d'excitations ainsi qu'une variation en T^2, alors qu'un comportement en T est attendu pour un verre de spins conventionnel [Ramirez *et al.*, 1990]. En outre, les mesures de diffusion de neutrons indiquent que ce gel n'est que partiel ($\sim$20%) et suggèrent un ralentissement des fluctuations de spins, ce qui est en accord avec les mesures de $\mu-$SR. En effet, ces dernières révèlent un plateau de relaxation en dessous de la température de gel.

Le composé $Ba_2Sn_2Ga_{10-7x}ZnCr_{7x}O_{22}$ (BSGZCO), voisin du composé SCGO du point de vue structural, a cependant un caractère plus fortement bidimensionnel. Une transition de type verre de spins est aussi observée, pour $T_g = 1.5$ K. Pour les deux composés, les résultats thermodynamiques, de diffusion de neutrons, et de

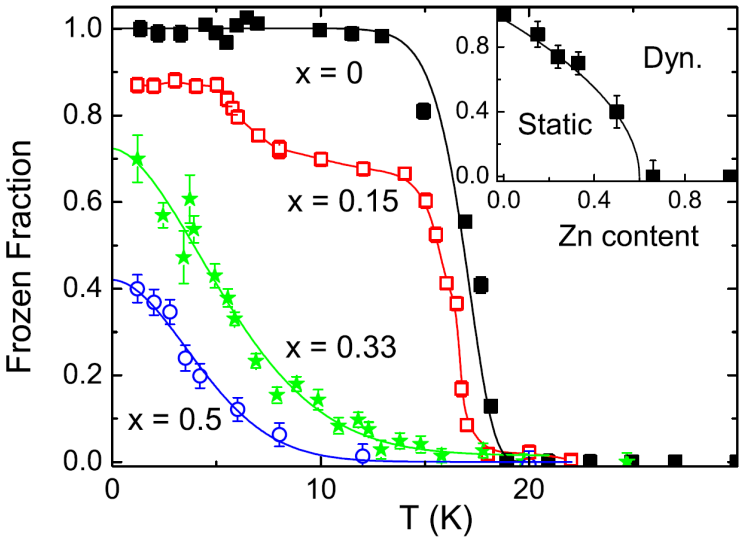


FIG. 3.4 – Variation thermique de la fraction de moments magnétiques gelés dans le composé $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6C_{l2}$, pour différentes valeurs du taux de dilution x. Dans l'insert, le même résultat est présenté à basse température en fonction de x. Ces résultats ont été obtenus par des mesures de $\mu-$SR [Mendels *et al.*, 2007].

$\mu-$SR indiquent un état magnétique à basse température en partie décrit par des corrélations dynamiques ou quasi-statiques à courte portée [Bonnet *et al.*, 2004; Bono *et al.*, 2004]. Les différences de comportements entre les deux composés sont finalement assez subtiles et pourraient être liées à une relaxation assistée par les phonons dans le cas de SCGO, à l'inverse de BSZCGO [Mutka *et al.*, 2006].

Les réseaux kagome de spins 1/2

La **volborthite** est un composé naturel de formule chimique $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Les ions de cuivre, portant un spin 1/2, forment un réseau kagome légèrement déformé avec peu de défauts ($\simeq$ 99% des sites sont occupés par des ions magnétiques), et une asymétrie des couplages d'échange. La température de Curie-Weiss est d'environ -130 K. Des mesures de susceptibilité indiquent une transition autour de 2 K, ce qui a été confirmé par des mesures de RMN [Bert *et al.*, 2005]. Un large maximum dans la susceptibilité et la chaleur spécifique est observé autour de 20 K, traduisant une mise en place des corrélations de spins. Par ailleurs, les mesures de $\mu-$SR n'ont pas permis de détecter de gel des moments magnétiques, mais la présence de fluctuations persistant jusqu'à 50 mK, avec un plateau de relaxation en dessous de 1 K [Fukaya *et al.*, 2003]. Enfin, les mesures de RMN suggérent que l'état fondamental est un mélange de plusieurs phases : 20% des ions Cu^{2+} semblent associés à un ordre à courte portée probablement de type $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, 40% des moments étant toutefois gelés.

Le composé $\mathbf{[Cu_3(titmb)_2(CH_3CO_2)_6 \cdot H_2O]}$ présente lui aussi des plans kagome de cuivre, portant un spin S=1/2. Deux pics ont été observés dans la chaleur spécifique, ainsi qu'un plateau d'aimantation à 1/3 de la saturation dans les isothermes magnétiques mesurées sous certaines conditions [Honda *et al.*, 2002; Narumi

et al., 2004]. L'analyse théorique proposée, utilisant des calculs de diagonalisation exacte, a pu montrer que ces résultats sont cohérents avec la présence de couplages premiers voisins antiferromagnétiques ($J_1 \simeq -19$ K) et seconds voisins ferromagnétiques ($J_2 \simeq 6$ K). Toutefois, des mesures de susceptibilité magnétique ont par la suite indiqué que les couplages étaient probablement plus faibles, de l'ordre de 1.2 K. Des mesures de chaleur spécifique et d'aimantation à très basse température ont aussi récemment indiqué la présence inattendue d'une transition ferromagnétique à 56 mK [Maegawa *et al.*, 2007]. Ainsi, des études tant expérimentales que théoriques sont encore nécessaires pour comprendre les propriétés magnétiques de ce composé.

Enfin, il a récemment été montré que la **Zn-paratacamite**, de formule chimique $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6C_{l2}$ ($0.33 \leq x < 1$), forme un réseau kagome idéal de spins 1/2 portés par les ions Cu^{2+}, pour $x = 1$ (**herbertsmithite**) [Shores *et al.*, 2005]. Des mesures de susceptibilité indiquent une température de Curie-Weiss de l'ordre de -300 K, et une absence d'ordre magnétique jusqu'à 1.8 mK [Mendels *et al.*, 2007]. Des mesures de diffraction de neutrons ont confirmé ce résultat pour des températures supérieures à 50 mK [DeVries *et al.*, 2007].

Les mesures récentes de $\mu-$SR indiquent un état fluctuant dans cette même gamme de température pour $x = 1$ [Mendels *et al.*, 2007] (cf. Fig. 3.4).

Enfin, les mesures de diffusion inélastique révèlent l'absence d'un gap d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité jusqu'à $\sim J/170$, où J est la constante de couplage [Helton *et al.*, 2007]. Cette valeur est à mettre en parallèle avec celle obtenue par les calculs de diagonalisation exacte prévoyant un gap d'énergie d'environ $J/20$ [Lecheminant *et al.*, 1997; Waldtmann *et al.*, 1998]. La nature de l'état liquide de spins suggéré par ces études n'est donc pas compris à l'heure actuelle.

Le composé organique $m-$MPYNN·BF_4

Le composé organique $m-$MPYNN·BF_4 est constitué de spins 1/2 fortement couplés ferromagnétiquement deux à deux, formant ainsi un réseau kagome de spins $S = 1$. La susceptibilité magnétique de ce composé montre l'existence d'un gap entre l'état fondamental non magnétique du système et le premier état excité, d'environ $J/12$ [Awaga *et al.*, 1994; Wada *et al.*, 1997]. Des mesures récentes ont suggéré que les déformations structurales jouent un rôle crucial dans l'état gap de spin observé à basse température [Kambe *et al.*, 2004].

La famille des jarosites

Les jarosites forment une famille de formule générale $AM_3(SO_4)_2(OH)_6$, où A est par exemple un ion alcalin (Na^+, K^+, NH_4^+, Ag^+, Rb^+, $(H_3O)^+$, ou $\frac{1}{2}Pb^{2+}$), et M est un métal de transition (Fe^{3+}, Cr^{3+}, ou V^{3+}, portant respectivement un spin 5/2, 3/2 ou 1). Les ions M se trouvent aux sommets de couches kagome, et sont couplés généralement par de fortes interactions antiferromagnétiques (la température de Curie Weiss est par exemple de l'ordre de -700 K pour M=Fe^{3+}). La plupart de ces composés s'ordonne à longue portée pour des températures de l'ordre de $J/10$ (pour M=Fe^{3+} et A=Na^+, K^+, NH_4^+, Ag^+, Rb^+, ou $\frac{1}{2}Pb^{2+}$; M=V^{3+} et A=$(H_3O)^+$), du fait de la présence de perturbations extérieures.

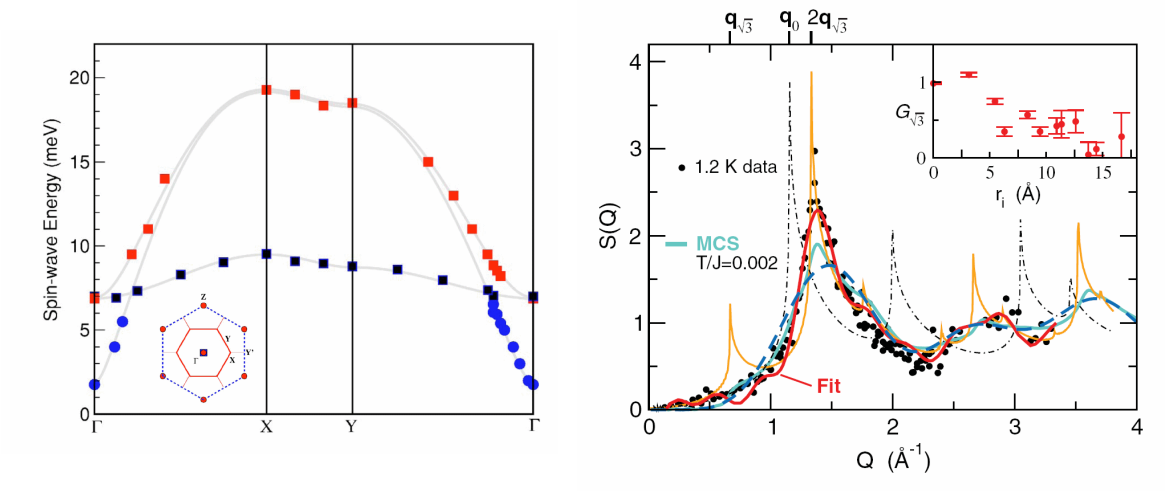


FIG. 3.5 – *(gauche)* Spectre Experimental de la jarosite $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ obtenu à 10 K [Matan *et al.*, 2006]. La courbe grise représente le meilleur affinement du spectre prenant en compte la présence d'interactions de type DM. Les détails de cet affinement sont donnés dans la référence [Yildirim et Harris, 2006]. *(droite)* Diagramme de diffraction du composé $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, obtenu à 1.2 K. Différents modèles sont superposés sur la figure pour décrire les données expérimentales, dont la courbe bleu ciel issue des résultats Monté Carlo obtenus par Reimers *et al.* (1993) pour $T/J = 0.002$.

Il a ainsi été montré que l'interaction vectorielle Dzyaloshinsky-Moriya (DM) pourrait expliquer l'apparition d'ordre de type $q = 0$ dans les composés $KCr_3(SO_4)_2(OD)_6$ et $KFe_3(SO_4)_2(OD)_6$ [Elhajal *et al.*, 2002]. Pour la jarosite de vanadium, l'ordre à longue portée pourrait provenir de la combinaison d'interactions inter-plan et d'anisotropies locales de type Ising, permettant une description à partir d'un modèle glace de spins sur réseau kagome [Ballou *et al.*, 2003].

Des mesures de diffusion de neutrons dans le composé $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ont permis de montrer que la phase sélectionnée est de type $q = 0$, et de mettre en évidence la présence d'onde de spins dans la phase ordonnée [Matan *et al.*, 2006]. Notons que si ce spectre d'excitation peut être décrit correctement par un modèle simple ne considérant que des interactions premiers et seconds voisins ou la présence d'anisotropie sur site, le meilleur affinement est néanmoins obtenu en prenant en compte la présence d'interactions DM (cf. Fig. 3.5 *(gauche)*) [Yildirim et Harris, 2006].

Enfin, certains de ces composés ne présentent pas d'ordre à longue portée, mais des états verre de spins. C'est par exemple le cas des composés $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$ ou $(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ [Keren *et al.*, 1996; Harrison *et al.*, 2000].

Le composé $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$

$Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ est un nouveau composé kagome dans lequel les ions magnétiques de cobalt portent un spin $S = 3/2$. Ces moments sont en très forte interaction, le température de Curie-Weiss étant de l'ordre de -2200 K. Aucun ordre magnétique n'a été detecté jusqu'à 1.2 K [Schweika *et al.*, 2007]. Des mesures de diffraction et

diffusion inélastiques de neutrons ont récemment été effectuées à 1.2 K, indiquant la présence de corrélations de spins à courte portée de type $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Ces résultats sont remarquablement proches de ceux obtenus par des simulations Monté Carlo, pour un réseau de spins Heisenberg isotropes en interaction antiferromagnétique (cf. Fig. 3.5 *(droite)*) [Reimers et Berlinsky, 1993; Schweika *et al.*, 2007].

Pour résumer, les différents composés contenant un réseau kagome d'ions magnétiques que nous avons présentés dans cette section présentent souvent une transition de type verre de spins à une température très inférieure à la température de Curie-Weiss, avec un gel partiel ou même parfois complet des moments magnétiques. Par ailleurs, parmi ces composés, certains présentent parfois un faible désordre structural, des couplages asymétriques, ou encore d'autres perturbations (couplages seconds voisins, interactions DM, ...) inhibant alors généralement la stabilisation d'un état de type liquide de spin. Nous pouvons toutefois noter certaines exceptions, comme les composés herbertsmithite et $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, qui semblent rester fluctuants jusqu'aux plus basses températures, malgré des valeurs de couplages d'interactions magnétiques très élevées.

Deuxième partie

Méthodes expérimentales et soutien numérique

Table des matières

4 Méthodes Expérimentales **37**
4.1 Magnétométrie et chaleur spécifique 37
4.1.1 Magnétométrie 37
4.1.2 Chaleur spécifique 41
4.2 Diffusion neutronique 43
4.2.1 Propriétés des neutrons et interaction avec la matière 43
4.2.2 Diffusion nucléaire 45
4.2.3 Diffusion magnétique 45
4.2.4 Analyse de polarisation 47
4.2.5 Instruments de diffusion neutronique 48

5 Soutien numérique **57**
5.1 Méthode de Rietveld et structures cristallographiques 57
5.2 Calculs ab initio et théorie de la fonctionnelle de densité 58

Chapitre 4

Méthodes Expérimentales

4.1 Magnétométrie et chaleur spécifique

4.1.1 Magnétométrie

Différents magnétomètres ont été utilisés pour caractériser les propriétés magnétiques macroscopiques des échantillons, offrant diverses conditions de température et de champ magnétique appliqué. Ces magnétomètres, utilisant des techniques de mesure différentes (magnétomètres à extraction, magnétomètres à SQUID), sont décrits dans cette partie.

Magnétomètres à extraction BS1 et BS2

Les magnétomètres à extraction axiale, conçus et développés à l'Institut Néel par Philippe Lethuilier, utilisent des bobines supraconductrices (BS) pour générer des champs magnétiques pouvant atteindre 11 Tesla. Leur gamme de température est comprise entre 1.6 K à 850 K. Ces magnétomètres BS1 et BS2 utilisent un insert à variation thermique (ou anticryostat) pour réguler la température de l'échantillon. L'insert est plongé dans l'hélium liquide contenu dans le cryostat (T$\sim$4.2 K). Une pompe permet de faire le vide dans le volume intérieur. L'hélium liquide du bain passe dans un capillaire en inox où il subit une détente de Joule-Thomson. Le débit est limité par une impédance fixe. A la sortie du capillaire, l'hélium devenu gazeux se thermalise dans l'échangeur thermique, dont la température est régulée grâce à un enroulement chauffant et un thermomètre carbone. L'échantillon est alors thermalisé dans le flux d'hélium gazeux. Ce type d'insert permet d'atteindre la gamme de température 1.6$-$300 K (BS1 et BS2). Pour les plus hautes températures (300$-$850 K pour le BS1), un autre type d'insert est utilisé, fonctionnant grâce à une circulation d'alcool liquide dans une chemise intermédiaire.

La figure 4.1 montre une coupe du magnétomètre BS1. La circulation d'un courant dans les bobines supraconductrices extérieures crée un champ magnétique ($H < 7$ T pour BS1 et $H < 11$ T pour BS2) qui va entraîner l'apparition d'une aimantation σ dans l'échantillon. Cette aimantation est alors mesurée par extraction de la canne dans des bobines de détection. Ces dernières sont formées de deux jeux (A et B) de deux bobines résistives (fil de cuivre) concentriques montées en

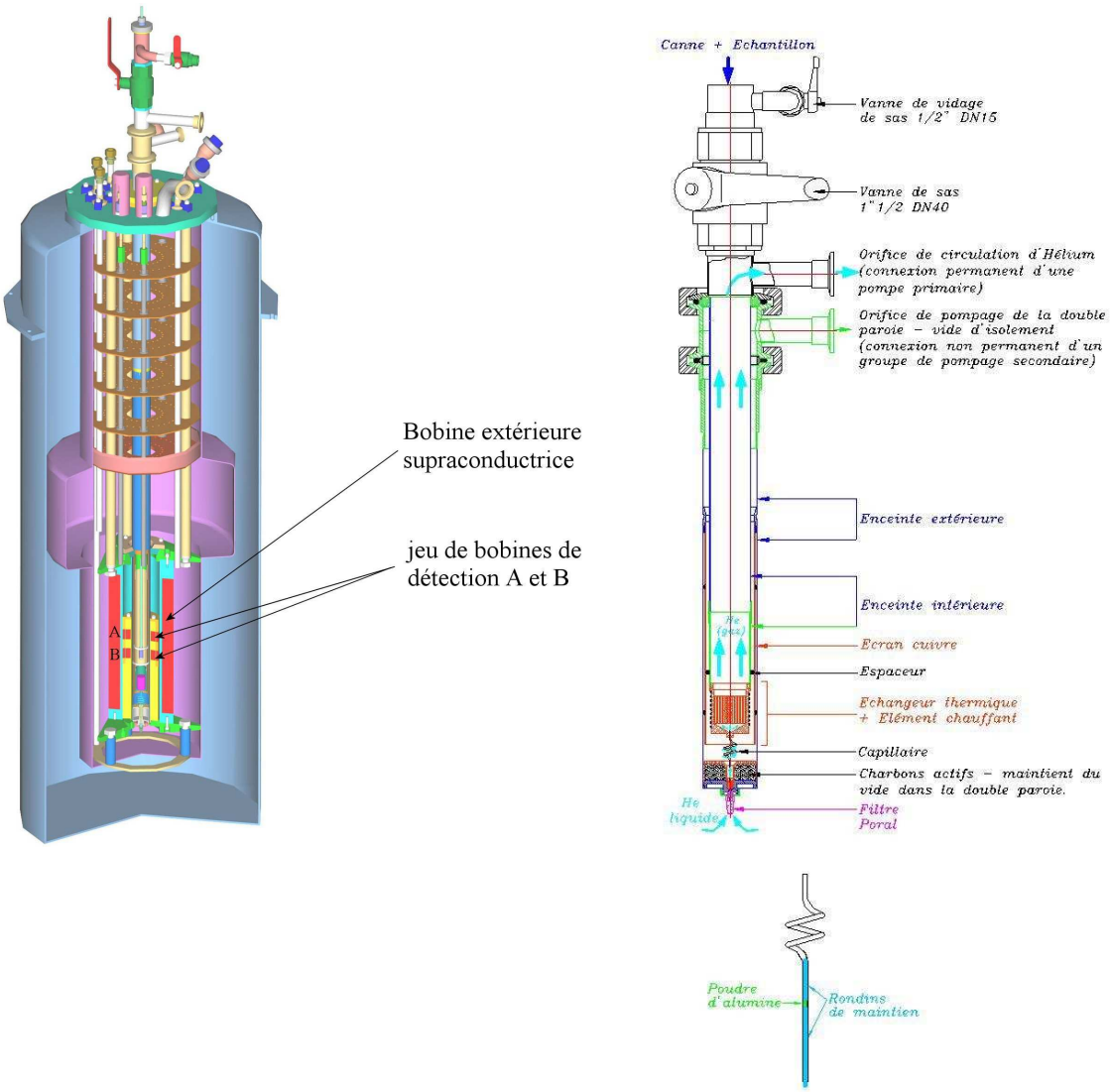


FIG. 4.1 – *(gauche)* Représentation schématique du magnétomètre à extraction BS1. *(droite)* Insert à variation thermique pour le magnétomètre BS1.

série-opposition. Cette géométrie permet une compensation radiale et axiale des flux parasites induits par la bobine extérieure ou par des vibrations mécaniques.

La variation de flux induite par un échantillon passant de A à B, d'aimantation $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{M}V_0/\mu_0$ ($\mathbf{M}$ étant l'aimantation par unité de volume et V_0 le volume de l'échantillon) est donnée par le théorème de réciprocité [Brown, 1970] :

$$\delta\phi = \iiint_{V_0} (\mathbf{B}/I)\mathbf{M}\mathrm{d}\mathbf{v}/\mu_0, \tag{4.1}$$

où $\mathbf{B}$ est le champ magnétique créé par un courant I parcourant la bobine de détection. On mesure en pratique une tension reliée à la variation de flux $\delta\phi$, permettant ainsi de remonter à l'aimantation $\mathbf{M}$ de l'échantillon.

Les magnétomètres BS1 et BS2 ont une sensibilité de 10^{-7} Am^2 (10^{-4} uem). Ils permettent de mesurer l'aimantation $M(H)$ de l'échantillon en fonction du champ

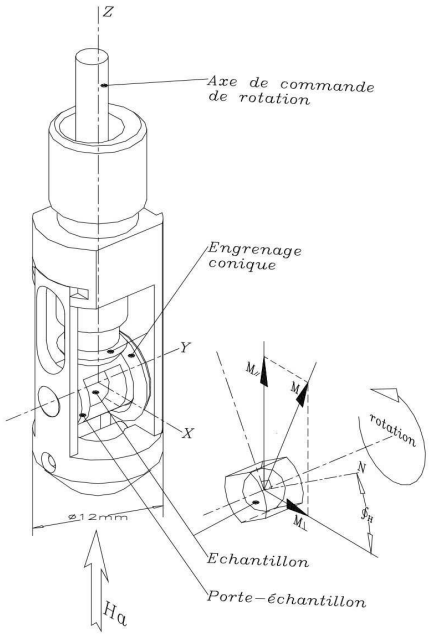


FIG. 4.2 – Système de rotation de l'échantillon. Le champ magnétique est appliqué selon l'axe z et la rotation de l'échantillon s'effectue dans le plan (x,z) autour de y.

magnétique appliqué à une température donnée (isothermes magnétiques). De plus, il est possible d'obtenir la susceptibilité magnétique uniforme et statique $\chi(T)$ dans la direction du champ appliqué, $\chi(T)$ s'exprimant dans la théorie de la réponse linéaire (faibles champs magnétiques) comme :

$$\chi = \lim_{H \to 0} \partial_H M \simeq \frac{M}{H}, \tag{4.2}$$

la susceptibilité magnétique représentant la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'un champ magnétique.

Le magnétomètre BS1 offre en outre la possibilité d'effectuer des mesures d'aimantation vectorielle à basse température (1.5−300 K) [Dufeu *et al.*, 2000]. Le principe de mesure est similaire à celui explicité précédemment, à ceci près que l'échantillon est fixé sur un système rotatif (cf. Fig. 4.2), ce qui autorise des rotations de l'échantillon dans le plan (x,z). Le système de détection est alors formé de trois jeux de bobines orthogonaux entre eux, le premier étant suivant l'axe du champ magnétique (axe z), et les deux autres dans le plan (x, y). Ce dispositif donne accès aux trois composantes de l'aimantation : M_z parallèle au champ magnétique, ainsi que M_x et M_y perpendiculaire au champ. Il permet par exemple l'étude de l'anisotropie dans un échantillon monocristallin orienté. Notons toutefois que la sensibilité dans le plan (x,y) est réduite (5.10^{-7} Am^2).

Magnétomètres à SQUID DC

Le principe de mesure du magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) est fondé sur le déplacement de l'échantillon à l'intérieur d'un

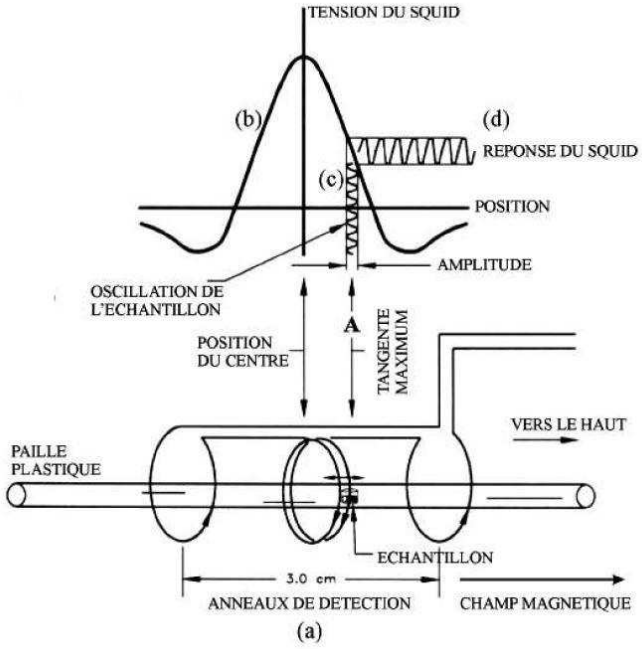


FIG. 4.3 – Système de détection du magnétomètre à SQUID commercial : (a) bobines supraconductrices de détection et de compensation ; (b) variation de la tension du SQUID en fonction de la position de l'échantillon ; (d) réponse du SQUID pour une mesure RSO.

jeu de bobines de mesure. Les mesures peuvent alors être de type DC (extraction simple de l'échantillon), ou bien de type RSO (*Reciprocating Sample Option*), où l'échantillon oscille rapidement autour d'une position donnée (cf. Fig. 4.3). Le système de détection est assez similaire à celui des magnétomètres BS, mais la sensibilité obtenue est plusieurs ordres de grandeur meilleure. En effet, le flux détecté par les bobines est mesuré à l'aide d'un anneau supraconducteur interrompu par deux jonctions Josephson, appelé SQUID DC. La sensibilité obtenue par ce type de détecteur, utilisant la quantification du flux dans l'anneau supraconducteur, peut atteindre les limites de la mécanique quantique. Le SQUID délivre une tension strictement proportionnelle au courant circulant dans sa boucle d'entrée. L'instrument utilisé est un appareil commercial conçu par Quantum Design (modèle MPMS-XL). Le champ maximum appliqué peut atteindre 5 T, et la température peut varier entre 1.9 K et 400 K. Sa sensibilité est de 10^{-10} Am^2.

Magnétomètre à SQUID RF

Le magnétomètre à SQUID RF, développé par C. Paulsen au département MCBT de l'institut Néel, a été optimisé pour effectuer des mesures en champ alternatif [Paulsen, 2001; Omerzu *et al.*, 2001]. L'anneau supraconducteur dans le système de détection est dans ce cas interrompu par une seule jonction Josephson. Les bobines utilisées peuvent produire des champs magnétiques alternatifs $H_{AC} < 5$ Oe et continus $H_{DC} < 2000$ Oe. La gamme de fréquence balayée pour les mesures en champ alternatif va de 1 mHz à 3 kHz. L'utilisation d'une dilution, basée sur la circulation

en circuit fermé d'^{3}He et d'^{4}He, permet d'atteindre des très basses températures (de l'ordre de 75 mK).

Les mesures en champ alternatif donnent accès, par l'intermédiaire d'un détecteur synchrone, à la susceptibilité magnétique alternative :

$$\chi_{AC} = \chi' - i\chi'', \tag{4.3}$$

χ' étant la partie en phase avec le champ H_{AC}, et χ'' la partie en quadrature de phase. χ'' traduit ainsi la dissipation au sein de l'échantillon. De plus, il est possible d'appliquer un champ magnétique continu pendant la mesure, et nous pouvons finalement déterminer la dépendance de χ_{AC} en fonction de la température, de l'amplitude du champ continu et/ou alternatif, et de la fréquence du champ alternatif.

Magnétomètres à fort champ magnétique

Nous avons également eu accès à un magnétomètre du Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (LCMI) de Grenoble et à un magnétomètre du Laboratoire National des Champs magnétiques Pulsés (LNCMP) de Toulouse. Le fonctionnement du premier est similaire aux magnétomètres BS décrits précédemment, à la seule différence que le champ magnétique y est produit par une bobine résistive à base de cuivre, de type Bitter, refroidie par une circulation d'eau à haut débit. Sur l'installation utilisée, ce champ peut atteindre 25 T, et la température peut varier de 2 à 300 K.

Le fonctionnement du second magnétomètre est différent. Le champ magnétique y est produit sous forme d'un pulse unique par décharge d'une banque de condensateurs sur une bobine élaborée à partir de matériaux macro-composites (âme en cuivre et gaine en acier). Un champ magnétique de 55 T sur une durée de 100 μs est atteint dans l'installation utilisée. Les mesures d'aimantation en fonction du champ s'effectuent par mesure de la variation de flux dans une bobine de détection au cours de la variation du champ magnétique. Une isotherme entière est ainsi obtenue au cours d'un seul pulse. En pratique, les mesures en champ montant et champ descendant permettent de tester si elles sont bien adiabatiques. Enfin, un insert cryogénique permet de réguler la température de 1.5 à 300 K.

4.1.2 Chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été effectuées au CEA-Grenoble à l'aide de l'appareil commercial PPMS (Physical Property Measurement System) développé par Quantum Design, qui permet des mesures de 0.4 à 300 K [Lashley *et al.*, 2003]. Cet instrument utilise une méthode de relaxation thermique, dans laquelle on mesure la réponse thermique d'un échantillon après un changement de température. La chaleur spécifique d'un matériau est définie par :

$$c_p = \lim_{\mathrm{d}T\to 0} \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_p, \tag{4.4}$$

où la variation de chaleur $\mathrm{d}Q$ appliquée entraîne une variation de température $\mathrm{d}T$ de l'échantillon. Le dispositif expérimental est présenté Fig. 4.4. L'échantillon, de chaleur spécifique c_x, est fixé sur une plateforme (disque de saphir ou silicium) avec de

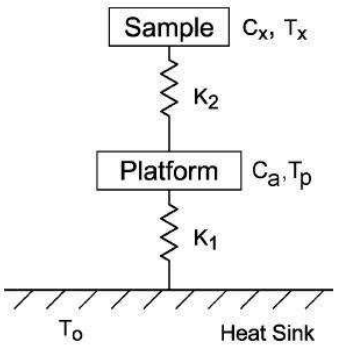


FIG. 4.4 – Diagramme du dispositif expérimental pour des mesures de chaleur spécifique par relaxation thermique. K_1 et K_2 sont respectivement la conductance thermique entre l'échantillon et la plateforme, et entre le bain thermique et la plateforme.

la graisse thermique (la graisse Apiezon a été utilisée pour nos mesures). La conductance thermique résultante est notée K_2. La plateforme, de chaleur spécifique[1] c_a, est reliée à un thermostat par des fils ayant deux fonctions : créer un lien thermique de conductance K_1 entre le bain et la plateforme, et amener les connexions électriques nécessaires pour chauffer la plateforme et sonder sa température.

Lorsque l'on envoie une puissance P à la plateforme, le système est décrit par les équations couplées :

$$P = c_a \frac{\mathrm{d}T_p}{\mathrm{d}t} + K_2(T_p - T_x) + K_1(T_p - T_0) \tag{4.5}$$

$$0 = c_x \frac{\mathrm{d}T_x}{\mathrm{d}t} + K_2(T_x - T_p), \tag{4.6}$$

qui sont respectivement le résultat du bilan d'énergie de la plateforme et de l'échantillon, T_x, T_a et T_0 étant les températures de l'échantillon, de la plateforme, et du cryostat. L'application de cette puissance P fait passer le système plateforme-échantillon à une température $T_0 + \Delta T$ avec $\Delta T = P/K_1$. Dans le cas où le couplage thermique entre la plateforme et l'échantillon est très fort ($K_2 \gg K_1$), on peut considérer que $T_x \simeq T_p$, et le bilan d'énergie se réécrit :

$$P = (c_a + c_x)\frac{\mathrm{d}T_p}{\mathrm{d}t} + K_1(T_p - T_0). \tag{4.7}$$

Le chauffage est ensuite stoppé à $t = 0$ et le système plateforme-échantillon se thermalise à la température T_0 en suivant l'expression :

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T \mathrm{e}^{-t/\tau}, \tag{4.8}$$

avec $\tau = (c_x + c_a)/K_1$. Cette expression est obtenue en résolvant l'équation différentielle (4.7) pour $P = 0$. La conductance K_1 est obtenue en mesurant la variation de température ΔT lorsqu'une puissance P est appliquée, et la chaleur spécifique c_a peut être déterminée par des mesures sans échantillon. Nous avons donc accès, par

[1]Plus précisément, la chaleur spécifique c_a est la combinaison des chaleurs spécifiques de la plateforme, de la sonde thermique, de l'amenée de chaleur, et de la graisse thermique.

des mesures de relaxation, à τ et donc à la chaleur spécifique de l'échantillon c_x. Il est toutefois important de remarquer que, le couplage thermique entre l'échantillon et la plateforme n'est souvent pas suffisant pour considérer $K_2 \gg K_1$. Dans ce cas le traitement est un peu plus complexe.

Notons que l'on peut assimiler la chaleur spécifique à pression constante à la chaleur spécifique à volume constant au vu de la compressibilité négligeable des matériaux solides étudiés lors de cette thèse.

4.2 Diffusion neutronique

4.2.1 Propriétés des neutrons et interaction avec la matière

Le neutron, découvert en 1931 par James Chadwick, a été utilisé pour la première fois comme outil pour des expériences de diffusion en 1946 par Clifford Shull. Electriquement neutre, il pénètre profondément dans la matière du fait de l'absence d'interaction coulombienne. Nos expériences ont toutes été effectuées à l'Institut Laüe-Langevin. Les neutrons produits dans ce réacteur nucléaire à fission sont ralentis par collision dans de l'eau lourde afin de les rendre thermiques. On a alors une distribution maxwellienne de l'intensité du faisceau en fonction de la longueur d'onde avec un maximum autour de 1.8 Å. Un récipient contenant du deutérium liquide placé dans la cuve à eau lourde permet d'obtenir des neutrons plus froids, tandis qu'un bloc de graphite placé lui aussi dans la cuve à eau lourde, chauffé par les neutrons rapides et la radiation γ issu des fissions, fournit des neutrons chauds. On dispose ainsi de neutrons de longueur d'onde pouvant varier du dixième à la centaine d'angstrom. Ils sont particulièrement bien adaptés pour étudier les propriétés structurales de la matière. L'énergie $E = h^2/2m\lambda^2$ des neutrons, où h est la constante de Planck et m sa masse, est dans la gamme du meV pour des longueurs d'onde λ de l'ordre de l'angstrom, ce qui est l'ordre de grandeur des excitations collectives dans la matière.

Le neutron porte de plus un spin $S = 1/2$. Le moment magnétique associé interagit avec tous les champs magnétiques dans le système et en particulier les champs créés par les électrons non appariés. Cette interaction d'origine magnétique donne des informations tant sur les propriétés statiques (arrangements des moments dans le composé) que dynamiques (excitations magnétiques, fonctions de corrélations dynamiques). Le neutron est ainsi particulièrement adapté à l'étude des propriétés structurales et magnétiques d'un système, tant d'un point de vue statique que dynamique.

Lorsqu'un neutron interagit avec la matière, il passe d'un état initial $(\mathbf{k}_i, E_i, \sigma_i)$ à un état final $(\mathbf{k}_f, E_f, \sigma_f)$, ou $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_f$ sont les vecteurs d'onde, $E_i = (\hbar\mathbf{k}_i)^2/2m$ et $E_f = (\hbar\mathbf{k}_f)^2/2m$ les énergies associées, et σ_i et σ_f les états de spin. Le neutron cède alors au système un moment $\hbar\mathbf{Q}$, avec $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ le vecteur de diffusion, et une énergie $\hbar\omega = E_i - E_f$.

Une mesure standard consiste à compter, à l'aide d'un détecteur, le nombre de neutrons diffusés dans un élément d'angle solide $\mathrm{d}\Omega$ autour d'une direction (θ, φ) ayant une énergie comprise entre E_f et $E_f + \mathrm{d}E$ (cf. Fig. 4.5). Ceci définit la section efficace différentielle partielle de diffusion dont l'expression, obtenue par la règle d'or

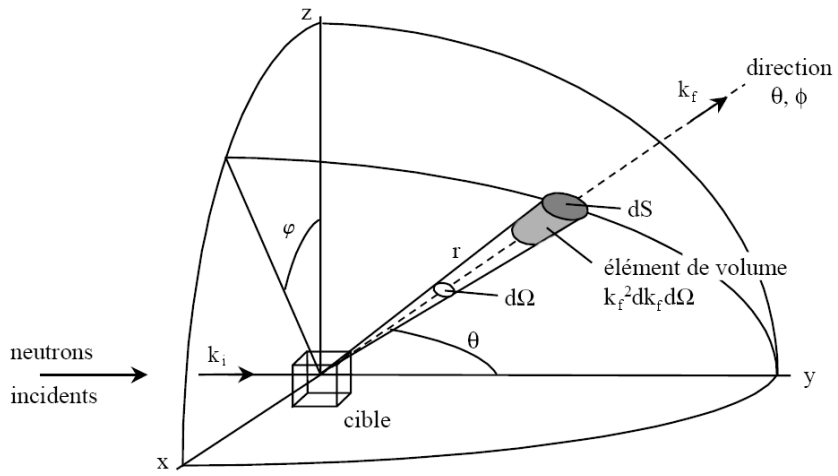


FIG. 4.5 – Schéma de principe de la diffusion de neutrons, $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_f$ étant les vecteurs d'ondes incident et diffusé. La direction du faisceau diffusé est repéré par les angles θ et φ [Grenier, 2004].

de Fermi, s'écrit :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E}\right)_{\mathbf{k}_i \to \mathbf{k}_f} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i \lambda_f \sigma_i \sigma_f} p_{\sigma_i} p_{\lambda_i} \left|\langle \mathbf{k}_f \lambda_f \sigma_f | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_i \lambda_i \sigma_i \rangle\right|^2 \times \delta(E + E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f}) \tag{4.9}$$

$$= \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i \lambda_f \sigma_i \sigma_f} p_{\sigma_i} p_{\lambda_i} \left|\langle \lambda_f | a(\mathbf{Q}) | \lambda_i \rangle\right|^2 \delta(E + E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f}), \tag{4.10}$$

où Ω est l'angle solide de diffusion, λ_i et λ_f sont les états initiaux et finaux du système, p_{λ_i} et p_{σ_i} sont respectivement la probabilité que le système soit dans l'état λ_i et la probabilité que le spin du neutron soit dans l'état σ_i, et enfin $V(\mathbf{r})$ est le potentiel d'interation entre le neutron et le système. La quantité $\delta(E + E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f})$ assure la conservation de l'énergie du système total. Enfin, l'opérateur d'amplitude de diffusion $a(\mathbf{Q})$ est défini par :

$$a(\mathbf{Q}) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k}_f | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_i \rangle \tag{4.11}$$

L'intégration de la section efficace différentielle partielle sur l'énergie des neutrons diffusés donne la section efficace différentielle $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$, qui après intégration sur tout l'angle solide, donne la section efficace totale σ. Cette dernière s'exprime en barns, avec 1 barns$= 10^{-24}$ m^2.

La diffusion des neutrons par un échantillon donne lieu à deux différents types de signaux, dits cohérents et incohérents. Le premier (cohérent), reflétant l'interaction entre paires d'atomes (magnétique ou structurale), est construit à partir de la moyenne des longueurs de diffusion. C'est la diffusion qui serait observée si tous les atomes d'un même type avait la même longueur de diffusion. Le second (incohérent) est construit à partir de l'écart à la moyenne des longeurs de diffusion. Ce dernier

est dû à la présence de différents isotopes pour chaque type d'atome, qui ont des longueurs de diffusion différentes (incohérent d'isotope), ainsi qu'à l'existence du spin nucléaire qui, pour un isotope donné, entraîne deux possibilités pour les longueurs de diffusion (incohérent de spin).

4.2.2 Diffusion nucléaire

Comme il a été mentionné précédemment, le premier phénomène à l'origine de la diffusion des neutrons par la matière est l'interaction entre le neutron et les noyaux atomiques. Le potentiel d'interaction correspondant s'écrit :

$$V_N(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \tag{4.12}$$

où $\mathbf{r}$ est la position du neutron, $\mathbf{R}_j$ est la position d'un centre diffuseur, et b_j sa longueur de Fermi. Cette dernière varie en fonction de l'atome considéré d'une manière irrégulière. En considérant les ondes incidente et diffusée comme étant planes, il est facile de montrer que la section efficace différentielle partielle nucléaire définie par (4.9) s'écrit [Squires, 1997; Lovesey, 1984] :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E}\right)^N_{\mathbf{k}_i \to \mathbf{k}_f} = \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{k_f}{k_i} \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle b_j^* b_{j'} \mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j(0)} \mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle \mathrm{e}^{-i\omega t} \mathrm{d}t \tag{4.13}$$

où $\langle ... \rangle$ désigne la moyenne thermique (moyenne sur les états λ_i). La section efficace différentielle de diffusion s'exprime ainsi comme la double transformée de Fourier (en temps et espace) des corrélations de paires nucléaires.

Les informations que l'on peut tirer de la diffusion nucléaire sont de deux types :

- **statiques**, si nous considérons les atomes fixes, c'est-à-dire $R_j(t) = R_j(0)$ quelque soit j. Nous obtenons ainsi des pics élastiques à différentes valeurs de $\mathbf{Q}$ reflétant la périodicité de la structure cristallographique.
- **dynamiques**, traduisant par exemple la présence de modes d'excitation, tels que les phonons, correspondant à un mouvement collectif cohérent des atomes autour de leur position d'équilibre. On peut ainsi mesurer les relations de dispersion $\omega(\mathbf{Q})$ existant entre le vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$ et l'énergie ω.

4.2.3 Diffusion magnétique

Le second phénomène entraînant la diffusion des neutrons par la matière est d'origine magnétique. Le potentiel d'interaction entre le moment du neutron et les moments magnétiques du système peut s'écrire :

$$V_M(\mathbf{r}) = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \gamma\mu_N \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}), \tag{4.14}$$

où $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ est le champ magnétique créé en $\mathbf{r}$ par l'échantillon, $\boldsymbol{\mu}_n = -\gamma\mu_N\boldsymbol{\sigma}$ le moment magnétique du neutron, et σ l'opérateur de Pauli. γ est le facteur gyromagnétique du neutron et μ_N le magnéton nucléaire. Le champ magnétique a deux contributions : la première provient de l'interaction dipolaire du spin du neutron avec les spins électroniques du système, et la seconde vient du mouvement orbital des électrons autour

des atomes. L'opérateur d'amplitude de diffusion magnétique $a_M(\mathbf{Q})$ se déduit du potentiel d'interaction V_M et s'écrit [Squires, 1997] :

$$a_M(\mathbf{Q}) = \frac{\gamma r_0}{2\mu_B}\,\boldsymbol{\sigma}\cdot[\hat{\mathbf{Q}}\times\mathbf{M}(\mathbf{Q})\times\hat{\mathbf{Q}}], \tag{4.15}$$

où $\hat{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$, $\mathbf{M}(\mathbf{Q})$ est la transformée de Fourier de l'aimantation totale $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}_S(\mathbf{r}) + \mathbf{M}_L(\mathbf{r})$ qui s'écrit comme la somme des contributions de spin et d'orbite, et $r_0 = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{e^2}{m_e}$ est le rayon « classique » de l'électron.

Le terme $\hat{\mathbf{Q}}\times\mathbf{M}(\mathbf{Q})\times\hat{\mathbf{Q}}$, étant en fait la projection de l'aimantion perpendiculairement au vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$, est noté $\mathbf{M}^{\perp}(\mathbf{Q})$, et la section efficace différentielle partielle magnétique se réécrit :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^{M}_{\mathbf{k}_i\to\mathbf{k}_f} = \left(\frac{\gamma r_0}{2\mu_B}\right)^2\frac{k_f}{k_i}S(\mathbf{Q},\omega), \tag{4.16}$$

$S(\mathbf{Q},\omega)$ étant la fonction de diffusion, qui est le carré du facteur de structure dynamique magnétique $\mathbf{F}^{\perp}_M(\mathbf{Q},\omega)$:

$$\mathbf{F}^{\perp}_M(\mathbf{Q},\omega) = f(\mathbf{Q})\sum_i\int_{-\infty}^{\infty}\mathbf{M}^{\perp}_i(t)\mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}.\mathbf{R}_i(t)}\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q},\omega) &= \frac{1}{2\pi\hbar}\langle|F^{\perp}_M(\mathbf{Q},\omega)|^2\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}f^2(\mathbf{Q})\sum_{ij}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\mathbf{M}^{\perp}_i(0)\cdot\mathbf{M}^{\perp}_j(t)\mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}.\mathbf{R}_i(0)}\mathrm{e}^{i\mathbf{Q}.\mathbf{R}_j(t)}\rangle \\ &\quad\times\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \end{aligned} \tag{4.18}$$

où $f(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme magnétique de l'ion libre, reflétant l'extension spatiale du nuage électronique magnétique. La fonction de diffusion magnétique correspond ainsi à la double transformée de Fourier des corrélations de paire entre les spins du système.

De la même façon que pour la diffusion nucléaire, nous pouvons tirer du facteur de structure magnétique des informations sur les propriétés statiques et dynamiques du système. Des mesures élastiques nous donnerons des informations sur l'arrangement relatif des moments magnétiques. L'apparition d'un ordre magnétique dans le composé se traduira par l'apparition de pics de Bragg magnétiques en $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau}\pm\mathbf{k}$, où $\mathbf{k}$, le vecteur de propagation, est relié à la périodicité de la structure magnétique, et $\boldsymbol{\tau}$ est la position d'un pic de Bragg nucléaire. Des corrélations à courte portée dans le composé donneront quant à elles des intensités étendues en fonction du vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$.

Les excitations magnétiques les plus souvent observées par diffusion inélastique de neutrons dans les systèmes ordonnés magnétiquement sont les ondes de spin, aussi appelées magnons, qui peuvent être vues comme l'équivalent magnétique des modes de phonons [Fak, 2001; Dorner, 2001]. Une représentation classique d'une onde de spin dans le cas d'un ordre ferromagnétique est la précession des moments magnétiques autour de la direction moyenne de l'aimantation avec des déphasages spatialement modulés. Mais d'autre types d'excitations sont aussi rencontrés comme

par exemple les excitations de champ cristallin souvent observées dans les composés à base de terres rares, ou encore les paramagnons, etc[2]. On soulignera enfin que même à haute température, la dynamique de moments magnétiques en interactions mutuelles est altérée, ce qui donne lieu à une diffusion quasi-élastique.

Pour la diffusion magnétique, il peut être intéressant de décrire le système à travers la susceptibilité magnétique dynamique $\chi(\mathbf{Q},\omega)$. On obtient par le théorème de fluctuation-dissipation que la fonction de diffusion est reliée à la partie imaginaire $\chi''(\mathbf{Q},\omega)$ de la susceptibilité par :

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_BT}}\chi''(\mathbf{Q},\omega). \tag{4.19}$$

La susceptibilité dynamique peut aussi être reliée par la relation de Kramers-Krönig à la susceptibilité statique obtenue par des mesures macroscopiques d'aimantation :

$$\chi = \lim_{|\mathbf{Q}|\to 0} = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi''(\mathbf{Q},\omega)}{\omega}\mathrm{d}\omega \tag{4.20}$$

4.2.4 Analyse de polarisation

Lors d'expériences de diffusion de neutrons non polarisés, toutes les contributions (diffusion nucléaire cohérente, nucléaire incohérente, magnétique) s'ajoutent, et il est parfois difficile d'obtenir des informations quantitatives sur les propriétés magnétiques. Ceci est particulièrement vrai dans les systèmes ne présentant pas d'ordre magnétique à longue portée, les signaux recherchés étant souvent assez diffus en $\mathbf{Q}$. Il peut alors être très utile de recourir à une analyse de polarisation, qui permet d'extraire chaque contribution de l'intensité totale [Schärpf et Capellmann, 1993].

Le principe consiste à utiliser un faisceau incident de neutrons polarisés parallèlement ou perpendiculairement au vecteur de diffusion. Comme il n'est évidemment pas possible, dans le cas de l'utilisation d'un multidétecteur (ceci est le cas du diffractomètre D7), de polariser simultanément les neutrons perpendiculairement à tous les vecteurs de diffusion, nous utilisons dans ce cas une analyse plus complexe, dite analyse de polarisation XYZ, qui repose sur l'évaluation de six sections efficaces. Ces dernières correspondent aux trois directions orthogonales (x, y, et z) de polarisation des neutrons et, pour chacune d'elles, aux processus spin-flip notés $\uparrow\downarrow$ (avec renversement du spin du neutron) ou non spin-flip notés $\uparrow\uparrow$ (spin du neutron inchangé lors de l'interaction avec le système diffusant). Les processus de diffusion neutronique nucléaire cohérent et incohérent d'origine isotopique ne donnent lieu qu'à des processus non spin-flip. Par contre, la diffusion des neutrons par les moments magnétiques électroniques et celle provenant de l'interaction des spins nucléaires avec les spins des neutrons (incohérent de spin), produisent les deux sortes de processus spin-flip et non spin-flip.

En choisissant l'axe z perpendiculairement au plan de diffusion, nous obtenons

[2]Pour une description plus complète des différentes excitations magnétiques, se référer à [Stirling et McEwen, 1987].

finalement les différentes contributions [Stewart, 2001] :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{Mag} = 2\left[\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^x_{\uparrow\downarrow} + \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^y_{\uparrow\downarrow} - 2\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^z_{\uparrow\downarrow}\right] \quad (4.21)$$

$$= -2\left[\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^x_{\uparrow\uparrow} + \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^y_{\uparrow\uparrow} - 2\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^z_{\uparrow\uparrow}\right] \quad (4.22)$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{SI} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{TSF} - \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{Mag} \quad (4.23)$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{Nuc} + \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{II} = \frac{1}{6}\left[2\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{TNSF} - \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{TSF}\right] \quad (4.24)$$

De manière à optimiser la statistique, la partie magnétique (Mag) est prise comme la moyenne pondérée des sections efficaces spin-flip (4.21) et non spin-flip (4.22). Les sections efficaces d'incohérent de spin (SI) (4.23), nucléaire (Nuc) et incohérent d'isotope (II) (4.24) sont exprimées à partir des sections efficaces spin-flip totale (TSF) et non spin-flip totale ($TNSF$) définies par :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{TSF} = \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^x_{\uparrow\uparrow} + \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^y_{\uparrow\uparrow} + \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^z_{\uparrow\uparrow} \quad (4.25)$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{NTSF} = \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^x_{\uparrow\downarrow} + \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^y_{\uparrow\downarrow} + \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)^z_{\uparrow\downarrow} \quad (4.26)$$

4.2.5 Instruments de diffusion neutronique

Toutes les études de diffusion de neutrons détaillées dans ce manuscrit ont été effectuées à l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble. Nous avons pour cela eu recourt à différents types d'instruments. Les diffractomètres nous ont permis tant l'étude de structures cristallographiques (D2B sur le composé $La_3Cu_2VO_9$) que la caractérisation des corrélations magnétiques (D20 et D7) dans nos composés. Leur spectre d'excitations magnétiques a ensuite été sondé par l'intermédiaire de spectromètres à temps de vol (IN4, IN5, et IN6). Les spectromètres trois axes (IN12, IN14) ont enfin été utilisés pour étudier plus en détail les excitations magnétiques, et notamment déterminer leur évolution en fonction du vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$.

Diffractomètres deux axes : D2B, D20, et D7

Dans l'étude de structures cristallographiques ou magnétiques, nous ne sommes intéressés que par la partie élastique du signal diffusé $S(\mathbf{Q}, \omega = 0)$. La loi de Bragg, condition nécessaire pour qu'il y ait diffraction, s'exprime comme suit :

$$2d \sin\theta = \lambda_i \quad (4.27)$$

où $\lambda_i = 2\pi/k_i$ est la longueur d'onde incidente, et $d = 2\pi/|\mathbf{Q}|$ est la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) pour une famille de plans réticulaires, et 2θ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (cf. Fig. 4.6 *(gauche)*). La relation (4.27) peut alors se réécrire $|\mathbf{Q}| = 2k_i \sin\theta$. Les

	type de source	gamme λ (Å)	λ utilisée	flux à $\lambda_{utilisee}$ (n cm^{-2} s^{-1})	gamme Q (Å^{-1})
D2B	thermique	1.05−3.1	1.594	$\sim 1\times10^6$	0.36−8.3
D20	thermique	0.82−2.41	2.41	4.2×10^7	0.23−5.16
D7	froid	3.1−5.8	3.1	1.2×10^6	0.14−3.92

TAB. 4.1 – Différentes caractéristiques des diffractomètres D2B, D20, et D7. Les longueurs d'ondes $\lambda_{utilisee}$ que nous avons utilisées lors des expériences ainsi que le flux et la gamme du vecteur de diffusion correspondants sont indiqués.

diffractomètres utilisés (D2B, D20, et D7) fonctionnant à vecteur d'onde incident k_i fixé, les variations de $|\mathbf{Q}|$ sont obtenues en faisant varier l'angle 2θ.

La longueur d'onde λ_i des neutrons incidents est sélectionnée à l'aide de monochromateurs, qui sont dans notre cas des monocristaux (graphite PG(002), cuivre Cu(200), ou germanium Ge(115)). L'utilisation de la loi de Bragg permet en effet de sélectionner une seule valeur λ_i à partir d'un faisceau polychromatique, pour une certaine distance réticulaire d et un certain angle θ choisis. L'utilisation de collimateurs et fentes (cf. Fig 4.6 *(droite)*) permet de plus de limiter la divergence angulaire du faisceau ainsi que le bruit de fond. Le faisceau collimaté est ensuite diffracté par l'échantillon dans différentes directions de l'espace, et collecté par un/des détecteur(s).

Les mesures sont effectuées sur poudre et nous avons seulement accès à la dépendance en $|\mathbf{Q}|$ de l'intensité diffusée. Une poudre étant un échantillon polycristallin, il est toujours possible de trouver un certain nombre de microcristaux orientés de manière à obéir à la loi de Bragg pour un angle θ donné. On obtient ainsi un cône de diffraction, dit de Debye-Scherrer, de demi angle 2θ (cf. Fig. 4.6). On peut montrer dans ce cas que la fonction de diffusion (magnétique par exemple) peut se réécrire :

$$S(Q) = \frac{2}{3} f^2(Q) \sum_{ij} \langle \mathbf{M}_i^{\perp} \cdot \mathbf{M}_j^{\perp} \rangle \frac{\sin(QR_{ij})}{QR_{ij}} \tag{4.28}$$

où $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$. Cette expression est obtenue en considérant des spins isotropes, en utilisant les coordonnées sphériques $\mathbf{Q} = (Q, \theta, \phi)$ et en intégrant sur les composantes angulaires [Marshall et Lovesey, 1971].

Les trois instruments étant munis de multidétecteurs, la mesure de l'intensité diffractée s'effectue simultanément sur toute une gamme angulaire 2θ. Ces diffractomètres sont dits deux axes, le premier axe étant celui du monochromateur, et le deuxième celui de l'échantillon. Leur différentes caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.1.

D2B est un diffractomètre sur poudre avec une très haute résolution angulaire. La banque de détecteur étant mobile, elle permet de collecter des spectres à différentes valeures très proches en 2θ. Ce diffractomètre est ainsi très bien adapté pour l'étude détaillée de structures cristallographiques par affinement de Rietveld (cf. section 5.1). Il a été utilisé pour l'étude de la structure du composé $La_3Cu_2VO_9$, qui est assez complexe comme on le verra dans la partie 6.3, et nécessitait une bonne résolution en Q.

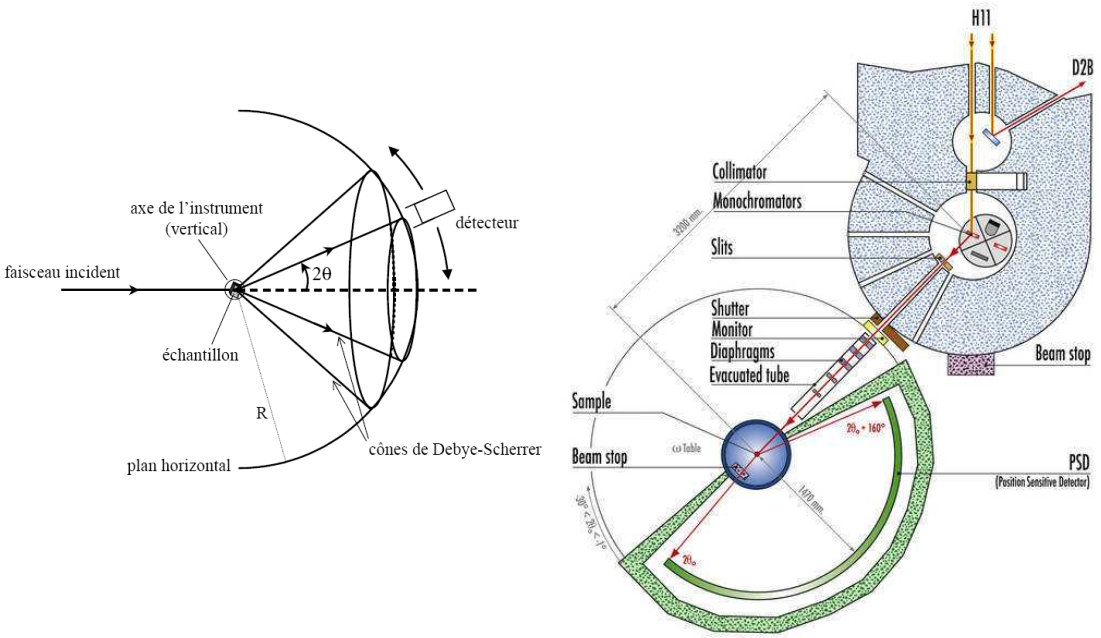


FIG. 4.6 – *(gauche)* Schéma de principe d'un diffractomètre deux axes [Grenier, 2004]. *(droite)* Exemple de diffractomètre deux axes : D20.

D20 (cf. Fig. 4.6) est un diffractomètre sur poudre à haut flux de neutrons incidents, mais avec une résolution angulaire moins bonne que celle de l'instrument D2B. Le fait d'obtenir une très bonne statistique en très peu de temps rend ce diffractomètre indispensable pour une caractérisation préliminaire des corrélations magnétiques, ainsi que de leur évolution en température. Ceci en fait un instrument particulièrement bien adapté pour la détection d'ordres magnétiques. Il a été utilisé pour les composés $La_3Cu_2VO_9$ et $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ sous différentes conditions de températures.

Enfin, **D7** utilise des neutrons polarisés associés à une analyse de polarisation, et permet ainsi une séparation des intensités magnétique, nucléaire et incohérente. Cet instrument est principalement utilisé pour des systèmes désordonnés magnétiquement ou structuralement [Stewart, 2001].

En pratique, le faisceau monochromatique de neutrons est polarisé dans une direction notée z par un super-miroir polariseur, formé d'une alternance de couches magnétiques et non magnétiques[3] Ti/Co (cf. Fig. 4.2.5). Les neutrons polarisés traversent ensuite un « π-spin-flipper » pouvant, si on le désire, inverser la polarisation des spins. Cette rotation des spins est effectuée en utilisant la rotation de Larmor d'un spin dans un champ magnétique. Le champ nécessaire pour inverser la polarisation des spins dépend de la longueur d'onde du neutron. La polarisation du faisceau est ensuite maintenue selon la direction z par un très faible champ magnétique d'environ 1 mT. Centrées sur l'échantillon se trouvent ensuite trois bobines de Helmoltz orthogonales, permettant des rotations de $\pi/2$ de la polarisation, passant ainsi de

[3]Le potentiel de diffusion des couches magnétiques dépendant de la direction du spin du neutron incident, seuls les neutrons d'un état de spin donné seront réfléchis tandis que les autres seront transmis et ensuite absorbés par des couches de gadolinium.

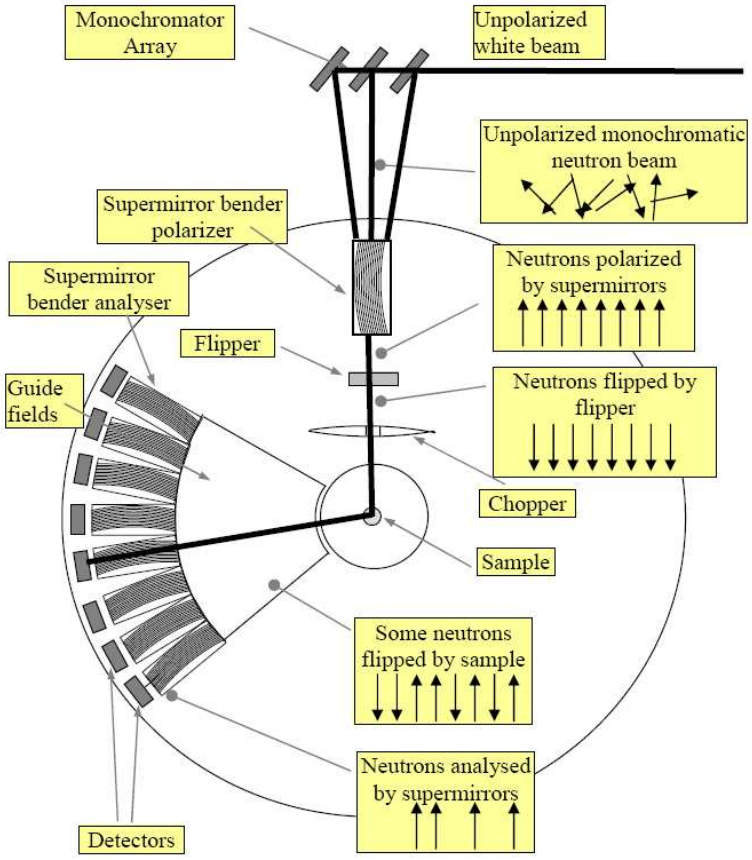


FIG. 4.7 – Schéma du principe de l'analyse de polarisation sur le diffractomètre D7.

la direction z aux directions x ou y avant que le faisceau ne soit diffusé par l'échantillon[4]. Après diffusion, une rotation de $\pi/2$ dans le sens inverse permet de réorienter le faisceau selon l'axe z. Il est donc possible de mesurer les sections efficaces spin-flip et non spin-flip dans chacune des trois directions de l'espace. Enfin, les neutrons sont collectés par un multidétecteur muni de super-miroirs analyseurs permettant une analyse de la polarisation des neutrons diffusés.

Ce diffractomètre a été utilisé pour caractériser l'évolution des corrélations magnétiques dans le composé $La_3Cu_2VO_9$ en fonction de la température. Les données brutes obtenues nécessitent différentes corrections. La première, qui s'applique à tous les intruments munis de multidétecteurs, est une correction de l'efficacité de chacun des détecteurs. Cette correction s'effectue par la mesure d'un barreau de vanadium, dont le signal presque purement incohérent ne dépend quasiment pas du vecteur de diffusion Q. Cette mesure permet aussi de normaliser le signal de l'échantillon en barns.

La seconde correction vise à palier l'imperfection du processus de polarisation. Elle est évaluée par la mesure d'un échantillon, dont la section efficace est entièrement non spin-flip, tel que le quartz. Les intensités des processus spin-flips devraient donc théoriquement être nulles lors de cette mesure, ce qui n'est pas le cas en pra-

[4]Les champs magnétiques générés ici sont trop faibles pour modifier le magnétisme de l'échantillon.

tique pour diverses raisons (bruit de fond, imperfections des polariseurs et flippers, dépolarisation des neutrons sur le trajet). Ces écarts sont évalués par le rapport de flipping FR défini pour chaque détecteur :

$$FR = \frac{\text{section efficace non spin} - \text{flip}}{\text{section efficace spin} - \text{flip}}. \tag{4.29}$$

Ainsi, un dispositif expérimental idéal donnerait un rapport de flipping infini. Ce rapport est en fait compris entre 20 et 40 pour le diffractomètre D7. Après l'obtention du FR par la mesure du quartz, les diagrammes expérimentaux de l'échantillon sont corrigés de la façon suivante :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E}\right)_{NSF} = I_{NSF} + \frac{I_{NSF} - I_{SF}}{FR - 1} \tag{4.30}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E}\right)_{SF} = I_{SF} - \frac{I_{NSF} - I_{SF}}{FR - 1}, \tag{4.31}$$

où les termes de gauche sont les sections efficaces corrigées. I_{NSF} et I_{SF} sont respectivement les intensités mesurées des processus spin-flip et non spin-flip de l'échantillon.

La troisième correction consiste à supprimer le bruit de fond, qui peut être dû à la diffusion du cryostat, de l'environnement échantillon, de l'air, etc. Cette correction s'effectue par la mesure d'un échantillon de cadmium, qui absorbe entièrement le faisceau de neutrons incidents et du porte-échantillon vide. On arrive ainsi, à partir de cette mesure, à exprimer l'intensité corrigée de la manière suivante [Stewart, 2001] :

$$I_{reelle} = \frac{1}{T(\theta)}(I_{mesure} - I_{Cd}) - (I_{vide} - I_{Cd}), \tag{4.32}$$

où I_{Cd} et I_{vide} sont respectivement l'intensité du cadmium et celle du porte échantillon vide, et $T(\theta)$ est la transmission de l'échantillon dépendant de l'angle θ. Cette expression s'obtient en séparant le bruit de fond en deux catégories : celle où les neutrons traversent la position de l'échantillon et celle où ils ne la traversent pas [Stewart, 2001].

Spectromètres à temps de vol : IN4, IN5, et IN6

Les spectromètres à temps de vol permettent la détection simultanée des neutrons diffusés pour différents modules de vecteurs de diffusion $|\mathbf{Q}|$ et différentes énergies ω. Le principe de l'expérience consiste à envoyer des pulses de neutrons ayant une vitesse fixée v_i sur un échantillon, et à analyser leur temps de parcours t_{mes} après diffusion pour en déduire leur vitesse finale $v_f = d/t_{mes}$, d étant la distance parcourue, en fonction de l'angle 2θ à l'aide d'un multidétecteur. La différence entre les carrés des vitesses initiale et finale est directement liée à la perte ou au gain d'énergie du neutron $\hbar\omega$, et le module du vecteur de diffusion $|\mathbf{Q}|$ s'exprime quant à lui en fonction des énergies initiale E_i et finale E_f, et de l'angle 2θ de la manière suivante :

$$\hbar\omega = E_f - E_i = \frac{1}{2}m(v_f^2 - v_i^2) \tag{4.33}$$

$$\frac{\hbar^2|\mathbf{Q}|^2}{2m} = E_f + E_i - 2\sqrt{E_f E_i}\cos(2\theta), \tag{4.34}$$

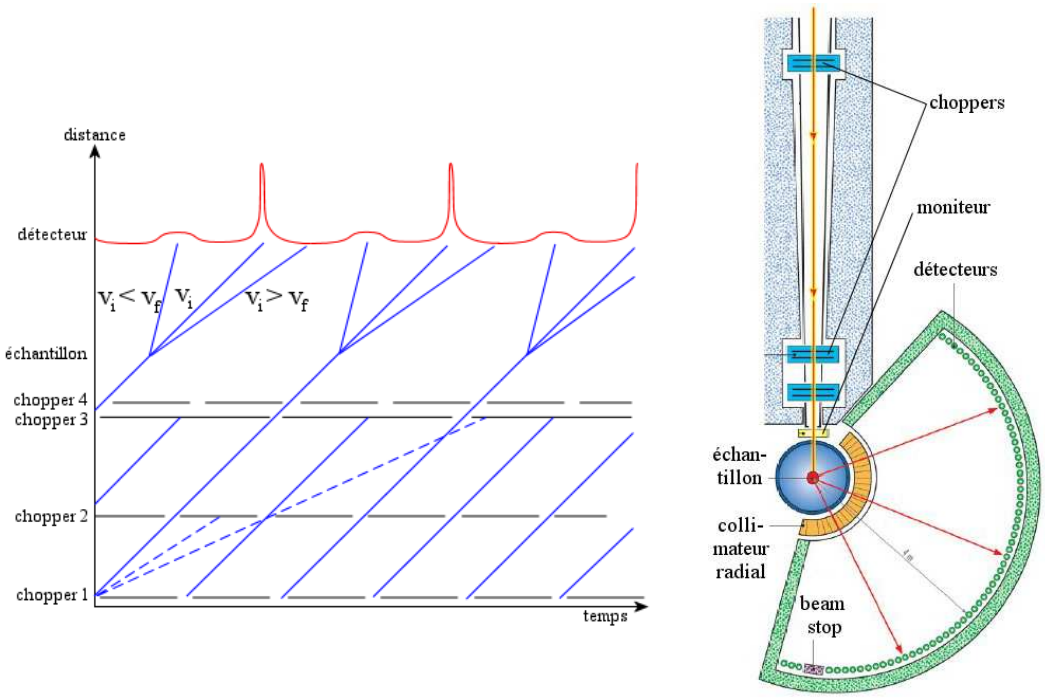


FIG. 4.8 – *(gauche)* Représentation schématique du principe d'un spectromètre temps de vol utilisant des choppers pour monochromatiser le faisceau incident. Le faisceau de neutron est représenté en bleu, et le signal détecté en rouge. *(droite)* Exemple de spectromètre à temps de vol : IN5.

m étant la masse du neutron.

Les neutrons froids sont le plus souvent utilisés, ce qui permet d'obtenir une bonne précision des temps de parcours des neutrons et donc une bonne résolution en énergie. Ces mesures ne sont pas adaptées à l'observation des comportements anisotropes en fonction du vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$, et ne donnent accès qu'à la dépendance de la fonction de diffusion selon le module de $\mathbf{Q}$. Ces spectromètres sont ainsi généralement dédiés aux études sur poudre (échantillons polycristallins).

Il existe différentes façons de monochromatiser le faisceau incident [Grenier, 2004]. La première consiste à utiliser un monocristal (IN4, IN6) comme décrit dans la

	type de source	gamme λ (Å)	flux (n cm^{-2} s^{-1})	Q_{max} (Å^{-1})	$\hbar\omega_{max}$ (meV)
IN4	thermique	1.5−3.6	$\sim$5.0×10^5	9.6	57.8
IN5	froid	1.8−20 (continue)	6.8×10^5 (à $\lambda = 5.0$Å)	6.3	15.1
IN6	froid	4.1−5.9	8.9×10^4 (à $\lambda = 4.1$Å)	2.6	3.0

TAB. 4.2 – Différentes caractéristiques des spectromètres IN4, IN5, et IN6. IN5 utilisant des choppers pour monochromatiser le faisceau incident de neutrons, sa gamme de longueur d'onde est continue. Les résolutions en énergie de chaque spectromètre seront précisées ultérieurement dans chacune des études, selon la configuration expérimentale choisie.

partie précédente, après quoi le faisceau incident est haché par des choppers (disques verticaux percés de fentes et tournant à grande vitesse). La seconde méthode (IN5) utilise plusieurs choppers comme représenté Fig. 4.8 *(gauche)*. Le déphasage entre les différents choppers permet de sélectionner une vitesse particulière des neutrons.

Ces instruments permettent d'obtenir rapidement une carte de l'intensité diffusée dans l'espace $(|\mathbf{Q}|, \omega)$. Obtenir une bonne statistique nécessite néanmoins des comptages longs du fait du faisceau incident pulsé. Les domaines accessibles en $\mathbf{Q}$ et ω sont donnés par la longueur d'onde des neutrons incidents et la gamme en 2θ du multidétecteur.

Les spectromètres IN5 et IN6, utilisant tout les deux une source froide, ont des caractéristiques très similaires. Toutefois, le spectromètre IN5 (cf. Fig. 4.8 *(droite)*), dont le faisceau incident est monochromatisé à l'aide de choppers, présente l'avantage d'avoir une gamme continue de longueur d'onde. Le spectromètre IN4 utilise quant à lui une source de neutrons chauds, ce qui permet des transferts d'énergie plus élevés (cf. Tab. 4.2).

Spectromètres trois axes : IN12 et IN14

Le spectromètre trois axes permet d'étudier les excitations dans des monocristaux, structurées ou non en $\mathbf{Q}$, comme les ondes de spins ou les phonons. Les trois axes sont l'axe du monochromateur (angle θ_m), l'axe de l'échantillon (angles θ_e et ω) et l'axe de l'analyseur (angle θ_a) (cf. Fig. 4.9 *(gauche)*).

Le monochromateur permet, par l'utilisation d'un monocristal, de transformer le faisceau incident polychromatique en un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ_i. Après diffusion, le choix de θ_e détermine la direction du vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$, tandis que ω_e caractérise la rotation de l'échantillon dans le plan équatorial de diffusion. Enfin, l'analyseur, fonctionnant de la même façon que le monochromateur, permet de sélectionner la longueur d'onde λ_f du faisceau diffusé, par l'intermédiaire de l'angle de Bragg d'une réflexion fixée, et ainsi de sélectionner un transfert en énergie $E_f - E_i = \hbar\omega$. Il est en général légèrement courbé de manière à focaliser le faisceau diffusé, ce qui permet d'augmenter l'intensité mesurée mais abaisse la résolution. De plus, il est possible d'ajouter des collimateurs avant l'échantillon, entre l'échantillon et l'analyseur, et après l'analyseur. Ceci entraîne une diminution de l'intensité, mais augmente la résolution angulaire en limitant la divergence du faisceau. Des fentes sont aussi utilisées pour limiter la taille du faisceau et le bruit de fond.

De tels spectromètres donnent accès à la fonction de diffusion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ point par point : à une configuration du spectromètre correspond un point $(\mathbf{Q}, \omega)$. Du fait de la géométrie de l'instrument, nous n'avons accès qu'à un seul plan du réseau réciproque (plan équatorial défini par les vecteurs $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_f$). Il est donc nécessaire d'orienter l'échantillon préalablement de manière à choisir le plan que l'on désire sonder. L'échantillon est toutefois installé sur un goniomètre permettant d'affiner l'orientation du cristal si elle n'est pas parfaite. Les goniomètres ont deux axes de rotation orthogonaux, chaque angle pouvant varier d'une quinzaine de degrés bien que l'environnement échantillon (cryostat, bobine, ...) puisse limiter ces valeurs.

Pour parcourir l'espace $(\mathbf{Q}, \omega)$, on choisit généralement de travailler à k_f constant, ce qui évite les corrections liées à k_f. L'avantage est que si l'on travaille à moniteur

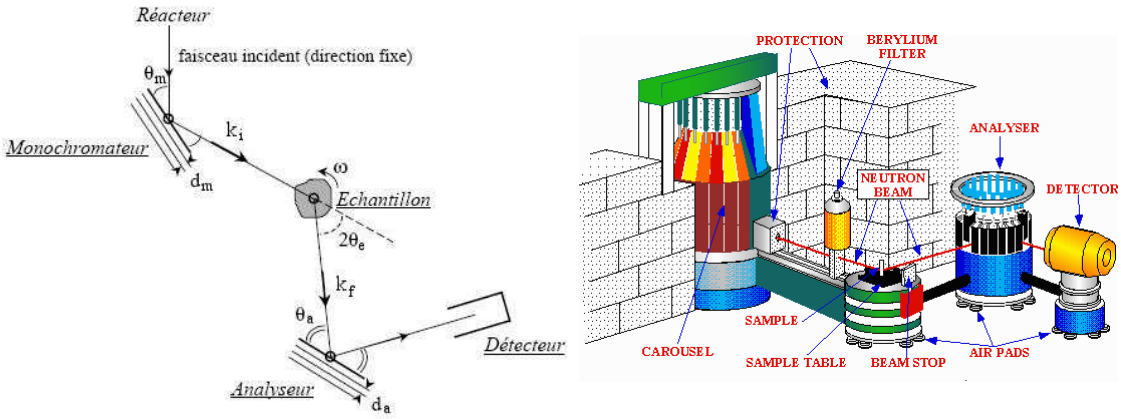


FIG. 4.9 – *(gauche)* Représentation schématique d'un spectromètre trois axes. *(droite)* Exemple de spectromètre trois axes : IN14.

constant, la correction des termes liés à l'évolution de k_i est automatique (l'efficacité du moniteur est en fait proportionnelle à $1/k_i$, ce qui rend constant le facteur k_f/k_i dans l'équation (4.9)). Ainsi, aucune correction n'est nécessaire. Dans le cas inverse où l'on travaille à k_i constant, les corrections liées à k_f sont importantes (la résolution évolue en $k_f^3 \mathrm{cotg}(\theta_a)$ et la réflectivité de l'analyseur n'est de plus pas constante). Cependant, ce second choix permet de filtrer le faisceau avant l'échantillon, ce qui peut diminuer le bruit de fond.

Pour étudier la fonction de diffusion, on effectue généralement des balayages dans l'espace $(\mathbf{Q}, \omega)$, à $\mathbf{Q}$ constant et ω variable, ou l'inverse. Les instruments IN12 et IN14 utilisent des sources de neutrons froids et ont des caractéristiques assez similaires. Le flux est toutefois plus important sur IN14, mais le bruit de fond est plus faible sur IN12. Ces deux instruments ont été utilisés pour sonder les excitations magnétiques dans le composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$.

Chapitre 5

Soutien numérique

5.1 Méthode de Rietveld et structures cristallographiques

La diffraction sur poudre a acquit une grande importance au cours des dernières décénies, ce qui est en partie dû à la difficulté de synthétiser des monocristaux de taille suffisante pour permettre des études par diffraction. Le développement de cette technique est en grande partie due à une méthode introduite en 1966 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld [Rietveld, 1967; Rietveld, 1969]. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon. Les différents paramètres du modèle sont ensuite affinés afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Cette méthode ne permet donc pas de déterminer à elle seule une structure cristallographique mais nécessite un modèle initial.

L'algorithme d'ajustement de paramètres utilisé a pour principe la minimisation de l'écart type entre la courbe simulée et la courbe expérimentale déterminée par diffraction de neutrons ou de rayons X. La difficulté de ce type d'analyse réside dans le fait qu'il est possible de converger vers des minima locaux ne reflétant pas la structure réelle. Il est donc nécessaire de bien choisir le point de départ de l'affinement. Les paramètres affinés n'étant de plus pas indépendants les uns des autres, il ne faut pas tous les affiner simultanément, l'objectif étant de faire varier dans un premier temps ceux ayant un effet important sur le diffractogramme et de fixer ceux dont l'effet est négligeable à ce stade de l'analyse. Un exemple classique de séquence d'affinement des paramètres est donnée dans la référence [Rodríguez-Carvajal, 2001] dans le chapitre « The Riedvelt method in practice ».

Le logiciel utilisé peut être plus ou moins complexe selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres que l'on désire affiner. Nous avons eu recours lors de notre analyse au logiciel FullProf, développé par Juan Rodrìguez-Carvajal [Rodríguez-Carvajal, 2001]. Nous pouvons distinguer différents types de paramètres à affiner : les paramètres intrinsèques à l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques, facteurs de Debye-Waller, ...), et les paramètres instrumentaux (zéro du détecteur, bruit de fond, ...).

On effectue en tout premier lieu un affinement de Lebail (aussi appelé « pattern

matching »), qui consiste à ajuster la position des pics de Bragg sans s'occuper de leur intensité. Ceci permet d'obtenir une valeur approximative de certains paramètres comme le zéro du détecteur, la forme des pics, les paramètres d'asymétrie ou encore les paramètres de maille, et ainsi d'obtenir un bon point de départ pour notre analyse. En prenant en compte les intensités, on affine ensuite le facteur d'échelle, les positions atomiques, ainsi que les facteurs de Debye-Waller reflétant le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre sous l'effet de la température.

Cette séquence est répétée plusieurs fois de manière à obtenir le meilleur affinement possible. La qualité de l'affinement est évaluée par différents facteurs d'accord. Le premier est le « chi-2 réduit », défini par :

$$\chi^2 = \frac{1}{n-p}\sum_{i=1}^{n} w_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2, \tag{5.1}$$

avec n le nombre de points du diagramme de diffraction, p le nombre de paramètres affinés, $w_i = 1/\sigma_i^2$ le poids accordé au point i, σ_i^2 étant la variance de l'intensité mesurée y_i^{obs}, et y_i^{calc} est la valeur calculée de l'intensité au point i en sommant les contributions des réflexions de Bragg voisines $\mathbf{h}$ et le bruit de fond. Celui-ci s'exprime sous la forme :

$$y_i^{calc} = S\sum_{\mathbf{h}} I_{\mathbf{h}}^{calc}\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\mathbf{h}}) + b_i, \tag{5.2}$$

avec S le facteur d'échelle, $I_{\mathbf{h}}^{calc}$ l'intensité intégrée calculée de la réflexion de Bragg $\mathbf{h}$, $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\mathbf{h}})$ la fonction de profil de la réflexion $\mathbf{h}$ prenant en compte les effets instrumentaux et de l'échantillon, et enfin b_i le bruit de fond. χ^2 est la fonction qui est minimisée lors d'un affinement de Rietveld. Les deux autres principaux facteurs d'accord sont le facteur de Bragg R_B et le facteur cristallographique R_F, définis comme :

$$R_B = 100\frac{\sum_{\mathbf{h}} |I_{\mathbf{h}}^{obs} - I_{\mathbf{h}}^{calc}|}{\sum_{\mathbf{h}} |I_{\mathbf{h}}^{obs}|} \tag{5.3}$$

$$R_F = 100\frac{\sum_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}^{obs} - F_{\mathbf{h}}^{calc}|}{\sum_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}^{obs}|}, \tag{5.4}$$

où la somme s'effectue sur toutes les réflexions de Bragg $\mathbf{h}$. $I_{\mathbf{h}}^{obs}$ et $I_{\mathbf{h}}^{calc}$ sont respectivement les intensités intégrées mesurées et calculées pour la réflexion de Bragg $\mathbf{h}$, et $F_{\mathbf{h}}^{obs/calc} \propto \sqrt{I_{\mathbf{h}}^{obs/calc}}$ les facteurs de structure observés et calculés. Les facteurs R_B et R_F, exprimés comme des pourcentages dans le programme FullProf, représentent les meilleurs critères pour s'assurer de l'accord entre les données et le modèle structural utilisé.

5.2 Calculs ab initio et théorie de la fonctionnelle de densité

Un complément très utile aux études expérimentales de systèmes cristallins est le calcul ab initio des structures électroniques. Il peut en effet permettre de confirmer

et/ou sélectionner une configuration atomique parmi plusieurs possibilités conduisant à des diagrammes de diffraction difficiles à discerner d'un point de vue expérimental. Il est par ailleurs possible de déterminer le spectre de phonons du cristal, en calculant les forces de rappel induites lors de faibles déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre. Enfin, nous avons tenté d'utiliser ces calculs ab initio avec des configurations imposées de moments de spin colinéaires (ou Ising) dans le but de déterminer les couplages d'échange dans le composé $La_3Cu_2VO_9$ (cf. section 8.4).

Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité de spin locale (LSDA), à l'aide du code VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [Kresse et Furthmüller, 2007]. Cette étude a été effectuée en collaboration avec Mohamed Zbiri et Marc Johnson de l'Institut Laüe-Langevin et n'a concerné que le composé $La_3Cu_2VO_9$. Nous nous proposons dans cette section de présenter les principaux aspects de la DFT de manière succincte, l'objectif n'étant pas ici de décrire la DFT en détail, ce qui dépasserait le cadre de notre étude qui s'est limité à l'utilisation d'un code.

Principe de la DFT

Le fondement de la DFT repose sur un théorème établi par P. Honhenberg et W. Kohn [Hohenberg et Kohn, 1964]. Celui-ci affirme que tout potentiel externe V_{ext} agissant sur un système d'électrons en interactions coulombiennes, ainsi que toute propriété qui en dérive, sont des fonctionnelles uniques de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. En particulier, l'énergie $E[n]$ peut s'exprimer sous la forme :

$$E[n] = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint \mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{r}' \, \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n], \tag{5.5}$$

où $G[n]$ est une fonctionnelle de $n(\mathbf{r})$. L'énergie de l'état fondamental non dégénéré est alors le minimum variationnel pour $n(\mathbf{r})$ à nombre N d'électrons fixé :

$$E = \min_{n(\mathbf{r})} E[n]. \tag{5.6}$$

Toute la difficulté est de trouver l'expression de $G[n]$, ou plus précisément une approximation de cette expression (en effet, si les théorèmes de Hohnenberg et Kohn en démontrent l'existence, ils n'en explicitent pas la forme). Une fois cette expression de $G[n]$ établie, on peut alors, par minimisation de $E[n]$, déterminer $n(\mathbf{r})$ pour tout potentiel V_{ext}. Notons enfin que ce théorème se généralise aux densités de spin [Rajagopal et Callaway, 1973] et aux états dégénérés [Levy, 1979].

Approximation de la densité locale

La première approche pour déterminer une expression de $G[n]$ a été proposée par W. Kohn et L. J. Sham [Kohn et Sham, 1965], qui ont déduit une formulation monoélectronique de cette fonctionnelle :

$$G[n] = T_{KS}[n] + E_{xc}[n], \tag{5.7}$$

où $T_{KS}[n]$ est l'énergie cinétique d'un système fictif d'électrons libres ayant la densité $n(\mathbf{r})$, et $E_{xc}[n]$, dont l'expression analytique est inconnue, est la somme des contributions de corrélation et d'échange. Kohn et Sham ont alors proposé une approximation locale (LDA) de $E_{xc}[n]$ sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \tag{5.8}$$

où $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation par électron pour un gaz uniforme d'électrons de densité $n(\mathbf{r})$. Notons que cette formulation peut se généraliser aux densités de spin. Les énergies cinétiques et d'échange-corrélation se réexpriment alors comme $T_{KS}[n_\uparrow, n_\downarrow] = 1/2(T_{KS}[n_\uparrow] + T_{KS}[n_\downarrow])$ et $E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r}))$ [Perdew et Zunger, 1981], où $n(\mathbf{r}) = 1/2(n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r}))$.

Enfin, une fois E_{xc} déterminée, on peut par autocohérence obtenir la densité et l'énergie du système. Le mode opératoire est alors le suivant. Une densité initiale $n_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2$, avec $\sigma = \uparrow$ ou $\downarrow$, est tout d'abord introduite pour calculer les potentiels $\phi(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \mathrm{d}\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ et $\mu_{xc}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})) = \mathrm{d}(n(\mathbf{r})\, \epsilon_{xc}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})))/\mathrm{d}n$. Ces derniers sont alors utilisés pour calculer une nouvelle densité $n_\sigma(\mathbf{r})$ en résolvant l'équation de Schrödinger monoélectronique

$$\left\{ -\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}^2 + \left[\phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r}))\right] \right\} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_i\, \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}). \tag{5.9}$$

On utilise alors la nouvelle densité comme densité initiale, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le calcul converge.

Différentes méthodes ont été mises au point pour résoudre l'équation de Schrödinger monoélectronique, chacune étant adaptée à des cas spécifiques que nous ne décrirons pas ici. Indiquons seulement que la méthode utilisée lors de nos simulations est la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [Blöchl, 1994], dont le principe consiste à transformer les fonctions d'onde du problème en des fonctions d'ondes auxiliaires sous la forme d'un développement rapidement convergent en ondes planes.

Enfin, soulignons que dans le cas des électrons fortement corrélés, l'approximation LDA n'est en général pas totalement satisfaisante, sous-estimant par exemple la valeur du gap au niveau de Fermi. Il est alors préférable de se placer dans l'approximation LDA+U, dans laquelle les électrons sont séparés en deux sous-systèmes : les électrons localisés (d ou f), pour lesquels on prend en compte le terme de Hubbard $\frac{1}{2}U \sum_{i\neq j} n_i n_j$ [1], et les électrons délocalisés pour lesquels on se limite à l'approximation LDA. Le paramètre de Hubbard U est alors défini comme le coût d'énergie coulombienne pour mettre deux électrons sur le même site [Anisimov *et al.*, 1991].

[1] Dans cette expression, $n_i = c_i^\dagger c_i$ est l'opérateur « nombre d'électrons » dans l'état $|i\rangle$, où $\{|i\rangle\}$ est une base monoélectronique quelconque.

Troisième partie

Frustration et corrélations hiérarchiques dans le composé $La_3Cu_2VO_9$

Table des matières

Introduction **65**

6 Présentation du composé **67**
6.1 Etudes antérieures 67
6.2 Synthèse et caractérisation 68
6.3 Structure cristallographique 69
6.4 Structure et magnétisme 72
6.5 Calculs ab-initio : étude détaillée de la substitution Cu/V 74
6.5.1 Substitution Cu/V : un site préférentiel ? 75
6.5.2 Absence d'agrégat à 7 spins 75
6.5.3 Déformations induites par la substitution et chemins d'échange 76

7 Résultats expérimentaux **79**
7.1 Aimantation et susceptibilité 79
7.1.1 Mesure des isothermes magnétiques 79
7.1.2 Mesures de susceptibilité magnétique « haute température » . 81
7.1.3 Mesures de susceptibilité magnétique « basse température » . 83
7.2 Chaleur spécifique 85
7.3 Mesure des excitations du système par diffusion inélastique de neutrons 87

8 Analyse des phases paramagnétiques **91**
8.1 Modèle et approche numérique 91
8.2 Résultats et confrontation avec l'expérience 93
8.3 Robustesse des spins collectifs 95
8.4 Etude en cours : détermination des couplages par des calculs ab initio 96
8.4.1 Agrégats à 9 spins 97
8.4.2 Agrégats à 8 spins 99

9 Investigation par diffusion de neutrons et analyse du régime corrélé 101
9.1 Absence d'ordre magnétique à longue portée 101
9.2 Analyse des corrélations à courte portée 102

10 Modèle d'agrégats et frustration **107**
10.1 Agrégats découplés 107
10.2 Couplage entre deux agrégats dans le plan 109

Conclusion **111**

Introduction

L'étude proposée dans ce chapitre se place à la croisée de deux grands axes d'activité, que sont les systèmes magnétiques à frustration géométrique, et le magnétisme de basse dimension. Ces deux thèmes de recherche ont connu un énorme développement au cours des dernières années, notamment grâce à un nombre grandissant de nouveaux composés faisant leur apparition [Gatteschi et Sessoli, 2003; Stewart, 2003; Hiroi et Tsunetsugu, 2007]. Le magnétisme de basse dimension concerne l'étude de systèmes magnétiques de taille nanoscopique (nanotubes, échelles, argégats 0D, ...) faiblement couplés ou même totalement découplés les uns des autres, permettant ainsi de révéler certains comportements purement quantiques [Thomas *et al.*, 1996; Wernsdorfer et Sessoli, 1999]. A la différence de ces travaux, dans l'étude proposée, nous ne nous intéresserons pas seulement aux propriétés magnétiques des agrégats, mais aussi à l'effet d'un couplage entre eux.

Quelques études ont été effectuées dans ce sens dans les oxydes, notamment la famille des oxydes de vanadium (vanadates) [Lüscher *et al.*, 2004; Gavilano *et al.*, 2005], ou encore le composé $La_4Cu_3MoO_{12}$ [VanderGriend *et al.*, 1999], appartenant à la même série ($Ln_nCu_{n-1}M^{n+2}O_{3n}$) que le composé $La_3Cu_2VO_9$ faisant l'objet de ce chapitre. Ces études, utilisant une grande variété de techniques expérimentales (magnétomètrie, chaleur spécifique, diffusion neutronique, ...), sont souvent agrémentées de modèles théoriques, avec comme volonté de décrire les différentes échelles d'énergie de ces systèmes [Wang, 2001].

Le composé $La_3Cu_2VO_9$ se schématise comme une assemblée d'agrégats magnétiques de taille nanoscopique, en fait formés de 9 spins 1/2, mais disposés de manière à induire une frustration géométrique. Ces 9 spins se répartissent sur des triangles à sommets communs avec un triangle central et trois triangles périphériques. Ce composé est particulièrement intéressant car les 9 spins dans chaque agrégat sont des spins quantiques 1/2. Nous pouvons ainsi déterminer comment la frustration se manifeste dans ce système quantique. Un autre intérêt est que l'agrégat n'ayant que 9 spins, le système d'agrégats considérés comme découplés peut être exactement résolu. Une dernière caractéristique attractive de ce matériau est que le réseau d'agrégats magnétique peut être vu soit comme un réseau triangulaire plan (2D), la frustration intervenant alors à une échelle supérieure, soit comme un tube d'agrégats empilés (1D).

Dans ce travail, nous décrivons les propriétés structurales et magnétiques mesurées sur un échantillon de $La_3Cu_2VO_9$ et nous tentons d'interpréter ces mesures à la lumière d'une approche simple développée en diagonalisant l'hamiltonien d'agrégats de spins quantiques 1/2 en interactions antiferromagnétiques.

Chapitre 6

Présentation du composé

6.1 Etudes antérieures

Les réseaux magnétiques de basse dimension, parmi lesquels les oxydes jouent un rôle important, ont récemment connu un grand développement. Les vanadates sont un exemple de large famille de composés [Taniguchi *et al.*, 1995; Ueda, 1998; Millet *et al.*, 1998], présentant une grande diversité de structures cristallographiques et de comportements magnétiques quantiques. Parmi eux, le composé $Na_2V_3O_7$, décrit pour la première fois en 1999 [Millet *et al.*, 1999], présente certains aspects communs au composé $La_3Cu_2VO_9$ faisant l'objet de notre étude. Le réseau magnétique formé par les ions V^{4+} portant des spins 1/2 est constitué de tubes formés d'anneaux de 9 spins, mettant en jeu des couplages d'échange inter- et intra-anneaux respectivement ferro- et antiferromagnétiques [Whangbo et Koo, 2000; Mazurenko *et al.*, 2006]. Des mesures de magnétométrie ont montré dans ce composé la présence de régimes Curie-Weiss successifs en fonction de la température, indiquant la formation d'entités collectives sous 20 K [Gavilano *et al.*, 2003]. Le nombre de spins 1/2 par anneaux passe alors progressivement de neuf à haute température à un à basse température. Des mesures de chaleur spécifiques ont par ailleurs permis de montrer que ce phénomène résulte d'un processus de dimérisation des spins associé à une large distribution de couplage V−V [Gavilano *et al.*, 2005]. Enfin, notons que des mesures de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et de susceptibilité magnétique ont révélé une transition de phase à très basse température ($T = 0.086$ K) [Gavilano *et al.*, 2005], ce qui est cohérent avec des résultats précédents suggérant que le composé est proche d'un point critique quantique pour $H \simeq 0$ T.

Le composé $La_4Cu_3MoO_{12}$, très similaire au composé $La_3Cu_2VO_9$ faisant l'objet de ce chapitre, a été introduit pour la première fois par D. A. Vander Griend *et al.* en 1999 [VanderGriend *et al.*, 1999]. Une description détaillée de la structure a tout d'abord montré que le réseau magnétique de ce composé est formé de triangles disposés au sommet d'un réseau carré [VanderGriend *et al.*, 1999; Malo *et al.*, 2001]. Les mesures de susceptibilité magnétique ont indiqué la présence de plusieurs échelles d'énergie, les couplages entre les triangles étant faibles devant les couplages dans les triangles. Il résulte de ceci la formation de trimères de spin total $S = 1/2$ sur chaque triangle en dessous de 250 K, le couplage entre les triangles étant négligeable à ces températures. Ce dernier devient cependant pertinent à très basse tempéra-

ture, donnant lieu à une mise en ordre à longue portée des trimères à $T = 2.6$ K [Azuma *et al.*, 2000]. Différents modèles − calculs de diagonalisation exacte sur des systèmes de taille finie [Wessel et Haas, 2001], modèle d'hamiltonien effectif utilisant la théorie des perturbations et une approche de champ moyen [Wang, 2001] − ont alors été développés de manière à déterminer le diagramme de phase associé à l'ordre magnétique, en fonction de la valeur des couplages intra- et inter-trimères. Le vecteur de propagation de la phase ordonnée $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ a finalement été déterminé par des mesures de diffraction neutronique [Qiu *et al.*, 2005], confirmant ainsi les prédictions théoriques. Des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont par ailleurs permis l'observation des niveaux d'énergie associés aux triangles de spins, et ainsi la déduction des constantes de couplage [Qiu *et al.*, 2005].

Le composé $La_3Cu_2VO_9$, présenté pour la première fois en 1996 dans une étude de Jansson *et al.* [Jansson *et al.*, 1996], a été étudié plus en détail en 2001 par D. A. Vander Griend *et al.* [Malo *et al.*, 2001; VanderGriend *et al.*, 2001]. Dans ces études, la combinaison de différentes techniques expérimentales, comme la diffraction de rayons X et de neutrons, la microscopie électronique par transmission et la diffraction d'électrons, a permis d'obtenir des informations très précises sur la structure cristallographique du composé. Une étude préliminaire des propriétés magnétiques basée sur des mesures de susceptibilité a aussi été présentée [VanderGriend *et al.*, 2001]. Aucune autre étude n'est venue se greffer à celles mentionnées ici, laissant ainsi de nombreuses questions en suspens concernant notamment les propriétés magnétiques. Comme nous le verrons au cours de cette partie, le composé $La_3Cu_2VO_9$ présente certaines propriétés communes aux composés que nous venons de mentionner. Cependant, une des différences par rapport au comportement magnétique de ces derniers pourrait être l'absence dans $La_3Cu_2VO_9$ d'ordre magnétique à longue portée jusqu'aux plus basses températures ($T \lesssim 50\ mK$).

6.2 Synthèse et caractérisation

Dans le cadre de notre étude, deux méthodes de synthèse du composé $La_3Cu_2VO_9$ ont été testées : une méthode de type sol-gel par voie acrylamide [Sin et Odier, 2000] et une méthode par réaction en phase solide. La synthèse a été effectuée au département MCMF de l'Institut Néel par Céline Darie. Pour la méthode par voie sol−gel, la première étape consiste à dissoudre dans les proportions stœchiométriques séparément les cations métalliques dans l'acide nitrique (La_2O_3, CuO, et NH_4VO_3). Les cations sont alors complexés par ajout d'EDTA (acide *EthyleneDiamineTetraAcetic*) et le pH ajusté jusqu'à obtention d'une solution claire *(sol)*. Les trois solutions sont alors mélangées et on ajoute un monomère d'acrylamide puis un initiateur de polymérisation (AIBN − *Azo−bis IsoBturoNitrile*) pour former un gel (80°C). Ce gel est séché dans un four micro onde pendant quelques minutes puis chauffé à 700°C pour éliminer les produits organiques. Cette technique permet d'obtenir des poudres très fines et très homogènes. La dernière étape est un traitement thermique de pastilles pendant 15 jours. Cette méthode a permis d'obtenir la phase recherchée, et les échantillons obtenus ont été utilisés pour les mesures macroscopiques (magnétométrie, chaleur spécifique).

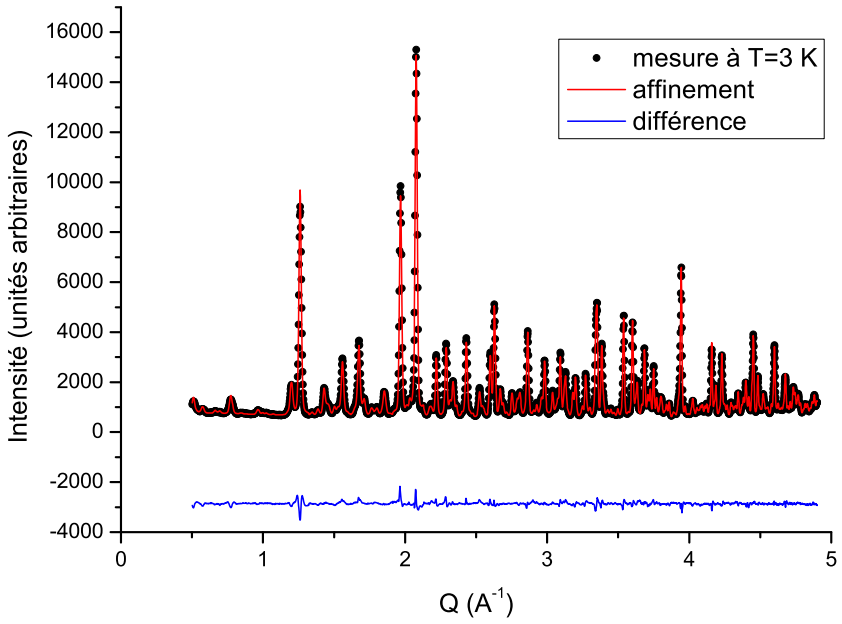


FIG. 6.1 – Diagramme de diffraction neutronique mesuré à 3 K. La différence entre la mesure et l'affinement apparaît en bleu.

Pour effectuer les mesures de diffraction neutronique sur poudre, il était cependant nécessaire de préparer de grandes quantités de poudres ($\sim$ 50 g). Dans ce cas la méthode par voie céramique a été utilisée : un mélange stœchiométrique de La_2O_3, CuO et V_2O_5 a été réalisé, le cobroyage et mélange des poudres a été fait dans un broyeur mécanique en présence d'éthanol. Après évaporation la poudre est pastillée et traitée à 1010°C pendant 20h. Plusieurs broyages, pastillages et traitements thermiques successifs ont permis d'obtenir un lot de poudre homogène. Par diffraction des rayons X on confirme la formation de $La_3Cu_2VO_9$.

Il n'existe pas à notre connaissance de monocristaux de $La_3Cu_2VO_9$; toutes les mesures présentées dans ce chapitre ont donc été effectuées sur des échantillons polycristallins.

Une première caractérisation structurale de l'échantillon a étré réalisée par rayons X au département MCBT de l'Institut Néel à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre D8 Bruker, en collaboration avec Pierre Bordet. L'affinement grossier de la structure a été obtenu par la méthode de Rietveld décrite dans la section 5.1 avec comme point de départ de cet affinement est la structure cristallographique déjà obtenue par Vander Griend *et al.* [VanderGriend *et al.*, 2001]. Cette caractérisation nous a permis de vérifier que la phase obtenue était bien celle attendue, et l'absence de phases parasites à la limite de résolution instrumentale ($\sim$ 1%).

6.3 Structure cristallographique

La structure cristallographique du composé a pu être affinée avec une plus grande précision grâce au diffractomètre D2B de l'ILL (voir section 4.2.5). Des mesures ont été effectuées à différentes températures, s'étalant de 3 à 300 K, la mesure à

Paramètres de maille cristallographique	
Groupe de symétrie	$P6_3/m$
a (Å)	14.377
c (Å)	10.633
Volume (Å ^{3})	1939.6
Z	26/3
Paramètres d'accord de l'affinement	
R_p	6.33
R_{wp}	7.32
χ^2	17.80
R_f	3.38

TAB. 6.1 – Paramètres de maille et paramètres d'accord obtenus lors de l'affinement du diagramme de diffraction neutronique mesuré à 3 K (cf. Fig. 6.1). Le paramètre Z correspond au nombre de formules chimiques contenues dans une maille.

3 K étant présenté Fig. 6.1. Un des avantages offert par la diffusion neutronique provient du fait que la longueur de diffusion cohérente b_{coh} de chaque atome n'est pas proportionnelle au nombre d'électrons de l'atome (elle ne suit a priori aucune loi). Ceci permet d'avoir un bon contraste entre les atomes de cuivre et vanadium qui, étant proches l'un de l'autre dans le tableau périodique des éléments, sont difficiles à distinguer lors d'affinements de spectres de rayons X.

Les résultats de l'affinement obtenu par la méthode de Riedvelt à 3 K en utilisant le programme Fullprof [Rodríguez-Carvajal, 2001], ainsi que les paramètres d'accord correspondants, sont reportés Tab. 6.1 et Tab. 6.2. Malgré le nombre important de

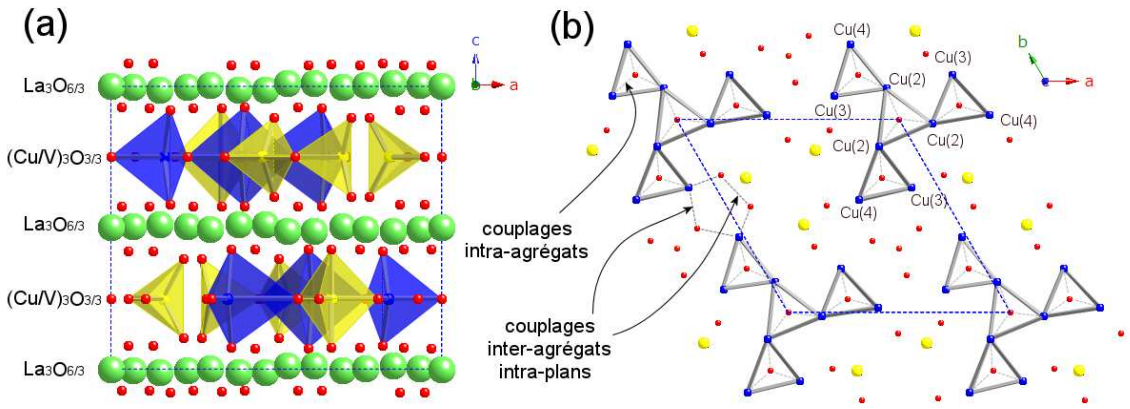


FIG. 6.2 – *(gauche)* Structure de $La_3Cu_2VO_9$ projetée selon l'axe b : alternance de plans non magnétiques $LaO_{6/3}$ et de plans magnétiques $(Cu/V)O_{3/3}$. L'environnement en oxygène des sites de cuivre et vanadium est représenté à l'aide de polyèdres. *(droite)* Structure de $La_3Cu_2VO_9$ projeté selon l'axe **c** dans le cas idéal sans substitution V/Cu : les plans magnétiques sont formés d'agrégats planaires frustrés. Les atomes La, V, Cu et O sont respectivement représentés en vert, jaune, bleu et rouge.

Atom	Wyckoff	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	Occupation
La(1)	2b	0	0	0	0.59(16)	0.16667
La(2)	12i	0.2997(2)	0.0679(3)	-0.0007(3)	0.56(4)	1.00000
La(3)	12i	0.6148(3)	0.1480(2)	0.0124(2)	0.29(4)	1.00000
V(1)	2d	2/3	1/3	1/4	0.8	0.16667
V(2)	6h	1.0208(5)	0.1604(5)	1/4	1.97(11)	0.045(5)
Cu(2)	6h	1.0208(5)	0.1604(5)	1/4	1.97(11)	0.455(5)
Cu(3)	6h	0.3523(3)	0.2301(3)	1/4	0.51(5)	0.50000
Cu(4)	6h	0.6092(5)	0.5841(4)	1/4	1.65(8)	0.50000
V(5)	6h	0.158(8)	0.700(7)	1/4	0.8	0.50000
O(a)	12i	0.4353(4)	0.0328(4)	0.0743(4)	0.62(6)	1.00000
O(b)	12i	0.7524(4)	0.1164(4)	0.0766(4)	0.61(7)	1.00000
O(c)	12i	0.0515(4)	0.1798(4)	0.0830(4)	0.82(7)	1.00000
O(d)	4f	2/3	1/3	0.0768(8)	0.48(14)	0.33333
O(e)	12i	0.2737(4)	0.4934(4)	0.1103(3)	0.48(5)	1.00000
O(1)	2a	0	0	1/4	2.65(31)	0.16667
O(2)	6h	0.3022(6)	0.0722(6)	1/4	1.37(9)	0.50000
O(3)	6h	0.5657(6)	0.3726(6)	1/4	0.95(10)	0.50000
O(4)	6h	0.2884(5)	0.3418(6)	1/4	0.64(9)	0.50000
O(5)	6h	0.4519(6)	0.5571(5)	1/4	0.96(10)	0.5000

TAB. 6.2 – Paramètres structuraux obtenus lors de l'affinement du diagramme de diffraction neutronique mesuré à 3 K. x, y, et z sont les coordonnées atomiques exprimées en unité de maille. B_{iso} est le facteur de température isotrope et l'occupation est le produit de l'occupation partielle par la multiplicité du site divisé par la plus grande multiplicité du groupe d'espace.

paramètres ajustés lors de l'affinement, dû principalement au grand nombre de sites inéquivalents dans la maille, les facteurs d'accord sont très satisfaisants. La structure cristallographique obtenue est très proche de celle déterminée par Vander Griend *et al* [VanderGriend *et al.*, 2001]. Aucune évolution ou transition structurale n'a été observée dans la gamme de température sondée (de 3 à 300 K), mise à part une faible dilatation thermique des paramètres de maille pour des températures supérieures à 100 K. Il est à noter qu'aucun signal magnétique n'a été detecté au-dessus de 3 K.

Le composé $La_3Cu_2VO_9$, dérivé de la famille des perovskites ABO_3, cristallise dans le groupe de symétrie hexagonal $P6_3/m$. Il consiste en une alternance de plans $AO_{6/3}$ et $BO_{3/3}$ avec A=La et B=Cu/V. Les grands paramètres de mailles a et b (~ 14.7 Å) reflètent la présence d'une sur-structure due à l'occupation mixte des sites B par les atomes de cuivre et vanadium[1]. Cette distribution des atomes de cuivre et de vanadium sur les sites B ne se fait donc pas de façon totalement aléatoire, mais est structurée dans l'espace [VanderGriend *et al.*, 2001]. On notera tout de même, dans les proportions stœchiométriques, la présence d'un faible excès d'atomes de vanadium venant se substituer sur les sites de cuivre, ceci ayant pour conséquence

[1]Nous pouvons utiliser ici comme point de comparaison le composé perovskite $YAlO_3$ qui ne présente pas de sur-structure, et pour lequel $a = b \sim 4$ Å et $c \sim 11$ Å.

la présence de sites mixtes (Cu/V). La sur-structure ne permet donc pas d'éliminer complètement le désordre sur les sites B. Les détails sur les effets engendrés par cette substitution seront décrit ultérieurement dans la section 6.5.

Le seul ion du système portant un spin non nul est le cuivre Cu^{2+} (S=1/2), les autres atomes ayant leur dernière couche électronique pleine pour des raisons de neutralité électrique. Ces atomes de cuivre sont diposés sur 3 sites inéquivalents notés Cu(2), Cu(3), Cu(4) (Fig. 6.2 *(droite)*), ayant respectivement un environnement trigonal bipyramidal déformé (Cu(2), Cu(3)) et un environnement tétraédrique (Cu(4)). La distance entre deux plans magnétiques $(Cu/V)O_{3/3}$, situés à $z = 0.25c$ et $z = 0.75c$, est de l'ordre de 5 Å. Ces derniers sont constitués d'un réseau d'agrégats de 9 atomes de cuivre très semblables du point de vue topologique à la « brique élémentaire » du réseau kagome : un triangle central connecté par ses sommets à trois triangles périphériques (Fig. 6.2 *(droite)*). La distance moyenne entre les atomes de cuivre étant d'environ 3 Å, la taille des agrégats est d'une dizaine d'angstroms.

6.4 Structure et magnétisme

Nous proposons dans cette partie une discussion qualitative des propriétés magnétiques de $La_3Cu_2VO_9$, basée simplement sur des remarques liées à la structure cristallographique.

Nous avons tout d'abord pu obtenir des informations sur le mécanisme d'interaction magnétique grâce à des calculs ab initio polarisés en spin utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité qui seront discutés plus en détail dans la section 8.4 (dans l'approximation LSDA+U, avec un paramètre de Hubbard U=8 eV). Ces calculs, effectués pour différentes configurations imposées de spins Ising, ont permis d'accéder aux cartes de densité de spins correspondantes. Une d'entre elles, correspondant à une configuration de spin quelconque, est représentée Fig. 6.3. Celle-ci indique entre autre une délocalisation des moments magnétiques sur les atomes d'oxygène au centre des triangles de l'agrégat. Ces résultats sont en faveur d'un mécanisme d'interaction magnétique dominant de type super-échange. Cette interaction se produit en effet au travers d'un anion diamagnétique (dans notre cas l'atome d'oxygène), par hybridation de sa couche électronique p avec la couche électronique d (dans le cas de métaux de transition) des atomes magnétiques [Anderson, 1959; Goodenough, 1963].

Les cartes de densité de spins ne permettent pas de déterminer aussi clairement les couplages inter-agrégats d'un ordre de grandeur plus faible. L'observation de la structure permet néanmoins de prédire les chemins de super-échange via un ou deux oxygènes susceptibles de contribuer au couplage magnétique entre agrégats. Nous pouvons ainsi décrire les différents types de chemins d'échange potentiels, représentés Fig. 6.2 et 6.4 :

- **les couplages intra-agrégats** J_{intra} s'effectuant via un seul atome d'oxygène, avec des distances (Cu-O) de l'ordre de 2 Å (cf. Tab. 6.5) ;
- **les couplages inter-agrégats intra-plans** J_{inter1} concernant des atomes d'un même plan magnétique appartenant à des agrégats voisins. Ces chemins d'échanges passent soit par deux atomes d'oxygène, soit par un seul atome

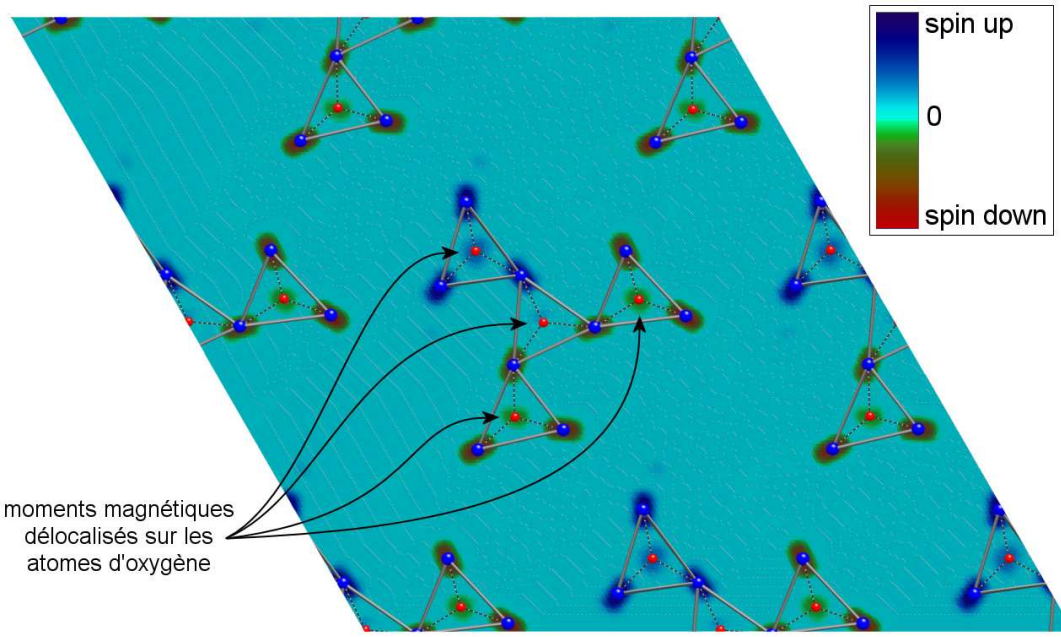


FIG. 6.3 – Carte de densité de spin obtenue par calculs ab initio de DFT (utilisant LSDA+U avec U=8 eV), à partir d'une configuration magnétique imposée quelconque, où les spins sont colinéaires. Seuls les atomes de cuivre et d'oxygène des agrégats sont représentés, respectivement par des sphères bleues et rouges.

d'oxygène mais avec des distances (Cu-O) plus importantes. On s'attend ainsi à ce que ce couplage soit faible devant le couplage intra-agrégat.

– **les couplages inter-agrégats inter-plans** J_{inter2} faisant intervenir des atomes de cuivre appartenant à des plans voisins. De la même façon que précédemment, on s'attend à ce que cette interaction, via deux atomes d'oxygène, ne donne qu'une faible contribution à l'échange global dans le système. Nous pouvons ainsi envisager dix-huit couplages potentiels entre les spins de deux agrégats superposés. Parmi ces couplages, trois types de chemin d'échange seulement sont distincts.

La description du composé en terme de « réseau d'agrégats » est ainsi justifié aux vues des différentes échelles d'énergie qui semblent être mises en jeu ($J_{intra} \gg J_{inter1}, J_{inter2}$). En se basant sur ces simples arguments structuraux, nous pouvons ainsi nous attendre à une mise en place hiérarchique des corrélations. Il est alors possible d'imaginer différents régimes, suivant la température du système, qui seront considérés en détail lors de l'analyse des propiétés magnétiques du composé (section 7.1) :

– $T > J_{intra} > J_{inter}$ correspondant à un régime paramagnétique de spins ;
– $J_{intra} > T > J_{inter}$: on s'attend dans ce régime à de fortes corrélations dans l'agrégat, les corrélations inter-agrégats étant négligeables ;
– $J_{intra} > J_{inter} > T$ dans lequel les couplages inter-agrégats deviennent pertinents : les agrégats commencent à se corréler entre eux, pouvant donner lieu par exemple à une mise en ordre à longue portée des agrégats.

Il est intéressant de noter, dans ce dernier régime très basse température, que

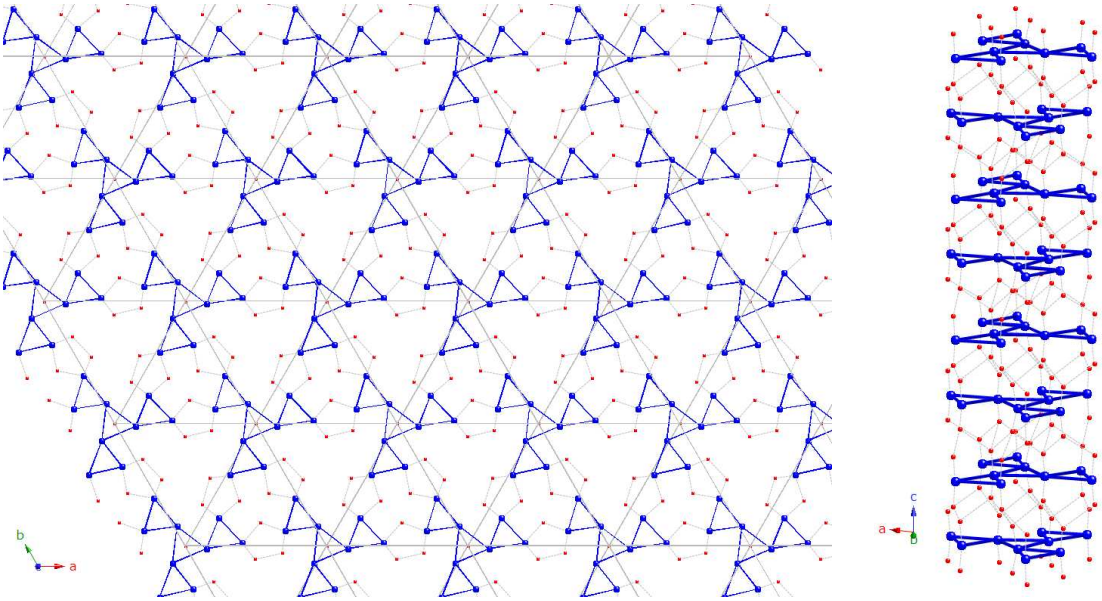


FIG. 6.4 – Matérialisation des différents types de réseaux magnétiques étendus envisagés en fonction de la valeur des couplages entre les agrégats : *(gauche)* réseau triangulaire d'agrégats (2D) ; *(droite)* tube d'agrégats (1D).

le magnétisme du composé doit être en grande partie déterminé par les valeurs de J_{inter1} et J_{inter2}. En effet, dans le cas où $J_{inter1} \ll J_{inter2}$, les agrégats seront décorrélés dans le plan. Etant empilés les uns sur les autres selon l'axe z du cristal (Fig. 6.4 *(droite)*), ils se corrèleront selon un tube (réseau magnétique de dimension 1). Dans le cas inverse où $J_{inter1} \gg J_{inter2}$, nous aurons affaire à de fortes corrélations intra-plans, tandis que chaque plan sera décorrélé des plans voisins. Les agrégats étant au sommet d'un réseau triangulaire, nous serons dans ce cas en présence d'un réseau frustré d'agrégats frustrés (réseau magnétique de dimension 2). Dans le cas où $J_{inter1} < 0$, la notion de frustration hiérarchique viendrait alors se greffer à celle de hiérarchie des corrélations.

Les chemins d'échange correspondant à J_{inter1} étant en partie du super-échange via un seul oxygène, nous pourrions nous attendre à ce que $J_{inter1} > J_{inter2}$, et ainsi que les corrélations se propagent plutôt dans le plan. Cependant, le grand nombre de chemins d'échanges possibles correpondant à J_{inter2} existant entre deux agrégats superposés aurait tendance à favoriser les corrélations inter-plan. Il semble ainsi difficile à ce stade de prédire si la physique à une dimension l'emporte sur celle à deux dimensions, ou même si les agrégats se corrèlent dans toutes les directions de l'espace (réseau magnétique 3D).

6.5 Calculs ab-initio : étude détaillée de la substitution Cu/V

Comme mentionné dans la partie 6.3, la sur-structure engendrée par la double occupation des sites B par les atomes de cuivre et vanadium ne permet pas d'élimi-

site substitué	énergie E (eV)	$E - E(\mathrm{V/CU(2)})$ (eV)	forces résiduelles (eV/ Å)
V/Cu(2)	−987.947	0	0.0146
V/Cu(3)	−985.669	2.278	0.0364
V/Cu(4)	−986.004	1.943	0.0273

TAB. 6.3 – Energies et forces résiduelles de chaque structure pour les agrégats à 8 spins. L'énergie de la configuration V/Cu(2) semble énergétiquement favorable.

ner complètement le désordre structural. Dans les proportions stœchiométriques, un excès de 0.33 atomes de vanadium dans chaque agrégat se substitue au cuivre sur les sites correspondants. Le résultat obtenu lors de notre affinement semble indiquer que le site Cu(2) est plus favorable à la substitution que les sites (Cu(3), Cu(4)), en accord avec ceux de D. A. Vander Griend *et al.* [VanderGriend *et al.*, 2001] ; la prise en compte de la substitution n'a néanmoins qu'un très faible effet sur les différents facteurs d'accord. Le seul affinement du spectre de neutrons n'est donc pas suffisant pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

6.5.1 Substitution Cu/V : un site préférentiel ?

Les calculs ab-initio utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) nous permettent de comparer les énergies des différentes structures cristallographiques optimisées auxquelles pourrait conduire la substitution Cu/V. Ces calculs ont été effectués à l'Institut Laüe-Langevin à l'aide du code VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [Kresse et Furthmüller, 2007], en collaboration avec Mohamed Zbiri et Marc Johnson (cf. section 5.2).

La première étape de ces calculs a été l'optimisation des positions atomiques dans la maille, en se basant sur la structure cristallographique obtenue par diffraction neutronique en l'absence de substitutions (*i.e.* dans des proportions non-stœchiométriques). La structure obtenue, très proche de celle déterminée expérimentalement, est ensuite utilisée comme point de départ pour les calculs avec substitution. Trois différents calculs ont été réalisés dans lesquels la substitution Cu/V a lieu respectivement sur chacun des trois sites Cu(2), Cu(3), et Cu(4). Dans chaque cas, après avoir laissé relaxer les positions atomiques, nous obtenons les énergies correspondant à chacune des trois structures ainsi que les forces résiduelles associées (Tab. 6.3 et Fig. 6.5). Ces dernières, assez faibles, indiquent la bonne convergence des calculs. La structure correspondant à une substitution sur le site Cu(2) semble favorable, les deux autres configurations ayant des énergies de l'ordre de 2 eV plus élevées. Il paraît ainsi probable que cette structure soit sélectionnée, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus par diffraction neutronique.

6.5.2 Absence d'agrégat à 7 spins

Le second phénomène mis en évidence par les calculs est que la présence d'agrégats à 7 spins semble défavorable. Pour obtenir ce résultat, nous avons effectué deux substitutions Cu/V par maille. Etant donné que la maille contient deux agrégats

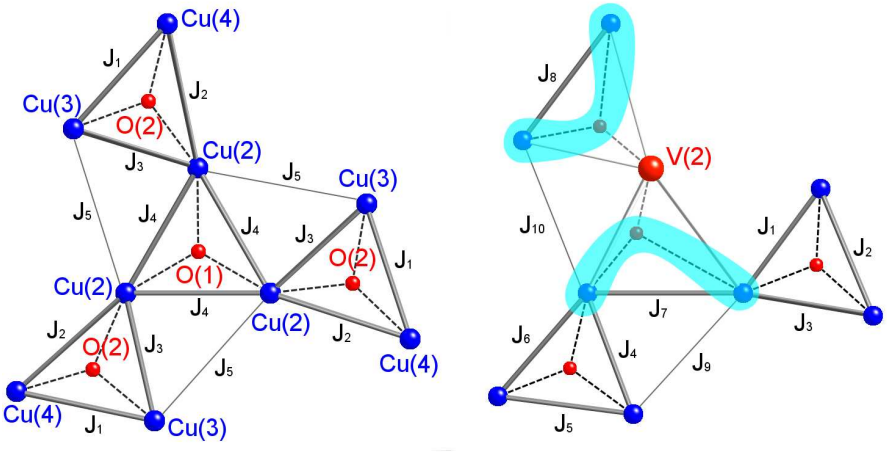


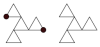
FIG. 6.5 – Arrangements atomiques des agrégats à 8/9 spins calculés par DFT. Les atomes Cu, V, et O sont représentés par des sphères bleues (Cu) et rouges (grandes : V, petites : O). *(gauche)* agrégat à 9 Cu ; *(droite)* substitution Cu/V sur le site Cu(2). On remarque de fortes distorsions spatiales dans l'agrégat lors de substitutions Cu/V. Les chemins d'échange fortement affectés par cette distorsion sont surlignés en bleu. Les différents couplages J_i sont représentés pour *(gauche)* et *(droite)*.

superposés à $z = 0.25c$ et $z = 0.75c$ (soit dix-huit sites de cuivre), de nombreuses manières de disposer les deux atomes de vanadium sont à notre disposition. Différentes configurations ont été testées, certaines étant décrites dans le tableau 6.4. Nous avons pris comme référence des énergies la configuration I. L'énergie de cette configuration I, pour laquelle il y a un seul atome de vanadium par agrégat, est plus faible que n'importe quelle autre configuration avec deux vanadium par agrégat, la plus proche en énergie étant la configuration VI pour laquelle $E_{\mathrm{VI}} - E_{\mathrm{I}} = 0.63$ eV.

Nous faisons donc l'hypothèse raisonnable qu'il n'existe dans le composé que des agrégats à 9 et 8 spins. La proportion de chacun de ces types d'agrégat est directement donnée par les proportions stœchiométriques. Sachant que nous avons un excés de 0.33 atomes de vanadium par agrégat, nous en déduisons que deux agrégats sur trois seront à 9 spins, tandis que le tiers des agrégats restant sera à 8 spins. Il est finalement intéressant de remarquer que bien que la proportion d'atomes de vanadium venant se substituer aux atomes de cuivre est très faible (seulement 3.7% des sites de Cu occupés par V), l'effet de cette substitution n'est certainement pas négligeable vis à vis des propriétés magnétiques.

6.5.3 Déformations induites par la substitution et chemins d'échange

Le dernier effet notable induit par la substitution Cu/V est la présence de déformations au sein des agrégats. Les distorsions les plus importantes se situent autour de l'atome substitué : les atomes de cuivre et de vanadium n'ayant pas le même rayon ionique, les ions d'oxygène premiers voisins se rapprochent alors du site substitué (Fig. 6.5). Cet effet peut avoir des conséquences capitales pour les propriétés magnétiques

	sites substitués	énergie E (eV)	$E - E_I$ (eV)	forces résiduelles (eV/ Å)
I		−998.71	0	0.0005
II		−997.41	1.30	0.0027
III		−995.15	3.56	0.0069
IV		−995.77	2.94	0.0229
V		−993.43	5.28	0.0093
VI		−998.08	0.63	0.0096

TAB. 6.4 – Energies et forces résiduelles de chaque structure. Les deux agrégats représentés sont ceux contenus dans une maille cristallographique à $z = 0.25\,c$ et $z = 0.75\,c$. L'énergie de la configuration I, qui semble la plus favorable énergétiquement, est prise comme référence. Les sites substitués sont représentés par des points. Enfin, la résolution en énergie, pour ces calculs, est de l'ordre de quelques meV.

du composé. En effet, une modification mineure de la position des atomes d'oxygène peut entraîner des variations importantes des interactions d'échange. Dans un grand nombre d'oxydes, les règles semi-empiriques d'Anderson−Goodenough−Kanamori permettent de prédire le signe des interactions de super-échange. En particulier, si les liaisons entre les ions magnétiques et les ions oxygène font des angles d'environ 180°, l'interaction d'échange entre les ions magnétiques sera antiferromagnétique, tandis qu'elle sera plutôt ferromagnétique pour un angle d'environ 90°. Dans le cas présent, avec un angle intermédiaire de 120°, il est assez fréquent d'observer que les couplages magnétiques sont très sensibles à de faibles variations (en particulier angulaires) des chemins d'échange. C'est par exemple le cas dans le composé delafossite $YCuO_{2.5}$, dont le réseau d'atomes magnétiques est constitué à partir du même motif élémentaire que $La_3Cu_2VO_9$ (triangle de cuivre centré sur un oxygène) [Capponi *et al.*, 2007]. Dans ce composé, des calculs ab initio ont par exemple permis de mettre en évidence des variations des constantes d'échange d'un facteur ∼3 pour des chemins d'échange intra-triangles a priori très similaires.

La géométrie des chemins d'échange (distances Cu-O et angles Cu-O-Cu) est présentée Tab. 6.5. Cinq (resp. dix) chemins distincts sont présents dans les agrégats à 9 (resp. 8) spins. Les chemins d'échange les plus affectés par la substitution sont surlignés sur la figure 6.5.

L'influence de ces déformations structurales calculée est aussi observable expérimentalement à partir de l'affinement du diagramme de diffraction neutronique obtenue à 3 K au travers du facteur B_{iso}. Ce dernier, dont les valeurs sont reportées Tab. 6.2 pour chaque site inéquivalent, est lié au facteur de Debye-Waller reflétant le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre sous l'effet de la température. On s'attend donc à ce que B_{iso} soit faible à basse température, ce qui n'est pas le cas pour certains sites, en particulier pour les sites O(1), O(2), qui sont les plus proches voisins du site mixte, et pour le site mixte Cu(2)/V(2) lui-même. Ceci

liaisons		distance 1 (Å)	angle (°)	distance 2 (Å)
agrégats	à 9 spins			
J_1	Cu(3)-O(2)-Cu(4)	2.01	123.9	2.0
J_2	Cu(2)-O(2)-Cu(4)	2.08	129.5	2.0
J_3	Cu(2)-O(2)-Cu(3)	2.08	106.6	2.01
J_4	Cu(2)-O(2)-Cu(2)	2.09	120.0	2.09
J_5	Cu(2)-O(4)-Cu(3)	3.46	97.7	2.17
agrégats	à 8 spins			
J_1		2.05	113.9	2.0
J_2		2.05	128.8	2.0
J_3		2.0	117.3	2.0
J_4		2.0	112.7	2.03
J_5		2.03	122.6	2.01
J_6		2.01	124.7	2.0
J_7 ⧫		3.19	99.9	2.02
J_8 ⧫		2.68	106.0	2.04
J_9		3.27	101.8	2.13
J_{10}		3.26	106.1	2.08

TAB. 6.5 – Distances Cu-O et angles Cu-O-Cu pour chacun des agrégats. Les différents couplages J_i sont représentés Fig. 6.5 pour les deux types d'agrégats. Les chemins d'échange les plus affectés par la substitution dans les agrégats à 8 spins sont indiqués par ⧫.

est la signature de fortes variations des positions atomiques en fonction de l'occupation du site mixte par un cuivre ou un vanadium. La diffraction de neutrons mesure l'intensité moyenne produite par ces sites atomiques qui se traduit par un désordre apparent des positions atomiques correspondantes. Les effets qu'induisent ces distorsions sur les propriétés magnétiques du système seront plus amplement discutés dans la section 8.4.

Chapitre 7

Résultats expérimentaux

Nous allons dans cette section décrire les mesures de magnétométrie effectuées sur le composé $La_3Cu_2VO_9$, sous différentes conditions de température et champ magnétique appliqué. Nous proposons dans ce cadre une analyse préliminaire des différents résultats obtenus. Une analyse plus détaillée sera traitée dans la partie suivante, basée sur un modèle simple de diagonalisation exacte d'agrégats.

7.1 Aimantation et susceptibilité

7.1.1 Mesure des isothermes magnétiques

Les mesures d'aimantation ont été effectuées sur le magnétomètre à extraction axiale BS2, décrit dans la section 4.1.1, qui nous a permis d'atteindre des températures de $\sim$1.6 K et des champs magnétiques de 10 T. Les résultats correspondants sont présentés Fig. 7.1. La première remarque que nous pouvons faire est d'ordre pratique : les isothermes étant linéaires aux plus basses températures jusqu'à environ 1 T, ceci nous fournit une gamme de champs dans laquelle nous pouvons utiliser la théorie de la réponse linéaire. Nous pouvons alors réexprimer la susceptibilité magnétique simplement comme étant le rapport de l'aimantation et du champ :

$$\chi = \lim_{H \to 0} \partial_H M \simeq \frac{M}{H} \tag{7.1}$$

Ces mesures ne montrent pas de signature évidente d'un état ordonné à basse température. Notons toutefois une différence dans la courbure des isothermes mesurées à 1.6 et 3 K. Cette différence apparaît plus clairement en comparant les dérivées $\mathrm{d}M/\mathrm{d}H(H)$ (Fig. 7.1 *(droite)*), celle à 1.65 K présentant une anomalie centrée autour de $H_R = 0.7$ T qui est absente à plus haute température. Ce maximum est probablement associé à un retournement spontané de spins (ou « spin flop »), traduisant la présence de corrélations antiferromagnétiques dans le composé.

Des isothermes à plus haut champ ont été mesurées au Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés (LNCMP), en collaboration avec Harisson Rakoto, le magnétomètre utilisé étant décrit dans la section 4.1.1. Ces mesures, pour être analysées de manière quantitative, ont dû être renormalisées à partir des mesures bas champ effectuées sur le magnétomètre BS2. Les bobines utilisées nous ont permis

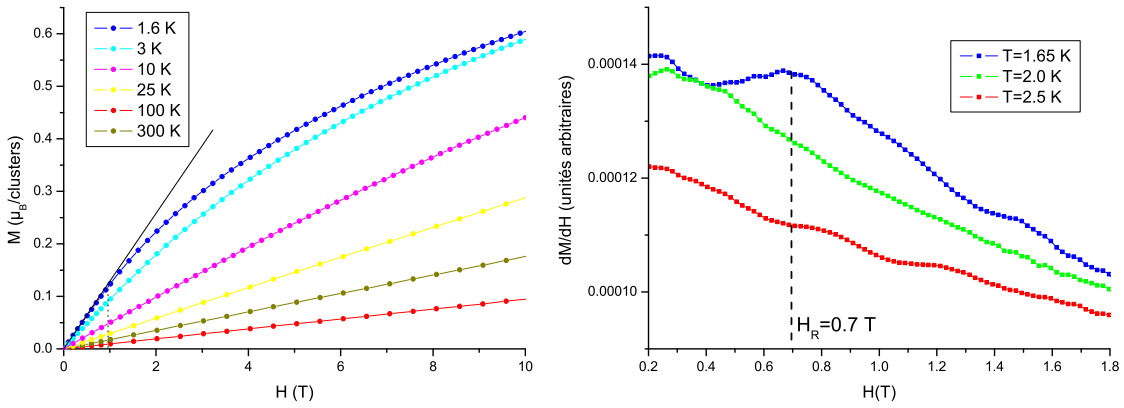


FIG. 7.1 – *(gauche)* Isothermes magnétiques à différentes températures de 0 à 10 T. L'aimantation reste linéaire jusqu'à environ 1 T à 1.6 K. *(droite)* Dérivée de l'aimantation par rapport au champ magnétique pour différentes températures.

d'atteindre 55 T à une température affichée de 1.4 K. Les résultats, présentés sur la figure 7.2 *(gauche)*, mettent en évidence la présence d'un plateau d'aimantation à une valeur $M_{plateau} \simeq 0.82\ \mu_B$/agrégats centré autour de 32 T, suivi d'une remontée de l'aimantation à plus haut champ. Cette remontée, signature d'une transition métamagnétique, pourrait être associée à des croisements de niveaux d'énergie, ce qui est tout à fait cohérent avec la description en termes d'agrégats que nous avons adoptée jusqu'ici.

Il est alors possible, en utilisant un modèle simple à deux niveaux d'énergie (insert de la figure 7.2 *(droite)*), de déduire la valeur du gap existant entre le niveau fondamental d'énergie E_0 et de spin S_0, et le premier état excité E_1 de spin $S_1 \neq S_0$, à partir de la valeur du champ critique H_0. Ce champ est évalué en recherchant le point d'inflexion de l'isotherme magnétique, correspondant à la moitié de H_0 (cf. Fig. 7.2 *(gauche)*). En considérant dans ce traitement que $S_1 = S_0 + 1$, ceci conduit à :

$$\Delta E = g\mu_B \Delta S \times H_0 \tag{7.2}$$

$$= g\mu_B H_0 = 7.4 \text{ meV}. \tag{7.3}$$

Cette valeur, cohérente avec les résultats obtenus par diffusion inélastique de neutrons, sera discutée dans la section 7.3.

Des mesures complémentaires ont été effectuées au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (LCMI), en collaboration avec Sophie De Brion, à l'aide du magnétomètre haut champ décrit dans la section 4.1.1. Le magnétomètre, utilisant une bobine résistive, nous a permis d'atteindre 22 T à une température de 3 K. Les données ont été calibrées à partir de la mesure d'un échantillon étalon de Ni. Les résultats, présenté Fig. 7.2 *(droite)*, suggèrent que le plateau d'aimantation ($M_{plateau} \simeq 0.6\ \mu_B$/agrégats) est proche de la valeur attendue $M_{plateau} = 2/3\ \mu_B$/agrégats, qui sera discutée lors de l'analyse des phases paramagnétiques (cf. section 8.3). En fait, la renormalisation des mesures en champs pulsés effectuée précédemment ainsi que la valeur du plateau d'aimantation correspondante peuvent être facilement faussées en raison de légers décalages dans la thermalisation de l'échantillon lors des expé-

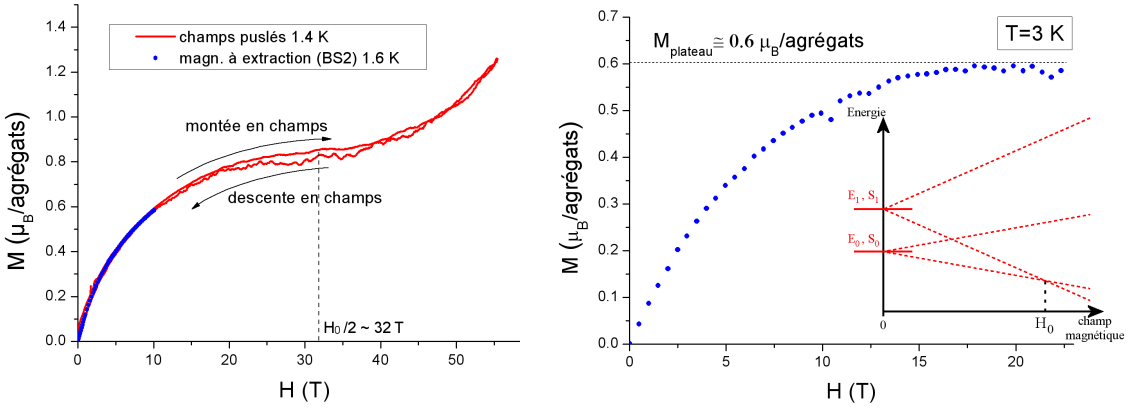


FIG. 7.2 – *(gauche)* Mesures sous champ magnétique pulsé à T=1.5 K. Un plateau est visible, centré autour de 32 T, avec une remontée de l'aimantation à plus haut champ. Les mesures sont renormalisées en utilisant celles effectuées sur le magnétomètre BS2. *(droite)* Mesures hauts champs sur des bobines résistives à T=3 K. *insert :* Splitting Zeeman dans un modèle à deux niveaux d'énergie.

riences en champs magnétiques pulsés. Le mérite de ces dernières est cependant de bien délimiter la phase de plateau ce qui n'est pas le cas des mesures au LCMI, faute de champs magnétiques disponibles suffisamment élevés.

7.1.2 Mesures de susceptibilité magnétique « haute température »

Nous avons tout d'abord effectué des mesures *Zero Field Cooled-Field Cooled* (ZFC-FC) utilisant le magnétomètre à SQUID commercial décrit en 4.1.1 dans un faible champ magnétique de 0.01 T, de 300 à 2 K. La procédure consiste à mesurer l'aimantation de l'échantillon en faible champ lors de la remontée en température après refroidissement en champ nul (ZFC) ou sous champ (FC). La comparaison entre ces deux mesures ZFC et FC est très utilisée pour caractériser les échantillons : des écarts entre les deux mesures sous la température de transition sont une des signatures de transition verre de spins ou ferromagnétique. Le résultat obtenu sur le magnétomètre à SQUID ne montre aucune irréversibilité jusqu'à 2 K.

La susceptilité magnétique statique χ a été mesurée en utilisant le magnétomètre à SQUID commercial dans un champ appliqué de 0.1 T de 2 à 350 K. La partie haute température, de 300 à 850 K, a été obtenue grâce au magnétomètre à extraction axiale BS1, dans un champ de 6 T de manière à avoir un signal magnétique le plus fort possible. On remarque sur la figure 7.3 *(gauche)* qu'aucune signature caractéristique d'une transition magnétique n'est observée jusqu'à 2 K. L'inverse de la susceptibilité magnétique dans cette gamme de température, qui est présenté Fig. 7.3 *(droite)*, a une forme bien particulière. Nous pouvons en effet distinguer trois régions notées I (de 2 à 11 K), II (de 50 à 200 K), et III (de 500 à 850 K), dans lesquelles $1/\chi$ semble varier linéairement avec la température, ce qui est en général caractéristique de régimes paramagnétiques.

Nous allons donc, dans une première approximation, considérer chacune de ces

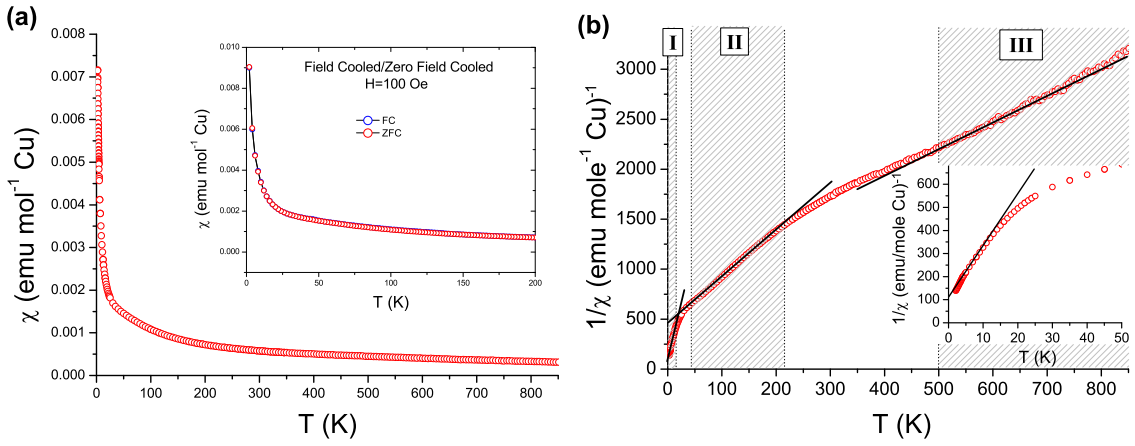


FIG. 7.3 – *(gauche)* Susceptibilité magnétique en fonction de la température dans un champ appliqué de 0.1 T jusqu'à 300 K, et dans un champ de 6 T à plus haute température. On peut observer dans l'insert qu'il n'y a aucune différence entre les courbes FC et ZFC jusqu'à 2 K. *(droite)* Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, chacune des trois régions (I, II, III) est hachurée en gris. Les affinements de Curie-Weiss sont indiqués par les droites en trait plein.

trois régions comme étant effectivement un régime paramagnétique d'entités en interaction. De tels régimes sont caractérisés par une loi de Curie-Weiss, correspondant à un développement haute température au premier ordre de la susceptibilité. Il est ainsi aisé de vérifier que cette loi s'exprime comme :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \tag{7.4}$$

où C est la constante de Curie : $C = ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3k_B$ (évaluée par agrégat de manière à simplifier l'analyse), avec

- g le facteur de Landé,
- S le spin associé à nos entités magnétiques,
- n le nombre d'entités par agrégat,
- μ_B le magnéton de Bohr,
- k_B la constante de Boltzmann ;

et θ la température de Curie-Weiss qui est proportionnelle aux couplages mis en jeu dans le système. Pour des couplages antiferromagnétiques, θ sera négatif, tandis qu'il sera positif pour des couplages ferromagnétique. Ce traitement nous permet ainsi d'avoir une idée du type d'entités magnétiques effectives (qui peuvent être de simples spins ou des objets plus complexes comme des états intriqués de spins) et de la façon dont elles sont couplées.

Cette analyse a été tout d'abord appliquée par Vander Griend *et al* [Vander-Griend *et al.*, 2001] pour chacun des régimes I, II et III. Nous avons fait le même traitement pour les régions I et III, et avons obtenu des paramètres assez similaires. Les valeurs numériques de n, θ, ainsi que le moment effectif $\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}$ sont reportés dans le tableau 7.1.

A haute température (région III), la valeur de la pente se rapproche d'un régime paramagnétique de spins $S = 1/2$. La constante de Curie pour ce régime est en effet

Region	T range (K)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B)	n
I	2-11	-4.2 ± 1.1	1.732	1.02 ± 0.19
II	50-200	-94 ± 7	1.732	4.83 ± 0.24
III	500-850	-327 ± 73	1.732	8.667

TAB. 7.1 – Paramètres de Curie-Weiss obtenus par affinement pour les régimes I et II. Le nombre n de spins 1/2 par agrégat indiqué pour le régime haute température (III) est la valeur attendue pour un régime paramagnétique de spins libres sur chaque ion Cu^{2+}.

bien décrite par un nombre de spins 1/2 de $n = 8.667$/agrégats. Cette valeur est obtenue en prenant en compte la substitution Cu/V (cf. section 6.5) indiquant que 2/3 des agrégats sont à 9 spins tandis que 1/3 est à 8 spins. Nous obtenons ainsi un nombre moyen $n = 2/3 \times 9 + 1/3 \times 8 = 8.667$ spins/agrégat. La température de Curie-Weiss $\theta = -327$ K pour ce régime traduit de forts couplages antiferromagnétiques.

L'analyse de la région II mène quant à elle à un nombre de spins 1/2 de $n \simeq 4.83$/agrégats, mais nous verrons dans l'analyse détaillée (section 8.3) qu'un affinement de Curie-Weiss n'a pas ici de sens physique étant donné qu'il n'y pas formation d'entités collectives dans cette région.

Enfin, contrairement à l'analyse faite par Vander Griend *et al*, il nous a semblé plus difficile d'isoler une partie linéaire dans la région basse température. Nous pouvons en effet remarquer une légère courbure entre 2 et 15 K. Il est tout de même possible de forcer un fit de Curie-Weiss qui mène à environ 1 spin par agrégat. Ceci suggère la formation d'un pseudo-spin collectif 1/2 sur chaque agrégat à basse température. Notons de plus la valeur de $\theta = -4.2$ K, indiquant un faible couplage entre ces pseudo-spins (couplages inter-agrégats), deux ordres de grandeur plus faibles que les couplages intra-agrégats déterminés à haute température.

Il est cependant important de remarquer que le nombre de spins obtenus à basse température ne semble pas compatible avec la présence d'agrégats à 8 spins. En effet si nous considérons que les agrégats à 8 spins matérialisent une entité collective de spins S=0, le nombre moyen de spins serait $n = 2/3 \times 1 + 1/3 \times 0 = 0.667$/agrégat. Cette valeur étant assez différente de celle déterminée expérimentalement, la question de la formation de pseudospins collectifs dans les agrégats à 8 et 9 spins reste donc pour le moment en suspens.

7.1.3 Mesures de susceptibilité magnétique « basse température »

Des mesures de susceptibilité continue ont été effectuées en collaboration avec Elsa Lhotel, sur le magnétomètre à SQUID RF décrit en section 4.1.1, qui nous a permis de sonder les propriétés du système à plus basse température ($T > 0.3$ K). Les résultats, présentés Fig. 7.4, montrent une anomalie centrée autour de 2 K. Cette anomalie pourrait signaler l'apparition de corrélations antiferromagnétiques entre les agrégats. Ceci est cohérent avec l'analyse Curie-Weiss basse température (régime I) indiquant la présence de couplages antiferromagnétiques entre les agrégats.

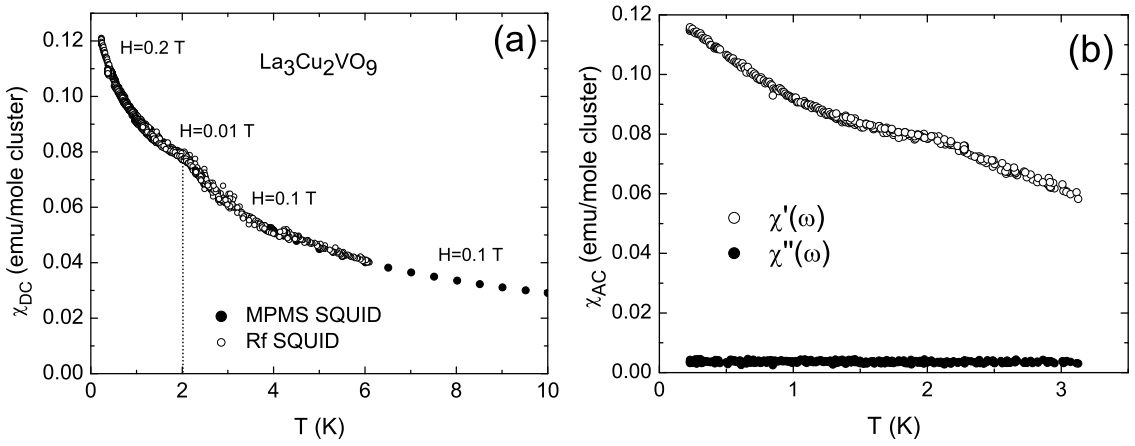


FIG. 7.4 – *(gauche)* Susceptibilité magnétique continue χ_{DC} en fonction de la température mesurée avec les magnétomètres à SQUID MPMS et à SQUID RF dans plusieurs champs, indiquant la présence d'une anomalie autour de 2 K. *(droite)* Susceptbilité magnétique alternative $\chi_{AC} = \chi' + i\chi''$ pour une fréquence de 2.11 Hz. Les parties en phase χ' et en quadrature de phase χ'' sont représentées respectivement par des cercles pleins et vides. Aucun signal en χ'' n'est observé.

L'allure de l'isotherme magnétique à 1.6 K peut également s'interpréter en terme de corrélations antiferromagnétiques étendues.

Pour tenter de déterminer si cette anomalie est la signature d'une transition vers un ordre à longue portée, des mesures de susceptibilité alternative χ_{AC} ont été effectuées. Le SQUID RF permet ainsi d'obtenir la susceptibilité complexe $\chi_{AC} = \chi' - i\chi''$, où la partie en quadrature de phase χ'' traduit la dissipation au sein de l'échantillon. Le théorème de fluctuation-dissipation prévoit que la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée est proportionnelle à la double transformée de Fourier des corrélations entre paries de spins d'un réseau :

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{1}{1-\exp(-\hbar\omega/b_B T)}\Im\,\chi(\mathbf{Q},\omega) \tag{7.5}$$

Une variation brutale des corrélations de spins à $\mathbf{Q}$ nul, voire une divergence comme dans le cas d'une transition ferromagnétique, devrait ainsi se répercuter sur χ''. Les mesures présentées Fig. 7.4 ont été faites à une fréquence de 2.11 Hz. Elles ne montrent aucune dissipation dans notre composé. Nous avons par ailleurs fait des mesures à d'autres fréquences (de 0.11 à 100Hz), ce qui nous a permis de vérifier que χ'' était nulle dans toute la gamme de fréquence balayée. Le fait que nous n'ayons aucun signal nous permet d'exclure certains comportements magnétiques impliquant notamment de fortes variations des corrélations de spins à $\mathbf{Q} = 0$. Cela semble plutôt indiquer des corrélations de type antiferromagnétique et/ou des faibles variations des corrélations donnant un signal en χ'' en dessous du seuil de détection du magnétomètre.

Des cycles d'aimantation en fonction du champ ont par ailleurs été mesurés à l'aide d'un microSQUID à l'Institut Néel[1], en collaboration avec Wolfgang Werns-

[1]Le principe de fonctionnement et les aspects instrumentaux de ce magnétomètre sont décrits

dorfer. Ces mesures ont été réalisées sur des grains individuels de la poudre (microcristaux) à différentes vitesses de balayage en champ (0.14, 0.07, 0.035, 0.0175, et 0.00875 T/s) et différentes températures (de 0.04K à 6K), pour des champs magnétiques atteignant 1.5 T. Aucune hystérésis n'est apparue, quelle que soit la température et la vitesse de balayage du champ. La susceptibilité magnétique a été extraite des différents cycles, en calculant la pente à l'origine de chacun des cycles. La présence d'une discontinuité autour de 2 K, a confirmé les résultats des mesures effectuées sur poudre avec le magnétomètre à SQUID RF.

7.2 Chaleur spécifique

Des mesures de chaleur spécifique ont été effectuées en collaboration avec Daniel Braithwaite au CEA/Grenoble, utilisant l'instrument commercial PPMS décrit dans la section 4.1.2, sur une gamme de température allant de 0.3 à 300 K (cf. Fig. 7.5 *(gauche)*). La chaleur spécifique est de façon générale la superposition de différentes contributions et peut s'exprimer dans notre cas comme :

$$c_p = c_{ph} + c_m, \tag{7.6}$$

où c_{ph} est la contribution du réseau et c_m la contribution magnétique. Nous considérons dans ce cas que le composé est isolant, mais il faut toutefois noter que dans le cas d'un métal, il y a une contribution supplémentaire provenant des électrons de conduction proportionnelle à la température.

L'objectif étant l'étude des propriétés magnétiques du composé, nous pouvons tenter de soustraire la contribution des phonons, qui à basse température s'écrit $c_{ph} \simeq \beta_1 T^3 + \beta_2 T^5$, avec $\beta_1 = \frac{12\pi^4}{5} n k_B / \Theta_D^3$ où Θ_D est la température de Debye. En considérant que $c_m \ll c_{ph}$ pour T>15 K, nous estimons par un affinement effectué entre 18 et 25 K les valeurs $\beta_1 = 6.50(3) \times 10^{-4}$ J/K^4 mol Cu et $\beta_2 = -2.04(6) \times 10^{-7}$ J/K^6 mol Cu. La valeur obtenue pour la température de Debye est alors $\Theta_D = 282$ K, ce qui est proche de la valeur $\Theta_D = 243$ K obtenue pour le composé $La_4Cu_3MoO_{12}$ [Azuma *et al.*, 2000].

Les contributions structurale et magnétique sont représentées Fig. 7.6 *(gauche)*. On observe, de la même façon que pour la susceptibilité, une anomalie autour de 1.9 K. Notons de plus que la chaleur spécifique magnétique sous l'anomalie suit une loi de puissance $C_m \propto T^\alpha$ avec $\alpha = 1.29 \pm 0.03$. Il est prévu, dans le cas de matériaux avec des corrélations de spins étendues présentant des excitations collectives de basse énergie de type onde de spin, que la chaleur spécifique varie comme [Ramirez, 2001] :

$$c_m \propto A T^{d/\nu}, \tag{7.7}$$

où A est une constante, d est la dimension spatiale, et ν est l'exposant de la relation de dispersion $\omega \propto k^\nu$ des modes d'excitation. Ainsi, la chaleur spécifique d'un réseau antiferromagnétique, pour lequel $\omega \propto k$, se comportera comme $c_m \propto T^2$ à deux dimensions et $c_m \propto T$ à une dimension. La chaleur spécifique d'un verre de spin varie quant à elle comme $c_m \propto T$ en dessous de la température de transition T_g, quelle que

en détail dans la référence [Wernsdorfer, 1996].

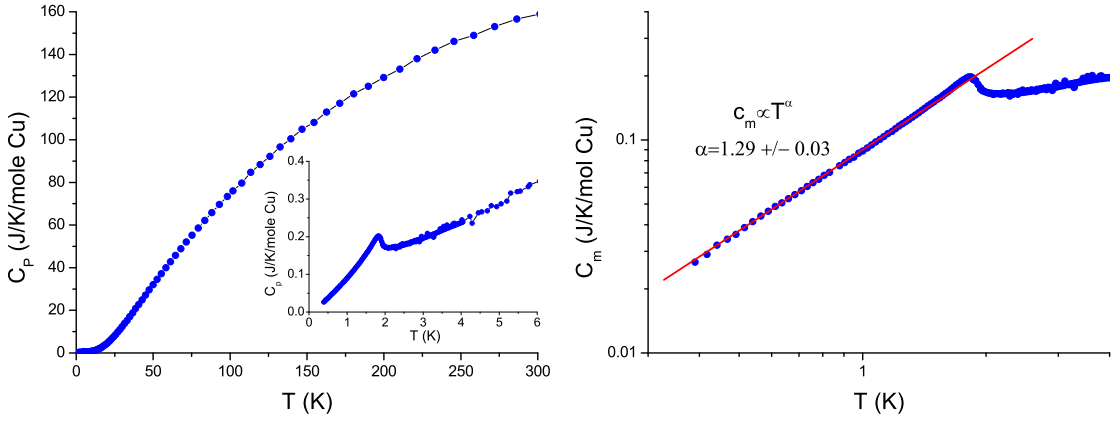


FIG. 7.5 – *(gauche)* Chaleur spécifique c_p en fonction de la température. Insert : zoom de la région à basse température montrant une anomalie centrée autour de T=1.9 K. *(droite)* Loi de puissance de la chaleur spécifique magnétique sous 1.9 K $c_m \propto T^\alpha$, avec $\alpha = 1.29 \pm 0.03$.

soit la dimension spatiale ou la dimension du spin. Le comportement de la chaleur spécifique dans des réseaux frustrés désordonnés est en général plus inhabituel, du fait de la forte dégénérescence des états à basse énergie. Le composé $SrCr_9Ga_3O_{19}$ en est un exemple frappant. Les études antérieures dans ce système ont en effet montré que la chaleur spécifique magnétique varie comme T^2 [Ramirez *et al.*, 1992]. Cependant, le composé ne présente aucune signature d'un ordre antiferromagnétique à longue portée, mais plutôt un état verre de spin sous 4 K [Broholm *et al.*, 1990]. Dans notre cas, la valeur de α obtenue ne semble pas compatible avec un ordre à longue portée antiferromagnétique uni- ou bi-dimensionnel. Elle n'est pas non plus caractéristique d'un état verre de spin ce qui est par ailleurs cohérent avec l'absence de dissipation dans les mesures de susceptibilité alternative.

La chaleur spécifique étant reliée à l'entropie par $S_m = \int (C_m/T) \mathrm{d}T$, il est possible de déterminer la variation d'entropie ΔS_m liée à l'anomalie. Le résultat de cette analyse est présenté Fig. 7.6 *(droite)*, et donne $\Delta S_m = 0.46$ J/K mol Cu. Comme nous le verrons dans l'analyse théorique (sec. 8.1), l'état fondamental des agrégats à 8 spins n'est pas dégénéré et la seule dégénérescence provient des agrégats à 9 spins. Nommons N_{HT} cette dégénérescence au-dessus de l'anomalie, c'est-à-dire en l'absence de corrélations entre agrégats. Au-dessous de l'anomalie, on s'attend à ce que l'apparition de corrélations entre agrégats lève en partie (ou complètement) la dégénérescence qui devient N_{BT}. Nous obtenons ainsi que la différence d'entropie s'exprime comme :

$$\Delta S_m = \frac{2}{3}\frac{R}{N_{moy}}(\ln N_{HT} - \ln N_{BT}) \tag{7.8}$$

$$= \frac{2}{3}\frac{R}{N_{moy}} \ln\left(\frac{N_{HT}}{N_{BT}}\right), \tag{7.9}$$

où $N_{moy} = 8.667$ est le nombre moyen de spin par agrégats, $R = N_A k_B = 8.314$ J/K mol est la constante des gaz parfaits, et le facteur 2/3 est la proportion d'agrégats à 9 spins. Ceci conduit à $N_{HT}/N_{BT} = 2.05$. Autrement dit, il semble

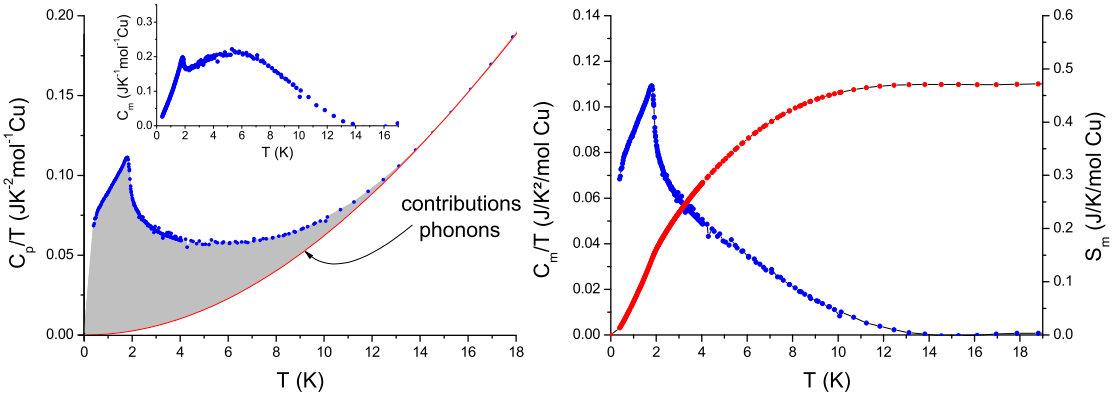


FIG. 7.6 – *(gauche)* Chaleur spécifique totale divisée par la température. L'estimation de la contribution des phonons est indiquée par la courbe rouge. La contribution magnétique c_m est grisée. La chaleur spécifique magnétique c_m seule est présentée dans l'insert. *(droite)* Chaleur spécifique magnétique divisée par la température et variation d'entropie associée entre 2 et 19 K.

que l'apparition des corrélations entre agrégats entraîne la perte de la moitié des degrés de liberté.

Cependant, certains problèmes se posent lors de ce traitement. Tout d'abord, la difficulté à évaluer la contribution des phonons dans la chaleur spécifique totale rend assez hasardeux la détermination de la variation d'entropie. Il est en effet probable que la contribution magnétique ne soit pas nulle pour $T > 15$ K, ayant pour effet une sous-estimation de ΔS. Par ailleurs, le signal magnétique intégré entre 2 et 19 K n'est a priori pas seulement associé à l'anomalie, mais aussi dû à la contribution du signal magnétique des agrégats. On remarque en effet dans l'insert de la figure 7.6 la présence d'une bosse avec un maximum autour de 5.5 K, correspondant peut-être à une anomalie Schottky associée à la présence de niveaux magnétiques de basse énergie dans les agrégats.

7.3 Mesure des excitations du système par diffusion inélastique de neutrons

Les mesures d'aimantation à haut champ présentées précédemment ont permis une évaluation du gap $\Delta E \simeq 7.4$ meV existant entre l'état d'énergie minimale de spin S_0 et le premier état excité de spin $S_0 + 1$ (cf. section 7.1.1). Cependant, un moyen plus adapté pour l'étude des excitations du système est la diffusion inélastique de neutrons [Chaboussant *et al.*, 2002; Qiu *et al.*, 2005]. Les spectromètres à temps de vol IN4 et IN6 de l'ILL, décrits dans la section 4.2.5, ont été utilisés pour cette étude, faite en collaboration avec Jacques Ollivier.

Le spectromètre IN4, utilisé à des longueurs d'onde $\lambda = 1.1$ et 2.2 Å, nous a permis de sonder les excitations à haute énergie. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon polycristallin d'environ 55 g. Les résultats obtenus à 2 et 300 K, représentés Fig. 7.7, indiquent à première vue la présence de signaux augmentant

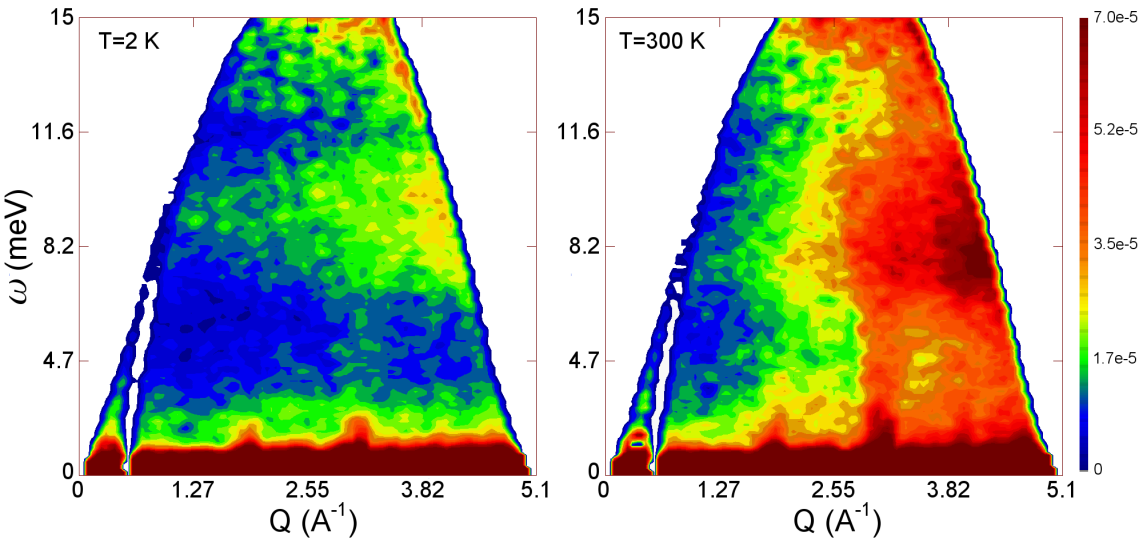


FIG. 7.7 – Section efficace de diffusion en fonction de l'énergie et du module du vecteur de diffusion à T=2 et 300 K. L'échelle d'intensité est indiquée sur la droite. Des signaux augmentant avec le vecteur de diffusion et la température sont clairement visibles, associés à la présence de phonons dans le système.

avec le vecteur de diffusion et la température. L'intensité magnétique diminuant généralement avec le vecteur de diffusion (du fait du facteur de forme de l'ion libre) et la température, nous attribuons la majeure partie ces excitations à la présence de phonons dans le système.

Nous avons alors utilisé les données obtenues à haute température, où le signal magnétique est probablement négligeable, pour évaluer la contribution des phonons à basse température, et ainsi déduire la part de signal magnétique. Pour cela, nous avons soustrait au signal mesuré à 2 K le signal mesuré à 300 K multiplié par le rapport des facteurs d'occupation thermique $\frac{1}{1-\exp(-\beta\omega)}$ à 2 K et 300 K [2].

Sur la figure 7.8 (c) sont tracées les spectres intégrés en $|\mathbf{Q}|$ à 2, 150 et 300 K ainsi que le spectre à 2 K corrigé de la contribution des phonons. Ce dernier montre clairement la présence d'une excitation magnétique centrée autour de $\sim 9\ meV$, associée à un ou plusieurs niveaux d'énergie des agrégats à 8 et 9 spins. Cette valeur est bien du même ordre de grandeur que celle déterminée par l'analyse des mesures d'aimantation à haut champ.

Sur les figures 7.8 (a) et (b) sont tracées des coupes en énergies autour de 9.2 (maximum de l'excitation magnétique) et 7.4 (pied de l'excitation magnétique) aux trois températures en fonction de $|\mathbf{Q}|$. En faisant l'hypothèse que le signal à 150 et 300 K est dû uniquement aux phonons, les signaux correspondants ont été ramenés à leur valeur attendue à 2 K par multiplication par le facteur thermique adéquat. On remarque que ces signaux sont semblables aux deux températures, ce qui justifie a priori l'hypothèse de départ, et moins intenses que le signal à 2 K. La dépendance en $|\mathbf{Q}|$ du signal à 2 K corrigé de la contribution des phonons à 9.2 meV est tracée

[2] L'intensité des phonons varie en effet comme $\langle n_s+1\rangle$ pour la partie *perte d'énergie du neutron*, et comme $\langle n_s\rangle$ pour la partie *gain d'énergie du neutron*, où $\langle n_s\rangle = \frac{1}{\exp(\beta\omega)-1}$ est le facteur de Bose.

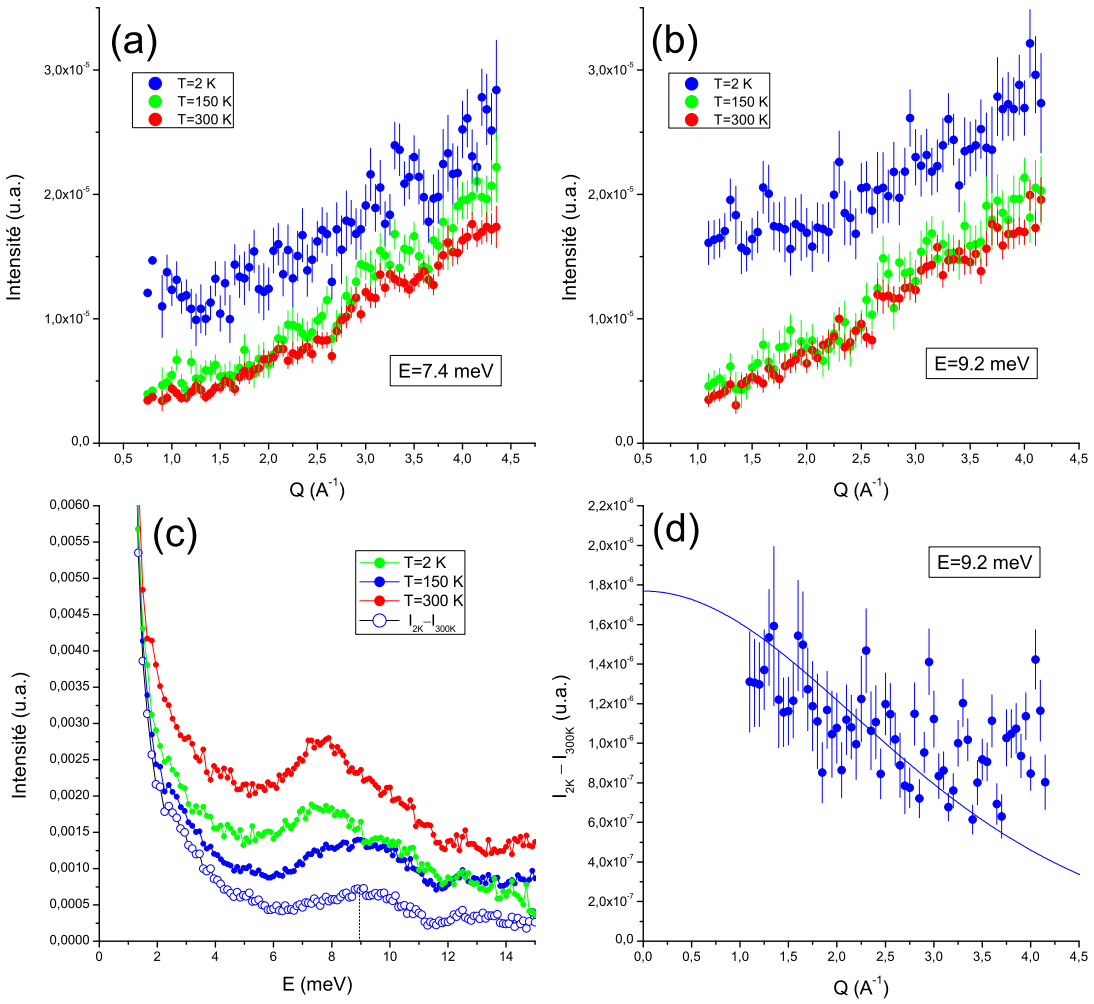


FIG. 7.8 – (a) et (b) Coupes en $|\mathbf{Q}|$ à 7.4 et 9.2 meV (intégrées sur 1 meV) à 150 et 300 K multipliées par le facteur thermique (cf. texte) et 2 K. (c) Spectres à 2,150 et 300 K intégrés en $|\mathbf{Q}|$ et spectre à 2 K corrigé de la contribution des phonons (cf. texte). (d) Signal magnétique autour de 9.2 meV en fonction du vecteur de diffusion obtenu par la différence des mesures effectuées à 2 et 300 K corrigée du facteur thermique adéquat (figure (b)). La courbe bleue représente le facteur de forme au carré de l'ion libre Cu^{2+} mis à l'échelle.

Fig. 7.8 (d) où il est comparé au carré du facteur de forme de l'ion libre Cu^{2+} mis à l'échelle. La décroissance en $|\mathbf{Q}|$ de ce signal confirme son origine magnétique. Les différences par rapport au carré du facteur de forme peuvent être dues à la mauvaise évaluation des phonons faite à partir d'un modèle simplifié sans multiphonons ou encore au fait que l'entité magnétique associée à cette excitation engendre un facteur de forme différent de celui de l'ion libre (cf. section 9.2).

Les mesures effectuées sur IN6 avaient quant à elles pour objectif d'étudier l'effet induit par le couplage entre les agrégats de l'ordre de quelques Kelvin sur le spectre à très basse énergie (gamme d'énergie $E_i < 2.4$ meV). Des mesures ont été effectuées au-dessus (T=3 K) et au-dessous (T=50 mK) de l'anomalie mise en évidence en

magnétométrie et en chaleur spécifique. Cependant, aucune différence n'a été observée entre les deux spectres, ce qui peut avoir plusieurs origines : il est tout d'abord possible que le signal magnétique se situe en dehors de la gamme de vecteur d'onde sondée (d'environ 0.22 à 2.1 $\mathring{A}^{-1}$) ou encore qu'il se situe à des transfert d'énergie trop petits pour être distingué du signal élastique, c'est-à-dire inférieurs à la résolution en énergie ($\sim$ 70 meV à $\lambda = 5.1$ $\mathring{A}$). Il est également possible que le signal magnétique de l'échantillon soitr trop faible pour être mesurable sur ce spectromètre.

Chapitre 8

Analyse des phases paramagnétiques

Le composé $La_3Cu_2VO_9$ est formé d'un réseau d'agrégats planaires de 8 et 9 spins. Les mesures de susceptibilité magnétique indiquent la présence de différentes échelles d'énergies, les couplages inter-agrégats étant de deux ordres de grandeur plus faible que les couplages intra-agrégats. Ceci se traduit par la mise en place hiérarchique des corrélations entre les spins, ce qui vient confirmer l'analyse qualitative des chemins d'échange faite lors de l'analyse de la structure cristallographique du composé. La signature de ces corrélations entre agrégats n'intervient qu'à basse température, *i.e.* en dessous de $T_{anomalie} \simeq 1.9$ K. Nous pouvons donc considérer qu'à des températures suffisamment élevées ($T > T_{anomalie}$), les agrégats sont totalement découplés.

Nous proposons donc dans cette section d'étudier plus en détail les propriétés de ces phases paramagnétiques, initialement décrites dans la section 7.1. Nous utilisons pour cela une méthode simple de diagonalisation exacte d'hamiltonien de Heisenberg associé à chacun des agrégats de 8 et 9 spins. Après une présentation du modèle utilisé, nous confronterons les résultats obtenus avec les mesures de susceptibilité entre 2 et 800 K, et démontrerons finalement la formation d'entités collectives dans le régime basse température.

8.1 Modèle et approche numérique

Nous nous intéressons tout d'abord à la description d'agrégats de 8 et 9 spins 1/2. N'ayant qu'un faible nombre de spins dans ces agrégats, le système est diagonalisable numériquement sans que nous ayons besoin de faire appel à la théorie des groupes, qui par ailleurs permet à l'heure actuelle d'étudier des systèmes atteignant 36 spins [Bernu *et al.*, 1994].

Le système est décrit à l'aide de l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}\, \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \tag{8.1}$$

$$= -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}\, (\hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y + \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z) \tag{8.2}$$

où J_{ij} est la constante de couplage entre les spins i et j ($i, j \in \{1, ..., N_s\}$, N_s étant le nombre de spins d'un agrégat), et la somme porte sur les spins adjacents. En utilisant les opérateurs $\hat{S}_i^+ = \hat{S}_i^x + i\hat{S}_i^y$ et $S_i^- = \hat{S}_i^x - i\hat{S}_i^y$, nous pouvons réécrire :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{<i,j>} J_{ij}\left(\frac{1}{2}(\hat{S}_i^+\hat{S}_j^- + \hat{S}_i^-\hat{S}_j^+) + \hat{S}_i^z\hat{S}_j^z\right). \tag{8.3}$$

Il est ensuite possible de calculer les éléments de matrice $\langle s_1' s_2' ... s_9'|\hat{\mathcal{H}}|s_1 s_2 ... s_9\rangle$, où la base $|s_1 s_2 ... s_9\rangle = |s_1\rangle \otimes |s_2\rangle \otimes ... \otimes |s_9\rangle$ est le produit tensoriel des états à 1 spin $|s_i\rangle = |\pm\frac{1}{2}\rangle$ [1]. La diagonalisation exacte de la matrice obtenue nous donne les niveaux d'énergie E_α de notre système et les états propres $|\psi_\alpha\rangle$ correspondants. Les valeurs propres des opérateurs $\hat{\mathbf{S}}^2$ et $\hat{S}^z$ peuvent être obtenues de la même façon, où $\hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^{N_s} \hat{\mathbf{S}}_i$ est l'opérateur de spin total d'un agrégat de N_s spins. Il suffit pour cela de trouver une base $\{|\psi_\alpha\rangle\}$ qui diagonalise simultanément $\mathcal{H}$, $\hat{S}^2$, et $\hat{S}^z$. Or ceci est toujours possible à partir du moment où les propriétés de commutation suivantes sont vérifiées :

$$\left[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^z\right] = 0, \tag{8.4}$$

$$\left[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2\right] = 0, \tag{8.5}$$

$$\left[\hat{S}^2, \hat{S}^z\right] = 0, \tag{8.6}$$

ce qui est le cas dans notre modèle.

Ainsi à chaque état propre $|\psi_\alpha\rangle$ correspond un jeu de valeurs propres $\{E_\alpha, S_\alpha^z, S_\alpha^2\}$, à partir desquelles il nous est possible de calculer l'ensemble des grandeurs thermodynamiques comme par exemple l'énergie libre $F = -k_B T \log Z$ où Z est la fonction de partition, l'aimantation $M(H)$ ou encore la susceptibilité magnétique $\chi(T)$. Nous définissons pour cela le nouvel Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_H$ dépendant d'un champ magnétique H appliqué selon l'axe z :

$$\hat{\mathcal{H}}_H = -J\sum_{<i,j>} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - g\mu_B H \sum_i \hat{S}_i^z. \tag{8.7}$$

Les niveaux d'énergie de ce nouvel hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_H$ s'obtiennent directement :

$$\hat{\mathcal{H}}_H|\psi_\alpha\rangle = (E_\alpha - g\mu_B H S_\alpha^z)|\psi_\alpha\rangle = E'_\alpha(H)|\psi_\alpha\rangle. \tag{8.8}$$

L'aimantation $M(H)$ est alors définie par :

$$M(H) = \frac{1}{Z(H)}\sum_\alpha S_\alpha^z \mathrm{e}^{-\beta E'_\alpha(H)}, \tag{8.9}$$

avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et $Z(H) = \sum_\alpha \mathrm{e}^{-\beta E'_\alpha(H)}$ la fonction de partition. La susceptibilité magnétique χ se déduit aisément grâce à l'équation (7.1).

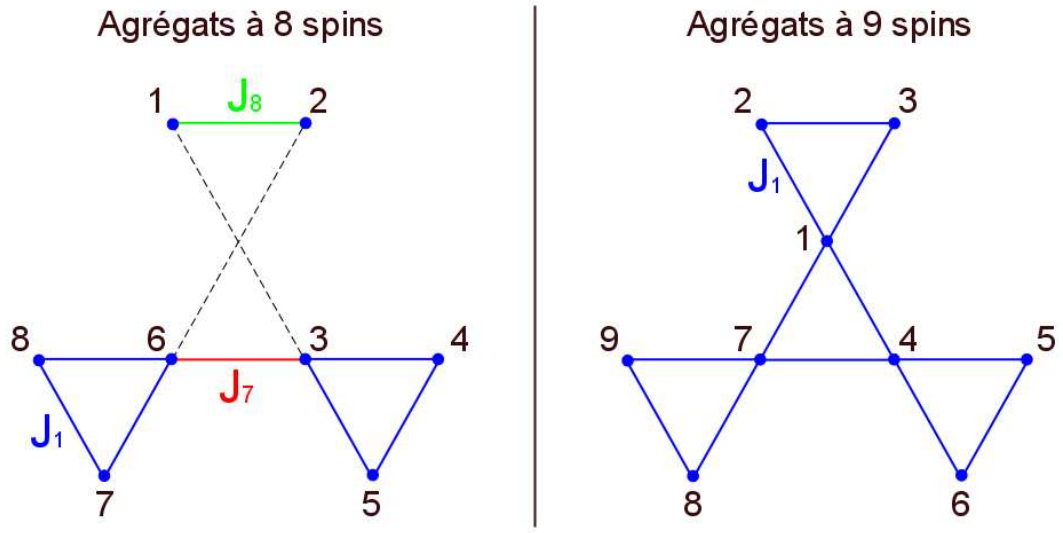


FIG. 8.1 – Les trois différents couplages J_1, J_7 et J_8 retenus pour la modélisation, sont respectivement tracés en bleu, rouge et vert.

Réduction du nombre de paramètres J_{ij}

Les seuls paramètres ajustables du modèle sont les couplages magnétiques intra-agrégats J_{ij}. Nous pouvons dénombrer un grand nombre de chemins d'échange différents : cinq pour les agrégats à 9 spins et dix pour les agrégats à 8 spins (cf. section 6.5). Afin de réduire le trop grand nombre de paramètres ajustables pour décrire qualitativement les résultats expérimentaux des phases paramagnétiques, nous avons été amenés à faire plusieurs approximations.

La première est de considérer tous les couplages des agrégats à 9 spins identiques ainsi que tous les couplages des agrégats à 8 spins, hormis pour deux de ces couplages dont le chemin d'échange est fortement altéré par les déformations induites par la substitution Cu/V (cf. Tab. 6.5). La seconde approximation consiste à négliger les interactions second voisin, c'est-à-dire $J_5 = 0$ pour les agrégats à 9 spins et $J_9 = J_{10} = 0$ pour les agrégats à 8 spins (cf. Fig. 6.5).

Le nombre de paramètres ajustables passe ainsi de quinze à seulement trois, les trois différents couplages, notés J_1, J_7, et J_8 de manière à rester cohérent avec la notation de la figure 6.5, étant représentés Fig. 8.1. Nous discuterons dans la section 8.4 quel crédit nous pouvons accorder à cette description.

8.2 Résultats et confrontation avec l'expérience

De manière à comparer la susceptibilité expérimentale à celle calculée, nous prenons en compte le couplage inter-agrégats par un traitement en champ moyen. La susceptibilité se réexprime comme $\chi_{calc} = \frac{\chi_0}{1-(\theta/C)\chi_0}$, χ_0 étant la susceptilité d'agrégats complètement découplés, et θ et C les paramètres déterminés lors de l'analyse

[1]La base des états à 1 spin étant orthonormée, *i.e.* $\langle s'_i|s_i\rangle = \delta_{s'_i s_i}$, la base de notre système l'est aussi.

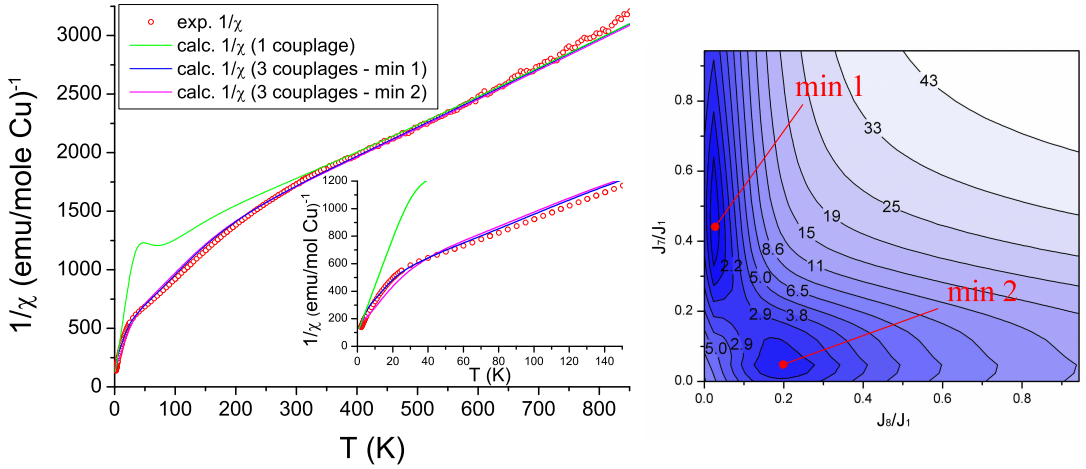


FIG. 8.2 – *(gauche)* Différents affinements de l'inverse de la susceptibilité magnétique, utilisant la description à 1 et 3 couplages. *(droite)* Carte de l'écart type σ défini par l'expression (8.10) dans l'espace des paramètres $\{J_7/J_1, J_8/J_1\}$. Les meilleurs affinements de la susceptibilité sont obtenus pour les deux minimums notés min1 et min2.

Curie-Weiss du régime basse température.

Nous nous plaçons tout d'abord dans le cas le plus simple où nous sommes en présence d'agrégats de 8 et 9 spins « idéaux », n'ayant qu'un seul type de couplage J. Le résultat de ce calcul apparaît Fig. 8.2 *(gauche)* dans laquelle nous comparons l'inverse des susceptibilités magnétiques expérimentale et théorique. Une valeur de $J \simeq -385$ K est obtenue en essayant de faire correspondre les régimes haute température. Ce calcul décrit bien le régime paramagnétique haute température, mais le régime corrélé en dessous de 500 K est mal reproduit. Ceci montre bien la nécessité de considérer différents types de couplages intra-agrégats.

Nous nous plaçons maintenant dans le cas de trois couplages différents. De manière à obtenir le meilleur jeu de couplages $\{J_1,\ J_7,\ J_8\}$, nous avons effectué un calcul systématique de l'écart-type défini par :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N}\sum_{T_i} w(T_i)\left(\frac{1}{\chi_{exp}(T_i)} - \frac{1}{\chi_{calc}(T_i)}\right)^2 \qquad (8.10)$$

représentant l'écart entre les susceptibilités expérimentale χ_{exp} et calculée χ_{calc}, pour différentes valeurs de J_1, J_7, et J_8. Le facteur $w(T_i)$, où T_i est la température, est choisi de manière à accorder un poids plus important aux faibles températures lors de l'affinement. Ceci se justifie expérimentalement par l'augmentation du signal magnétique lors de la diminution de la température : l'erreur relative est ainsi beaucoup plus faible aux basses qu'aux hautes températures. Nous avons choisi ici $w(T_i) = \chi_{exp}(T_i)$.

Nous obtenons ainsi la figure 8.2 *(droite)* où l'écart-type σ est représenté dans l'espace des paramètres $(J_7/J_1,\ J_8/J_1)$. Les deux minimums observés correspondent aux valeurs de couplages $\{J_1,\ J_7,\ J_8\} = \{-408,\ -162,\ -19\}$ K (minimum 1) et $\{J_1,\ J_7,\ J_8\} = \{-408,\ -19,\ -77\}$ K (minimum 2), donnant respectivement $\sigma_1 = 1.02$ et $\sigma_2 = 1.33$. Il est intéressant de remarquer que dans les deux cas, J_7 et

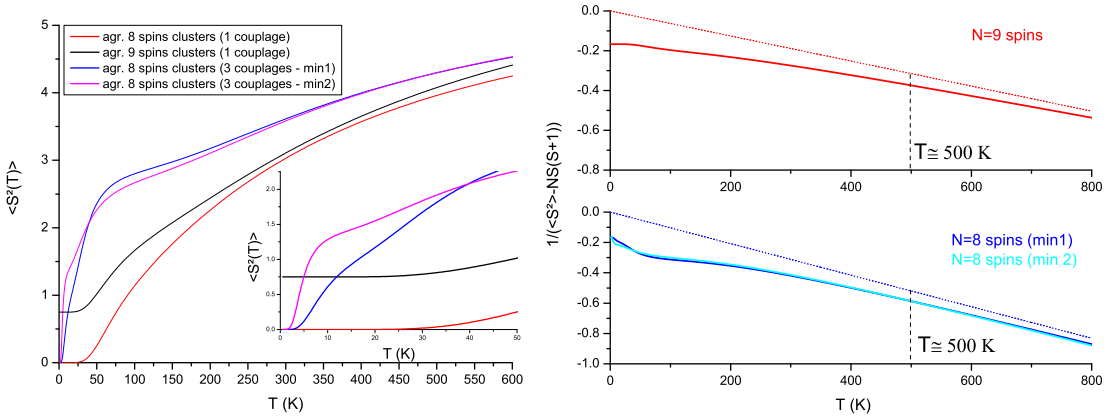


FIG. 8.3 – *(gauche)* $\langle S^2(T)\rangle$ pour les agrégats à 8 et 9 spins, utilisant la description à 1 et 3 couplages, avec un zoom sur les basses températures en insert. *(droite)* $\frac{1}{\langle \hat{\mathbf{S}}^2(T)\rangle - NS(S+1)}$ est représenté en trait gras pour les agrégats de 8 et 9 spins, et varie quasi-linéairement avec la température au-dessus de 500 K, indiquant qu'un affinement de Curie-Weiss est valable dans cette gamme de température. Les droites en pointillé sont un guide pour l'œil.

J_8 sont faibles devant J_1. Ceci est cohérent avec les distances Cu-O (cf. Tab. 6.5) qui sont plus élevées pour les chemins d'échange J_7 et J_8.

Les affinements de la susceptibilité correspondants à ces deux minimums sont présentés Fig. 8.2 *(gauche)*. Les phases paramagnétiques haute température et dans le régime corrélé de la susceptibilité sont ainsi beaucoup mieux décrites au-dessus de 2 K qu'avec un modèle à un seul J.

8.3 Robustesse des spins collectifs

Nous nous proposons dans cette partie d'utiliser les résultats des affinements précédents de $1/\chi$ pour sonder la présence d'entités magnétiques collectives dans les régions des basses températures (I) et des températures intermédiaires (II) qui a été suggérée par l'analyse de la susceptibilité dans un modèle de Curie-Weiss présentée dans la sous-section 7.1.2.

Pour cela, le calcul de la moyenne statistique de l'opérateur $\langle \hat{\mathbf{S}}^2(T)\rangle$ a été effectué, où $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + ... + \hat{\mathbf{S}}_N$ est le spin total d'un agrégat de N spins. Cette grandeur s'exprime comme :

$$\langle \hat{\mathbf{S}}^2(T)\rangle = \frac{1}{Z}\sum_k \langle \psi_k|\hat{\mathbf{S}}^2 \mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}|\psi_k\rangle, \tag{8.11}$$

où les $\{|\psi_k\rangle\}$ sont les états propres du système, et Z est la fonction de partition. Le résultat de ce calcul est reporté Fig. 8.3 pour les différents affinements présentés précédemment. Une valeur constante de $\langle \hat{\mathbf{S}}^2(T)\rangle$ est observée dans les agrégats à 8 et 9 spins en dessous de 20 K pour le modèle à un couplage valant respectivement $\langle \hat{\mathbf{S}}^2(T)\rangle = S(S+1) = 0$ et $\langle \hat{\mathbf{S}}^2(T)\rangle = S(S+1) = 3/4$. Ceci traduit la formation de pseudo-spins collectifs $S = 0$ et $S = 1/2$. En effectuant le même calcul pour le

modèle à trois couplages utilisant les meilleurs affinements de la susceptibilité, nous obtenons le même résultat, à ceci près que le pseudo-spin $S = 0$ dans les agrégats à 8 spins n'est stabilisé qu'en-dessous de 3 K. Ceci explique en partie la non-linéarité de l'inverse de la susceptibilité dans le régime I, entre 2 et 11 K, et les différences entre les valeurs obtenues et attendues par un affinement de Curie-Weiss (cf. section 7.1). Ces résultats sont par ailleurs cohérents avec les mesures d'aimantation à haut champ magnétique détaillées dans la section 7.1. En effet, les mesures effectuées à T=3 K indiquaient la présence d'un plateau d'aimantation à $M_{plateau} \simeq 0.6\ \mu_B$/agrégats, ce qui est proche de la valeur attendue $M_{plateau} = gS^9_{tot} \times \frac{2}{3} + gS^8_{tot} \times \frac{1}{3}$=0.66 μ_B/agrégats dans le cas de la formation de pseudo-spins S=0 et S=1/2 dans les agrégats à 8 et 9 spins. Il est également intéressant de constater que le spectre en énergie calculé pour les agrégats à 9 spins (cf. Fig. 10.1 du chapitre 10) présente un premier niveau excité à $\simeq J/3$ ce qui correspond à une énergie de 11.6 meV proche de ce qui a été déduit des mesures de magnétométrie à haut champ et des mesures de diffusion inélastique de neutrons.

Aux températures intermédiaires, la variation continue de $\langle \hat{S}^2(T) \rangle$ traduit l'absence d'entité magnétique collective, ce qui rend cette région assez difficile à interpréter, compte tenu de la forme de la susceptibilité. Le traitement de la susceptibilité avec un modèle de Curie-Weiss que nous avons fait pour cette gamme de température n'a donc pas de sens physique. Ce régime traduit en fait simplement l'apparition de fortes corrélations dans l'agrégat comme nous avons pu le voir à travers le calcul des fonctions de corrélations (voir par exemple Fig.10.1 *(droite)*).

Enfin, aux plus hautes températures, un développement haute température de $\langle S^2 \rangle$ au premier ordre en J/T nous permet de constater que le traitement Curie-Weiss que nous avons effectué pour la région III est valable. On doit avoir en effet, lorsque $T \to \infty$:

$$\langle S^2 \rangle = NS(S+1) + 2 \sum_{\substack{i,j \\ i<j}} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \tag{8.12}$$

$$\simeq NS(S+1) + \alpha \frac{J}{T} + \mathcal{O}\left(\frac{J}{T}\right)^2 . \tag{8.13}$$

où α est une constante, et N le nombre de spins par agrégat.

Nous pouvons ainsi vérifier Fig. 8.3 que $\frac{1}{\langle S^2 \rangle - NS(S+1)}$ a un comportement quasi-linéaire au-dessus de $T = 500$ K, comme prévu par l'équation (8.13), dans les agrégats à 8 et 9 spins. Ceci implique qu'un traitement de type Curie-Weiss est valable pour des températures supérieures à 500 K.

8.4 Etude en cours : détermination des couplages par des calculs ab initio

Le point faible de la description utilisée jusqu'ici réside dans la présence de nombreux paramètres ajustables dans le système qui n'ont pas tous été pris en compte dans l'analyse précédente. Nous avons en effet contourné ce problème en considérant certains chemins d'échange à priori différents comme étant strictement identiques.

Nous nous proposons à présent d'obtenir les couplages intra-agrégats par des calculs ab initio de DFT polarisés en spin dans l'approximation LSDA+U, prenant ainsi en compte les effets magnétiques dans le système (cf. section 5.2). Ces calculs permettent entre autre d'accéder à la densité d'état électronique du système, et indiquent que le composé devient complètement isolant pour $U \simeq 8$ eV, avec un gap au-dessus du niveau de Fermi d'environ 1.5 eV. N'ayant pas de preuves expérimentales évidentes que le composé soit bien isolant, une étude complète nécessiterait d'effectuer le traitement qui va suivre pour différentes valeurs de U. Cependant, nous nous limiterons ici aux calculs effectués pour $U = 8$ eV.

Le principe du traitement consiste à considérer que l'hamiltonien du système est décrit correctement en séparant la partie magnétique de la partie électronique, soit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \tag{8.14}$$

où $\mathcal{H}_0$ contient toutes les contributions non-magnétiques. En considérant différentes configurations de spins, seule la partie magnétique est affectée, ce qui permet d'obtenir un système d'équations linéaires dont les inconnues sont les interactions d'échange J_{ij}.

8.4.1 Agrégats à 9 spins

Les configurations magnétiques sélectionnées ici sont toutes colinéaires. Pour chaque configuration, l'énergie du système et les moments magnétiques sur chaque site sont calculés. La structure de départ, optimisée lors du calcul non polarisé en spin, n'est pas modifiée. Les moments magnétiques $\mu_i = g\mu_B S_i$ obtenus varient légèrement pour les différentes configurations, les variations étant de l'ordre d'une dizaine de pourcents en moyenne selon la configuration sélectionnée. Ces variations ont été prises en compte lors du calcul des énergies et de l'affinement des couplages. Ayant cinq chemins d'échange différents au sein des agrégats de 9 spins, nous pouvons réécrire la partie purement magnétique de l'énergie comme :

$$E_{mag} = J_1 \sum_{\alpha_1} (S_1 S_2)_{\alpha_1} + ... + J_5 \sum_{\alpha_5} (S_1 S_2)_{\alpha_5}, \tag{8.15}$$

avec α_i les paires de spins $(S_1 S_2)$ couplées par l'interaction J_i. Les différents J_i sont représentés Fig. 6.5 *(gauche)* pour les agrégats à 9 spins. On cherche alors le jeu de couplages J_i nous donnant le meilleur accord entre les énergies obtenues par DFT E_k^{DFT} et calculées à partir de l'équation (8.15) E_k^{calc}, en minimisant la grandeur $\sigma^2 = (1/N) \sum_k (E_k^{DFT} - E_k^{calc})^2$, k parcourant les différentes configurations magnétiques et N étant le nombre de ces configurations.

Les résultats des calculs sont reportés Tab. 8.1 et Tab. 8.2. Nous décrivons le système avec trois jeux de couplages. Le premier, à quatres couplages, ne prend pas en compte l'existence d'une interaction magnétique second voisin ($J_5 = 0$) ; le second prend en compte tous les couplages de l'agrégat ; et enfin le troisième prend en compte tous les couplages intra-agrégats ainsi que l'existence de couplages inter-agrégats dans le plan J_{inter1}.

Conf. mag. spins : 1 2 3 4 5 6 7 8 9	Energies (meV/Cu)	ab initio	calcul 4 couplages	5 couplages	6 couplages
+ + + + + + + + +	$\Delta E_{1/1}$	0	0	0	0
+ + + − + + + + +	$\Delta E_{2/1}$	−10.3	−8.0	−7.9	−7.9
− + + − + + − + +	$\Delta E_{3/1}$	−9.3	−11.2	−11.4	−11.4
+ − + + − + + − +	$\Delta E_{4/1}$	−19.8	−17.4	−17.9	−18.0
+ + − + + − + + −	$\Delta E_{5/1}$	−16.4	−15.9	−15.5	−15.8
− + + − + + + + +	$\Delta E_{6/1}$	−12.5	−10.9	−10.9	−10.9
− + + + − + + + −	$\Delta E_{7/1}$	−3.2	−4.0	−4.6	−4.9
− + + + + − − − −	$\Delta E_{8/1}$	−18.1	−20.8	−20.4	−20.3
− − − + − + − + +	$\Delta E_{9/1}$	−18.0	−19.3	−19.5	−19.4
− + − + − − − + +	$\Delta E_{10/1}$	−21.0	−19.8	−20.3	−20.1
+ − − + + + + − −	$\Delta E_{11/1}$	−15.7	−14.9	−15.0	−14.8
+ + − + + − − − −	$\Delta E_{12/1}$	−17.5	−18.2	−17.5	−17.6
σ			18.86	18.27	18.16

TAB. 8.1 – Configurations magnétiques considérées (+ étant un spin *up*, et − un spin *down*), et énergies correspondantes obtenues par calculs ab initio d'une part, et par affinement des couplages J_i d'autre part, en utilisant trois différentes descriptions avec 4, 5, et 6 couplages. σ mesure l'écart entre les énergies calculées et obtenues par calculs ab initio.

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_{inter1}
4 couplages	−408.9	−185.8	−265.3	−258.8		
5 couplages	−407.6	−173.1	−239.7	−246.4	−48.3	
6 couplages	−395.9	−174.6	−240.7	−244.4	−46.1	−20.3

TAB. 8.2 – Couplages J_i obtenus pour chacune des trois descriptions où les agrégats à 9 spins sont décrits par 4, 5 et 6 couplages. J_{inter1} est le couplage inter-agrégat intra-plan.

Les trois descriptions donnent des résultats assez proches. Tous les couplages sont antiferromagnétiques mais on observe des variations significatives entre les couplages J_1, J_2, J_3, et J_4 qui avaient été considérés comme identiques lors de la confrontation entre le modèle et les résultats expérimentaux (cf. section 8.1). On remarque de plus que le couplage second voisin J_5 est plus faible mais non négligeable, et enfin que le couplage inter-agrégat intra-plan J_{inter1} est antiferromagnétique, et au moins un ordre de grandeur plus faible que les couplages intra-agrégats, comme suggéré lors de l'analyse expérimentale de la susceptibilité. L'inverse de la susceptibilité magnétique des agrégats à 9 spins pour les modèles à un, quatre et cinq couplages est présentée Fig. 8.4. On remarque que les modèles à quatre et cinq couplages donnent des résultats très similaires entre eux, mais notablement différents de ce qui a été obtenu lors du calcul de la susceptibilité magnétique avec un seul couplage effectué dans la partie 8.2.

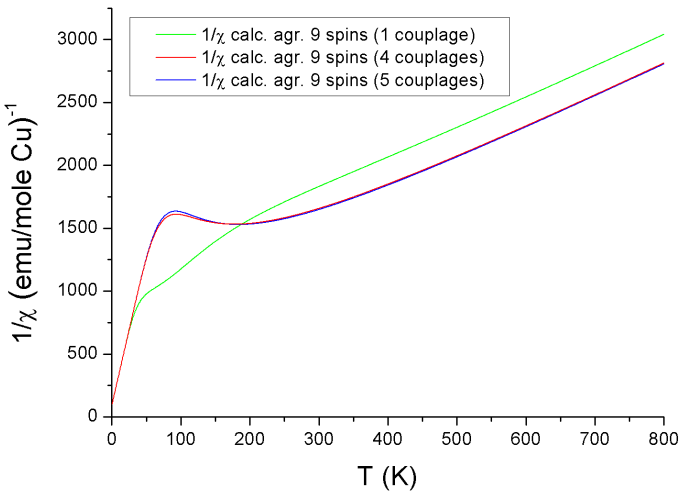


FIG. 8.4 – Inverse de la susceptibilité magnétique calculée pour les agrégats à 9 spins pour le modèle à un couplage (cf. section 8.2) et pour les modèles à quatre et cinq couplages, où les différentes valeurs des couplages ont été déterminées par calculs ab initio (cf. Tab. 8.2). Notons que l'échelle des couplages issus de la DFT est légèrement inférieure à celle des couplages obtenus par un affinement de la susceptibilité expérimentale (modèle 1J).

8.4.2 Agrégats à 8 spins

Le même type de traitement est actuellement en cours pour les agrégats à 8 spins. Le nombre de chemins d'échange inéquivalents est néanmoins beaucoup plus élevé dans ce cas que dans le cas d'agrégats à 9 spins, ceci étant dû à la brisure de symétrie induite par la substitution Cu/V. Il est alors nécessaire pour déterminer chacun des 10 couplages intra-agrégats de considérer un beaucoup plus grand nombre de configurations magnétiques.

Les premiers calculs effectués suggèrent la présence de couplages ferromagnétiques au sein des agrégats à 8 spins, ce qui semble en contradiction avec les mesures de susceptibilité et d'aimantation à haut champ indiquant la formation de pseudos-pins $S = 0$ dans ces agrégats en dessous de 3 K. Une étude complémentaire est donc actuellement en cours, pour déterminer l'effet de déformations structurales sur les valeurs des couplages. Dans cette étude, l'objectif est de comparer les jeux de couplage obtenus à partir de différentes structures cristallographiques de départ. Ces structures sont obtenues en laissant relaxer les positions atomiques pour différentes conditions initiales, et en particulier différentes valeurs du paramètre de Hubbard U.

Chapitre 9

Investigation par diffusion de neutrons et analyse du régime corrélé

9.1 Absence d'ordre magnétique à longue portée

Les mesures préliminaires à basse température présentées dans la section 6.1 montrent clairement une anomalie autour de 2 K, indiquant une évolution brusque des corrélations dans le système. Cependant, ces mesures étant insuffisantes pour déterminer si cette anomalie est la signature d'un ordre à longue portée, nous avons effectué des mesures de diffraction neutronique sur l'instrument D20 de l'ILL, en collaboration avec Bachir Ouladdiaf. Cet instrument à haut flux, décrit en section 4.2.5, est particulièrement bien adapté pour sonder la présence d'ordre à longue portée dans les systèmes magnétiques.

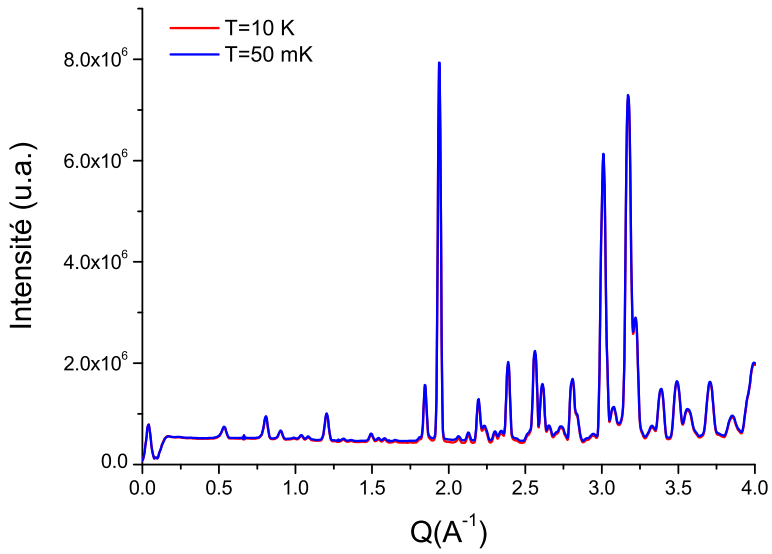


FIG. 9.1 – Diagrammes de diffraction neutronique obtenus à 10 K et 50 mK : il n'y a pas d'apparition de pics de Bragg magnétiques jusqu'à 50 mK.

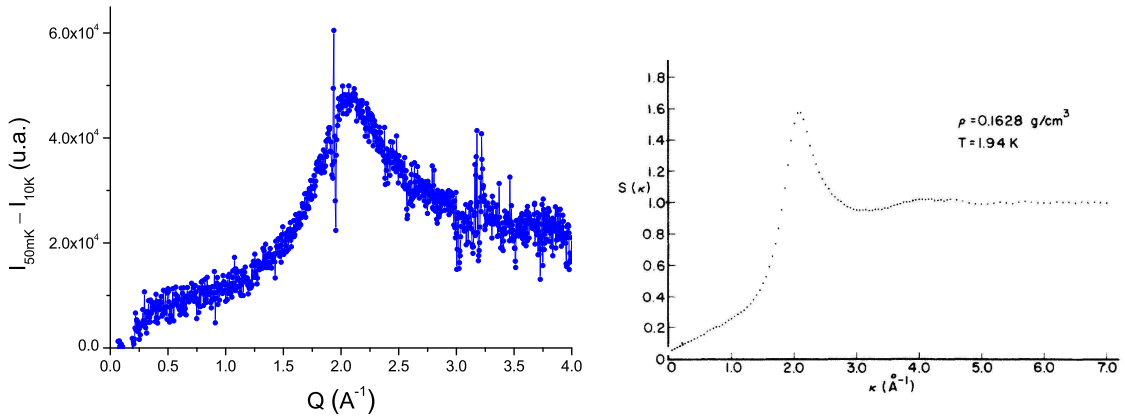


FIG. 9.2 – *(gauche)* Différence entre les deux diagrammes à 10 K et 50 mK : le signal n'est pas d'origine magnétique, mais lié à l'hélium superfluide. *(droite)* Section efficace de diffusion de l'^{4}He obtenue à 1.94 K (B. Mozer *et al.* [Mozer *et al.*, 1974]).

La figure 9.1 nous montre la superposition de deux spectres, mesurés au-dessus (T=10 K) et au-dessous (T=50 mK) de l'anomalie, pour une longueur d'onde $\lambda =$ 2.41 Å qui nous a permis de couvrir une large gamme du vecteur de diffusion.

La différence entre des diffractogrammes à des températures inférieures à l'anomalie (2 K) et des températures supérieures dans le régime paramagnétique. ne révèlent pas de pics de Bragg démontrant l'absence d'ordre à longue portée mais révèlent un signal très large en vecteur de diffusion (cf. Fig. 9.2 *(gauche)*). Notons par ailleurs que les quelques pics qui apparaissent lors de la soustraction des diagrammes ne sont qu'un effet de l'expansion thermique du composé et ne sont pas liés à l'apparition d'un ordre magnétique. Des mesures effectuées à différentes températures montrent que ce signal apparaît entre 1.9 et 2.3 K, ce qui pourrait être cohérent avec les mesures macroscopiques nous indiquant $T_{anomalie} \simeq 2\ K$. Cependant, ce signal est très similaire au signal de diffusion de l'hélium ^{4}He superfluide, présenté dans l'insert de la figure 9.2 *(droite)*, qui transite dans l'état superfluide à $T = 2.17$ K. Le signal diffus observé n'est en fait pas d'origine magnétique, ce qui a été confirmé lors des mesures de diffusion avec des neutrons polarisés et analyse de polariation (cf. section 9.2).

9.2 Analyse des corrélations à courte portée

Nous avons effectué des mesures sur le diffractomètre D7 de l'ILL en collaboration avec Pascale Deen. Ce diffractomètre est particulièrement bien adapté aux systèmes magnétiques désordonnés et donc à la détection de corrélations à courte portée associées. En effet, les signaux correspondants sont souvent larges dans l'espace réciproque et, si en outre leur intensité est faible, comme c'est le cas du composé $La_3Cu_2VO_9$ (1 spin 1/2 pour 9 atomes de cuivre), ils peuvent être difficiles à distinguer des autres signaux contribuant à l'intensité totale. En utilisant l'analyse en polarisation XYZ décrite en section 4.2.4, il nous est possible sur ce diffractomètre de séparer le signal magnétique des autres signaux (nucléaire cohérent, incohérent

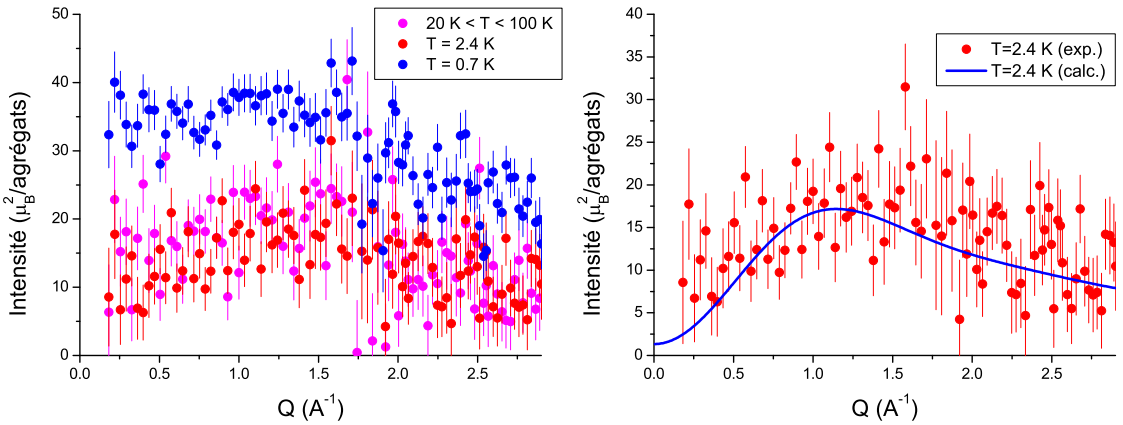


FIG. 9.3 – *(gauche)* Mesures de diffusion neutronique effectuées sur l'instrument D7 à différentes températures. Une nette évolution du signal est observée entre 2.4 K et 700 mK. L'erreur correspondant à chaque point de mesure est indiquée par les traits verticaux. *(droite)* Comparaison du signal magnétique mesuré à T=2.4 K et de la fonction de diffusion magnétique $S_{Tot}(Q)$ calculée.

isotopique et incohérent de spin).

La longueur d'onde utilisée, $\lambda = 3.1$ Å, nous donne un bon compromis entre l'intensité du faisceau de neutrons incident et la gamme du vecteur de diffusion accessible (de 0.14 à 3.0 $Å^{-1}$). Le rapport de flipping étant d'environ 25, nous obtenons une bonne polarisation du faisceau (environ 96%). Des mesures ont été effectuées à différentes températures, s'étalant de 0.7 à 100 K. La Fig. 9.3 *(gauche)* montre la présence d'un signal magnétique assez faible au-dessus de $T_{anomalie} = 2$ K. Les mesures effectuées à 2.4 et 100 K sont assez similaires, indiquant une très faible dépendance en température du signal magnétique en fonction de la température au-dessus de 2 K. La mesure effectuée à 700 mK indique quant à elle une forte évolution des corrélations magnétiques en dessous de $T_{anomalie}$. Les résultats obtenus confirment tout d'abord l'absence d'ordre à longue portée dans le système, puisqu'il n'y a pas de pics de Bragg magnétiques dans la gamme de vecteurs de diffusion sondée, mais un signal diffus caractéristique de corrélations magnétiques à courte portée. Notons que le signal observé sur D20 lors de la soustraction des spectres (cf. Fig. 9.2) est très différent de ceux obtenus sur D7, indiquant qu'il n'est effectivement pas d'originie magnétique.

D'après l'analyse effectuée dans la section 8, nous nous attendons à ce que le signal mesuré au-dessus de 2 K soit caractéristique d'agrégats à 8 et 9 spins décorrélés les uns des autres. Nous avons donc calculé à partir du modèle décrivant le mieux la susceptibilité calculé précédemment la fonction de diffusion magnétique liée à chaque type d'agrégat $S_N(Q)$[1] en moyennant sur toutes les directions de l'espace

[1]Nous utilisons ici la description à 3 couplages (minimum 1) qui décrit assez bien la susceptibilité, mais nous soulignons la très faible dépendance du résultat en fonction des valeurs de couplage dans l'agrégat.

(cf. équation (4.28) de la section 4.2.5) :

$$S_N(Q) = \frac{2}{3}(g\mu_B f(Q))^2 \sum_{i,j=1}^{N} \langle \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \rangle \frac{\sin(QR_{ij})}{QR_{ij}}, \tag{9.1}$$

avec $N = 8$ ou 9 le nombre de spins de l'agrégat, R_{ij} la distance entre les spins i et j, Q le vecteur de diffusion, et $f(Q)$ le facteur de forme de l'ion libre ions Cu^{2+}. Ce dernier s'exprime dans l'approximation dipolaire[2] comme [Ballou, 2007; Squires, 1997] :

$$f(Q) = \langle j_0(Q) \rangle + \frac{g_L}{g_S + g_L} \langle j_2(Q) \rangle \tag{9.2}$$

où les intégrales radiales $\langle j_K(Q) \rangle$ peuvent être calculées pour chaque ion et sont tabulées [Brown, 2002], et :

$$g_S = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \quad \text{et} \quad g_L = \frac{1}{2} + \frac{L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \tag{9.3}$$

Pour les ions Cu^{2+}, $S = 1/2$, $L = 0$, et le facteur de forme se réécrit simplement $f(Q) = \langle j_0(Q) \rangle$.

Le résultat du calcul de $S_{Tot}(Q) = (1/3)S_8(Q) + (2/3)S_9(Q)$ et la comparaison avec l'expérience sont représentés Fig. 9.3. Notons que la fonction de diffusion calculée est statique, c'est-à-dire intégrée sur toute la gamme d'énergie du système. La fenêtre d'intégration en énergie du diffractomètre D7 étant réduite (de l'ordre de quelques meV pour une longueur d'onde incidente de $\lambda = 3.1$ Å), la comparaison des résultats et du calcul peut s'avérer délicate. Elle est néanmoins pertinente à basse température car l'occupation des états excités est alors négligeable.

On observe un accord quantitatif entre calcul et mesure à T=2.4 K aux erreurs expérimentales près : on retrouve en particulier sur les deux courbes un signal assez large en Q avec un maximum centré autour de 1.2 $Å^{-1}$ qui est la signature des corrélations intra-agrégat antiferromagnétiques. On remarque de plus que la faible dépendance en température de la fonction de diffusion $S_{Tot}(Q)$ observée expérimentalement est bien reproduite par le calcul (cf. figure *(droite)*). Cette faible dépendance du signal magnétique avec la température indique par ailleurs que la fenêtre d'intégration de D7 semble suffisante à 100 K pour prendre en compte la majeure partie du signal dans notre système.

L'évolution de l'intensité magnétique en dessous de l'anomalie (T=700 mK) est quant à elle surprenante avec une augmentation du signal magnétique, en particulier pour Q proche de 0. Ceci est probablement dû à la mise en place des corrélations entre les agrégats. Ce signal particulièrement élevé aux faibles vecteurs d'ondes Q pourrait indiquer la présence de corrélations inter-agrégats ferromagnétiques, coexistant avec des corrélations antiferromagnétiques (signal à Q fini).

Ces expériences nous ont permis en premier lieu de mesurer le facteur de forme magnétique de pseudo-spins collectifs dans ce système d'agrégats frustrés. Par

[2] L'approximation dipolaire est appliquable lorsque l'inverse du module du vecteur de diffusion $|\mathbf{Q}|^{-1}$ est grand devant le rayon moyen de la fonction d'onde radiale des électrons non-appariés, ce qui est en pratique très souvent le cas.

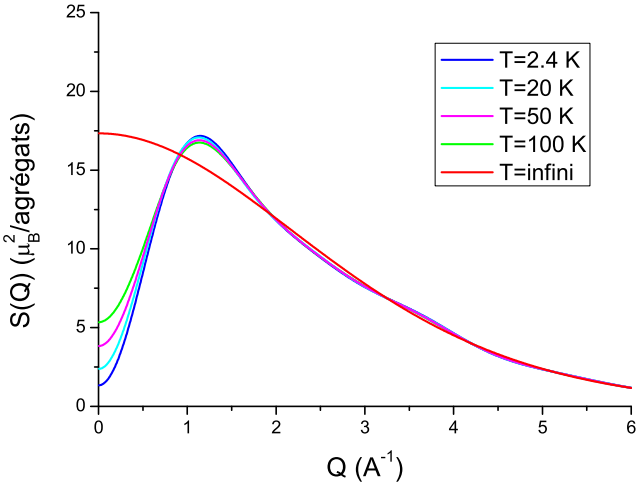


FIG. 9.4 – Dépendance en température de la fonction de diffusion calculée $S_{Tot}(Q)$. Nous retrouvons à température infinie le facteur de forme de l'ion libre.

ailleurs, les résultats à très basse température sont actuellement encore mal compris, étant donné qu'ils sont peu compatibles avec les mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation indiquant la présence de corrélations antiferromagnétiques. Ils nous ont cependant permis de mettre en évidence une évolution des corrélations magnétiques à courte portée due au couplage entre agrégats, dont la nature reste encore à déterminer. L'analyse en cours de ces résultats a pour objectif d'établir si ils sont plutôt compatibles avec des corrélations magnétiques s'établissent dans le plan défini par les agrégats et/ou selon le tube orthogonal à ce plan (cf. Fig. 6.4).

Chapitre 10

Modèle d'agrégats et frustration

Le phénomène de frustration magnétique dans ce système a jusqu'ici été très peu abordé. Comme nous l'avons déjà évoqué auparavant, la frustration peut se faire ressentir à plusieurs échelles dans le système, à l'intérieur mais aussi entre les agrégats. Nous nous proposons ainsi dans cette partie d'étudier de quelle façon la frustration se manifeste. Nous considèrerons pour cela un système idéal, dans lequel nous n'avons que des agrégats à 9 spins (donc pas de substitution Cu/V), et une seule valeur d'interaction d'échange intra-agrégat (resp. inter-agrégat) notée J (resp. J').

10.1 Agrégats découplés

Nous nous plaçons tout d'abord dans le cas où $k_B T \gg |J'|$, c'est-à-dire dans le régime où le couplage entre les agrégats est négligeable. Les niveaux d'énergie des agrégats ainsi que leurs fonctions de corrélation sont représentés Fig. 10.1 *(gauche)*, Tab. 10.1 et Fig. 10.2. Le premier résultat remarquable que nous avons obtenu est le

énergie ($/\|J\|$)	dég.	S
-3.0	10	1/2
-2.6346	12	3/2
-2.5811	6	1/2
-2.5082	4	1/2
-2.5	12	3/2
-2.4015	4	3/2
-2.2247	6	1/2
-2.0	6	1/2
-1.5	28	3/2
-1.344	12	5/2

Tab. 10.1 – Premiers niveaux d'énergie des agrégats à 9 spins, la constante de couplage J étant supposée antiferromagnétique.

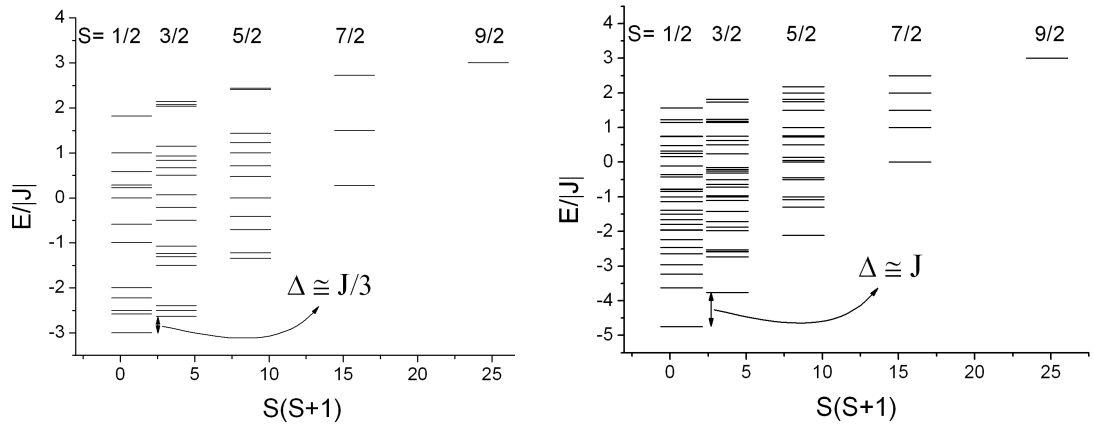


FIG. 10.1 – *(gauche)* Niveaux d'énergie d'agrégats à 9 spins. Le niveau fondamental est dégénéré 10 fois, et le gap avec le premier état excité est d'environ $\Delta \simeq J/3$. *(droite)* Niveaux d'énergie d'agrégats à 9 spins à géométrie carrée. Le niveau fondamental n'est dégénéré que 2 fois, et le gap avec le premier état excité est d'environ $\Delta \simeq J$.

caractère 10 fois dégénéré du niveau fondamental[1]. Cette dégénérescence est souvent caractéristique de la présence de frustration dans les systèmes magnétiques. A titre d'exemple, nous avons effectué le même calcul pour un agrégat de 9 spins 1/2 basé sur une géométrie carrée : l'état fondamental est alors seulement doublement dégénéré[2].

Le second phénomène est l'absence de corrélation entre les spins qui ne sont pas premiers voisins, ce qui n'est pas le cas par exemple pour des agrégats carrés, où les corrélations s'établissent dès les plus petits agrégats, prémices de l'ordre à longue portée dans la limite thermodynamique. Ceci peut en fait se comprendre en observant la structure des états fondamentaux, qui est très bien décrite par des produits tensoriels d'états dimères singulets. Le nombre de spins étant impair, un spin reste libre dans cette description, et de tels états s'écrivent :

$$|\xi_k^+\rangle = \left(\prod_{\otimes l} \sigma_l\right) \otimes |+_k\rangle \tag{10.1}$$

$$|\xi_k^-\rangle = \left(\prod_{\otimes l} \sigma_l\right) \otimes |-_k\rangle, \tag{10.2}$$

où chaque singulet $\sigma_l = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\,+_{i_l}\,-_{j_l}\rangle - |\,-_{i_l}\,+_{j_l}\rangle)$ met en jeu les spins i_l et j_l, les états $|\pm_\alpha\rangle$ avec $\alpha = 1, ..., 9$ correspondant à des états de spin $S_k^z = \pm\frac{1}{2}$. Dans ces expressions, le second terme $|\pm_k\rangle$ est l'état du spin libre k, et $|\xi_k^+\rangle$ et $|\xi_k^-\rangle$ ont respectivement des valeurs de S_{tot}^z égales à $+1/2$ et $-1/2$. Certains de ces états sont représentés Fig. 10.3 (b), dans lesquels le spin libre est localisé sur différents sites de l'agrégat.

[1]Notons que la distribution des couplages intra-agrégat est susceptible de lever partiellement cette dégénérescence.

[2]Cette double dégénérescence, correspondant aux états dont la composante z du spin total de l'agrégat vaut $S_{tot}^z = \pm\frac{1}{2}$, est en fait liée à la conservation de $\hat{S}_{tot}^z$ et à l'invariance par retournement du temps dans notre modèle. Elle est aussi présente dans le cas des agrégats frustrés.

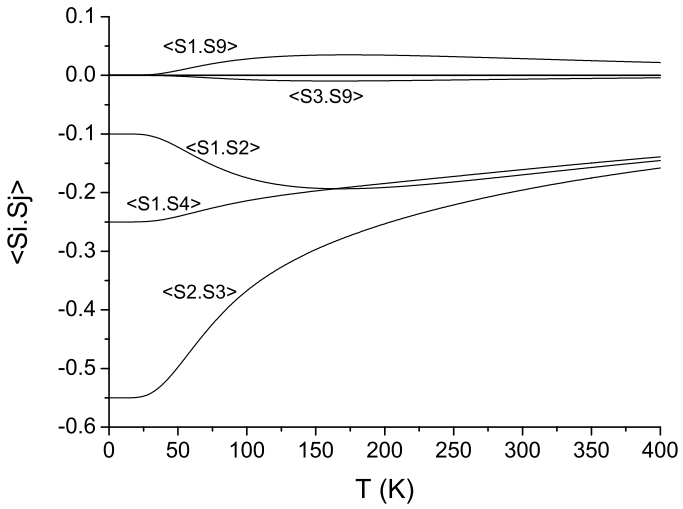


FIG. 10.2 – Fonctions de corrélation de spin $\langle \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \rangle$. La numérotation des spins est celle indiquée Fig. 8.1.

Il est ainsi possible de « paver » l'agrégat de dimères de 18 manières différentes (9 $|\xi_k^+\rangle$ et 9 $|\xi_k^-\rangle$), et de vérifier que seulement 10 de ces états $|\xi_k^\pm\rangle$ forment une famille libre. Il suffit ensuite d'orthogonaliser ces états, c'est-à-dire de trouver des états $\{|\psi_l\rangle\}$ tels que :

$$|\psi_l\rangle = \sum_{k=1}^{10} \alpha_k |\xi_k^\pm\rangle \tag{10.3}$$

$$\langle \psi_l | \psi_m \rangle = \delta_{lm} \tag{10.4}$$

pour obtenir une base complète décrivant les états fondamentaux du système. Ceux-ci sont très semblables aux états fondamentaux obtenus par exemple pour un triangle de spin 1/2 en interactions antiferromagnétiques.

10.2 Couplage entre deux agrégats dans le plan

A partir de cette description des états fondamentaux de chaque agrégat, il peut être intéressant de comprendre l'effet d'un couplage entre deux agrégats voisins. Nous considérons dans ce traitement que $J' \ll J$, ce qui a été justifié expérimentalement. Ceci permet de ne pas considérer les niveaux excités du système, le gap avec le premier état excité, d'environ $J/3$, restant très grand devant J'. Le nouveau spectre, présenté Fig. 10.3 (a), montre une levée de dégénérescence totale du niveau fondamental. Le système voulant en effet abaisser son énergie totale, le spin libre délocalisé sur tout l'agrégat, va avoir tendance à former un nouveau singulet avec le spin libre d'un agrégat voisin (cf. Fig. 10.3 (c)).

En étendant ce traitement à l'ensemble du réseau triangulaire d'agrégats décrit dans la partie 6.4, on pourrait par exemple imaginer que l'état fondamental du système total soit décrit par un pavage d'états singulets de pseudo-spins, tel que celui représenté Fig. 10.4. Nous pourrions alors être en présence d'un modèle « jouet » de

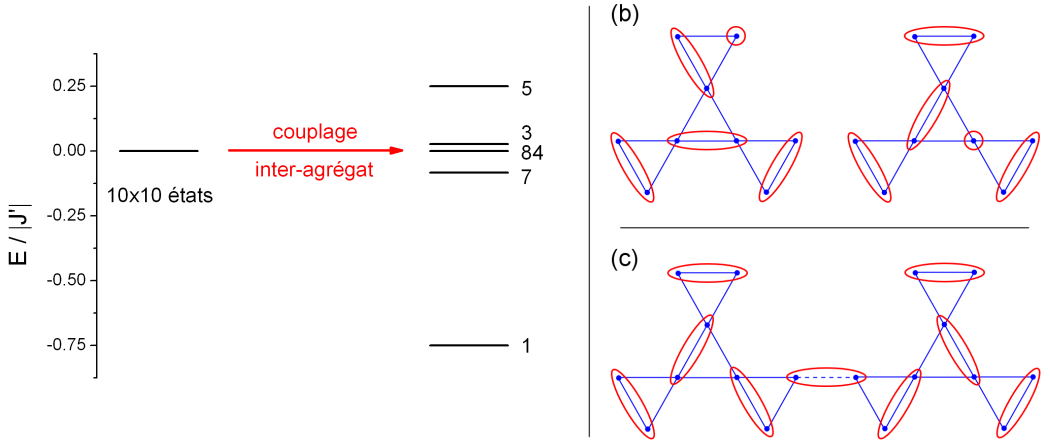


FIG. 10.3 – *(gauche)* Spectre à basse énergie de deux agrégats couplés par J' . *(droite)* (b) Exemples d'états propres décrivant l'état fondamental d'un agrégat. Le cercle rouge correspond à un état $|\pm\rangle$, et l'ellipse à un état singulet $(1/\sqrt{2})(|+-\rangle - |-+\rangle)$. (c) Structure de l'état fondamental de deux agrégats couplés.

type SRRVB (*Short Range Resonating Valence Bond*, cf. section 2.2.1), décrit par la superposition de tous les états possibles formés de singulets

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+_i -_j\rangle - |-_i +_j\rangle), \tag{10.5}$$

où i et j indicent deux pseudo-spins voisins, $|\pm_i\rangle$ correspond à la composante z du spin total de l'agrégat i $S^z_{tot} = \pm\frac{1}{2}$.

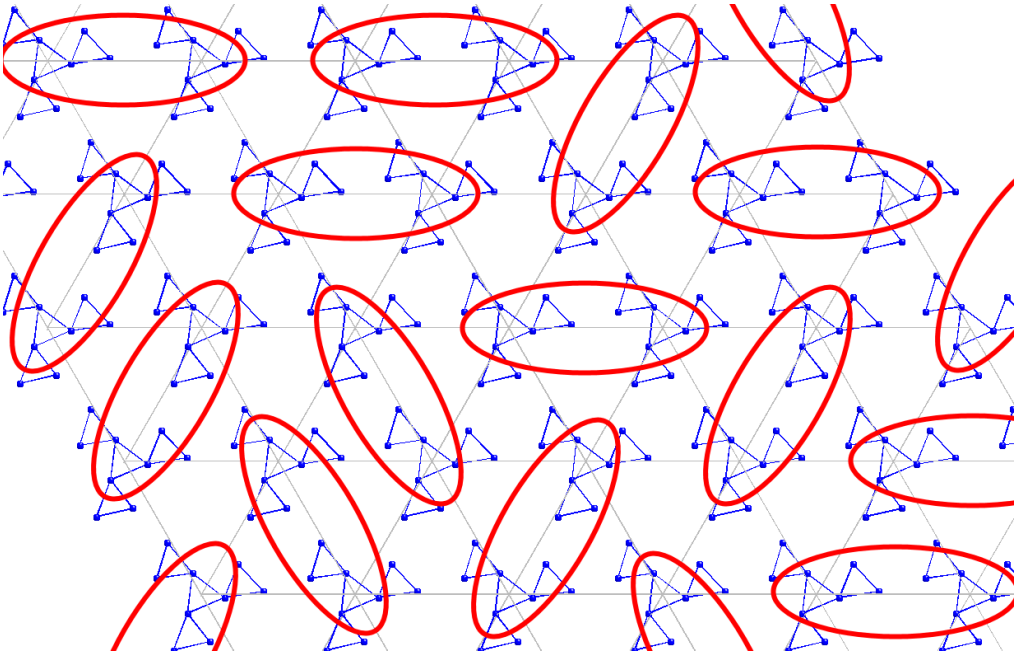


FIG. 10.4 – Représentation d'un pavage possible d'états singulets de pseudo-spins sur le réseau triangulaire d'agrégats.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude expérimentale du composé $La_3Cu_2VO_9$, utilisant tant des techniques de mesures macroscopiques (magnétométrie, chaleur spécifique) que microscopique (diffraction de rayons X, diffraction et diffusion inélastique de neutrons polarisés et non polarisés). Une étude détaillée de la structure cristallographique a été proposée, agrémentée de calculs ab initio. Le composé est ainsi formé d'agrégats magnétiques faiblement couplés entre eux dans chacune des directions de l'espace. La présence de substitution Cu/V dans le système conduit à la présence de différents types d'agrégats, contenant 8 et 9 spins.

L'intérêt de ce composé réside dans la présence de diverses échelles d'énergie et de frustration. Ceci permet de définir différents comportements magnétiques selon la température. La compréhension des différents résultats obtenus s'est faite à la lumière d'un modèle simple d'agrégats découplés permettant de décrire tout le régime haute température du composé (T>1.9 K). Nous avons pu, entre autre, mettre en évidence la formation de pseudo-spins collectifs $S = 1/2$ dans les agrégats à 9 spins pour $T \lesssim 20$ K, et $S = 0$ dans les agrégats à 8 spins pour $T \lesssim 3$ K.

A plus basse température (T$\lesssim$1.9 K), une anomalie dans les mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique indique une mise en place des corrélations entre agrégats. Des mesures de diffraction de neutrons polarisés nous ont permis de déterminer que cette anomalie est associée à des corrélations à courte portée. L'absence d'ordre magnétique à longue portée pourrait être une conséquence des différentes échelles de frustration dans le système, d'une dimensionnalité réduite des corrélations magnétiques (1D ou 2D), ou bien de la présence de désordre structural.

Quelques questions restent néanmoins en suspens. Tout d'abord, les calculs ab initio permettant d'obtenir les couplages magnétiques doivent être menés à terme pour les agrégats à 8 spins. Ces calculs permettront en principe une description complète du régime haute température. Nous désirons également poursuivre l'analyse des corrélations dans le régime d'agrégats couplés (sous 2 K) mesurées en diffusion de neutrons polarisés. Ceci pourrait éventuellement nous permettre de déterminer si les corrélations se développent selon un tube perpendiculaire au plan des agrégats, dans le plan (réseau triangulaire d'agrégat), ou bien dans toutes les directions de l'espace. Ceci passe probablement par la compréhension des processus de corrélations inter-agrégats conduisant à une contribution importante à basse température à la fonction de diffusion $S(Q)$ mesurée sur D7 pour Q proche de zéro.

Enfin, comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises au cours de cette étude, le réseau magnétique « idéal », c'est-à-dire sans substitutions, peut être envisagé comme un tube ou comme un réseau triangulaire de pseudo-spins 1/2. Dans ce cadre, la présence de différentes échelles d'énergie ($|J_{inter}| \ll |J_{intra}|$) pourrait être

un point de départ pour construire un Hamiltonien perturbatif, permettant ainsi de déduire les propriétés magnétiques de ces deux nouveaux réseaux (tube et réseau triangulaire d'agrégats frustrés) dans leur ensemble.

Quatrième partie

Anisotropie et frustration dans le composé Nd-langasite

Table des matières

Introduction et présentation de la famille des langasites **117**

11 Synthèse et cristallogénèse de la Nd−langasite **119**
11.1 Synthèse de poudres polycristallines 119
11.2 Synthèse de monocristaux 119
11.3 Présentation détaillée de la structure cristallographique 121

12 Propriétés thermodynamiques **125**
12.1 Magnétométrie 125
12.2 Analyse détaillée du régime haute température 128
12.3 Chaleur spécifique 132

13 Diffusion de neutrons **137**
13.1 Absence d'ordre magnétique à longue portée 137
13.2 Corrélations dynamiques dans le composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ 138
13.2.1 Calculs de la fonction de diffusion 138
13.2.2 Mesures de diffusion inélastique sur spectromètres trois-axe . . 140
13.3 Analyse du signal quasi-élastique et niveaux de champ cristallin . . . 142
13.3.1 Niveaux de champ cristallin 143
13.3.2 Analyse détaillée du signal quasi-élastique à haute température 146

Confrontation des différents résultats et discussion **151**

Introduction et présentation de la famille des langasites

Les langasites appartiennent à une vaste famille de matériaux de structure $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$, qui a été découverte dans les années 1980 dans l'ancienne Union Soviétique. Cette famille de composés a été beaucoup étudiée pour ses propriétés piézoélectriques [Iwataki *et al.*, 2001], qui sont d'un grand intérêt dans les télécommunications, notamment pour les appareils d'onde acoustique de surface (SAW) et de volume (BAW). La structure de ces matériaux est par ailleurs non centrosymétrique, ce qui les rend très intéressants pour des applications en optique non linéaire et lasers. Plusieurs études ont donc été menées dans ce sens [Xin *et al.*, 2002]. Toutefois, les langasites n'ont jusqu'à aujourd'hui jamais été étudiées pour leurs propriétés magnétiques. Pourtant, cette famille comporte de nombreux composés contenant des atomes magnétiques (terres rares ou métaux de transition).

Nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse à la « R−langasite » $R_3Ga_5SiO_{14}$, où R est un ion de terre rare, et plus particulièrement au cas où R=Nd^{3+}, l'ion de néodyme portant un spin total $J = \frac{9}{2}$. Nous verrons dans la présentation détaillée de la structure cristallographique, que le réseau magnétique formé par ces ions de néodyme est topologiquement équivalent à un réseau kagome si l'on prend en compte seulement le couplage magnétique entre premiers voisins.

Les mesures de magnétométrie indiquent par ailleurs une anisotropie magnétique axiale à basse température (cf. section 12.1), due aux effets de champ cristallin sur les ions de terres rares. Ce composé pourrait donc être la première réalisation expérimentale de spins de type Ising disposés sur un réseau kagome (cf. section 3.3). Il nous a donc semblé très intéressant de sonder les propriétés basse température de ce système pour essayer de déterminer le type de phase stabilisée et de confronter les résultats éventuels aux prédictions théoriques. Un tel système est en effet théoriquement désordonné à toutes les températures, avec des corrélations de spins à décroissance exponentielle, et une longueur de corrélation très faible [Kano et Naya, 1953; Barry et Khatun, 1997].

En outre, à la différence de nombreux composés kagome présentés dans la section 3.3, les sites de terres rares sont à 100% occupés par les ions magnétiques sans désordre structural. Nous verrons enfin dans cette partie (cf. chapitre 11) qu'il est possible de synthétiser de gros monocristaux de Nd-langasite, ce qui, à l'heure actuelle, n'est pas le cas des composés à réseau kagome dans lesquels un état de type liquide de spins est suspecté. Ceci rend alors possible des mesures de diffusion inélastique de neutrons sur spectromètre trois-axes, qui ont par le passé permis de mettre

en évidence des phases de type liquide de spins dans les composés à réseau pyrochlore itinérant tel que $Y_{0.97}Sc_{0.03}Mn_2$ [Ballou *et al.*, 1996] et isolant tel que $ZnCr_2O_4$ [Lee *et al.*, 2002]. Soulignons que d'autre composés de cette même famille, comme par exemple la Pr-langasite ($Pr_3Ga_5SiO_{14}$), sont actuellement en cours d'étude par Karol Marty du département MCBT de l'Institut Néel de Grenoble.

Nous présentons ainsi dans cette partie une première étude de ces composés, décrivant de quelle façon la frustration magnétique induite par la géométrie couplée à l'anisotropie magnétocristalline se manifestent dans la Nd−langasite.

Chapitre 11

Synthèse et cristallogénèse de la Nd−langasite

11.1 Synthèse de poudres polycristallines

Le mode opératoire de la synthèse de $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ est celui établi par Isabelle Gélard dans la référence [Gélard, 2004]. La synthèse de poudre a été effectuée en collaboration avec Alain Ibanez au département MCMF de l'Institut Néel à Grenoble. Le composé a été synthétisé par réaction à l'état solide, en mélangeant de l'oxyde de silicium SiO_2, de l'oxyde de gallium Ga_2O_3 et de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3, suivant la réaction stœchiométrique :

$$SiO_2 + 2.5\,Ga_2O_3 + 1.5\,Nd_2O_3 \longrightarrow Nd_3Ga_5SiO_{14} \tag{11.1}$$

Les poudres d'oxydes utilisées sont des poudres dites « 4n », signifiant qu'elles sont pures à 99.99%. Elles sont préalablement finement broyées et chauffées à 1000°C afin d'ôter les traces éventuelles de H_2O et CO_2, et de manière à être certain que l'oxyde de néodyme, très hygroscopique, ne soit pas transformé en hydroxyde de néodyme au contact de l'air. L'étape suivante consiste à mélanger et broyer longuement ces oxydes dans l'éthanol, pour ensuite les compresser sous forme de pastilles, ce qui permet de densifier la poudre obtenue, et donc de favoriser la réaction chimique. Enfin, les pastilles sont recuites à l'air dans un four à 1420°C pendant 4 jours, dans un creuset en platine.

L'échantillon sous forme de poudre a été caractérisé par rayons X au département MCMF de l'Institut Néel, à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre D8 Bruker. L'affinement de la structure a été effectué par la méthode de Rietveld décrite dans le paragraphe 5.1. Cette caractérisation nous a permis de vérifier que la phase obtenue était bien celle attendue. Par ailleurs, aucune phase parasite n'a été observée dans la limite de la résolution instrumentale.

11.2 Synthèse de monocristaux

La synthèse de monocristaux de $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ a été effectuée en collaboration avec Pascal Lejay, Joel Balay, et Abdellali Hadj-Azzem à l'aide d'un four à image utilisant une méthode de fusion de zone.

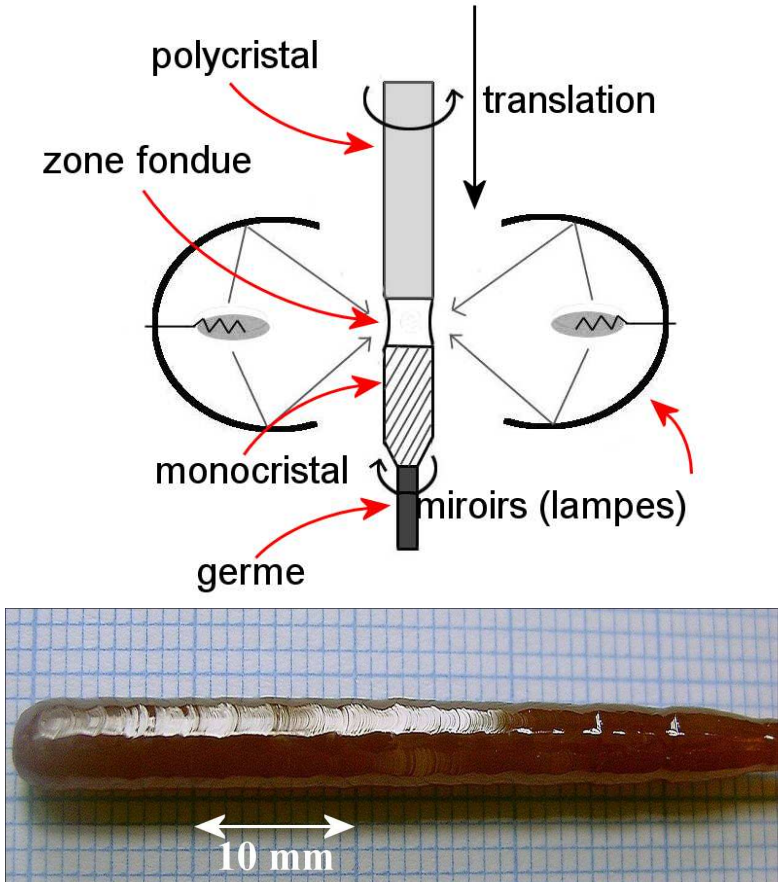


FIG. 11.1 – *(haut)* Principe de la méthode de fusion de zone. *(bas)* Monocristal de $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ ayant une longueur de 40 mm et un diamètre de 5 mm, obtenu par la méthode de fusion de zone à l'aide du four à image.

La technique de fusion de zone nécessite un germe (idéalement monocristallin) et un échantillon polycristallin de langasite sous forme de barreau. Le barreau est obtenu en compressant de la poudre à 8 kbars à l'aide d'une presse isostatique de façon à le densifier, tout en essayant d'obtenir la forme de barreau la plus homogène possible. Il est ensuite fritté, en le chauffant lentement dans un creuset en alumine avec une rampe en température de 100°C/heure, puis en effectuant un palier de 10 heures à 1300°C.

La méthode de fusion de zone consiste à déplacer verticalement, à l'aide d'un système de translation, une zone fondue étroite le long d'un barreau obtenue à l'aide de deux lampes à miroirs placées de chaque côté de l'échantillon (cf. Fig 11.1). Cette zone correspond à la zone de contact entre le germe et le barreau polycristallin. Leur rotation s'effectue en sens inverse, de manière à assurer une homogénéité de la fusion en ce point, et l'ensemble est translaté selon l'axe du barreau à une vitesse fixée, qui est propre à chaque composé que l'on désire synthétiser. Ce mode opératoire permet de générer la croissance d'un échantillon monocristallin, soit directement si le germe est monocristallin, soit après une certaine longueur recristallisée, s'il est polycristallin. Cette méthode de tirage présente l'avantage d'éviter la présence d'impuretés qui

Atom	Wyckoff	x	y	z	B_{iso} (Å^2)
Nd	3e	0.41809(2)	0	0	0.00856(2)
Ga(1)	1a	0	0	0	0.01092(9)
Ga(2)	3f	0.76479(4)	0	1/2	0.00887(8)
Ga(3)/Si(3)	2d	1/3	2/3	0.5350(2)	0.00706(8)
O(1)	2d	2/3	1/3	0.8042(8)	0.0158(6)
O(2)	6g	0.5341(4)	0.8514(3)	0.6916(6)	0.0201(4)
O(3)	6g	0.2236(4)	0.0771(4)	0.7610(5)	0.0194(4)

TAB. 11.1 – Paramètres structuraux obtenus lors de l'affinement des mesures de diffraction de rayons X sur monocristal effectuées à température ambiante. x, y, et z sont exprimés en unité de maille. Le site mixte Ga3/Si3 est occupé à moitié par l'ion Ga et à moitié par l'ion Si. Les paramètres de maille obtenus sont $a = b = 8.066(1)$ Å et $c = 5.062$ Å. Les données ont été affinées grâce au programme SHELX [Sheldrick, 1997], avec les paramètres d'accord : R1=0.0273, wr2=0.0495, GooF=1.059.

peuvent apparaître en utilisant les méthodes de Czochralski ou Bridgman, du fait du contact direct entre le creuset (en général à base d'alumine) et le liquide.

Le tirage a été effectué pour le composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ à une vitesse de 10 mm/heure, sous une atmosphère contenant 99% d'argon et 1% de dioxygène. Le plus gros monocristal que nous ayons obtenu a une longueur de 40 mm et un diamètre de 5 mm (cf. Fig. 11.1). Une caractérisation par diffraction de rayons X sur de la poudre obtenue par broyage d'éclats du barreau a permis de vérifier l'absence de phases parasites. Un examen aux rayons X par diffraction de Laüe a permis de tester le caractère monocristalin du barreau de tirage. Notons que l'axe du barreau monocristallin, bien que proche de la direction **c** perpendiculaire aux plans kagome, ne correspond pas à une direction particulière de la structure cristallographique.

11.3 Présentation détaillée de la structure cristallographique

La structure cristallographique du composé a été déterminée à température ambiante par diffraction de rayons X sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles commercial Brukker-Nonius kappaCCD utilisant la raie Kα de l'argent. Cette mesure a été effectuée par Pierre Bordet au département MCMF de l'Institut Néel sur une sphère de $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ de 0.1 mm de rayon. Les résultats de l'affinement, ainsi que les paramètres d'accord correspondants, sont reportés Tab. 11.1. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la référence [Iwataki *et al.*, 2001]

Les langasites cristallisent dans le groupe d'espace trigonal $P321$, avec les paramètres de mailles $a = b = 8.07$ Å et $c = 5.06$ Å pour le composé au néodyme. La structure indiquée dans le tableau 11.1 présente quatre sites inéquivalents de cations, et la formule chimique générale peut s'écrire $A_3BC_3D_2O_{14}$. Le site A est entouré de huit ions O^{2-} formant un décaèdre (ou cube de Thomson). Le site B, quant à lui, est dans un environnement octaédrique, et les sites C et D sont tous les deux dans un environnement tétraédrique. Notons que les environnements des sites A et B par-

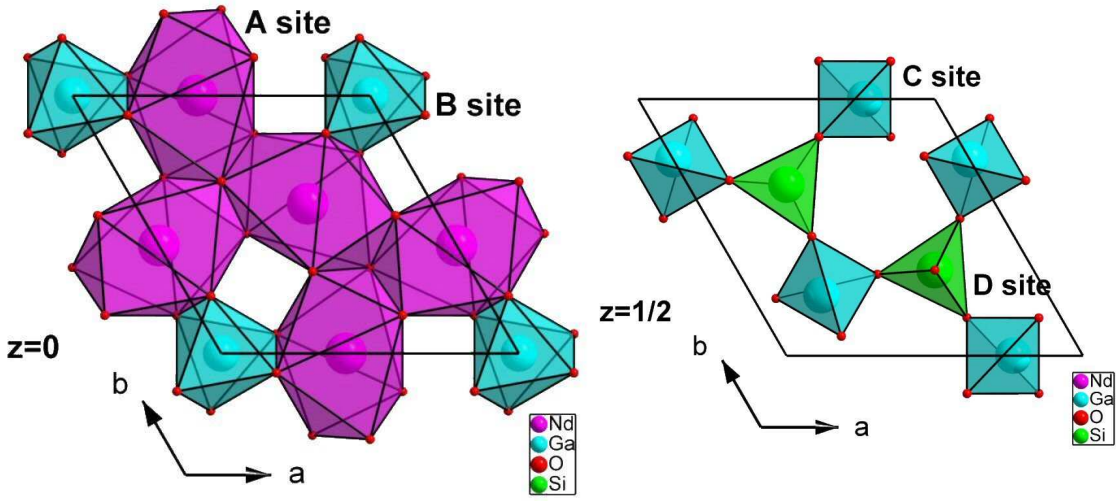
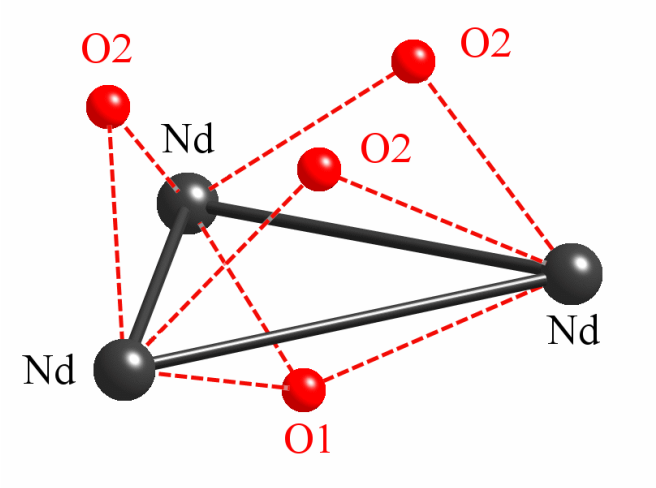


FIG. 11.2 – Représentation de la structure des langasites. Les plans $z = 0$ et $z = 1/2$ sont indiqués, ainsi que les environnements des quatre différents sites A, B, C, et D de cations.

tagent une arête de manière à former un plan à $z = 0$ (cf. Fig. 11.2), tandis que les environnements des ions C et D ont un sommet en commun, de manière à former un plan centré en $z = 1/2$.

Dans le composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ [Bordet *et al.*, 2006], le cation de terre rare Nd^{3+} occupe le site A, tandis que le cation Ga^{3+} occupe les sites B, C et la moitié des sites D. Enfin, le cation Si^{4+} est localisé sur les sites D restant. Le réseau formé par les ions de néodyme, qui est le seul élément magnétique du système, est constitué d'une assemblée de triangles équilatéraux connectés par leurs sommets dans le plan perpendiculaire à l'axe **c** du cristal (cf. Fig. 11.3). Les triangles sont centrés autour d'un axe de symétrie d'ordre trois traversant les ions d'oxygènes O1, et la distance entre deux ions de néodymes voisins et de 4.18 Å. L'interaction magnétique entre les ions de néodyme est de type super-échange, et se fait via les ions d'oxygène O1 et O2 qui sont hors du plan du triangle (cf. Fig. 11.3 *(haut)*) : l'angle Nd−O1−Nd est de 110°, avec des distances Nd−O1 de 2.554 Å, tandis que l'angle Nd−O2−Nd est de 106.5° avec deux distances différentes 2.38 et 2.83 Å. Enfin, on remarque sur la figure 11.3 *(bas)* que le réseau magnétique formé par les ions de néodyme a la même topologie que le réseau kagome idéal, en considérant des interactions magnétiques seulement entre les sites premiers voisins.



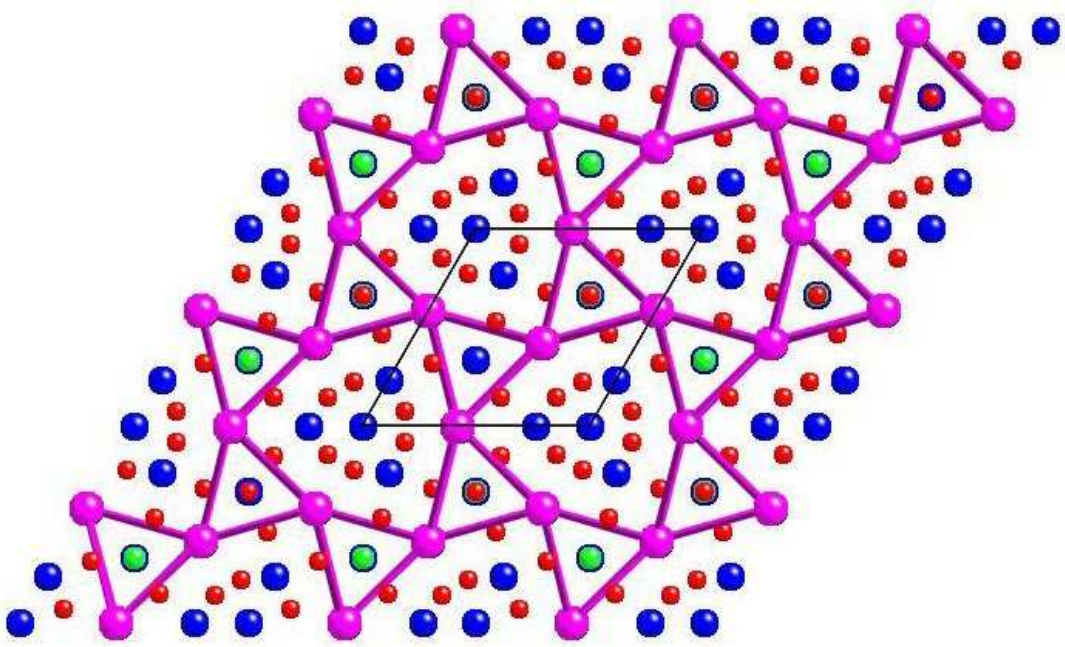


FIG. 11.3 – *(haut)* Chemins d'échange entre les ions de néodyme, via les ions d'oxygène O1 et O2 (cf. Tab. 11.1). *(bas)* Arrangement atomique du composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ projeté selon l'axe **c** du cristal. Les lignes, représentant les liaisons entre les ions de terre rare Nd^{3+}, indiquent que le réseau formé par les ions magnétiques est topologiquement équivalent à un réseau kagome.

Chapitre 12

Propriétés thermodynamiques

12.1 Magnétométrie

Les mesures de magnétométrie ont été effectuées en utilisant le magnétomètre à SQUID MPMS ainsi que le magnétomètre BS2, décrits dans la section 4.1.1, qui nous ont permis d'atteindre 10 T sur une gamme de température allant de 1.6 à 400 K.

Des mesures préliminaires ont été effectuées sur des échantillons polycristallins, dans un champ magnétique de 0.1 T. Notons qu'à cette valeur de champ, le rapport M/H peut être identifié à la susceptibilité linéaire (cf. section 7.1.1). Le résultat de cette mesure est présenté sur la figure 12.1. Tout d'abord, on ne remarque aucune signature d'une transition magnétique jusqu'à 1.6 K. L'inverse de la susceptibilité suit un régime linéaire des plus hautes températures jusqu'à environ 100 K, ce qui est caractéristique d'un régime paramagnétique de moments libres ou en interaction. Néanmoins, notons que la forme de la courbe peut être affectée par l'anisotropie

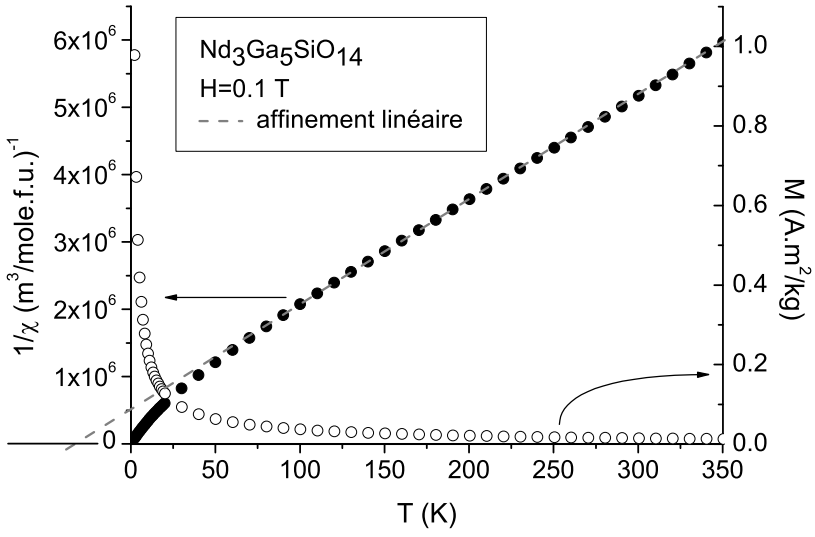


FIG. 12.1 – Susceptibilité magnétique d'un échantillon polycristallin de $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ et son inverse en fonction de la température. La susceptibilité ne montre aucune signature d'un ordre magnétique à longue portée jusqu' à 1.6 K.

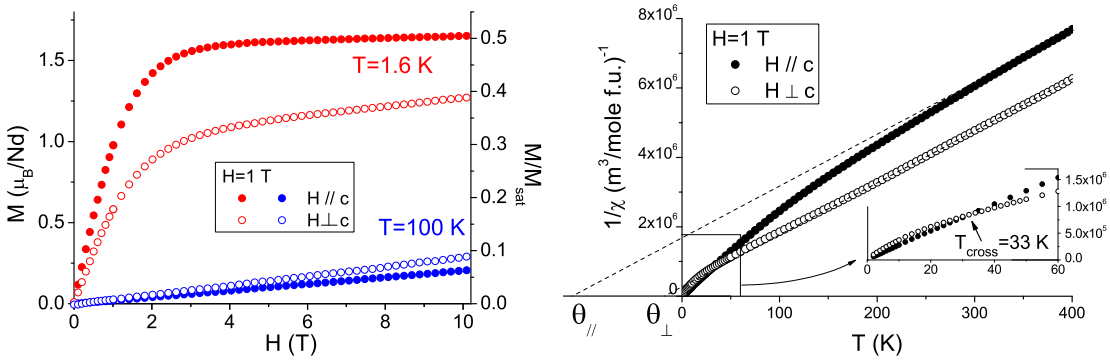


FIG. 12.2 – Mesures magnétiques effectuées sur un monocristal de $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, avec un champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe **c** du cristal. *(gauche)* Isothermes magnétiques à 1.6 et 100 K. *(droite)* Inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_{\parallel}$ et $1/\chi_{\perp}$. Les droites en pointillé sont une extrapolation du régime linéaire à haute température pour chacune des directions du champ. Un agrandissement de la zone de croisement des inverses des susceptibilités est présenté dans l'insert.

magnétique. Une analyse complète du régime haute température tenant compte de l'anisotropie magnéto-cristalline du composé et de l'échange sera présentée dans la section 12.2. L'analyse qui suit n'est donc qu'une première approche qualitative. Un affinement préliminaire de ce régime dans un modèle Curie-Weiss nous a permis d'évaluer le moment effectif $\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \simeq 3.59\ \mu_B$ des ions de néodyme, qui est proche de la valeur attendue. En effet, pour des ions Nd^{3+}, le moment cinétique total, le moment de spin, le moment orbital et le rapport gyromagnétique pour le multiplet fondamental sont donnés respectivement par $J = 9/2$, $S = 3/2$ et $L = 6$, et $g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \simeq 0.7273$. Ces valeurs donnent un moment effectif de $\mu_{eff} = 3.618\ \mu_B$. De plus, nous pouvons déduire de la température de Curie-Weiss obtenue par l'affinement ($\theta \simeq -33$ K) la présence de couplages antiferromagnétiques entre les moments.

Les mesures suivantes, effectuées sur des échantillons monocristallins, ont permis de mettre en évidence la présence d'une anisotropie magnétique dans le système. La figure 12.2 *(gauche)* montre les isothermes magnétiques mesurées à 1.6 et 100 K, où le champ a été appliqué parallèlement ($\parallel$) et perpendiculairement ($\perp$) à l'axe **c** du cristal. On remarque que l'aimantation mesurée dans un champ parallèle à **c** semble saturer à environ la moitié de l'aimantation à saturation $M_{sat} = 3.273\ \mu_B$, soit $1.6\ \mu_B$ à 1.6 K. L'aimantation mesurée avec le champ perpendiculaire à l'axe **c** tend vers des valeurs plus faibles pour un même champ. Des mesures en champs magnétiques pulsés, effectuées au LNCMP à Toulouse, en collaboration avec Harrison Rakoto, nous ont permis de vérifier que ce plateau d'aimantation, bien qu'augmentant légèrement avec le champ appliqué, persiste jusqu'à 55 T (ces mesures n'apparaissent pas dans le manuscrit). Ce plateau d'aimantation est probablement associé à la séparation des niveaux d'énergie du multiplet fondamental associée au champ cristallin ressenti par les ions de néodyme.

Les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_{\parallel}$ et

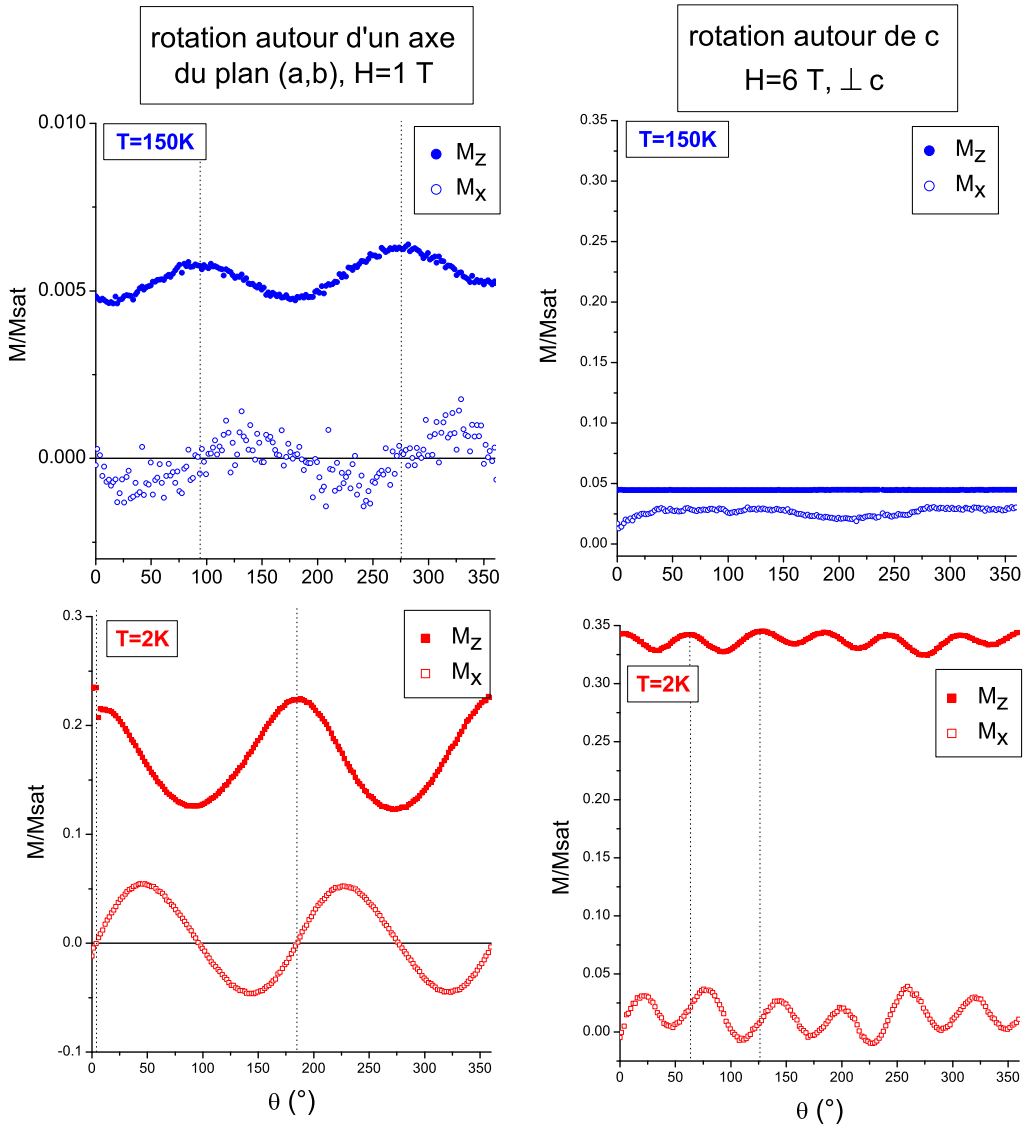


FIG. 12.3 – Mesures d'aimantation vectorielle à 2 et 150 K. *(gauche)* La rotation de l'échantillon est effectuée autour d'une direction quelconque du plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ avec un champ appliqué perpendiculaire de H=1 T. *(droite)* La rotation est effectuée autour de l'axe **c**, avec un champ appliqué perpendiculaire de 6 T, de manière à obtenir un signal magnétique optimal.

$1/\chi_\perp$ mesurées dans un champ magnétique H=1 T sont présentées sur la figure 12.2 *(droite)*. L'ensemble de ces résultats suggère que l'axe **c** du monocristal est un axe facile d'aimantation à basse température, et devient axe difficile lorsque la température augmente. Ce changement d'anisotropie s'effectue autour de 33 K, température à laquelle les courbes $1/\chi_\parallel$ et $1/\chi_\perp$ se croisent.

Ces résultats ont pu être confirmés par des mesures d'aimantation vectorielle, effectuées à l'aide du magnétomètre BS1 décrit dans la partie 4.1.1 (cf. Fig. 4.2). L'échantillon est placé sur un système rotatif, ce qui permet de mesurer la composante parallèle M_z et perpendiculaire M_x au champ magnétique en fonction de

l'angle de rotation θ. Les premiers résultats, où la rotation a été effectuée autour d'un vecteur du plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ dans un champ appliqué de 1 T, sont cohérents avec les mesures d'aimantation et de susceptibilité précédemment discutées (cf. Fig. 12.3). On remarque en particulier l'opposition de phase existant entre les mesures effectuées à 2 et 150 K, traduisant en effet l'évolution de l'anisotropie, l'axe $\mathbf{c}$ passant d'axe facile d'aimantation à basse température à axe difficile à haute température.

Les mesures suivantes, où la rotation a été effectuée autour de l'axe $\mathbf{c}$ dans un champ $H = 6$ T, indiquent la présence d'une faible anisotropie dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$. Cette anisotropie visible à basse température, disparaît rapidement lorsque la température augmente. Ces mesures sont actuellement en cours d'analyse, et pourront être utiles, par la suite, dans la détermination du spectre de champ cristallin.

12.2 Analyse détaillée du régime haute température

Analyse de champ cristallin appliquée aux terres rares

Nous proposons dans cette partie un bref aperçu de la théorie de champ cristallin appliquée aux terres rares. L'objectif d'un tel traitement est d'évaluer les effets de l'environnement sur les états électroniques d'un ion dans un cristal.

En première approximation, les niveaux d'énergie des ions de terre rare peuvent être supposés comme indépendants de l'environnement cristallin, et donc décrits simplement par l'Hamiltonien de l'ion libre. Cette aproximation est justifiée par le fait que les couches électroniques 4f des ions de terre rare sont profondes et ressentent peu l'environnement cristallin. L'effet de ce dernier, d'environ un ordre de grandeur inférieur à la séparation entre le multiplet fondamental $|nl\alpha LSJM\rangle$ et le premier excité $|nl\alpha LSJ'M'\rangle$ [1] est alors étudié comme une perturbation levant la dégénérescence du multiplet fondamental.

En considérant qu'elles peuvent être analysées comme une somme sur chaque électron pris séparément, les interactions des électrons de l'ion considéré avec les charges de son environnement s'écrivent :

$$\mathcal{H}_{CF} = -e \sum_i V(r_i, \theta_i, \phi_i) \tag{12.1}$$

$$= -\sum_{ij} \frac{eq_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} \tag{12.2}$$

où i indice les électrons de l'ion à la position $\mathbf{r}_i$ du noyau, et j indice les charges $q_j = -eZ_j$ de l'environnement situées à la position $\mathbf{R}_j$. La somme sur i ne s'effectue que sur les électrons de la couche incomplète 4f, car le champ cristallin n'affecte les couches pleines qu'à un ordre supérieur.

[1] Dans cette notation, α est un nombre quantique qui différencie des états de mêmes moments cinétiques L, S, J et M pour une configuration nl donnée. De plus, notons que $J = L - S$ et $J' = J + 1$ si $n < 7$, et $J = L + S$ et $J' = J - 1$ si $n > 7$.

Il est plus aisé de traiter cet Hamiltonien en l'exprimant dans la base des harmoniques sphériques $Y_k^q(\theta_i, \phi_i)$:

$$\mathcal{H}_{CF} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k r_i^k \sum_{q=-k}^{k} \gamma_k^q Z_k^q(\theta_i, \phi_i) \tag{12.3}$$

où les coefficients γ_k^q, étant les seuls à dépendre de l'environnement, sont donnés par

$$\gamma_k^q = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j q_j \frac{Z_k^q(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{k+1}}\,, \tag{12.4}$$

où (r_i, θ_i, ϕ_i) sont les coordonnées sphériques de l'électron i, et (R_j, θ_j, ϕ_j) celles des charges q_j. Les fonctions Z_k^q sont définies à partir des Y_k^q par, $\forall k$ et $\forall q > 0$,

$$Z_k^0 = Y_k^0 \tag{12.5}$$

$$Z_q^k = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_k^{-q} + (-)^q Y_k^q) \tag{12.6}$$

$$Z_{-q}^k = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_k^{-q} - (-)^q Y_k^q). \tag{12.7}$$

En considérant $\mathcal{H}_{CF}$ sur la base des états monoélectroniques $|nlm_l sm_s\rangle$, on fait apparaître une intégrale sur le produit de trois harmoniques sphériques. Cette intégrale est nulle sauf si $|l - l'| \leq k \leq |l + l'|$ et $l' + k + l = 2p$ où $p \in \mathbb{N}$. Ainsi, la sommation sur k dans l'expression de $\mathcal{H}_{CF}$ est limitée par ces conditions.

En se limitant au seul multiplet fondamental et en utilisant le théorème de Wigner-Eckart, il est possible de réexprimer l'Hamiltonien de champ cristallin au moyen des opérateurs $O_k^q(J)$ de Stevens [Stevens, 1952; Hutchings, 1964] :

$$\mathcal{H}_{CF} = \sum_{k\geq 0} \sum_{q=-k}^{k} B_k^q O_k^q(J) \tag{12.8}$$

où les coefficients B_k^q ont comme expression

$$B_k^q = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \delta_k^q \gamma_k^q \langle r^k \rangle \theta_k(J). \tag{12.9}$$

La sommation sur k est limitée à $k = 2, 4, 6$ pour les électrons f ($l = l' = 3$ implique $k \leq 6$ et $k = 2n$, où $n \in \mathbb{N}$). δ_k^q est un facteur numérique attaché à la définition des O_k^q. $\langle r^k \rangle$ est la moyenne de l'opérateur r^k sur la partie radiale des fonctions d'ondes des électrons. Sa valeur est tabulée par différents auteurs [Freeman et Watson, 1962; Desclaux, 1975; Desclaux et Freeman, 1978]. $\theta_k(J)$ est un élément de matrice réduit qui dépend des nombres quantiques (n, l) et J, définissant respectivement la configuration électronique et le multiplet [Stevens, 1952; Hutchings, 1964]. Notons que les seuls paramètres véritablement inconnus sont les coefficients γ_k^q. Ceux-ci sont souvent approximés sous la forme $\gamma_k^q = \zeta_k(\gamma_k^q)_{PCM}$, où $(\gamma_k^q)_{PCM}$ est calculé pour des charges ponctuelles q_j situées sur les positions des noyaux des atomes voisins, et ζ_k est un paramètre phénoménologique sensé tenir compte des effets d'écrantage, de

recouvrement, etc. Si la symétrie du site occupé par l'ion dans le cristal est celle du groupe ponctuel G, alors $\mathcal{H}_{CF}$ ne doit contenir que les combinaisons linéaires de O_k^q qui sont invariants par G. Ceci annule des paramètres B_k^q ou fixe des relations entre eux. Le nombre de paramètres B_k^q est alors d'autant plus faible que le groupe G est de haute symétrie.

Malheureusement, le site $3e$ du néodyme dans les langasites est de basse symétrie, le groupe G ne comprenant que l'identité et un axe deux. Ceci implique, si l'axe de symétrie local est choisi comme axe de quantification, que $B_k^q \neq 0$ si et seulement si q est paire, et $B_k^q = (B_k^q)^*$. Nous n'avons ainsi pas pu réaliser une analyse complète du champ cristallin sur le multiplet fondamental, qui aurait requis la détermination de quinze paramètres : B_2^0, $B_2^{\pm 2}$, B_4^0, $B_4^{\pm 2}$, $B_4^{\pm 4}$, B_6^0, $B_6^{\pm 2}$, $B_6^{\pm 4}$, et $B_6^{\pm 6}$.

Analyse haute température de la susceptibilité

Une analyse à haute température peut cependant être menée. En effet, il est possible de montrer que la composante de l'aimantation M_α selon l'axe de quantification $\boldsymbol{\alpha}$ se développe à haute température T sous la forme [Boutron, 1969] :

$$M_\alpha = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{C H_\alpha^i}{T}\left\{1 - \frac{1}{k_B T}\frac{\mathrm{Tr}\left[V^i O_{2\alpha}^0(\mathbf{J})\right]}{J(J+1)(2J+1)}\right\} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^3}\right), \tag{12.10}$$

où N est le nombre d'ions dans le cristal, $C = g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)/3k_B$ est la constante de Curie, H_α^i est la composante du champ magnétique dans la direction $\boldsymbol{\alpha}$ ressenti par l'ion i, et enfin l'opérateur de Stevens $O_{2\alpha}^0(\mathbf{J})$ est donné par $O_{2\alpha}^0(\mathbf{J}) = 3J_\alpha^2 - \mathbf{J}^2$. Par ailleurs, le potentiel de champ cristallin V^i est donné par l'équation (12.2), et s'écrit pour un ion en position $\mathbf{R}_i$, dans un repère global :

$$V^i = \sum_{k=0}^{6}\sum_{q=-k}^{k} (A_{k\alpha}^q)^i O_{k\alpha}^q(\mathbf{J}). \tag{12.11}$$

Enfin, en utilisant la relation [Bordet *et al.*, 2006]

$$\begin{aligned} \mathrm{Tr}\left[O_{k\alpha}^q(\mathbf{J}) O_{2\alpha}^0(\mathbf{J})\right] &= \mathrm{Tr}\left[(3J_\alpha^2 - \mathbf{J}^2)^2\right]\delta_{k,2}\delta_{q,0} &(12.12)\\ &= \frac{1}{5}J(J+1)(2J+1)(2J-1)(2J+3)\delta_{k,2}\delta_{q,0}, &(12.13)\end{aligned}$$

il est possible de simplifier considérablement l'équation (12.10), et d'en déduire l'inverse de la susceptibilité donnée par $\chi_\alpha \simeq M_\alpha/H_\alpha$ dans la direction α, au premier ordre en $1/T$:

$$\frac{1}{\chi_\alpha} \simeq \frac{1}{C}\left\{T - \theta + \frac{(2J-1)(2J+3)}{5k_B}\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(A_{2\alpha}^0)^i\right\}, \tag{12.14}$$

où θ est la température de Curie-Weiss du cristal en l'absence d'anisotropie, et $\alpha = \parallel$ (champ magnétique appliqué selon l'axe $\mathbf{c}$) ou $\perp$ (champ magnétique appliqué dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$).

Il est possible de déduire ensuite l'expression des coefficients $(A^0_{2\alpha})^i$ en fonction des paramètres de champs cristallins B^q_k, à partir de la symétrie locale de chacune des trois positions équivalentes du néodyme. Comme nous l'avons mentionné précédemment, cette symétrie comprend seulement un axe d'ordre deux.

Cet axe, noté $\mathbf{Z}_i$, est orienté différemment pour chaque position $\mathbf{R}_i$, de sorte que : $\mathbf{Z}_i = \mathbf{a}$ pour l'ion se trouvant en (x 0 0), $\mathbf{Z}_i = \mathbf{b}$ pour l'ion se trouvant en (0 x 0), $\mathbf{Z}_i = \mathbf{a}+\mathbf{b}$ pour l'ion se trouvant en (x x 0), où $x = 0.41809(2)\,|\mathbf{a}|$. De cette manière, on définit un repère local $(\mathbf{X}_i, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}_i)$ pour chacun des trois sites i en choisissant $\mathbf{Z}_i$ comme axe local de quantification, et $\mathbf{Y}$ comme étant parallèle à l'axe $\mathbf{c}$ du cristal pour toutes les positions $\mathbf{R}_i$.

Le potentiel V^i peut alors s'écrire $V^i = B^0_2 O^0_{2\mathbf{Z}_i}(\mathbf{J}) + B^2_2 O^2_{2\mathbf{Z}_i}(\mathbf{J}) + B^{-2}_2 O^{-2}_{2\mathbf{Z}_i}(\mathbf{J}) +$ des termes d'ordre supérieur, où $O^q_{k\mathbf{Z}_i}$ sont les opérateurs de Stevens exprimés dans le repère local de la position $\mathbf{R}_i$. Notons que les paramètres de champ cristallin B^0_2 et $B^{\pm 2}_2$ ne dépendent pas de la position $\mathbf{R}_i$ considéré, l'environnement cristallin ressenti par chaque ion étant le même. Finalement, il est possible, par rotation des opérateurs de Stevens [Rudowicz, 1985], de réexprimer V^i dans le repère global, et ainsi relier les coefficients $(A^0_{2\alpha})^i$ aux paramètres B^q_k :

$$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(A^0_{2\|})^i = -\frac{1}{2}(B^0_2 + B^2_2) \tag{12.15}$$

$$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(A^0_{2\perp})^i = \frac{1}{4}(B^0_2 + B^2_2). \tag{12.16}$$

On obtient les deux équations suivantes :

$$\frac{1}{\chi_\|} \simeq \frac{1}{C}\left\{T - \theta - \frac{1}{2}\frac{(2J-1)(2J+3)}{5k_B}(B^0_2 + B^2_2)\right\} \tag{12.17}$$

$$\frac{1}{\chi_\perp} \simeq \frac{1}{C}\left\{T - \theta + \frac{1}{4}\frac{(2J-1)(2J+3)}{5k_B}(B^0_2 + B^2_2)\right\} \tag{12.18}$$

Notons que le paramètre B^{-2}_2 est absent de ces expressions et la susceptibilité à haute température $1/\chi_\perp$ ne dépend pas de l'orientation de $\boldsymbol{\alpha}$ dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$.

Ainsi, par une analyse de type Curie-Weiss, on peut obtenir à la fois la valeur de la température de Curie θ et le paramètre quadrupolaire $B^0_2 + B^2_2$:

$$B^0_2 + B^2_2 = \frac{5}{72}k_B(\theta_\| - \theta_\perp) \tag{12.19}$$

$$\theta = \frac{1}{3}(\theta_\| + 2\theta_\perp), \tag{12.20}$$

où $\theta_\perp$ et $\theta_\|$ sont issues de l'extrapolation linéaire de $1/\chi_\perp$ au-dessus de 100 K, et $1/\chi_\|$ au-dessus de 300 K en utilisant la pente de l'affinement de $1/\chi_\perp$ (cf. Fig. 12.2 *(droite)*).

Le paramètre $(B^0_2+B^2_2)/k_B = -6.8$ K ainsi déterminé est négatif. Cependant, un tel traitement ne nous donne pas le signe de chacun des termes B^0_2 et B^2_2. Par conséquent, la contrainte $(B^0_2+B^2_2) < 0$ n'est pas suffisante pour déterminer complètement le type d'anisotropie à haute température. Ainsi, il a été nécessaire de calculer les

valeurs B_2^0 et B_2^2 dans un modèle de charge ponctuelle, considérant l'environnement d'un ion Nd^{3+} comme constitué de huit ions O^{2-} qui lui sont immédiatement voisins. Ce modèle simplifié donne habituellement des valeurs assez éloignées de la réalité mais le rapport B_2^2/B_2^0 est assez bien défini. Il a été évalué à environ $B_2^2/B_2^0 \simeq 3\sqrt{3}/2$, ce qui suggère que chacun des coefficients B_2^0 et B_2^2 est négatif, le coefficient B_2^2 étant le plus fort. Nous trouvons par ailleurs $B_2^{-2}/B_2^0 \simeq -2$. Sachant que les opérateurs de Stevens d'ordre deux s'écrivent :

$$O^0_{2\mathbf{Z}_i}(\mathbf{J}) = 3J^2_{\mathbf{Z}_i} - \mathbf{J}^2 \quad (12.21)$$

$$O^2_{2\mathbf{Z}_i}(\mathbf{J}) = J^2_{\mathbf{X}_i} - J^2_{\mathbf{Y}} \quad (12.22)$$

$$O^{-2}_{2\mathbf{Z}_i}(\mathbf{J}) = J_{\mathbf{X}_i}J_{\mathbf{Y}} + J_{\mathbf{Y}}J_{\mathbf{X}_i}, \quad (12.23)$$

et que l'Hamiltonien de champ cristallin limité aux termes quadrupolaires s'exprime comme $\mathcal{H}_{CF} = B_0^2O_2^0 + B_2^2O_2^2 + B_2^{-2}O_2^{-2}$ avec $B_0^2, B_2^2 < 0$ et $B_2^{-2} > 0$, il nous est possible de déterminer que l'énergie sera minimale pour des moments $\mathbf{J}$ classiquement orientés dans le plan défini par les directions $\mathbf{Z}^i$ et $\mathbf{X}^i$.

Par conséquent, les ions néodymes se comportent à haute température comme des rotateurs coplanaires dans le plan perpendiculaire à l'axe $\mathbf{c}$. Les mesures indiquent néanmoins que le comportement à plus basse température est plus complexe avec en particulier une inversion de l'anisotropie globale. Une description complète de l'anisotropie dans cette gamme de température nécessite alors de prendre en compte les termes d'ordre supérieur dans l'Hamiltonien de champ cristallin.

Informations sur les interactions d'échange

L'analyse de Curie-Weiss des susceptibilités $1/\chi_{\parallel}$ et $1/\chi_{\perp}$ nous permet en principe d'évaluer la température de Curie-Weiss du composé. Cette évaluation est cependant gênée par le fait que le régime linéaire de l'inverse des susceptibilité permettant cette analyse semble tout juste atteint vers 400 K dans les limites de nos mesures. Ceci empêche une détermination précise de la pente lors de l'extrapolation linéaire de ces courbes vers les basses températures. En outre, la présence possible d'une très faible contribution constante χ_0 à la susceptibilité peut encore modifier la forme des courbes de $1/\chi$. En prenant en compte ces incertitudes, et en imposant la valeur attendue de $\mu_{eff} = 3.618\ \mu_B$ dans la constante de Curie C comme contrainte pour les hautes températures, une valeur de θ comprise entre -45 et -15 K a été estimée.

Malgré ces imprécisions, il est intéressant de constater que la susceptibilité magnétique semble finalement indiquer que le composé ne présente pas d'ordre magnétique à longue portée jusqu'à des températures qui restent largement plus faibles ($\sim$1.6 K) que la température de Curie-Weiss, ce qui est caractéristique de la présence de frustration dans le système.

12.3 Chaleur spécifique

Des mesures de chaleur spécifique ont été effectuées en collaboration avec Daniel Braithwaite au SPSMS/DRFMC/CEA à Grenoble, en utilisant l'instrument commercial PPMS décrit dans la section 4.1.2, sur une gamme de température allant

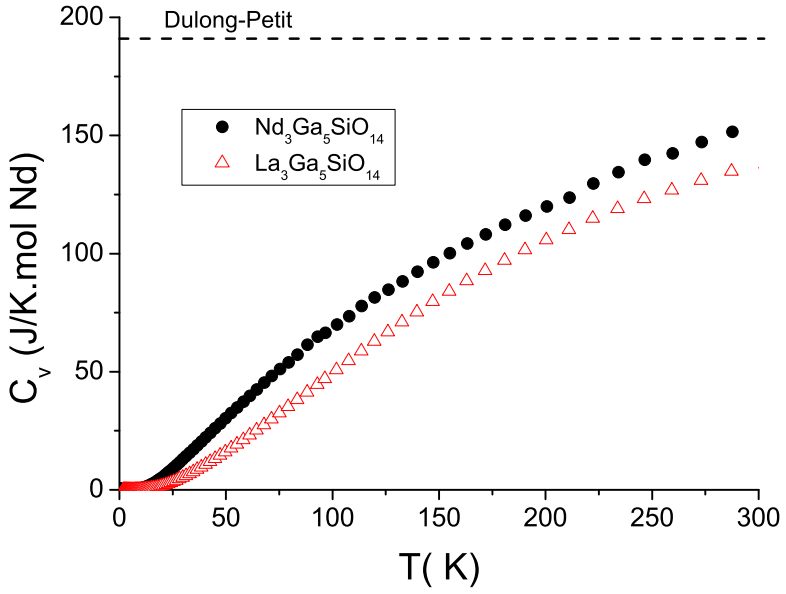


FIG. 12.4 – Chaleur spécifique totale des composés $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ et $La_3Ga_5SiO_{14}$ de 0.3 à 300 K, mesurée sur des échantillons cylindriques monocristallins. La loi de Dulong et Petit, qui donne la valeur asymptotique de la chaleur spécifique à haute température ($c_v \to 3RN$ J/K·mol avec N le nombre d'atomes par formules unités), est indiquée par la ligne en trait plein. Cette loi ne tient pas compte des effets quantiques et des termes anharmoniques.

de 0.3 à 300 K. Les résultats de ces mesures effectuées sur un petit échantillon cylindrique monocristallin de masse $m = 3.53$ mg, sont représentés Fig. 12.4.

Comme nous l'avons déjà détaillé dans la section 7.2, il est possible de séparer le signal total de chaleur spécifique en deux contributions (pour un isolant), l'une provenant de la présence de phonons dans le système c_{ph}, et la deuxième étant d'origine magnétique c_m. Comme nous l'avons vu dans le cas du composé $La_3Cu_2VO_9$, la séparation de ces signaux est assez délicate en général. Cependant, dans le cas présent, l'existence d'un composé monocristallin iso-structural non-magnétique ($La_3Ga_5SiO_{14}$) nous a permis d'évaluer directement et de soustraire la contribution des phonons dans le composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$. Ces deux composés ayant des masses molaires et des paramètres de maille très proches ($|\Delta a|/a \simeq 0.012$ et $|\Delta c|/c \simeq 0.005$), nous nous attendons à ce que leurs chaleurs spécifiques c_{ph} soient assez similaires.

La chaleur spécifique du composé $La_3Ga_5SiO_{14}$ a donc été soustraite à la chaleur spécifique du composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, nous permettant ainsi d'évaluer la contribution magnétique c_m de la chaleur spécifique. Le résultat de ce traitement, présenté sur la figure 12.5, ne montre pas de signature d'une transition magnétique jusqu'à 0.3 K, confirmant ainsi les observations faites à partir des mesures de susceptibilité magnétique.

Notons toutefois la présence d'une faible remontée du signal à très basse température, dont l'origine n'est pas claire à l'heure actuelle. Cette remontée semble se comporter comme T^{-2}, et il est possible de l'affiner à partir d'un modèle simple à deux niveaux d'énergie. Ce modèle donne une contribution c_{sch} à la chaleur spéci-

fique, dite anomalie Schottky :

$$c_{sch} = R\left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 \frac{g_1}{g_0} \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\Delta}{T}}}{(1+\frac{g_1}{g_0}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta}{T}})^2} \tag{12.24}$$

où $\Delta = (E_1 - E_0)/k_B$ représente la séparation d'énergie entre les niveaux, et g_0 et g_1 sont les dégénérescences respectives de E_0 et E_1. Dans une telle description, on remarque qu'un développement de la partie haute température de l'anomalie ($T \gg \Delta$) se comporte comme :

$$c_{sch} = R\frac{g_0 g_1}{(g_0+g_1)^2}\left(\frac{\Delta}{T}\right)^2, \tag{12.25}$$

cette expression ayant alors la même dépendance en température ($\propto T^{-2}$) que le signal observé. La valeur du « gap » d'énergie obtenue par l'affinement est $\Delta \simeq 0.24$ K, en considérant $g_0 = g_1$. La première hypothèse est que ce signal est une conséquence des interactions hyperfines entre les moments magnétiques nucléaires et électroniques. Cette interaction provoque des séparations entre les niveaux d'énergie de $\Delta = 0.001$ à 0.1 K environ, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur obtenue. Par ailleurs, de telles séparations entre les niveaux peuvent être causées par l'interaction entre les moments quadrupolaires du noyau et le champ cristallin. Ces scénarios sont envisageables car 20% des isotopes Nd^{3+} possèdent à la fois un moment nucléaire et un moment quadrupolaire nucléaire. Nous ne pouvons pas non plus écarter l'hypothèse que ce signal soit un effet de l'évolution de corrélations entre les ions néodymes. Enfin, il est possible que cette remontée en T^{-2} soit simplement due à la présence d'un niveau de champ cristallin à très basse énergie.

Hormis cette faible anomalie à basse température, la chaleur spécifique est décrite par un fort signal magnétique centré autour de 85 K, qui décroît lentement à haute température. Ce signal semble assez proche de celui d'une anomalie Schottky, qui est caractéristique de la présence de niveaux discrets dans un système. Cependant, il ne nous a pas été possible d'affiner ce signal à l'aide d'un modèle simple à deux niveaux, et il est probable que ce signal soit en fait une contribution de plusieurs niveaux de champ cristallin. Ces résultats sont à mettre en parallèle avec ceux que nous avons obtenus par diffusion inélastique de neutrons, décrits dans la partie 13.3.1, suggérant la présence de plusieurs niveaux de champ cristallin centrés autour de $E_{exc} = 8$ meV $\cong 93$ K.

Une analyse complète des niveaux de champ cristallin pourrait permettre de vérifier les différentes hypothèses que nous venons d'évoquer, qui concernent tout d'abord l'existence d'un niveau à très basse énergie, puis la présence de plusieurs niveaux dans la gamme de température intermédiaire. Cette analyse est actuellement en cours, et deux approches sont utilisées. La première consiste à affiner les différents paramètres de champ cristallin B_k^q de manière à reproduire le mieux possible les différents résultats expérimentaux. En effet, toutes les mesures présentées jusqu'ici (chaleur spécifique, susceptibilité magnétique, et isothermes magnétiques), ainsi que les mesures de diffusion inélastique qui seront discutées par la suite (cf. section 13.3), sont autant de contraintes nous permettant de trouver des jeux de paramètres cohérents avec nos observations. La deuxième approche consiste à calculer

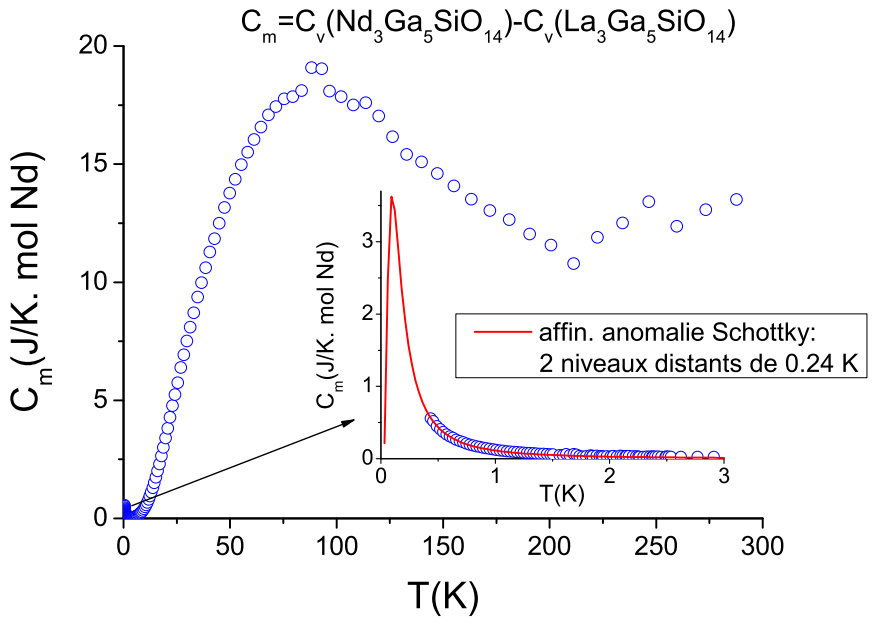


FIG. 12.5 – Chaleur spécifique magnétique c_m du composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$. On remarque deux signaux distincts : le premier, assez faible, à très basse température ($T \leq 1$ K) ; le second, assez intense, centré autour de 85 K. La courbe rouge dans l'insert représentant un zoom de la région basse température, est un affinement du signal avec un modèle simple à deux niveaux donnant ainsi naissance à une anomalie Schottky.

directement les paramètres de champ cristallin B_k^q en utilisant un modèle de charges ponctuelles. Ce dernier, bien que rarement proche de la réalité, pourrait cependant nous fournir un point de départ pour l'affinement des différents paramètres B_k^q.

Chapitre 13

Diffusion de neutrons

13.1 Absence d'ordre magnétique à longue portée

Les mesures macroscopiques de susceptibilité magnétique et chaleur spécifique présentées dans les sections précédentes ne montrent aucune signature caractéristique d'un ordre magnétique à longue portée jusqu'à 0.3 K. Pour confirmer cette absence d'ordre magnétique dans cette gamme de température, des mesures de diffraction neutronique ont été effectuées sur un échantillon polycristallin à l'aide de l'instrument D20 de l'ILL à Grenoble (cf. section 4.2.5). Les diagrammes de diffraction obtenus à 3 et 100 K sont présentés Fig. 13.1. La différence entre ces deux diagrammes, tracée en vert, ne montre aucun signal magnétique, et en particulier aucun pic de Bragg magnétique. Ceci confirme l'absence d'ordre à longue portée dans le système. Notons sur cette différence la présence de pics présentant une partie négative puis positive provenant d'une légère expansion thermique des paramètres de maille dans le composé entre 3 et 100 K. Ils ne sont en aucun cas d'origine magnétique.

Ces mesures confirment donc que l'absence d'ordre magnétique persiste jusqu'à 3 K, ce qui est faible devant la valeur des interactions, dont l'ordre de grandeur est donné par la température de Curie-Weiss, comprise entre -15 et -45 K. Ainsi, la présence de frustration empêche le système de condenser dans un état de Néel, et le composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ est de ce fait un bon candidat pour présenter un état fluctuant de type liquide de spin à basse température. Un tel état est classiquement caractérisé par des corrélations à très courte portée et une dégénérescence macroscopique des états de plus basse énergie.

Enfin, l'absence apparente de signal magnétique diffus sur D20 à 3 K, c'est-à-dire bien en dessous de la température de Curie-Weiss, et donc potentiellement dans le régime corrélé, est étonnante. Ceci est peut-être dû à la faiblesse du signal magnétique par rapport à la contribution nucléaire. Des mesures de diffusion de neutrons polarisés en spin avec analyse de polarisation pourraient nous permettre d'évaluer la contribution magnétique séparément des autres contributions. Une seconde hypothèse est que la majeure partie du signal magnétique se trouve à énergie finie, nécessitant alors des mesures de diffusion inélastique de neutrons.

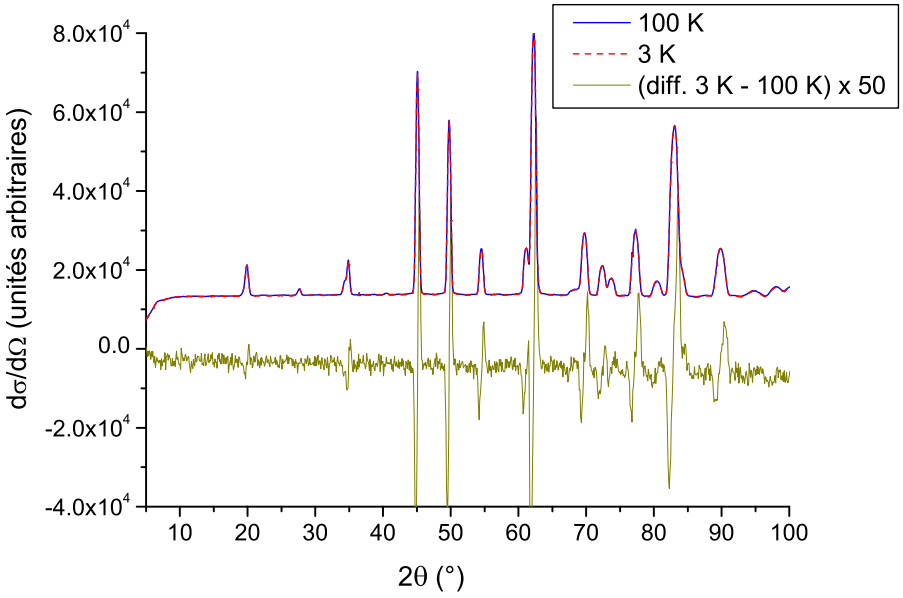


FIG. 13.1 – Diagrammes de diffraction mesurés à 3 et 100 K, sur le diffractomètre D20 de l'ILL à Grenoble. Les deux diagrammes sont très similaires, et leur différence (en vert) montre l'absence de pics de Bragg magnétiques, les pics observés étant en fait un effet de l'expansion thermique des paramètres de maille.

13.2 Corrélations dynamiques dans le composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$

Des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont été effectuées sur différents types d'instrument (spectromètres à temps de vol, trois axes), de manière à sonder les corrélations magnétiques dynamiques dans le composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$. Les résultats obtenus sur spectromètres trois-axes ont été confrontés aux fonctions de diffusion calculées à partir de modèles classiques plus ou moins complexes, ayant pour objectif la description d'un état de type liquide de spin. Nous nous proposons tout d'abord de donner les résultats de ces modèles, et de les comparer ensuite aux résultats expérimentaux obtenus.

13.2.1 Calculs de la fonction de diffusion

Nous considérons dans un premier temps le cas de spins classiques Heisenberg ou XY, c'est-à-dire isotropes dans l'espace ou coplanaires à un plan donné. Le premier modèle considère des corrélations à très courte portée, de sorte que seules celles entre premiers voisins soient non nulles. Dans le réseau kagome, ces corrélations sont telles que la somme des trois spins sur un triangle est égale à zéro, ces derniers étant alors orientés à 120° les uns des autres. Dans ce modèle, les corrélations sont donc décrites par les relations :

$$\begin{array}{rcll} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i \rangle & = & 1 & \\ \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle & = & -\frac{1}{2} & \text{si } (i,j) \text{ sont premiers voisins,} \\ & = & 0 & \text{sinon.} \end{array} \qquad (13.1)$$

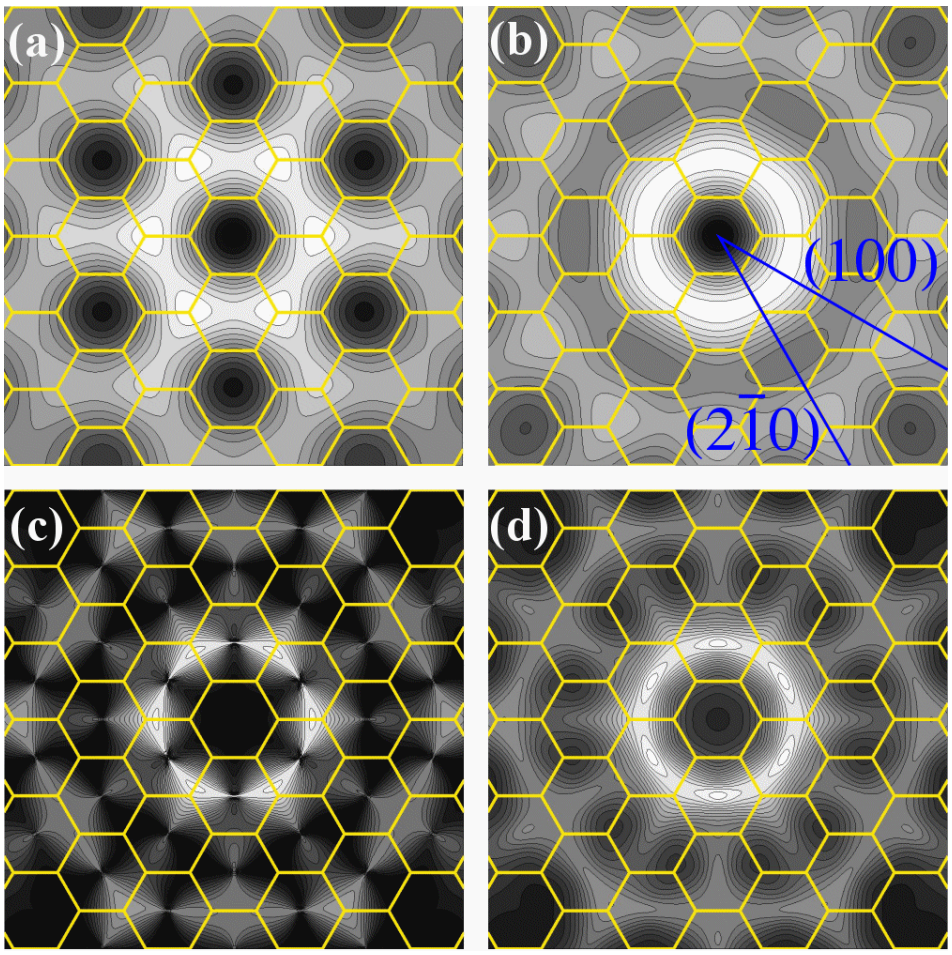


FIG. 13.2 – Fonction de diffusion statique calculée pour différents modèles : modèles ne considérant que les corrélations premiers voisins pour le réseau kagome non déformé (a) et le réseau réel (b) ; modèle de liquide de spins algébrique pour le réseau réel [Garanin et Canals, 1999] à $T/J = 0.01$ (c) et $T/J = 1$ (d). Les hexagones correspondent aux zones de Brillouin du réseau réciproque. Les directions dans lesquelles les scans expérimentaux ont été effectués sont indiquées en bleu sur la figure (b).

La fonction de diffusion statique s'exprime par conséquent comme un simple facteur géométrique, multiplié par le carré du facteur de forme des ions Nd^{3+} :

$$S(\mathbf{Q}) \propto f^2(\mathbf{Q}) \left(N - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{ij}} \right), \tag{13.2}$$

où la somme s'effectue sur les sites i et j premiers voisins, $\mathbf{R}_{ij}$ est la distance entre deux sites, et N est le nombre de sites. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure 13.2 dans le cas d'un réseau kagome idéal non distordu (a), et dans le cas du réseau kagome réel formé par les ions néodymes (b). On remarque alors que la distorsion du réseau rend la fonction de diffusion beaucoup plus isotrope qu'elle ne l'était pour le réseau idéal, le maximum d'intensité se trouvant alors autour de $|\mathbf{Q}|/|\mathbf{a}^*| \simeq 1$.

Par ailleurs, les mesures de magnétométrie présentées précédemment nous ont permis de déterminer la présence d'un axe facile d'aimantation à basse température. Ainsi, pour prendre en compte l'effet de l'anisotropie, la fonction de diffusion a été calculée en utilisant la même approche avec des spins Ising. De tels spins peuvent s'orienter seulement dans deux directions (*up* et *down*), et l'énergie d'un triangle est alors minimale si deux spins sont orientés dans une direction, et le troisième dans une autre. Etonnamment, le résultat de ce calcul est très semblable à celui de spins Heisenberg ou XY, et indique que la fonction de diffusion ne dépend pas de la dimension du spin dans le modèle.

Le second modèle, plus complexe, a été développé par Garanin et Canals [Garanin et Canals, 1999]. Il décrit un liquide de spins algébrique à température nulle, en utilisant une méthode de spins à infinité de composantes. La fonction de diffusion $S(\mathbf{Q})$ a alors été calculée à température finie à partir de ce modèle, en amortissant artificiellement la portée des corrélations spin−spin algébriques, par un terme à décroissance exponentielle. Le résultat de ce calcul pour le réseau réél déformé est présenté Fig. 13.2 (c) et (d) pour $T/J = 0.01$ et $T/J = 1$. Les résultats, bien qu'un peu plus structurés en $\mathbf{Q}$, sont très similaires à ceux présentés dans le cas du modèle simple décrit précédemment.

Ces deux modèles prédisent donc un maximum d'intensité autour de $|\mathbf{Q}|/|\mathbf{a}^*| \simeq 1$ puis un deuxième vers $|\mathbf{Q}|/|\mathbf{a}^*| \simeq 3$, avec une très faible dépendance par rapport à l'orientation du vecteur de diffusion. Par conséquent, ceci nous donne une gamme en $\mathbf{Q}$ dans laquelle nous pouvons sonder expérimentalement la présence d'un signal magnétique. Notons toutefois que ces calculs prédisent la distribution d'intensité instantanée, c'est-à-dire intégrée en énergie. En ce sens, ces calculs ne sont normalement pas rigoureusement comparables aux mesures effectuées à ω donné.

13.2.2 Mesures de diffusion inélastique sur spectromètres trois-axe

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons discutées dans cette partie ont été effectuées sur les spectromètres trois axes IN12 et IN14 de l'ILL décrits dans la section 4.2.5, en collaboration avec Anne Stunault et Martin Boehm. Les mesures ont été effectuées à k_f fixé, l'énergie finale des neutrons étant alors de $E_f = 4.66$ meV, et la résolution de 165 μeV. Ces expériences nécessitent de gros monocristaux, du fait des faibles signaux attendus. De ce fait, l'échantillon utilisé est un monocristal (présenté sur la figure 11.1) synthétisé par la méthode de fusion de zone, et ayant une longueur de 40 mm sur 5 mm de diamètre. Le monocristal a préalablement été orienté par diffraction Laüe selon l'axe $\mathbf{c}$, et l'orientation a ensuite été affinée sur le spectromètre à l'aide de deux goniomètres. Ces mesures nous ont permis de sonder les corrélations dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ qui correspondent au plan kagome.

Les instruments utilisés permettent de mesurer la section efficace de diffusion en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ et du vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$. Pour étudier la fonction de diffusion, on effectue généralement des scans dans l'espace $(\mathbf{Q}, \omega)$, à $\mathbf{Q}$ constant et ω variable, ou bien l'inverse. Des scans en $\mathbf{Q}$ ont donc été effectués dans les directions non équivalentes [100] et $[2\bar{1}0]$ (cf. Fig. 13.2 (b)), pour différents transferts d'énergie $\hbar\omega$. Les mesures effectuées sur IN14 à $T = 2$ K nous ont permis de détecter un faible

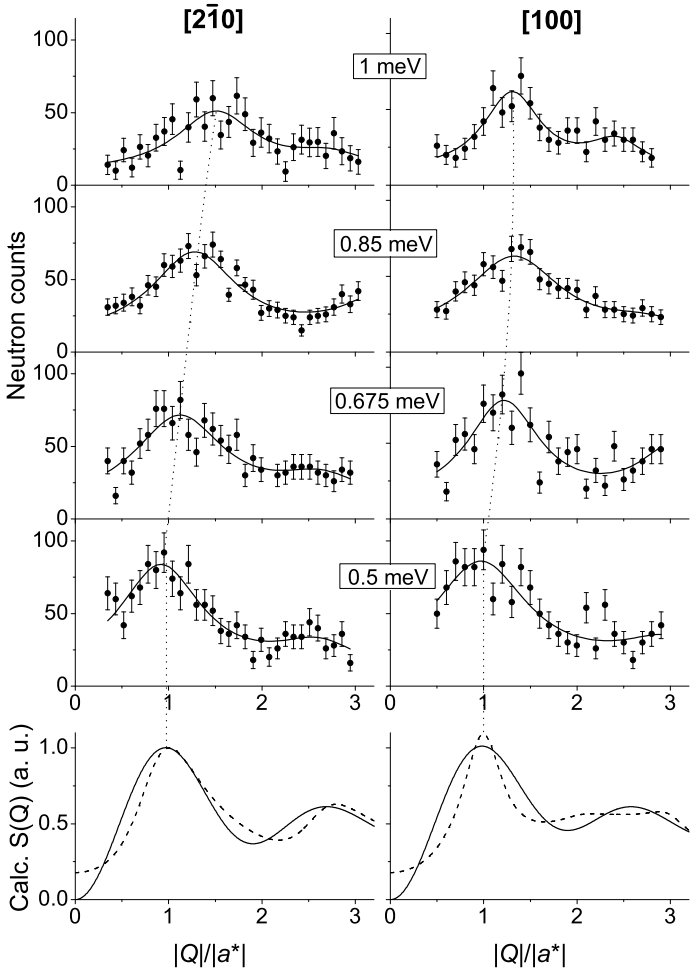


FIG. 13.3 – Section efficace de diffusion dans les directions [100] et [2$\bar{1}$0] à différentes énergies. Les signaux observés ne sont pas d'origine magnétique, mais dus à la présence d'hélium gazeux dans l'environnement échantillon. Les fonctions de diffusion calculées sont indiquées pour le modèle ne prenant en compte que les corrélations premiers voisins (courbe en trait plein) et celui considérant des corrélations à plus longue portée (trait pointillé).

signal structuré en $|\mathbf{Q}|$ et en énergie, légèrement dispersif, avec un maximum centré en $|\mathbf{Q}|/|\mathbf{a}^*| = 1$ pour $\hbar\omega = 0.5$ meV.

Ce signal a tout d'abord été interprété comme étant d'origine magnétique, et comparé aux modèles détaillés dans la section précédente [Robert *et al.*, 2006b]. Cette comparaison est présentée sur la figure 13.3, et montre la bonne correspondance entre les calculs et les résultats expérimentaux, avec un maximum autour de $|\mathbf{Q}|/|\mathbf{a}^*| = 1$ et une très faible dépendance avec l'orientation de $\mathbf{Q}$. Des mesures ont été effectuées plus récemment sur le spectromètre IN12, ayant pour objectif de décrire quantitativement la dispersion de l'excitation observée sur IN14. Lors de ces mesures, nous avons utilisé un cryostat à dilution sans gaz d'échange dans l'espace échantillon jusqu'à de très basses températures ($T \lesssim 70$ mK). Néanmoins, nous n'avons pas été en mesure de retrouver ce signal. Finalement, ce dernier a été

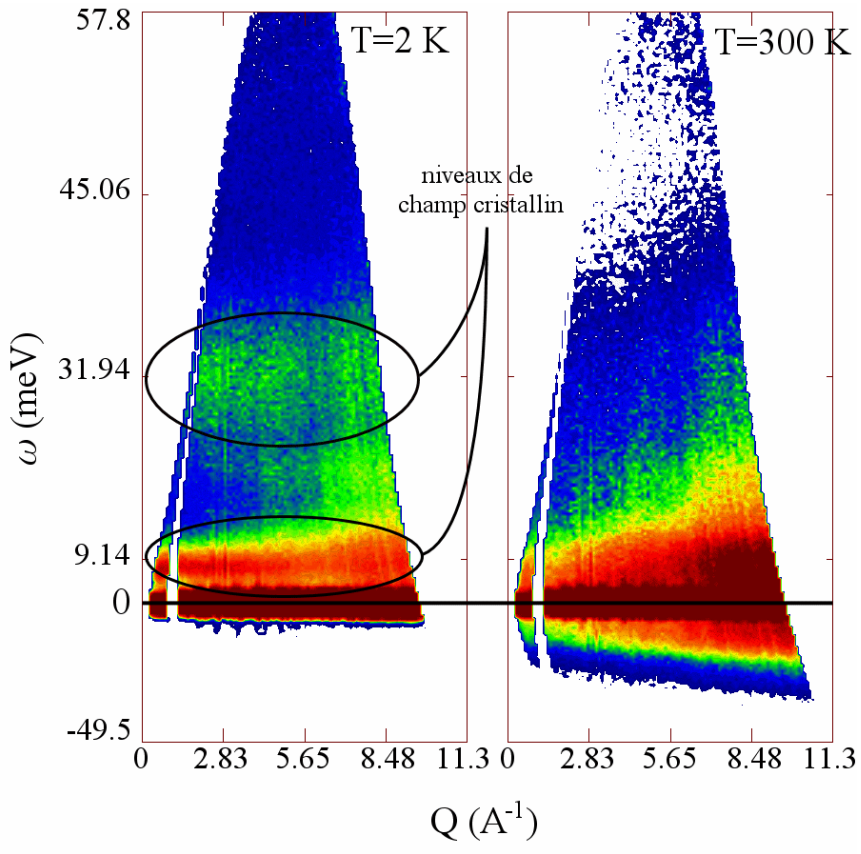


FIG. 13.4 – Cartes d'intensité dans l'espace $(|\mathbf{Q}|, \omega)$ mesurées à 2 et 300 K sur le spectromètre IN4 de l'ILL, pour une longueur d'onde des neutrons incidents $\lambda = 1.1$ Å. Des excitations associées aux niveaux de champ cristallin sont clairement visible autour de 8 et 33 K.

identifié comme provenant de la présence d'hélium gazeux dans l'environnement de l'échantillon dans des quantités anormalement élevées, celui-ci ayant malheureusement un signal très identique à celui attendu [Robert *et al.*, 2006a]. Nous n'avons pas été en mesure, lors de cette expérience sur IN12, de détecter un signal d'origine magnétique dû à la présence de corrélations de spins, dans les gammes d'énergie et de vecteur d'onde sondés (de $\omega \simeq 0.5$ à 1 meV, et de $|\mathbf{Q}| \simeq 0.35$ à 3 Å).

13.3 Analyse du signal quasi-élastique et niveaux de champ cristallin

Comme nous venons de le détailler, aucun signal magnétique n'a pu être observé à partir des spectromètres trois axes, aux endroits de l'espace réciproque où l'on s'attendait à avoir un maximum d'intensité pour un liquide de spin classique. Par la suite, des mesures sur les spectromètres à temps de vol IN4 et IN5 ont été effectuées sur un échantillon polycristallin, en collaboration avec Jacques Ollivier. En effet, bien que ces mesures ne soient résolues qu'en module du vecteur de diffusion, elles offrent l'avantage de permettre d'obtenir rapidement des « cartes » d'intensité dans

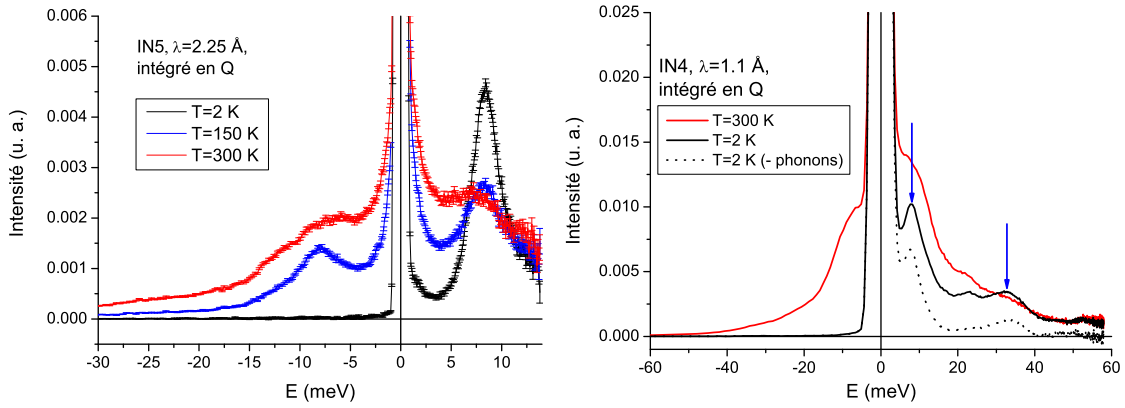


FIG. 13.5 – *(gauche)* Spectre d'excitation mesuré sur l'instrument IN5 à 2, 150 et 300 K, après intégration selon le vecteur de diffusion $|\mathbf{Q}|$, pour $\lambda = 2.25$ Å. *(droite)* Spectre d'excitation mesuré sur l'instrument IN4 à 2 et 300 K, après intégration selon le vecteur de diffusion $|\mathbf{Q}|$, pour $\lambda = 1.1$ Å. Le signal à 2 K auquel a été soustrait la contribution des phonons est indiqué en pointillé.

l'espace $(|\mathbf{Q}|, \omega)$ (cf. section 4.2.5). Ceci n'est pas le cas des spectromètres trois axes, où chaque configuration du spectromètre ne correspond qu'à un point dans l'espace $(\mathbf{Q}, \omega)$.

Le spectromètre IN5, utilisant des neutrons froids, nous a permis de rechercher la présence de signaux magnétiques à basse énergie ($\hbar\omega \lesssim 15\ meV$ du côté perte d'énergie du neutron) avec une très bonne résolution à énergie nulle, variant de 26 μeV pour $\lambda = 8.5$ Å, 0.115 meV pour $\lambda = 4.5$ Å, à 0.674 meV pour $\lambda = 2.25$ Å. Les mesures effectuées sur IN4 nous ont quant à elles permis de sonder les hautes énergies ($\hbar\omega \lesssim 58\ meV$ du côté perte d'énergie du neutron), avec une résolution beaucoup plus faible. Soulignons que les études présentées dans cette partie sont actuellement en cours d'analyse.

13.3.1 Niveaux de champ cristallin

Les mesures effectuées sur le spectromètre IN4 nous ont permis de mettre en évidence la présence d'excitations centrées autour de 8 et 33 meV, qui semblent peu dispersives. Ces excitations sont visibles sur la figure 13.4, qui représente des cartes d'intensité en fonction de $|\mathbf{Q}|$ et ω à 2 et 300 K. Sur ces figures, les énergies positives correspondent à une perte d'énergie du neutron (le neutron excite le système), tandis que les énergies négatives correspondent à un gain d'énergie du neutron. L'excitation à 8 meV est mieux visible sur la figure 13.5 *(gauche)*, où l'intensité mesurée sur le spectromètre IN5 avec une meilleure résolution ($\lambda = 2.25$ Å) est tracée en fonction de l'énergie, après intégration sur tous les vecteurs de diffusion. On remarque alors que l'intensité de l'excitation à 8 meV semble décroître lorsque la température augmente, ce qui est caractéristique d'un peuplement thermique de niveaux d'énergie.

De manière à déterminer la nature magnétique ou nucléaire de ces excitations, les données obtenues à haute température ont été utilisées pour évaluer la contribution des phonons à basse température. En pratique, cette approximation consiste à

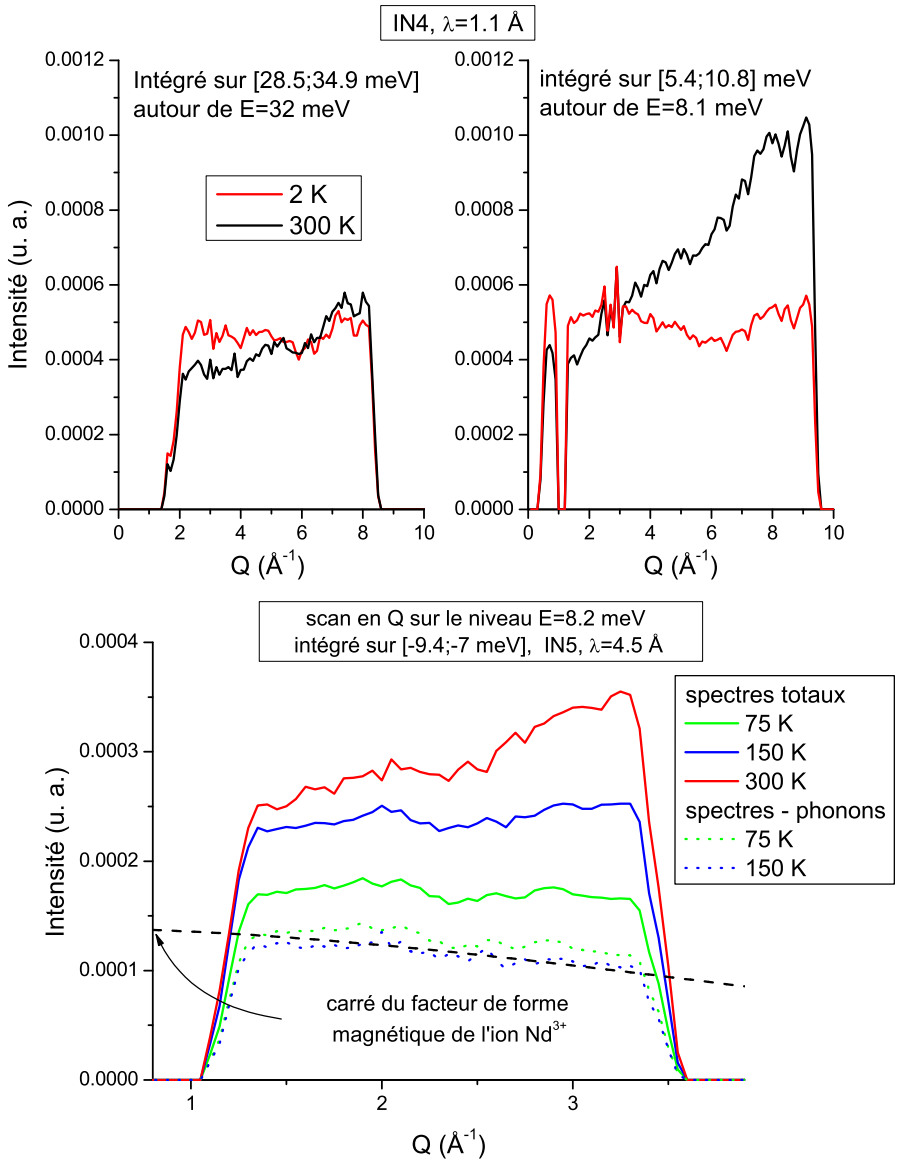


FIG. 13.6 – *(haut)* Variation des excitations à 8 et 33 meV en fonction du vecteur de diffusion, mesurée sur IN4 à $T = 2$ et 300 K. *(bas)* Variation de l'excitation à 8 meV en fonction du vecteur de diffusion, avec et sans soustraction de la contribution des phonons, mesurée sur IN5 à $T = 75$, 150 et 300 K. Le carré du facteur de forme de l'ion de néodyme est indiqué en pointillé.

soustraire du spectre à 2 K celui obtenu à 300 K, corrigé du rapport des facteurs thermiques à 2 et 300 K :

$$S^{mag}_{T_0}(\omega) \simeq S_{T_0}(\omega) - \frac{1 - \mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_B T_1}}{1 - \mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_B T_0}} S_{T_1}(\omega), \tag{13.3}$$

avec $T_0 = 2$ K et $T_1 = 300$ K. Notons toutefois que dans le cas présent, le signal magnétique n'est probablement pas négligeable à 300 K. Ce traitement nous permet toutefois d'évaluer qualitativement la présence de signal magnétique.

Le résultat obtenu est présenté sur la figure 13.5 *(droite)*, où la section efficace

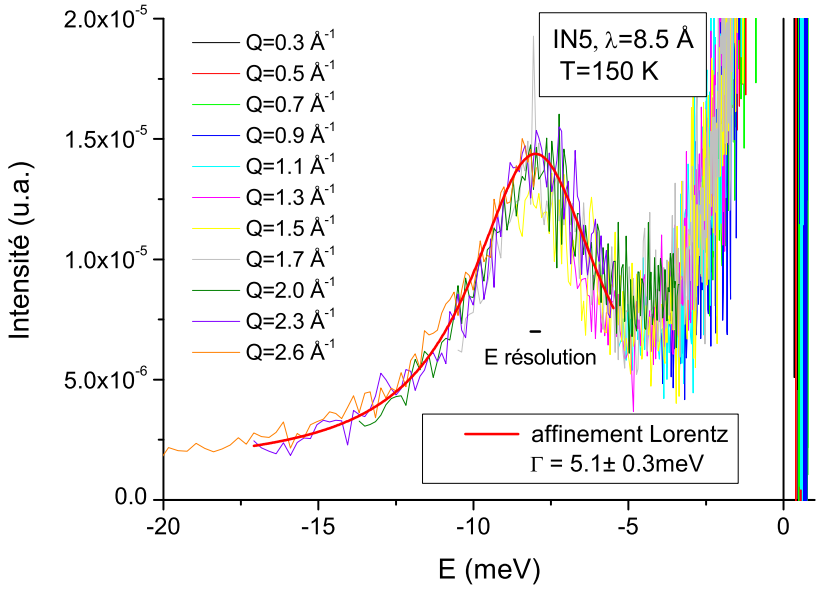


FIG. 13.7 – Spectre d'excitation mesuré à 150 K, pour différentes valeurs du vecteur de diffusion entre 0.3 et 2.6 $\mathring{A}^{-1}$, pour $\lambda = 8.5$ Å. L'affinement de l'excitation avec un profil lorentzien est indiqué par la courbe rouge, et donne une largeur à mi-hauteur de 5.2±0.3 meV. La résolution en énergie, indiquée à 8 meV, est d'environ 0.3 meV.

de diffusion mesurée sur IN4 est tracée en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ après intégration sur tous les vecteurs de diffusion. Les excitations observées avant la soustraction des spectres sont indiquées par les flèches. Après la soustraction de la contribution des phonons, ces excitations sont toujours visibles, confirmant ainsi leur origine magnétique. Ceci est également déductible de leur dépendance en $|\mathbf{Q}|$, qui est présentée sur la figure 13.6. On remarque pour les grands vecteurs de diffusion une augmentation du signal avec le vecteur de diffusion et la température, ce qui est caractéristique de la présence des phonons. On peut cependant observer qu'à faible vecteur de diffusion le signal semble décroître avec $|\mathbf{Q}|$ à 2 K et est plus intense à 2 K qu'à 300 K, ce qui cette fois-ci traduit la présence d'une contribution magnétique. Notons que les signaux magnétiques décroissent généralement avec $|\mathbf{Q}|$ suivant la dépendance du carré du facteur de forme de l'ion libre. L'excitation observée à 8 meV sur IN5 corrigée de la contribution des phonons (cf. Fig. 13.6 *(bas)*) semble effectivement présenter une variation assez semblable à celle du carré du facteur de forme de l'ion de néodyme.

Nous nous proposons maintenant de nous focaliser sur l'excitation observée à 8 meV et de l'analyser à partir des mesures effectuées sur IN5 à $\lambda = 8.5$ Å($T = 2$ et 150 K) et $\lambda = 4.5$ Å($T = 2$, 75, 150 et 300 K). En effet, l'instrument IN5, ayant une résolution beaucoup plus élevée que IN4, nous a permis une étude quantitative de cette excitation, mais pas de celle à 33 meV du fait de la fenêtre en énergie insuffisante. Tout d'abord, il semble que la largeur de l'excitation à 8 meV ne varie pas avec le vecteur de diffusion. Ceci apparaît clairement sur la figure 13.7 sur laquelle différents spectres ont été tracés pour différentes valeurs de $|\mathbf{Q}|$ s'étendant de 0.3 à 2.6 Å, à une température de 150 K. En première approximation, cette excitation

a été ajustée par un signal ayant un profil lorentzien corrigé du facteur de bilan détaillé :

$$S_{E_0}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{1 - \mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_B T}} \frac{I}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (E_0 - \hbar\omega)^2}, \tag{13.4}$$

où Γ est la largeur à mi-hauteur, I l'intensité, et E_0 l'énergie moyenne du pic. Le résultat de cet affinement à 150 K est indiqué par la courbe rouge sur la figure 13.7, dont la largeur à mi-hauteur est $\Gamma \simeq 5$ meV. Des traitements identiques aux autres températures à $\lambda = 8.5$ Å et $\lambda = 4.5$ Å indiquent que la largeur à mi-hauteur semble augmenter avec la température de $\Gamma \simeq 3.5$ meV à 2 K à $\Gamma \simeq 8$ meV à 300 K. Notons par ailleurs que ces valeurs sont très grandes devant la résolution expérimentale, qui à 8 meV et $\lambda = 4.5$ Å est de l'ordre de $\Delta E \simeq 0.3$ meV. Ceci suggère que le pic autour de 8 meV est en fait associé à la présence de plusieurs niveaux d'énergie.

Ces résultats sont donc cohérents avec les observations faites lors de l'analyse de la chaleur spécifique, indiquant qu'un simple modèle à deux niveaux n'est pas suffisant pour décrire l'anomalie observée autour de 85 K (cf. section 12.3). De plus, nous avions émis l'hypothèse lors de cette analyse, que la remontée en T^{-2} observée à très basse température pouvait par exemple être due à la présence d'un niveau de champ cristallin centré autour de 0.02 meV (cf. Fig. 12.5). Ceci n'a malheureusement pas pu être vérifié par les mesures de diffusion inélastique sur IN4 et IN5, la résolution expérimentale des spectromètres n'étant pas suffisante ($\Delta E \simeq 0.026$ meV pour IN5 à $\lambda = 8.5$ Å) pour distinguer une telle excitation de la contribution élastique.

13.3.2 Analyse détaillée du signal quasi-élastique à haute température

La diffusion quasi-élastique (QE) s'intéresse à la région de l'espace $(\mathbf{Q}, \omega)$ correspondant à de faibles transferts d'énergie entre le neutron et le système étudié, de l'ordre de ± 2 meV [Bée, 2000]. Ce signal résulte de l'interaction des neutrons avec des particules en mouvement (contribution structurale), ou bien des moments magnétiques fluctuant (contribution magnétique), sur une échelle de temps d'environ $10^{-10} - 10^{-12}$ secondes. Ces processus diffusifs élargissent le pic élastique associé aux neutrons conservant leur énergie lors de leur interaction avec la matière.

Nous ne nous intéresserons ici qu'à la contribution magnétique des signaux quasi-élastiques. Celle-ci peut être exprimée sous la forme générale [Cadavez-Peres *et al.*, 2003] :

$$S(|\mathbf{Q}|, \omega) = \frac{1}{\pi} n(\omega) \chi''(|\mathbf{Q}|, \omega), \tag{13.5}$$

où $n(\omega)$ est le facteur de Bose tenant compte du facteur de population thermique, et $\chi''(|\mathbf{Q}|, \omega)$ est la partie dispersive de la susceptibilité dynamique. Cette dernière peut se réexprimer comme le produit de la susceptibilité statique $\chi(|\mathbf{Q}|, \omega = 0)$ de l'énergie, et d'une fonction spectrale $F(|\mathbf{Q}|, \omega)$. Dans le cas le plus simple, où les fluctuations de spins suivent une loi à décroissance exponentielle et ne sont décrites que par un seul temps de relaxation $\tau = \frac{1}{2\pi\Gamma}$ (Γ étant l'énergie caractéristique du

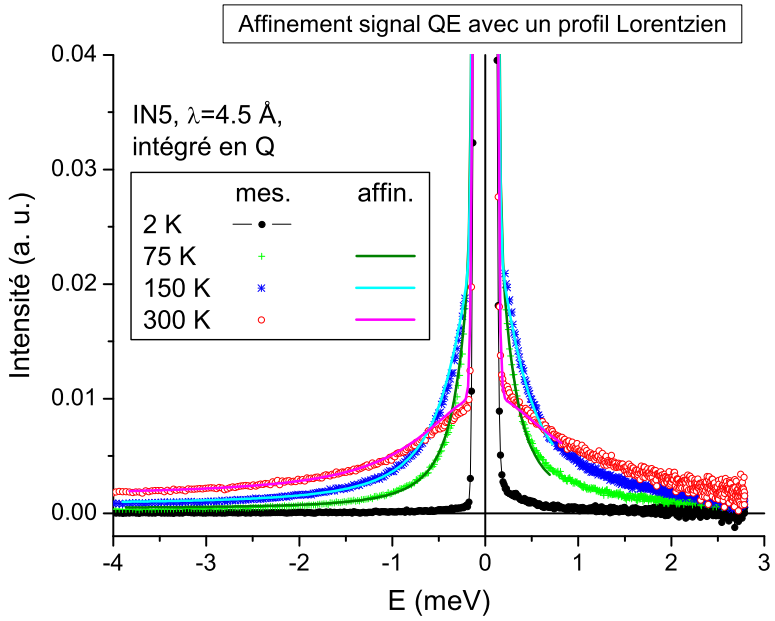


FIG. 13.8 – Spectre quasi-élastique mesuré sur IN5 à 2, 75, 150 et 300 K, après intégration selon le vecteur de diffusion, pour $\lambda \simeq 4.5$ Å. Les affinements des spectres à 75, 150 et 300 K utilisant l'expression (13.7) sont indiqués par les courbes en trait plein.

signal), la fonction spectrale prend alors un profil Lorentzien :

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}. \tag{13.6}$$

Dans ce cas, la section efficace peut finalement se réexprimer, après intégration selon le vecteur de diffusion par :

$$S(\omega) = \frac{\hbar\omega}{1 - \mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_B T}}\frac{I}{\pi}\frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}, \tag{13.7}$$

où I est l'intégrale sur $|\mathbf{Q}|$ de la susceptibilité statique.

Les mesures effectuées sur le spectromètre IN5, présentées sur les Fig. 13.8 et 13.9, indiquent la présence d'un fort signal quasi-élastique, dont la largeur à mi-hauteur et l'intensité varient avec la température : au fur et à mesure que la température diminue, ce signal quasi-élastique s'affine, et n'est plus détectable à 2 K, même dans les conditions expérimentales correspondant à la meilleure résolution en énergie ($\lambda = 8.5$ Å, $\Delta E = 0.026$ meV). Cela signifie que ce signal magnétique, si il existe encore, a un temps de relaxation caractéristique supérieur à $1.6\,10^{-10}$ secondes à 2 K, ce qui le rend indissociable du signal élastique. Ce phénomène est bien visible sur la figure 13.9, où la dépendance en énergie et en vecteur de diffusion du signal quasi-élastique est présentée en fonction de la température pour $\lambda = 4.5$ Å.

La figure 13.10 montre la dépendance de ce signal quasi-élastique à plus haute température en fonction du vecteur de diffusion. La partie du signal correspondant à la bande en énergie allant de -1.6 à -0.4 meV, décroît selon $|\mathbf{Q}|$ avec une dépendance

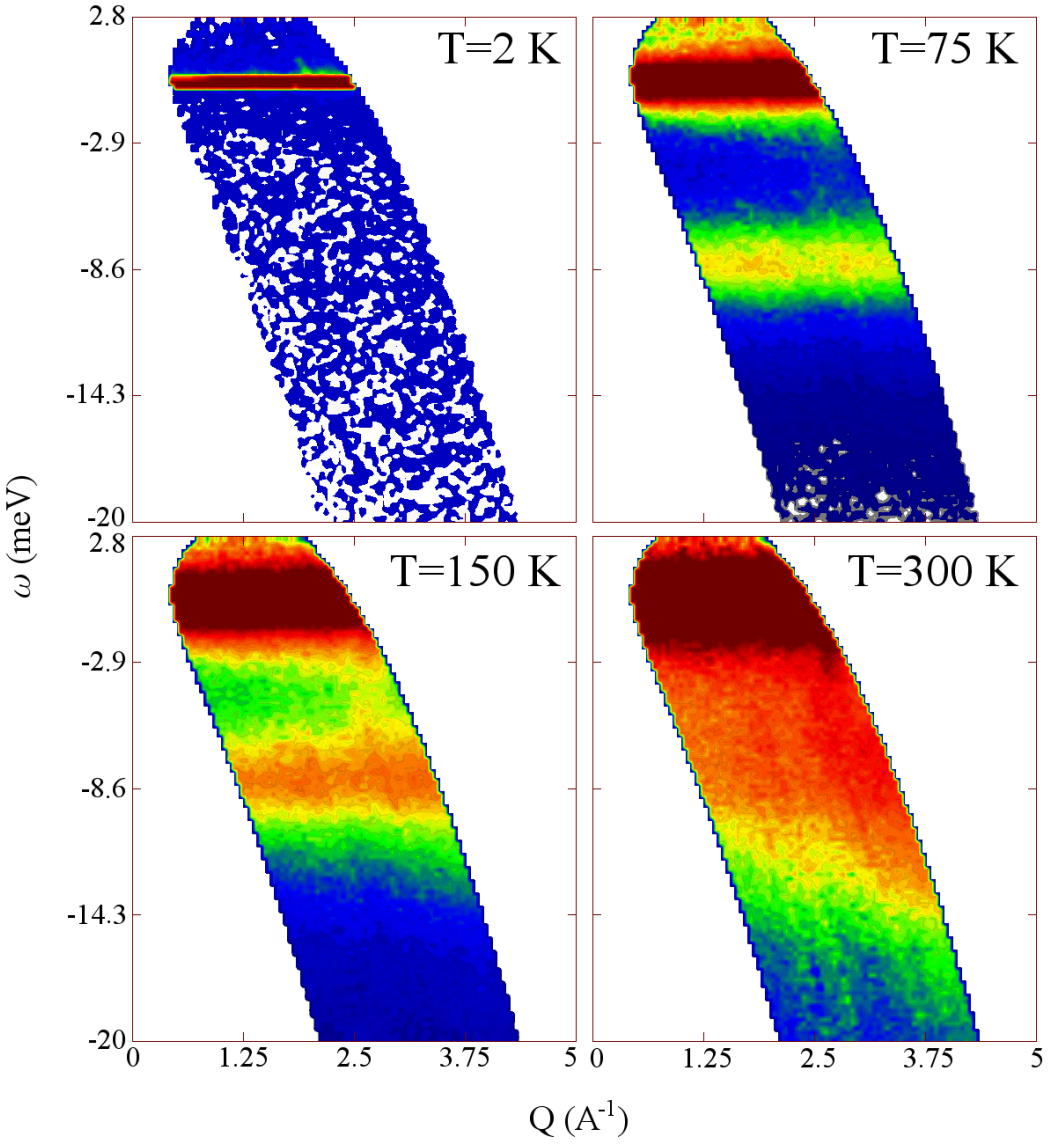


FIG. 13.9 – Cartes d'intensité dans l'espace $(|\mathbf{Q}|, \omega)$ mesurées à 2, 75, 150 et 300 K sur le spectromètre IN5 de l'ILL, pour une longueur d'onde des neutrons incidents $\lambda = 4.5$ Å. On observe alors l'élargissement du signal quasi-élastique lorsque la température augmente. Par ailleurs, le niveau de champ cristallin centré autour de 8 meV est visible dans la zone gain d'énergie du neutron.

proche de celle du facteur de forme magnétique au carré à 75 K. Ceci démontre l'origine magnétique de ce signal.

L'intensité mesurée a été ajustée en première approximation à l'aide d'une fonction spectrale ayant un profil lorentzien d'après l'expression (13.7), après intégration sur tous les vecteurs de diffusion $|\mathbf{Q}|$. Les seuls paramètres à affiner sont la largeur à mi-hauteur Γ ainsi que l'intensité I du signal. Nous considérons dans cette analyse la présence d'un seul temps de relaxation $\tau \propto \Gamma^{-1}$. La contribution du pic élastique a été prise en compte et ajustée par un signal gaussien indépendant de la température. Le résultat de ces affinements est présenté sur la figure 13.11, où les valeurs de Γ

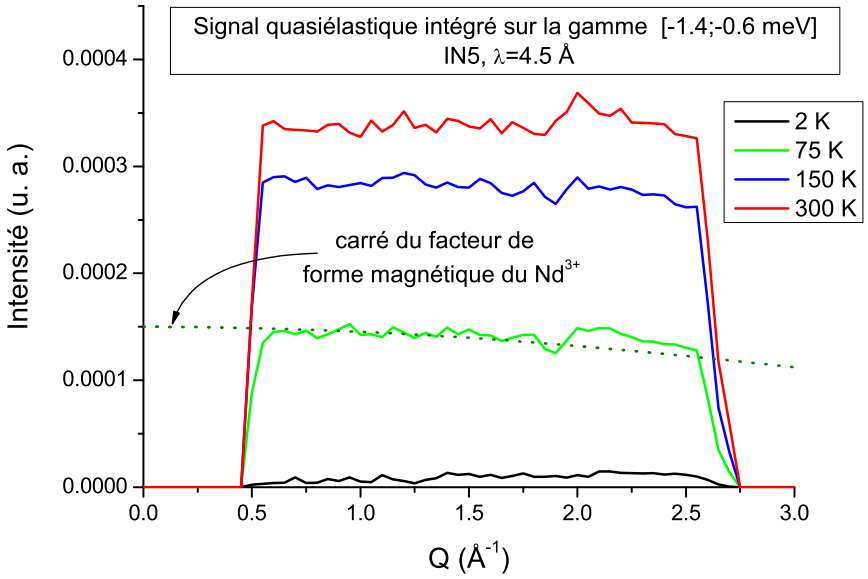


FIG. 13.10 – Signal quasi-élastique intégré sur une bande d'énergie allant de -1.4 à -0.6 meV en fonction du vecteur de diffusion, pour $\lambda \simeq 4.5$ Å. Le carré du facteur de forme de l'ion de néodyme est indiqué en pointillé.

et I sont indiquées en fonction de la température, pour T=75, 150, et 300 K. Le premier affinement (indiqué par les cercles) a été effectué sans prendre en compte le niveau de champ cristallin observé à 8 meV. Celui-ci, très large en énergie, peut cependant engendrer une contribution à faible énergie. Le second affinement (indiqué par les étoiles) a quant à lui été effectué en prenant en compte la contribution de ce champ cristallin. Les résultats dans les deux cas sont assez similaires, et montrent une diminution de la largeur à mi-hauteur Γ avec la température, passant d'environ 0.5 meV pour $T = 75$ K à 2 meV pour $T = 300$ K. Cette variation de Γ traduit un ralentissement des fluctuations de spins, dû à la présence des interactions magnétiques entre les ions de néodymes, qui ont été mises en évidence à partir des mesures de magnétométrie.

Cette observation est à mettre en parallèle avec les résultats de μ-SR obtenus par Philippe Mendels (Laboratoire de Physique des Solides, Orsay) [Mendels, 2006]. La μ-SR permet de sonder une dynamique plus lente que les expériences de diffusion de neutrons présentées dans ce chapitre (jusqu'à 10^{-4} secondes). Ces mesures ont montré un ralentissement des fluctuations de spin lorsque la température diminue, avec la présence d'un plateau du temps de relaxation du muon en dessous de 10 K. Le système présente donc des fluctuations magnétiques jusqu'aux plus basses températures sondées ($T = 0.1$ K).

Par ailleurs, le traitement que nous venons de détailler peut nous permettre d'estimer la température de Curie-Weiss du système. Cette dernière est reliée dans un régime paramagnétique haute température ($T \gg \theta$) de spins Heisenberg classiques en interaction, à la largeur à mi-hauteur Γ_∞ par la relation [DeGennes, 1957] :

$$\Gamma_\infty \simeq 5.768 \frac{k_B|\theta|}{\sqrt{pJ(J+1)}}, \tag{13.8}$$

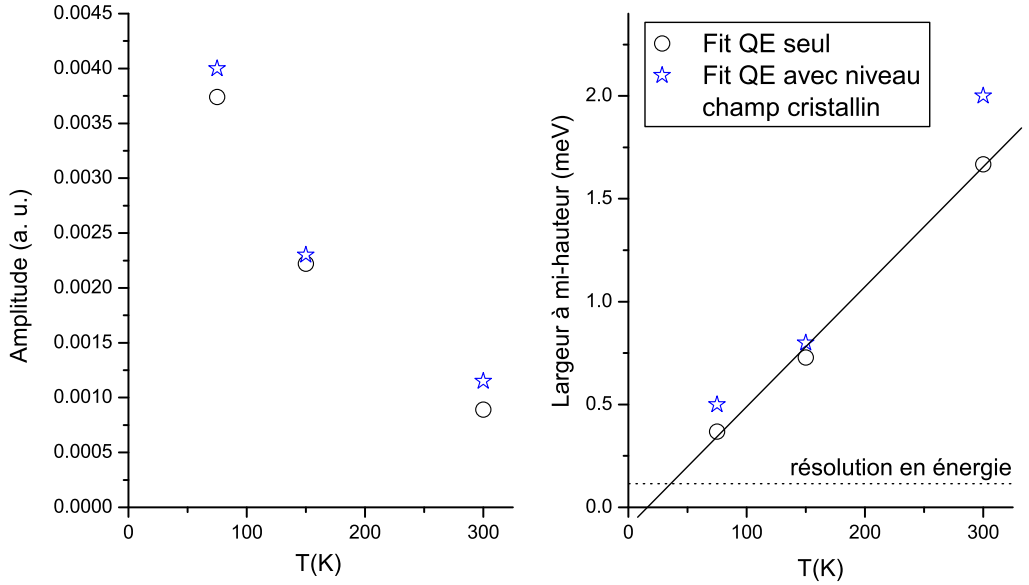


FIG. 13.11 – Résultats des affinements du signal quasi-élastique à 75, 150 et 300 K, utilisant l'expression (13.7). L'intensité I et la largeur à mi-hauteur Γ sont respectivement indiquées sur les figures gauche et droite.

où θ est la température de Curie-Weiss du système, p est la coordinance (nombre de premiers voisins d'un site donné), et Γ_∞ est la largeur à mi-hauteur dans la limite des grands $|\mathbf{Q}|$. Dans notre cas, la largeur à mi-hauteur à 300 K est d'environ $\Gamma = 1.9 \pm 0.3$ meV, $p = 4$, et enfin $J = 9/2$. De cette manière, on obtient à partir de l'expression (13.8) $\theta \simeq -40$ K, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur déterminée par les mesures de magnétométrie (cf. section 12.2). Toutefois, cette estimation reste seulement qualitative étant donné que le modèle classique et isotrope utilisé par de Gennes menant à la relation (13.8) pour décrire le régime haute température est assez éloigné du système expérimental présent, où le champ cristallin doit jouer un rôle important.

Confrontation des différents résultats et discussion

Absence d'ordre magnétique à longue portée

Nous avons dans cette partie proposé une étude détaillée du comportement magnétique du composé Nd-langasite, de formule chimique $Nd_3Ga_5SiO_{14}$. Dans ce composé, les ions magnétiques de néodyme, portant un moment $J = 9/2$, forment un réseau géométriquement frustré ayant la même topologie que le réseau kagome, si on se limite à l'interaction d'échange entre sites premiers voisins.

Une caractérisation préliminaire nous a permis de montrer la présence d'une forte anisotropie des moments magnétiques, conséquence directe de la présence du champ cristallin créé par l'environnement des ions de néodyme. Une analyse haute température détaillée des susceptibilités $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$, pour lesquelles le champ magnétique a été respectivement orienté selon l'axe **c** du cristal et dans une direction quelconque du plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, a été proposée. Cette analyse indique une anisotropie de type XY, les moments magnétiques étant préférentiellement orientés dans le plan kagome $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$. Cependant, à plus basse température, les mesures de magnétométrie indiquent un changement d'anisotropie, dû à une importante contribution des termes B_k^q d'ordre supérieur à deux ($k > 2$) dans l'Hamiltonien de champ cristallin. L'axe **c** du cristal, perpendiculaire aux plans kagome, devient alors axe facile d'aimantation en dessous de 33 K environ. De ce fait, le composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ est peut-être la première réalisation expérimentale d'un réseau kagome de spins de type Ising. Cette analyse haute température nous a permis par ailleurs d'estimer que la température de Curie-Weiss θ est comprise entre -15 et -45 K, ce qui témoigne de l'existence d'interactions antiferromagnétiques significatives entre les moments magnétiques.

Les mesures de magnétométrie ne montrent aucune anomalie caractéristique de l'apparition d'un ordre magnétique jusqu'à 2 K. Des mesures *FC-ZFC* n'ont décelé aucune irréversibilité pouvant être due à un gel partiel ou complet des spins dans cette gamme de température. L'absence d'ordre a été confirmée par des mesures de diffraction de neutrons sur poudre jusqu'à 2 K. De la même façon, les mesures de chaleur spécifique ne montrent aucun signal indiquant une transition magnétique jusqu'à 300 mK. Cependant, une remontée du signal à très basse température variant comme T^{-2} a été observée. Différentes origines possibles de ce signal ont alors été évoquées, dont une évolution des corrélations traduisant un ordre à courte ou longue portée sous 300 mK.

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons sur des spectromètres à temps de vol nous ont permis de déterminer la présence d'excitations de champ cristallin

autour de 8 et 33 meV. Les résultats indiquent probablement la présence de plusieurs niveaux autour de 8 meV, ce qui semble cohérent avec les mesures de chaleur spécifique.

La Nd-langasite : un liquide de spin ?

Hormis les excitations de champ cristallin, les mesures de diffusion inélastique de neutrons ne nous ont pas permis de détecter la présence d'excitations magnétiques à énergie finie, et donc de corrélations dynamiques caractéristiques d'un liquide de spin. Elles ont cependant indiqué la présence d'un signal quasi-élastique d'origine magnétique, confirmant la présence d'interactions entre les ions magnétiques. La largeur à mi-hauteur de ce signal dans le régime paramagnétique ($T = 300$ K) est cohérente avec l'ordre de grandeur de la température de Curie-Weiss déterminé par les mesures de susceptibilité.

Par ailleurs, cette largeur diminue avec la température, dévoilant un ralentissement de la dynamique de 300 à 75 K. A basse température, la résolution énergétique des spectromètres utilisés, ne permettant pas d'observer des fluctuations dont le temps caractéristique est supérieur à $1.6\,10^{-10}$ secondes, s'est avérée insuffisante pour distinguer le signal magnétique du pic élastique. Dans ce cadre, des mesures sur le spectromètre à échos de spin IN11C de l'ILL sont prévues. Ces mesures nous permettront de sonder une fenêtre temporelle s'étalant de 5.10^{-6} à $1.5\,10^{-9}$ secondes, qui est mieux adaptée aux fluctuations de spins dans le système à basse température. Ces mesures pourront nous permettre de suivre l'évolution du signal quasi-élastique en température, et ainsi de déterminer si oui ou non le système reste fluctuant jusqu'aux plus basses températures. Enfin, notons que ce signal n'est pas structuré en fonction du vecteur de diffusion au-dessus de 75 K, et suggère par conséquent l'absence de corrélations spatiales dans cette gamme de température.

Des développements à l'étude préliminaire du composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ présentée dans ce chapitre sont envisagés afin d'obtenir une vision plus claire de la physique de ce matériau. Une analyse complète du champ cristallin dans le système, actuellement en cours, pourrait ainsi nous permettre de décrire complètement l'anisotropie des ions de néodymes, et de déterminer entre autre quelle est la structure du niveau fondamental. Cette étape est nécessaire pour prédire le comportement collectif des moments en interaction à basse température sur ce réseau frustré.

Par ailleurs, certains résultats semblent problématiques. En effet, aucun signal magnétique n'a pu être détecté lors de la soustraction des diagrammes de diffraction obtenus sur D20 à 2 et 100 K. Cette observation semble contradictoire avec l'analyse du signal quasi-élastique, qui suggère que la majorité du signal magnétique se trouve localisée autour de $\omega = 0$ à basse température. Ce signal, devenu indissociable du signal élastique dans la limite de résolution des spectromètres à temps-de-vol utilisés, devrait être accessible sur D20, instrument mesurant un signal intégré en énergie. Cette absence de signal dans la différence des diffractogrammes de D20 peut avoir plusieurs origines. La première hypothèse est l'absence d'évolution notable des corrélations spatiales entre 2 et 100 K. Un tel phénomène est concevable, la température minimale atteinte (T=2 K) n'étant peut être pas suffisamment faible devant la tem-

pérature de Curie-Weiss pour permettre une mise en place des corrélations spatiales. La seconde hypothèse est que le signal magnétique recherché, trop faible et trop peu structuré en vecteur de diffusion, se mélange aux autres contributions (nucléaire cohérent, nucléaire incohérent, ...). Dans les deux cas, des mesures de diffraction de neutrons polarisés avec analyse de polarisation pourraient nous permettre de séparer le signal magnétique des autres contributions.

Pour conclure, nous avons montré l'intérêt de ce système dans le cadre du magnétisme frustré : il matérialise un réseau kagome de moments anisotropes présentant des interactions antiferromagnétiques significatives, ainsi que l'absence d'ordre magnétique à grande distance jusqu'à des températures bien inférieures à la température de Curie-Weiss. La nature des phases magnétiques présentées à basse température dans ce système reste cependant à éclaircir.

Cinquième partie

Ondes de spins anisotropes dans le réseau kagome

Table des matières

Introduction **159**

14 Dynamique de spin : études antérieures **161**

15 Principe des simulations **165**
15.1 Dynamique de spin et intégration numérique 165
15.1.1 Théorème du moment cinétique et équations du mouvement . 165
15.1.2 Méthodes d'intégration numérique 166
15.1.3 Evaluation de l'erreur et pas adaptatif 169
15.1.4 Efficacité des méthodes d'intégration 171
15.2 Simulations de Monté Carlo classique 172
15.2.1 Intégration Monté Carlo 172
15.2.2 Algorithme de Métropolis et détail des simulations 173
15.3 Calcul du facteur de structure magnétique dynamique 176
15.3.1 Transformée de Fourier et fenêtrage 177
15.3.2 Précision des moyennes d'ensemble et calcul de l'écart type . . 178

16 Corrélations dynamiques dans le réseau kagome **179**
16.1 Excitations de basse énergie et ondes de spins linéaires 179
16.2 Facteur de structure dynamique et excitations de basse énergie 181
16.2.1 Facteur de structure élastique 181
16.2.2 Etude préliminaire des excitations de basse énergie 183
16.2.3 Distribution non-uniforme du poids spectral 187
16.3 Facteur de structure de phases pures 189

Conclusion **195**

Introduction

Le réseau kagome, présentant à la fois frustration géométrique et faible coordinance, est un candidat idéal dans la recherche de comportements magnétiques non conventionnels à basse température. Le modèle de Heisenberg classique, considérant les spins comme des vecteurs isotropes dans l'espace, présente alors sur ce réseau la propriété très intéressante d'avoir un état fondamental macroscopiquement dégénéré [Chalker *et al.*, 1992]. En effet, toute configuration magnétique dans laquelle les spins de chaque triangle sont orientés à 120° les uns des autres minimise l'énergie totale du système. Une conséquence de cette dégénérescence est la présence d'une branche d'excitation entièrement plate dans les calculs d'ondes de spins linéaires de phases particulières (cf. section 16.1), comme c'est par exemple le cas des phases ordonnées $q = 0$ et $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Ces excitations d'énergie nulle, associées à la présence de modes mous, correspondent en fait, dans un triangle donné, à la rotation de deux des spins autour du troisième (cf. sous section 1.3.2).

Différentes études ont permis de montrer que la dégénérescence de l'état fondamental peut être levée lorsque certaines perturbations de l'Hamiltonien sont prises en compte (couplages seconds et troisièmes voisins [Harris *et al.*, 1992], interaction Dzyaloshinsky-Moriya [Elhajal *et al.*, 2002], champ magnétique [Zhitomirsky, 2002], ...). Toutefois, en l'absence de perturbations, ce sont les fluctuations thermiques (ou quantiques) qui peuvent permettre de lever des dégénérescences pour ne sélectionner que certains états particuliers. Ce mécanisme de sélection entropique, introduit par Villain en 1980 [Villain *et al.*, 1980], est plus connu sous le nom d'*ordre par le désordre*. Des simulations Monté Carlo [Chalker *et al.*, 1992; Reimers et Berlinsky, 1993] ont ainsi permis de montrer que les états coplanaires, maximisant l'entropie, sont sélectionnés pour $T/J \lesssim 10^{-2}$ dans le réseau kagome. La dégénérescence qui était continue devient alors discrète. Elle est décrite par l'ensemble des « 3−coloriages » du réseau kagome (ou modèle discret de Potts à 3 états), où chacune des couleurs correspond à l'une des trois orientations possibles d'un spin [Huse et Rutenberg, 1992]. Enfin, un ordre à courte portée de type $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ semble favorisé à très basse température. En effet, la fonction de corrélation de cette phase, définie par $C_{\sqrt{3}}(\mathbf{r}) = \frac{\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_\mathbf{r} \rangle}{\cos(\mathbf{q}_{\sqrt{3}} \cdot \mathbf{r})} \propto |\mathbf{r}|^{-\eta}$, où $\mathbf{q}_{\sqrt{3}}$ est le vecteur de propagation, est alors à décroissance algébrique pour $T/J \leq 0.01$ [Reimers et Berlinsky, 1993].

Nous proposons dans cette partie de caractériser les excitations de basse énergie dans un tel système, où les corrélations de paire restent à décroissance exponentielle à température finie, même pour des températures très faibles devant la constante de couplage J. Dans des réseaux plus conventionnels (comme le réseau carré), les corrélations spin-spin sont à décroissance algébrique à basse température, prémices d'une divergence de la longueur de corrélation lorsque $T \to 0$, entraînant alors

l'apparition d'excitations cohérentes de type onde de spin. Des calculs de dynamique de spins sont présentés ici à différentes températures, afin de constater si oui ou non de telles excitations, structurées dans l'espace et le temps, sont susceptibles de se développer sur un terrain magnétique encore très fluctuant, même aux plus basses températures.

Chapitre 14

Dynamique de spin : études antérieures

Comme nous l'avons abordé dans la partie introductive de cette thèse (cf. section 2), les propriétés statiques des systèmes frustrés ont été beaucoup étudiées, principalement au cours des dernières décennies. L'approche numérique la plus utilisée est probablement la méthode de Monté Carlo, qui permet d'évaluer des observables thermodynamiques (chaleur spécifique, susceptibilité magnétique, ...). Mais cette méthode est stochastique par nature, et il n'existe a priori aucune corrélation entre le *temps Monté Carlo*, correspondant au nombre de pas Monté Carlo effectués (cf. section 15.2.2), et le *temps réel*. Ces simulations ne sont donc pas suffisantes pour décrire l'évolution temporelle de tels systèmes. Au contraire, les techniques de dynamique de spin décrivent l'évolution de configurations magnétiques au cours du temps. Dans ces simulations, les équations du mouvement gouvernant la dynamique sont résolues numériquement sur une échelle de temps choisie. Combinées aux méthodes stochastiques, elles deviennent un outil puissant pour calculer numériquement l'évolution de quantités physiques au cours du temps.

Ce type de simulation a été beaucoup développé au cours des dernières années, permettant aujourd'hui de comparer quantitativement les résultats obtenus aux prédictions théoriques et résultats expérimentaux [Landau et Krech, 1999; Tsai *et al.*, 2000]. De plus, les progrès réalisés permettent d'effectuer des calculs sur de très grands systèmes (jusqu'à 10^5 spins), tout en utilisant des algorithmes d'intégration très efficaces [Tsai *et al.*, 2005]. Ces simulations ont ainsi permis de décrire les excitations de basse énergie de spins Heisenberg sur différents réseaux présentant un ordre magnétique, ainsi que leurs comportements critiques par le calcul d'exposants critiques dynamiques [Landau *et al.*, 1999; Chen et Landau, 1994; Nho et Landau, 2002]. Une étude particulièrement intéressante de Tao *et al.* a récemment montré l'existence d'excitations cohérentes dans le régime paramagnétique du Fer bcc jusqu'à $T = 1.2T_c$, pour des vecteurs d'onde $\mathbf{Q}$ suffisamment élevés [Tao *et al.*, 2005]. Ce phénomène est très inattendu étant donné l'absence d'ordre magnétique dans de tels régimes, et avait par ailleurs été observé lors d'expériences de neutrons polarisés par Lynn en 1975 [Lynn, 1975], et suggéré par Takahashi pour différents types de réseaux [Takahashi, 1983], ainsi que par Chaudhury et Shastry pour le Fer bcc et EuO fcc [Shastry, 1984; Chaudhury et Shastry, 1988].

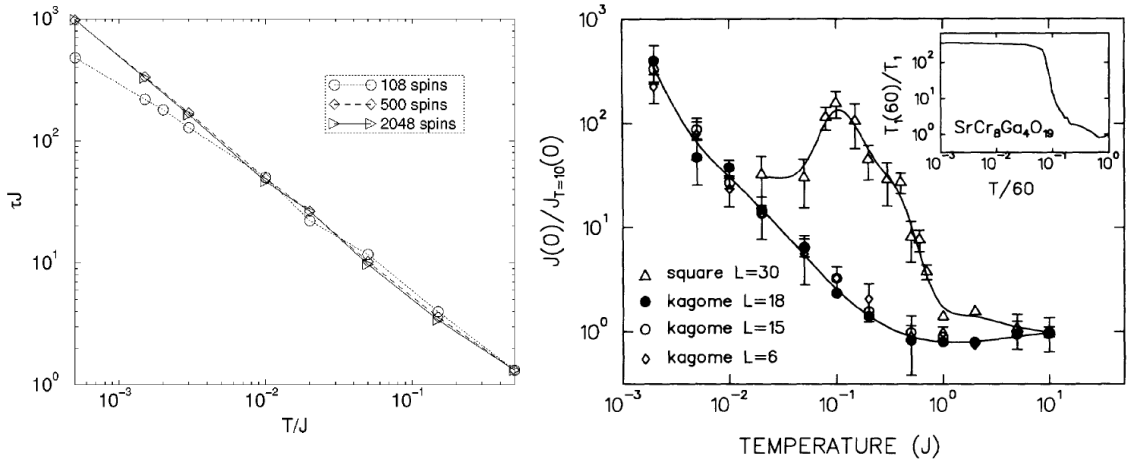


FIG. 14.1 – *(gauche)* Le temps d'autocorrélation dans le réseau pyrochlore est fini et se comporte comme $\tau = \mathcal{A}T^{-\zeta}$, avec $\zeta = 0.998 \pm 0.012$ et $\mathcal{A} = 0.53 \pm 0.04$ [Moessner et Chalker, 1998a]. *(droite)* La densité d'état à énergie nulle $S(\omega = 0)$ (notée $J(\omega)$ sur la figure) normalisée par la densité d'états $S(0)_{T/J=10}$, augmente continûment dans le cas du réseau kagome. A l'inverse, un maximum est observé dans le cas du réseau carré, indiquant que la longueur de corrélation atteint la taille du réseau à $T/J = 0.1$ [Keren, 1994].

Ce type d'étude a cependant été très peu développé dans le cas de réseaux géométriquement frustrés présentant des corrélations à très courte portée. En effet, dans de tels systèmes, on s'attend à ce que l'état fondamental soit suffisamment « mou » pour empêcher la propagation de toute excitation cohérente. Les études dynamiques les plus intéressantes dans ces systèmes sont probablement celle de Moessner et Chalker qui se sont penchés sur certaines propriétés statiques et dynamiques du réseau pyrochlore [Moessner et Chalker, 1998b; Moessner et Chalker, 1998a], et celle de Keren qui a abordé le cas du réseau kagome [Keren, 1994]. Le réseau pyrochlore, constitué de tétraèdres connectés par leurs sommets, est l'« équivalent tridimensionnel » du réseau kagome du point de vue de la connectivité. Par conséquent, il présente des propriétés très similaires à celles du réseau kagome, comme par exemple une dégénérescence macroscopique des états de plus basse énergie. Ainsi, après avoir montré l'absence de sélection entropique des états fondamentaux par des calculs Monté Carlo dans le réseau pyrochlore, Moessner et Chalker ont déterminé que le temps d'autocorrélation τ dans ce système est fini et varie comme l'inverse de la température à basse température (Fig. 14.1 *(gauche)*) :

$$\langle \mathbf{S}_i(0) \cdot \mathbf{S}_i(t) \rangle = \mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{14.1}$$

$$\text{avec } \tau = \mathcal{A}T^{-\zeta}, \tag{14.2}$$

où $\zeta = 0.998 \pm 0.012$ et $\mathcal{A} = 0.53 \pm 0.04$. Keren a quant à lui calculé la densité spectrale $S(\omega)$ à $\omega = 0$ dans les réseaux carré et kagome, définie par :

$$S(\omega) = 2 \sum_i \int_0^\infty \mathrm{d}t \cos(\omega t) \langle \mathbf{S}_i(0) \cdot \mathbf{S}_i(t) \rangle. \tag{14.3}$$

Celle-ci est reliée à l'inverse du taux de relaxation spin-réseau $1/T_1 \propto S(0)$ pouvant être mesuré par RMN ou $\mu-$SR [Keren, 1994]. Il a ainsi montré les différences existant entre les propriétés dynamiques du réseau carré et du réseau kagome. Dans le réseau carré, la densité spectrale $S(\omega = 0)$ atteint un maximum à $T/J \simeq 0.1$ caractéristique d'une phase ordonnée, ce qui semble cohérent étant donné que la longueur de corrélation semble atteindre la taille du réseau. A l'inverse, la densité spectral $S(\omega = 0)$ augmente continûment lorsque la température diminue dans le cas du réseau kagome, même pour les faibles tailles de réseau considérés (972 spins), et ne suggère pas de transition jusqu'à $T = 0$ (Fig. 14.1 *(droite)*). L'objectif de ces deux études, n'étant pas résolues en vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$, n'était cependant pas d'étudier quantitativement la structure spatiale des excitations dans de tels systèmes.

Ainsi, dans cette partie, nous nous proposons de calculer numériquement la fonction de diffusion dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$ dans un réseau kagome de spins Heisenberg isotropes en interaction. Nous décrirons dans un premier temps le principe des simulations de dynamique de spin, et présenterons en particulier les outils et méthodes utilisés. $S(\mathbf{Q}, \omega)$ étant la double transformée de Fourier en temps et en espace des corrélations spin-spin, elle permet d'étudier la structure des excitations dans l'espace $(\mathbf{Q}, \omega)$, et ainsi de décrire complètement la dynamique dans le système. Ces calculs ont donc un double intérêt : le premier est de décrire le type des excitations de basse énergie existant dans le réseau kagome, et le second d'étudier la distribution de leur poids spectral en fonction du vecteur de diffusion.

Chapitre 15

Principe des simulations

Comme nous venons de le mentionner, la quantité la plus intéressante à évaluer est le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$, qui est la double transformée de Fourier en temps et en espace des corrélations spin−spin. Celui-ci permet de déterminer l'apparition d'un ordre magnétique à longue portée, ainsi que d'étudier le type d'excitations se construisant à partir de ces états. De plus, cette quantité peut être mesurée par diffusion de neutrons (voir section 4.2), ce qui permet une comparaison directe entre les résultats expérimentaux et les calculs numériques.

Sur le principe, la méthode de calcul est assez simple : le système magnétique étudié est plongé dans un bain thermique, puis thermalisé à la température voulue par une méthode de Monté Carlo classique. Ceci nous fournit un réservoir de configurations magnétiques qui, choisies judicieusement, sont autant de points de départ pouvant être intégrés numériquement. Ainsi, l'évolution de l'orientation de chacun des spins du système sera connue, ce qui permettra d'évaluer la dépendance au cours du temps de toute observable en moyennant sur l'ensemble des configurations sélectionnées (moyenne thermique). C'est ce calcul que nous nous proposons de décrire maintenant. Nous détaillerons dans un premier temps les équations gouvernant la dynamique d'un système de spins en interaction ainsi que les méthodes d'intégration numériques utilisées. La partie suivante traitera des méthodes Monté Carlo ainsi que des problèmes de ralentissement critique rencontrés à basse température. Enfin, dans une troisième partie, nous verrons comment évaluer numériquement le facteur de structure magnétique dynamique.

15.1 Dynamique de spin et intégration numérique

15.1.1 Théorème du moment cinétique et équations du mouvement

Considérons un moment cinétique $\mathbf{S}$ plongé dans un champ magnétique $\mathbf{H}$, son moment magnétique associé étant $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{S}$, où γ est le rapport gyromagnétique. Un tel système est décrit par le Hamiltonien $\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$. Le théorème du moment cinétique relie alors la variation au cours du temps du moment cinétique $\mathbf{S}$ au couple

$\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{S}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \tag{15.1}$$

$$= \gamma \mathbf{S} \times \mathbf{H}. \tag{15.2}$$

Ainsi, un spin plongé dans un champ magnétique statique se comportera comme un gyroscope, tournant autour du champ magnétique appliqué avec une pulsation $\omega = \gamma|\mathbf{H}|$.

Considérons maintenant un système plus complexe, décrit par un Hamiltonien de N spins Heisenberg en interaction :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \tag{15.3}$$

où $\langle ij \rangle$ désigne les couples i, j premiers voisins, et J est la constante de couplage. Cet Hamiltonien peut se réécrire

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_i \mathcal{H}_i \tag{15.4}$$

$$\text{et } \mathcal{H}_i = -\mathbf{S}_i \cdot \left(J \sum_{j \rightsquigarrow i} \mathbf{S}_j \right), \tag{15.5}$$

où $j_{\rightsquigarrow i}$ est un premier voisin de i. Ainsi, tout se passe comme si chaque spin $\mathbf{S}_i$ ressentait un champ magnétique effectif $\mathbf{H}_i = J \sum_{j \rightsquigarrow i} \mathbf{S}_j$ dépendant du temps. Le théorème du moment cinétique s'écrit dans ce cas :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{S}_i}{\mathrm{d}t} = \mathbf{S}_i \times \mathbf{H}_i \tag{15.6}$$

$$= J\, \mathbf{S}_i \times \left(\sum_{j \rightsquigarrow i} \mathbf{S}_j \right). \tag{15.7}$$

De manière plus générale, quel que soit le Hamiltonien de spin $\mathcal{H}$ du système (interactions d'échange entre spins, champ magnétique appliqué, anisotropie sur site, ...), la dynamique des spins est gouvernée par les équations du mouvement [Kim *et al.*, 1990] :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{S}_i}{\mathrm{d}t} = -\mathbf{S}_i \times \nabla_{\mathbf{S}_i} \mathcal{H}. \tag{15.8}$$

Ainsi, la résolution des $3N$ équations différentielles d'ordre un non linéaires (15.8) permet de déterminer la direction de chacun des spins à chaque instant t, en connaissant la configuration magnétique initiale.

15.1.2 Méthodes d'intégration numérique

Le système décrit par (15.8) ne peut cependant pas être résolu analytiquement. C'est pourquoi les équations du mouvement sont intégrées numériquement, le système étant alors composé de $3N$ équations reliant les $3N$ variables S_i^α, où N est le

nombre de spins dans le système, et α la composante x, y, ou z du spin i. Dans ce cadre, le choix de l'algorithme d'intégration est capital, et nécessite d'être le mieux adapté au système considéré. En effet, un des objectifs est d'obtenir le meilleur compromis entre le coût en temps de calcul et la précision que l'on désire avoir. C'est pourquoi nous détaillons ici les différentes méthodes d'intégration ainsi que leurs avantages ou inconvénients.

Pour décrire les différentes méthodes d'intégration numérique dans les parties ci-dessous, nous considèrerons le système d'équations plus simple :

$$\begin{array}{rcl} \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} & = & f(t,y) \\ y(t_0) & = & y_0, \end{array} \tag{15.9}$$

où $f(t,y)$ est une fonction dépendant de y et du temps t.

Méthode d'Euler

La méthode numérique d'intégration la plus simple est la méthode d'Euler [Press *et al.*, 1992]. Considérons une fonction y dépendant d'une variable t (dans notre cas, t est un temps), obéissant au système (15.9). En supposant y connue à l'instant t, le développement en série de Taylor de $y(t+h)$ au voisinage de t donne :

$$y(t+h) = y(t) + h\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} + \frac{h^2}{2!}\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}t^2} + \frac{h^3}{3!}\frac{\mathrm{d}^3y}{\mathrm{d}t^3} + \mathcal{O}(h^4), \tag{15.10}$$

ce qui, en utilisant (15.9), peut se réécrire :

$$y(t+h) = y(t) + h\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = y(t) + hf(t,y), \tag{15.11}$$

à l'ordre un en h. Pour un pas de temps h constant, l'équivalent discret de cette équation s'écrit :

$$y_{n+1} = y_n + hf(t_n, y_n), \tag{15.12}$$

La méthode d'Euler permet donc d'obtenir y_{n+1} au temps t_{n+1}, connaissant sa valeur au temps t_n. Cette méthode est peu précise (erreur en $\mathcal{O}(h^2)$), et elle est par conséquent très rarement utilisée. Des méthodes plus exotiques et beaucoup plus efficaces pour une taille de pas h équivalente ont été mises au point, comme par exemple les méthodes de Runge-Kutta, de prédiction-correction ou encore de Bulirsch-Stoer [Press *et al.*, 1992], que nous discutons maintenant.

Méthodes de Runge-Kutta

Les méthodes de Runge-Kutta se basent sur le principe de la méthode d'Euler, tout en permettant d'évaluer les termes du second ordre en h, ou même d'ordre plus élevé. Leur facilité de programmation est un gros avantage, mais elles présentent aussi des inconvénients qui se résument principalement au temps de calcul, généralement assez long. Cependant, nous verrons ultérieurement que ces méthodes, bien que n'étant pas les plus performantes, sont suffisantes dans notre cas, et que leur facilité

d'utilisation nous a permis de mettre au point un code générique ne dépendant pas de la géométrie du réseau considéré.

La méthode consiste à utiliser un ou des point(s) intermédiaire(s) dans l'intervalle $[t_n, t_n + h]$, de manière à obtenir par la suite une valeur plus précise de y en $t_n + h$. Par exemple, pour la méthode d'ordre 2, on évalue la dérivée notée k_2 au centre de l'intervalle $[t_n, t_n + h]$, qui est ensuite utilisée pour effectuer le « vrai » pas d'intégration :

$$k_1 = hf(t_n, y_n) \tag{15.13}$$

$$k_2 = hf(t_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{h}{2}k_1) \tag{15.14}$$

$$y_{n+1} = y_n + k_2 + \mathcal{O}(h^3). \tag{15.15}$$

L'opération la plus coûteuse est l'évaluation de $f(x_n, y_n)$. Ainsi, la méthode de Runge-Kutta d'ordre 2 évalue deux fois plus de termes que la méthode d'Euler. Mais à précision identique donnée pour les deux méthodes, elle reste beaucoup plus rentable d'un point de vue du temps de calcul. Les méthodes de Runge-Kutta, de par leur simplicité, sont fréquemment utilisées.

Autres méthodes d'intégration numérique

D'autres méthodes d'intégration existent, présentant différents avantages ou inconvénients. Parmi elles, les plus utilisées sont les méthodes dites de prédiction-correction, ainsi que l'extrapolation de Richardson. Pour une description plus complète de ces méthodes, le lecteur pourra par exemple se reporter à la référence [Press *et al.*, 1992].

Les premiers à avoir mis *l'extrapolation de Richardson* en application sont Bulirsch et Stoer. Dans cette méthode, on désire évaluer en $t_n + h$ la fonction à intégrer, en la connaissant au temps t_n. Pour cela, différentes évaluations sont effectuées, utilisant un nombre croissant de pas intermédiaires à chaque nouvel essai. Il est ensuite possible d'extrapoler le résultat calculé à la valeur qui aurait été obtenue dans le cas d'un nombre infini de pas d'intégration infinitésimaux entre t_n et $t_n + h$. Cette méthode est d'une très grande précision, mais est en général déconseillée dans le cas où les fonctions intégrées subissent de fortes variations. C'est pourquoi elle n'est pas très adaptée à notre problème : il est préférable de nous rabattre sur des méthodes plus courantes bien que moins précises, donnant tout de même de bons résultats dans le cas de fonctions soumises à de fortes variations. En outre, le gros avantage de l'extrapolation de Richardson est de permettre d'effectuer des pas de temps h très grands avec une très bonne précision. Cette méthode est donc d'autant plus mal adaptée à notre problème, étant donné que notre objectif est d'obtenir un très bon échantillonnage en temps (c'est-à-dire un échantillonnage dans lequel les pas en temps t_n sont très proches). En effet, comme nous le verrons plus tard, c'est en partie cet échantillonnage qui détermine la résolution en énergie obtenue dans le calcul du facteur de structure.

Les algorithmes de *prédiction-correction* sont basés sur les méthodes multi-pas, qui contrairement aux méthodes d'Euler et de Runge-Kutta ne se réfèrent pas

seulement au pas précédent pour déterminer la valeur courante de la fonction intégrée. L'utilisation des évaluations de plusieurs pas précédents permet ainsi d'obtenir une meilleure précision. Les méthodes d'Adams-Bashforth (explicite) et d'Adams-Moulton (implicite) sont des exemples fréquemment utilisés d'algorithmes multi-pas. Ces méthodes sont utiles si l'on désire avoir un compromis entre des algorithmes très précis nécessitant des temps de calcul conséquents (Bulirsch-Stoer), et des méthodes moins précises de type Runge-Kutta.

Une dernière méthode donnant de très bons résultats est la méthode de décomposition de *Suzuki-Trotter* [Tsai *et al.*, 2005]. Cette dernière est très intéressante car elle conserve automatiquement la norme des spins ainsi que l'énergie totale du système. Elle consiste en fait à tourner chacun des spins autour de leur champs local Ω d'un angle $\alpha = |\Omega|\delta t$, plutôt que d'intégrer directement les équations du mouvement. Cette méthode donne de très bons résultats, mais nécessite une décomposition du réseau en sous-réseaux. Elle reste ainsi assez contraignante car elle doit être adaptée pour chaque type de réseau considéré. Cette méthode n'a donc pas été choisie, car une de nos perspectives est d'utiliser par la suite le code développé pour de nombreux autres réseaux présentant de la frustration géométrique et du désordre jusqu'aux plus basses températures (réseau pyrochlore, damier, carré J1−J2, ...).

La méthode d'intégration utilisée pour nos simulations est une méthode de Runge-Kutta d'ordre 8 (de type Prince-Dormand). L'algorithme utilisé est celui proposé par la librairie GSL (GNU Scientific Library). Comme nous le verrons dans la section 15.1.4, cette méthode donne de bons résultats, avec des temps de calculs très raisonnables. De plus, la longueur de corrélation spin−spin, dans les systèmes que nous nous proposons d'étudier, reste à très courte portée. Par conséquent, il n'est pas utile de considérer de très grandes tailles de réseau. Le temps de calcul nécessaire pour l'intégration numérique diminuant avec la taille du réseau, nous pouvons donc nous permettre de choisir un algorithme dont le temps de calcul n'est pas optimal. Par ailleurs, nous verrons plus tard qu'aux très basses températures, le plus gros coût en temps de calcul vient de l'échantillonnage Monté Carlo, dû au phénomène de ralentissement critique. Enfin, la méthode de prédiction-correction n'a pas été utilisée car elle n'était pas implémentée dans la librairie GSL. Cependant, l'utilisation de cette méthode, plus efficace que la méthode de Runge-Kutta, fait partie de nos perspectives.

15.1.3 Evaluation de l'erreur et pas adaptatif

Un bon intégrateur nécessite l'utilisation d'un pas d'intégration adaptatif. Ainsi, il est possible d'optimiser le pas au cours de l'intégration en fonction de l'amplitude des variations de la fonction intégrée au cours du temps. En effet, une fonction avec de fortes variations nécessite un pas d'intégration très faible de manière à garder une précision convenable, et ainsi minimiser l'erreur locale. A l'inverse, le pas d'intégration pour une fonction « douce » pourra être grand ce qui permettra d'optimiser le temps de calcul, en évitant des évaluations inutiles à des temps trop proches.

L'implémentation du pas adaptatif nécessite une évaluation de l'erreur locale commise à chaque pas d'intégration. Considérons que l'on désire résoudre le système 15.9, avec une erreur locale inférieure à une certaine valeur ϵ. Nous supposons de

plus que le système a été résolu jusqu'au temps t_n. La méthode est alors la suivante. Il suffit d'évaluer la fonction y en $t_n + h$ en utilisant deux algorithmes différents, donnant deux réponses différentes A_1 et A_2. Les deux algorithmes sont choisis de manière à ce que la différence $\Delta \equiv A_1 - A_2$ permette d'obtenir l'erreur locale. Si cette erreur est inférieure à ϵ, on accepte alors l'évaluation de A_2 faite en $t_n + h$, corrigée de l'erreur approximative Δ obtenue précédemment. On passe ensuite au pas suivant. Si l'erreur est supérieure à ϵ, on réduit le pas h, et on réévalue l'erreur locale à partir du temps t_n.

Exposons cette méthode en pratique dans le cas le plus simple qui est la méthode d'Euler décrite précédemment. La solution exacte du système (15.9) est notée $\phi(t_n)$. L'équation d'Euler nous indique ainsi qu'au temps t_n+h, l'évaluation de y donnera :

$$\begin{aligned} A_1 &= y_n + hf(t_n, y_n) && (15.16)\\ &= \phi(t_n + h) + Kh^2 + \mathcal{O}(h^3). && (15.17) \end{aligned}$$

L'objectif est alors de déterminer la valeur de la constante K. Pour cela, nous évaluons de nouveau y au temps $t_n + h$ en effectuant cette fois-ci deux pas d'intégration de taille $h/2$. Nous obtenons :

$$\begin{aligned} A_2 &= y_n + \frac{h}{2}f(t_n, y_n) + \frac{h}{2}f\big(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}f(t_n, y_n)\big) && (15.18)\\ &= \phi(t_n + h) + \frac{1}{2}Kh^2. && (15.19) \end{aligned}$$

Ainsi, la différence $A_1 - A_2$ donne :

$$A_1 - A_2 = \frac{1}{2}Kh^2 + \mathcal{O}(h^3), \tag{15.20}$$

et le taux d'erreur par unité de temps est $r = \frac{|A_1 - A_2|}{h} \simeq \frac{1}{2}Kh$ en négligeant les termes d'ordre 3. Si $r > \epsilon$, A_2 n'est pas acceptée et on répète l'opération avec un nouveau pas temps $h' < h$.

Cet algorithme est connu sous le nom de « Euler-2step ». Généralement, on utilise des algorithmes plus précis (méthode de Fehlberg, procédé de Kutta-Merson, ...) et compatibles avec des méthodes d'intégration donnant de meilleurs résultats (comme par exemple les méthodes de Runge-Kutta). En pratique, l'erreur locale « critique » se décompose comme :

$$\epsilon_n = \epsilon_{abs} + \epsilon_{rel}\big(a_y|y_n| + a_{\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}}h|y'_n|\big), \tag{15.21}$$

ϵ_{abs} et ϵ_{rel} étant respectivement l'erreur absolue et l'erreur relative, a_y et $a_{\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}}$ les facteurs d'échelles pour y_n et y'_n, et h la valeur du pas courant. L'utilisateur fixe ainsi la valeur de ces paramètres en fonction de ses besoins et selon le système considéré. L'erreur relative ϵ_{rel} permet donc de tenir compte de la valeur de la fonction ainsi que de ses variations, tandis que l'erreur absolue ϵ_{abs} est utilisée comme borne inférieure dans le cas où $|y_n|$ et $|y'_n|$ deviendraient trop faibles.

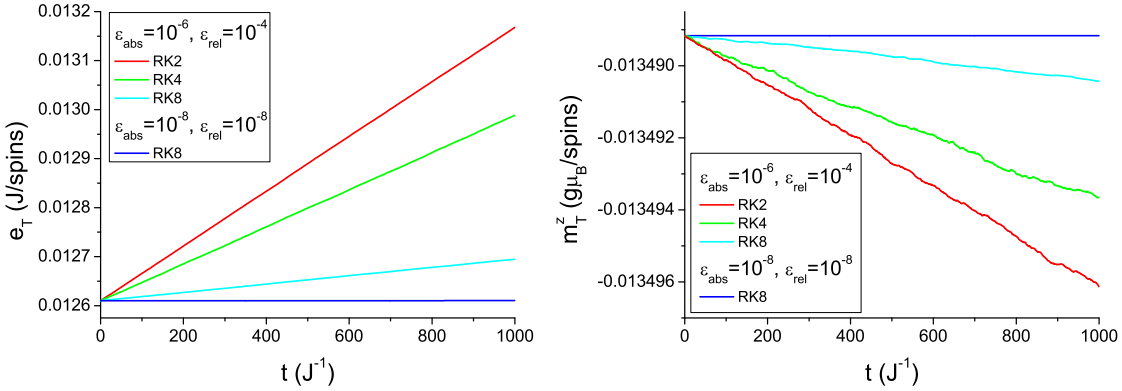


FIG. 15.1 – Déviation de l'énergie *(gauche)* et de l'aimantation suivant l'axe z *(droite)* pour des algorithmes de Runge Kutta de différents ordres (ordre deux, quatre et huit) et pour différentes résolutions ϵ_{rel} et ϵ_{abs}. L'algorithme de Runge Kutta d'ordre huit, utilisé pour nos simulations, donne les meilleurs résultats pour une résolution donnée.

15.1.4 Efficacité des méthodes d'intégration

Il est aisé de vérifier que l'équation (15.7) conserve l'énergie totale $e_T = -\frac{J}{N}\sum_{\langle ij\rangle}\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j$ et l'aimantation totale $\mathbf{m}_T = \frac{g\mu_B}{N}\sum_i \mathbf{S}_i$ du système, où N est le nombre de spins. Ainsi, en étudiant leur déviation au cours du temps, nous pouvons comparer l'efficacité des différentes méthodes d'intégration. Ainsi, la figure 15.1 montre un comparatif de l'évolution de l'énergie et de la composante z de l'aimantation totale d'un système de spins Heisenberg sur réseau kagome pour différents algorithmes d'intégration. Ces simulations ont été effectuées dans des conditions identiques, pour une configuration de spin aléatoire, et une taille de réseau de 18×18 cellules. Les algorithmes comparés sont des algorithmes de Runge-Kutta d'ordre deux (RK2), quatre (RK4) et huit (RK8).

On observe alors que la méthode de Runge-Kutta d'ordre 8 est plus efficace pour deux raisons : tout d'abord, l'aimantation et l'énergie divergent moins vite que dans le cas des algorithmes de Runge-Kutta d'ordre 2 et 4 ; on peut ensuite remarquer que pour $\epsilon_{rel} = 10^{-4}$ et $\epsilon_{abs} = 10^{-6}$, le pas de temps moyen pour RK8 est $\mathrm{d}t \simeq 0.25J^{-1}$ tandis qu'il est respectivement de $\mathrm{d}t \simeq 0.007J^{-1}$ et $\mathrm{d}t \simeq 0.076J^{-1}$ pour RK2 et RK4, impliquant ainsi un temps de calcul beaucoup plus court pour l'algorithme RK8. Les calculs de dynamique de spins présentés dans la partie 16 ont été effectués pour $\epsilon_{rel} = 10^{-8}$ et $\epsilon_{abs} = 10^{-8}$. Or la figure 15.1 nous permet de voir que dans ces conditions, l'erreur relative commise sur l'énergie (resp. l'aimantation) est, au bout de $t = 1000J^{-1}$, d'environ $|\frac{\Delta e_T}{e_T}| \simeq 4.56\,10^{-6}$ (resp. $|\frac{\Delta m_T^z}{m_T^z}| \simeq 7.84\,10^{-8}$), ce qui est tout à fait raisonnable.

D'autres paramètres peuvent aussi être définis pour étudier plus finement les déviations par rapport à la solution exacte. On peut par exemple définir l'écart type à la valeur exacte :

$$\sigma^2(t) = \sum_i (\mathbf{S}_i(t) - \mathbf{S}_i^{exact}(t))^2, \tag{15.22}$$

où la somme s'effectue sur tous les spins i, $\mathbf{S}_i(t)$ et $\mathbf{S}_i^{exact}(t)$ étant respectivement la valeur obtenue par intégration numérique du spin i au temps t et sa valeur exacte. En pratique, $\mathbf{S}_i^{exact}(t)$ est évalué numériquement en requérant une très bonne précision ($\epsilon_n \sim 10^{-15}-10^{-16}$). De ce fait, il ne s'agit bien évidemment que d'une approximation de la solution exacte.

En calculant $\sigma^2(t)$ pour un réseau kagome de spins Heisenberg dans le régime paramagnétique, on peut se rendre compte que la solution obtenue pour $\epsilon_{rel} = 10^{-8}$ et $\epsilon_{abs} = 10^{-8}$ s'écarte de cette solution « exacte » autour de $t \simeq 150J^{-1}$, alors que l'erreur sur l'énergie et l'aimantation, comme nous venons de le voir, reste très faible (Fig. 15.1). En ce sens, la conservation de l'énergie et de l'aimantation ne semble pas être un critère suffisant, et les calculs présentés dans la section 16 ont été limités à des temps d'intégration de $100J^{-1}$, assurant ainsi la validité des solutions sur cette gamme de temps.

15.2 Simulations de Monté Carlo classique

Les méthodes de Monté Carlo visent à calculer numériquement des intégrales en utilisant des procédés aléatoires. Leurs applications sont très diverses, et leur utilisation ne se limite évidemment pas à la physique statistique. Nous présentons ici leur principe, l'objectif n'étant pas d'en donner une revue exhaustive (se référer pour cela à [Binder et Heermann, 1988; Krauth, 1996]). Les problèmes de ralentissement critique seront par la suite abordés et nous détaillerons quelques procédés permettant de limiter leurs effets.

15.2.1 Intégration Monté Carlo

Soit $\mathbf{x}$ une variable aléatoire dans un espace E de dimension donné, sa probabilité de présence étant $P(\mathbf{x})$. Nous désirons calculer la moyenne d'une observable $\mathcal{O}$ définie par :

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\int_E \mathcal{O}(\mathbf{x}) P(\mathbf{x}) \mathrm{d}\mathbf{x}}{\int_E P(\mathbf{x}) \mathrm{d}\mathbf{x}} \tag{15.23}$$

où le terme au dénominateur est nécessaire si la distribution de probabilité n'est pas normalisée. L'observable $\mathcal{O}$ est alors évaluée par la méthode de Monté Carlo en tirant un certain nombre N de points $\mathbf{x}_l$ dans l'espace des phases :

$$\langle \mathcal{O} \rangle \simeq \frac{\sum_{l=1}^{N} \mathcal{O}(\mathbf{x}_l) P(\mathbf{x}_l)}{\sum_{l=1}^{N} P(\mathbf{x}_l)}, \tag{15.24}$$

tout en prenant N aussi grand que possible. Nous nous intéresserons par la suite à des systèmes de spins classiques, dont le comportement est décrit par une statistique de Maxwell-Boltzmann, pour laquelle $P(\mathbf{x}) = \exp\big(-\beta E(\mathbf{x})\big)$, où $E(\mathbf{x})$ est l'énergie totale du système pour une configuration de spins $\mathbf{x}$ de l'espace des phases, et $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

15.2.2 Algorithme de Métropolis et détail des simulations

En pratique, il existe deux différentes approches pour évaluer (15.24). L'**échantillonnage direct** consiste comme décrit précédemment à tirer aléatoirement un grand nombre de points dans l'espace des phases, correspondants à différents états du système. Cette procédure est cependant très lente et peu efficace. En effet, seule une petite partie de l'espace des phases donne en général une contribution importante dans la somme (15.24), et il n'est pas nécessaire, en pratique, de l'échantillonner complètement.

D'autres types d'échantillonnages sont généralement utilisés, basés sur des **processus markoviens**. L'espace des phases est alors exploré en partant d'un certain état, qui, partiellement modifié de façon aléatoire, permet d'arriver à un nouvel état voisin du précédent. Cette approche est justifiée par le fait que les termes ayant une forte contribution dans (15.24) sont souvent proches dans l'espace des phases. Le nouvel état est alors accepté ou non, de manière à ce que la probabilité de présence tende vers la distribution d'équilibre (distribution de Maxwell-Boltzmann) lorsque $N \to \infty$. Il suffit pour cela de vérifier la relation de bilan détaillé :

$$P(\mathbf{x}_l)W(\mathbf{x}_l \to \mathbf{x}_{l+1}) = P(\mathbf{x}_{l+1})W(\mathbf{x}_{l+1} \to \mathbf{x}_l), \tag{15.25}$$

où $W(\mathbf{x}_l \to \mathbf{x}_{l+1})$ est la probabilité de transition de l'état $\mathbf{x}_l$ à l'état $\mathbf{x}_{l+1}$.

L'algorithme utilisé dans nos simulations est l'algorithme de Métropolis [Metropolis *et al.*, 1953]. Dans ce dernier, la probabilité de transition est définie par :

$$W(\mathbf{x}_l \to \mathbf{x}_{l+1}) = \min\left(1, \mathrm{e}^{-\beta\Delta E}\right) \tag{15.26}$$

où $\Delta E = E(\mathbf{x}_{l+1}) - E(\mathbf{x}_l)$ est la variation d'énergie qu'entraîne ce mouvement dans l'espace des phases. En pratique, ce mouvement consiste à modifier aléatoirement l'orientation d'un des spins du système. La nouvelle configuration est alors acceptée si elle est favorable énergétiquement ($\Delta E < 0$). Dans le cas inverse ($\Delta E > 0$), la nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité $\mathrm{e}^{-\beta\Delta E}$. On appelle alors *taux d'acceptation* le rapport entre le nombre d'états acceptés et le nombre d'états testés, et *pas Monté Carlo* le tirage de N spins (N étant le nombre de spins du système), choisis aléatoirement ou non.

Thermalisation du système

Nos simulations partent toujours des hautes températures (régime paramagnétique) pour aller vers les plus basses températures. Si l'on désire thermaliser le système à des températures très basses, nous nous trouvons confronté à un problème : le poids de Boltzmann $\mathrm{e}^{-\beta\Delta E}$ lié au taux d'acceptation des configurations devient proche de zéro, et les nouvelles configurations générées sont très rarement acceptées. Le système devient donc quasiment figé et très long à thermaliser. Différents algorithmes existent pour éviter ce phénomène. Lors de nos simulations, nous avons utilisé la méthode de recuit simulé : partant des hautes températures, nous faisons un certain nombre d'étapes à des températures intermédiaires pour atteindre la température finale désirée. La loi de décroissance de la température utilisée est du type : $T_{i+1} = XT_i$, où X est un facteur compris entre 0 et 1. A chaque étape, on attend

alors que le système soit à l'équilibre thermodynamique avant de diminuer de nouveau la température. De cette manière, la thermalisation du système est beaucoup plus efficace.

Evaluation de l'autocorrélation

Lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique et que nous désirons évaluer une observable, il est nécessaire d'avoir une idée de l'autocorrélation entre chaque pas Monté Carlo. Ceci nous permet d'estimer l'efficacité de notre échantillonnage, et ainsi d'obtenir des mesures significatives. Pour que ce dernier soit acceptable, il est nécessaire que les configurations sélectionnées pour évaluer notre observable soient suffisamment décorrélées les unes des autres. Nous définissons alors la fonction d'autocorrélation :

$$c(l) = \frac{1}{N-l} \sum_{k=1}^{N-l} \left(\frac{1}{N_{sp}} \sum_{i=1}^{N_{sp}} \mathbf{S}_i(k) \cdot \mathbf{S}_i(k+l) \right), \tag{15.27}$$

où N est le nombre de pas Monté Carlo effectués, N_{sp} est le nombre de spins, et $\mathbf{S}_i(k)$ est le spin i au pas Monté Carlo k. Lors de nos simulations, nous avons considéré que deux configurations étaient indépendantes lorsque $c(l_0) \lesssim 0.5$. Ceci nous fournit donc le nombre de pas l_0 à effectuer entre chaque mesure. Pour donner un ordre de grandeur, ce nombre de pas peut varier de 1 à très haute température (dans le régime paramagnétique), à environ 70 000 à plus basse température ($T = 10^{-4}J$), dans le cas du réseau kagome.

Amélioration de l'ergodicité

Dans l'utilisation de processus markoviens, toute la difficulté réside dans le fait d'obtenir un algorithme ergodique : en partant d'un point $\mathbf{x}_0$ de l'espace des phases, tout autre point $\mathbf{x}_1$ doit pouvoir être atteint en un nombre fini de pas. Ceci devient très difficile à basse température, puisque les corrélations entre spins deviennent suffisamment élevées pour que chaque nouvelle configuration soit systématiquement rejetée : c'est le ralentissement critique. En pratique, il n'existe à notre connaissance aucune manière générique de contourner ce problème, et il peut être nécessaire, dans ce cas, de faire appel à des algorithmes plus compliqués comme les algorithmes de blocs [Krauth, 1996]. Ces algorithmes consistent à retourner des blocs massifs de spins, plutôt qu'un seul spin à la fois, comme c'est le cas dans la méthode de Métropolis. Ils sont particulièrement efficaces pour des systèmes très corrélés ou proches d'une transition de phase. Cependant, dans notre cas, le système reste suffisamment fluctuant pour que certaines « ruses » puissent limiter efficacement les effets du ralentissement critique.

Deux améliorations simples ont alors été utilisées. La première amélioration consiste à tourner systématiquement le spin que l'on désire modifier autour de son champ moléculaire dans le cas où la nouvelle configuration n'est pas acceptée. Cette rotation d'un angle choisi aléatoirement ne coûte aucune énergie au système, étant donné que l'angle entre le spin et son champ moléculaire reste inchangé (Fig. 15.2). Cela permet ainsi au système de ne pas rester figé dans une configuration donnée.

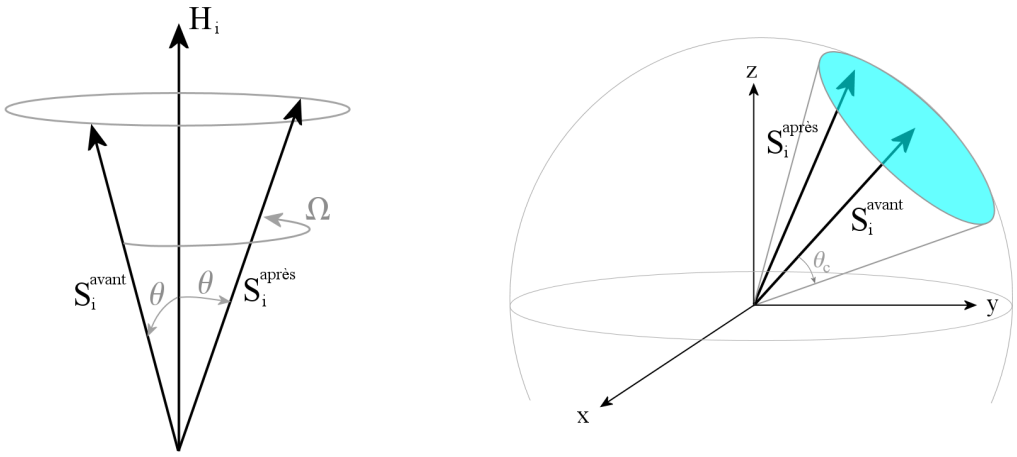


FIG. 15.2 – *(gauche)* Lorsque la modification d'un spin n'est pas acceptée, une rotation de ce dernier autour de son champ moléculaire d'un certain angle aléatoire Ω est effectuée. *(droite)* Pour garder un taux d'acceptation à peu près constant, la nouvelle orientation du spin modifié n'est pas choisie aléatoirement sur une sphère, mais dans un certain angle solide autour de sa position initiale.

La seconde amélioration consiste à garder un taux d'acceptation à peu près constant. En effet, le taux d'acceptation, lié au poids de Boltzmann $e^{-\beta\Delta E}$, diminue avec la température. Ainsi, à très basse température, le poids devient trop faible et les nouvelles configurations sont systématiquement rejetées. En pratique, un des moyens que l'on a pour éviter ce phénomène est de diminuer la variation d'énergie ΔE. Cette action est effectuée en limitant l'amplitude des angles lors de la modification de l'orientation des spins (Fig. 15.2). L'angle « critique » est alors fixé à chaque température en fonction du taux d'acceptation que l'on désire obtenir. Ce procédé entraîne donc des temps de calculs plus longs, mais le taux d'acceptation étant supérieur, l'espace des phases sera parcouru plus efficacement. Le taux d'acceptation minimum à été fixé lors de nos simulations à environ 40%.

15.3 Calcul du facteur de structure magnétique dynamique

Le facteur de structure magnétique dynamique (ou fonction de diffusion dynamique) est défini (à des facteurs multiplicatifs près) par[1] :

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{N_{sp}} \sum_{i,j=1}^{N_{sp}} \iint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t\mathrm{d}t' \langle \mathbf{S}_i(t) \cdot \mathbf{S}_j(t') \rangle \mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R_j}-\mathbf{R_i})} \mathrm{e}^{-i\omega(t'-t)} \tag{15.28}$$

où N_{sp} est le nombre de spins, et $\mathbf{R_i}$ est la position du spin $\mathbf{S}_i$. Cette formule peut se réécrire, en séparant les termes en i et t d'un côté, et en j et t' de l'autre :

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{N_{sp}} \langle \tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{Q},\omega) \cdot \tilde{\mathbf{S}}^*(\mathbf{Q},\omega) \rangle = \frac{1}{N_{sp}} \langle \left| \tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{Q},\omega) \right|^2 \rangle, \tag{15.29}$$

où $\tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{Q},\omega)$ est la double transformée de Fourier de spins $\mathbf{S_i(t)}$ en temps et dans l'espace :

$$\tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{Q},\omega) = \sum_{i=1}^{N_{sp}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \mathbf{S}_i(t) \mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R_i}} \mathrm{e}^{-i\omega t}, \tag{15.30}$$

et $\tilde{\mathbf{S}}^*(\mathbf{Q},\omega)$ sa complexe conjuguée.

Dans nos simulations, le calcul du facteur de structure s'effectue de la façon suivante. Le système est tout d'abord plongé dans un bain thermique, puis thermalisé à la température voulue en suivant la procédure décrite dans la partie 15.2. Une configuration magnétique $\mathbf{S}_k(t_0)$ est ensuite sélectionnée puis intégrée numériquement sur une certaine gamme de temps t_N. L'évolution des spins au cours du temps est stoquée, ce qui permet d'évaluer la transformée de Fourier de spin $\tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{Q},\omega)$, et de calculer ensuite le carré de son module. Après l'intégration numérique, la configuration finale $\mathbf{S}_k(t_N)$, ayant la même énergie que la configuration initiale aux erreurs numériques près, est réinjectée dans l'algorithme Monté Carlo et utilisée comme nouvelle configuration de départ. Les configurations $\mathbf{S}_k(t_0)$ et $\mathbf{S}_k(t_N)$ n'ayant a priori pas de raison d'être corrélées en intégrant sur des temps suffisamment longs, l'intégration numérique est ainsi utilisée comme un moyen supplémentaire de décorréler le système entre chaque mesure. Ensuite, un certain nombre de pas Monté Carlo est effectué avant de réitérer la procédure, de manière à rethermaliser le système après l'intégration numérique[2], puis d'échantilloner correctement l'espace des phases (cf. section 15.2.2). Après avoir effectué un certain nombre de fois cette opération, on somme l'ensemble des mesures effectuées, ce qui permet d'évaluer la moyenne $\langle ... \rangle$ dans l'équation (15.29). Nous obtenons ainsi le facteur de structure dynamique.

[1] Les spins interviennent dans cette formule habituellement sous la forme $\mathbf{S}_i^{\perp}(t)$ (se reporter à la section 4.2), qui est la composante du spin perpendiculaire au vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$. Cependant, ayant affaire à des spins Heisenberg isotropes, le facteur de structure se réécrit à un facteur 2/3 près comme indiqué dans l'équation (15.28).

[2] On peut en effet imaginer que l'intégration numérique conduise le système dans une configuration de l'espace des phases ayant une probabilité très faible d'être accessible par la méthode Monté Carlo. Par conséquent, le système nécessite d'être « rethermalisé ».

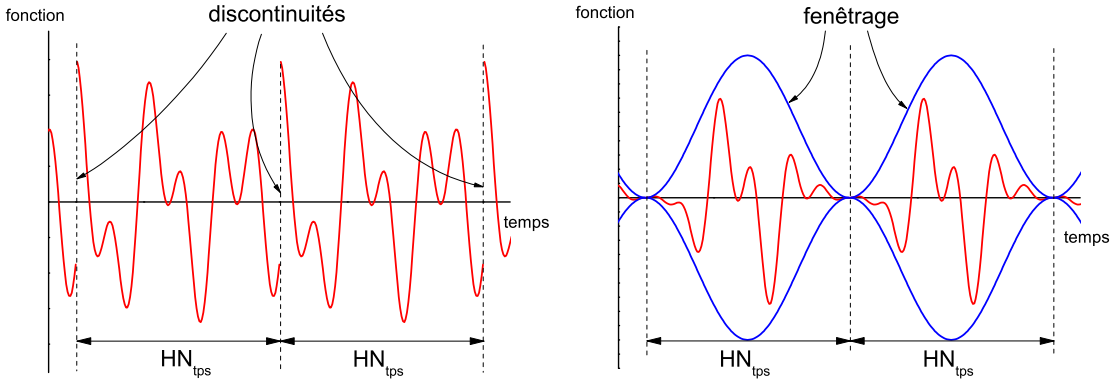


FIG. 15.3 – *(gauche)* Exemple de l'évolution d'une fonction au cours du temps. Sans fenêtrage, une discontinuité peut apparaître tous les HN_{tps}. *(droite)* Après fenêtrage, les discontinuités disparaissent pour une fenêtre judicieusement choisie.

15.3.1 Transformée de Fourier et fenêtrage

En pratique, les intégrales dans les équations (15.28) ou (15.30) sont évaluées en utilisant une transformée de Fourier discrète (DFT). L'algorithme utilisé est celui de Cooley-Tuckey [Cooley et Tukey, 1965], utilisant la méthode de Transformée de Fourier Rapide (FFT ou *Fast Fourier Transform*)[3]. Une discrétisation des variables de temps est donc nécessaire, et l'intégrale continue devient une somme discrète :

$$\iint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t\mathrm{d}t' \leftrightsquigarrow H^2 \sum_{t_n, t_{n'}=1}^{N_{tps}}, \tag{15.31}$$

où H est l'intervalle de temps, c'est-à-dire $t_{n+1} = t_n + H$. Bien qu'en théorie le signal temporel ne soit pas limité, ce signal ne peut en pratique jamais être échantillonné à l'infini. Utiliser un nombre de points fini N_{tps} revient alors à tronquer la fonction étudiée sur un intervalle de temps HN_{tps}. Cet intervalle de temps dans nos simulations est en général de l'ordre de 100 J^{-1}, J étant la constante de couplage apparaissant dans (15.7).

Techniquement, la définition de la transformée de Fourier discrète considère que l'intervalle de temps HN_{tps} est répété périodiquement jusqu'à l'infini (Fig. 15.3 *(gauche)*). Ceci peut générer l'apparition de discontinuités aux bords de la portion de signal analysée. Ces problèmes de rupture peuvent être en effet très gênants étant donné que la transformée de Fourier d'une marche (donc d'une discontinuité) donne du signal à toutes les fréquences. L'utilisation de fonctions de fenêtrage devient donc nécessaire. Si la fenêtre est bien choisie, les modifications résultantes du spectre des fréquences se limitent en général à un très faible élargissement des signaux en fréquence (perte de résolution), avec parfois l'apparition de « pics satellites » parasites. Malgré ces inconvénients, le fenêtrage est très avantageux car il permet d'observer des fonctions non périodiques en minimisant les problèmes de ruptures aux extrémités de la portion de signal analysée (Fig. 15.3 *(droite)*). Différents types de fenêtres

[3]L'utilisation de la FFT permet de diminuer considérablement le temps de calcul, la complexité du problème passant de N^2 (DFT) à $N \log N$ (FFT).

ont été testés (fenêtre de Hann, de Hamming, gaussienne [Press *et al.*, 1992]), et la fenêtre gaussienne

$$f(t_n) = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t_n - N_{tps}/2}{\sigma N_{tps}/2}\right)^2}, \tag{15.32}$$

avec $\sigma = 0.35$, a finalement été retenue. Cette dernière nous a en effet permis de limiter l'élargissement des signaux, tout en minimisant l'apparition de pics satellites qui dans la limite de résolution des calculs présentés ne sont pas visible. Son seul inconvénient réside dans le fait qu'elle ne s'annule pas aux extrémités, et de faibles discontinuités peuvent ainsi subsister. Néanmoins, cette fenêtre devient suffisamment faible aux extrémités pour que cela ne soit pas gênant dans nos calculs.

15.3.2 Précision des moyennes d'ensemble et calcul de l'écart type

Le code développé au cours de cette thèse nous a permis dans un premier temps de calculer des quantités thermodynamiques, c'est-à-dire moyennées sur tout le réseau, telles que l'énergie, l'aimantation, la chaleur spécifique. Nous avons pu de cette façon tester la robustesse de notre code, en comparant nos résultats à ceux déjà obtenus dans la littérature [Chalker *et al.*, 1992; Reimers et Berlinsky, 1993]. Dans ce cadre, un calcul de l'écart type défini par

$$\sigma^2 = \langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2, \tag{15.33}$$

où $\mathcal{O}$ est l'observable que l'on désire évaluer, a été implémenté. Il est alors possible de montrer que σ doit tendre vers zéro lorsque le nombre de mesures tend vers l'infini. De ce fait, ce calcul nous permet de déterminer la précision des mesures des quantités $\langle \mathcal{O} \rangle$.

Cependant, le calcul de l'erreur dans le cadre de quantités microscopiques, comme le facteur de structure $S(\mathbf{Q}, \omega)$, est plus complexe. En effet, s'il nous est possible de calculer, de la même façon que dans le cas de quantité macroscopiques, l'écart type au point $(\mathbf{Q}, \omega)$:

$$\sigma^2(\mathbf{Q}, \omega) = \langle S(\mathbf{Q}, \omega)^2 \rangle - \langle S(\mathbf{Q}, \omega) \rangle^2, \tag{15.34}$$

cette quantité ne nous renseigne en rien sur la précision de nos calculs. Le théorème de l'équipartition de l'énergie nous indique en effet que l'écart type $\sigma^2(\mathbf{Q}, \omega)$ au point $(\mathbf{Q}, \omega)$ ne tend pas vers zéro mais plutôt vers une constante dépendant de la température, lorsque le nombre de mesures tend vers l'infini.

Il est nécessaire d'implémenter, dans ce cas, le calcul d'une erreur « artificielle » nous renseignant sur la façon dont notre moyenne est bien définie. On entend ici par « artificielle » le fait qu'on ne peut pas attribuer de sens physique à cette erreur comme c'est par exemple le cas pour un écart type. Ce calcul n'a pour seule vocation que de nous indiquer la confiance que l'on peut accorder aux mesures effectuées. Sans rentrer dans les détails, un moyen de calculer cette erreur pourrait être de regrouper les mesures par paquets de taille donnée, et de calculer ensuite un nouvel écart type sur les valeurs obtenues [Tao *et al.*, 2005]. Dans ce cas, l'écart type calculé sur les paquets devrait tendre vers zéro lorsque le nombre de pas tend vers l'infini. Notons que, à l'heure actuelle, ce calcul n'a pas encore été implémenté.

Chapitre 16

Corrélations dynamiques dans le réseau kagome

16.1 Excitations de basse énergie et ondes de spins linéaires

Lorsqu'il y a brisure de symétrie continue dans un système, il existe un théorème dû à J. Goldstone [Goldstone *et al.*, 1962] selon lequel il doit apparaître de nouvelles excitations à basse énergie. Dans le cas du magnétisme, l'apparition d'un ordre magnétique à courte ou longue portée brise l'invariance par rotation, et entraîne l'apparition de magnons (ou ondes de spin) à basse température.

Les calculs d'ondes de spins linéaires permettent, à partir d'une configuration magnétique donnée, de déterminer les modes d'excitation d'un système. Ces calculs peuvent être classiques (les spins sont considérés comme des vecteurs tridimensionnels), ou semi-classiques (utilisant par exemple la représentation de Holstein-Primakoff [Holstein et Primakoff, 1940]). Bien que le réseau kagome ne présente aucun ordre magnétique à longue portée à température finie, les spectres de certaines phases particulières ordonnées, telles que les phases $q = 0$ et $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$, ont été beaucoup étudiés (cf. section 2.2.2). Une de ces études a permis, par exemple, de mettre en évidence, par des calculs d'ondes de spins semi-classiques, la sélection entropique de la phase $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ lorsque les fluctuations quantiques sont prises en compte [Chubukov, 1992]. Le résultat d'un calcul d'ondes de spins linéaires dans le cas du réseau kagome est représenté Fig. 16.1 pour la configuration particulière $q = 0$. Le spectre d'excitation est constitué de trois branches, ce qui est dû à la présence de trois spins par mailles, ayant pour expression [Harris *et al.*, 1992] :

$$\epsilon_1 = 0 \tag{16.1}$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_3 = JS\sqrt{2[\sin^2 Q_a + \sin^2 Q_b + \sin^2(Q_a + Q_b)]}, \tag{16.2}$$

où Q_a et Q_b sont les composantes du vecteur de diffusion dans la direction $\mathbf{a}^*$ et $\mathbf{b}^*$, en unité de $2\pi/|\mathbf{a}^*|$. On distingue alors une branche d'excitation d'énergie nulle à $\omega = 0$, traduisant l'existence de modes mous. Ces derniers correspondent en fait au mouvement relatif de deux spins d'un triangle donné autour du troisième (cf. Fig. 16.2 (a)), les spins étant orientés à 120° les uns des autres. Ce mouvement ne coûte

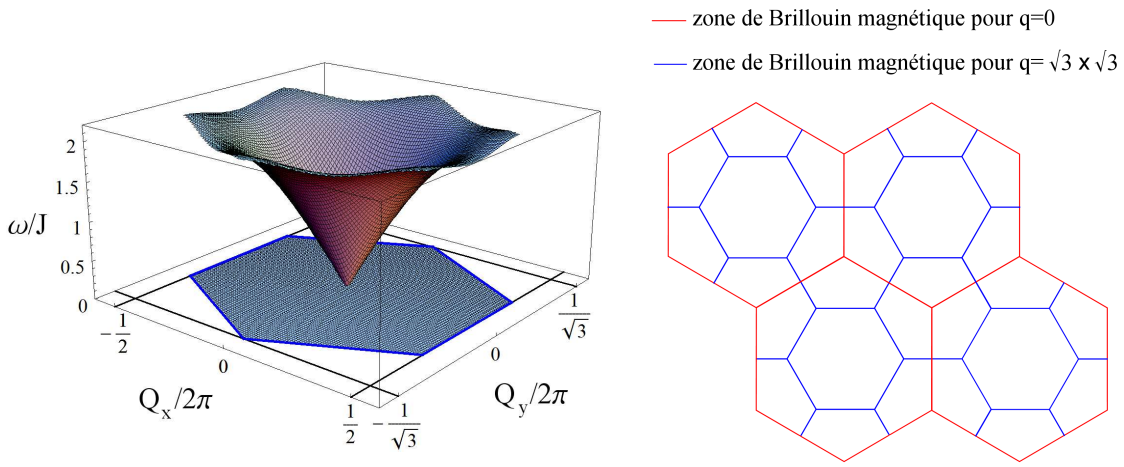


FIG. 16.1 – *(gauche)* Modes d'excitations de la phase $q = 0$. La branche non dispersive implique la présence d'excitations d'énergie nulle dans le système (modes mous). Les deux branches dispersives sont, quant à elles, identiques. *(droite)* Zones de Brillouin magnétiques des phases $q = 0$ et $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. La zone de Brillouin cristallographique est confondue avec celle de la phase $q = 0$.

aucune énergie au système. Les deux autres branches sont quant à elles dispersives et identiques, partant des centres de zones de Brillouin magnétiques. Notons que pour cette phase $q = 0$, les mailles magnétique et cristallographique sont confondues.

La phase $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ présente le même spectre. Cependant, du fait de la présence de neuf spins par mailles magnétiques, sa zone de Brillouin est plus petite. De la même façon que pour la phase $q = 0$, les excitations partent de chaque centre de zone de Brillouin magnétique, ce qui correspond, dans ce cas, aux sommets et centres des hexagones de la maille cristallographique.

Les objectifs de nos calculs de dynamique de spin sont multiples. Le premier consiste à rechercher l'existence de modes d'excitation dans le réseau kagome à basse température, comme ceux observés par exemple dans le cas des phases pures $q = 0$ ou $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$. En effet, bien que les corrélations de spins s'écroulent exponentiellement avec la distance, la fonction de corrélation nématique devient à longue portée pour $T \to 0$, impliquant la sélection des états coplanaires à basse température [Chalker *et al.*, 1992]. On peut ainsi espérer que cette rigidité permette au système de construire des excitations cohérentes. Le second point consiste à étudier la distribution de poids spectral sur chacune des branches d'excitation. En effet, les calculs d'ondes de spins linéaires habituellement présentés permettent d'obtenir les relations de dispersion $\omega(\mathbf{Q})$ de chacun des modes d'excitation, mais ne fournissent pas d'informations sur la répartition du poids spectral. Nous verrons ainsi dans la partie 16.2.3 que la répartition du poids spectral est non-uniforme en fonction du vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$, sur certains des modes dispersifs.

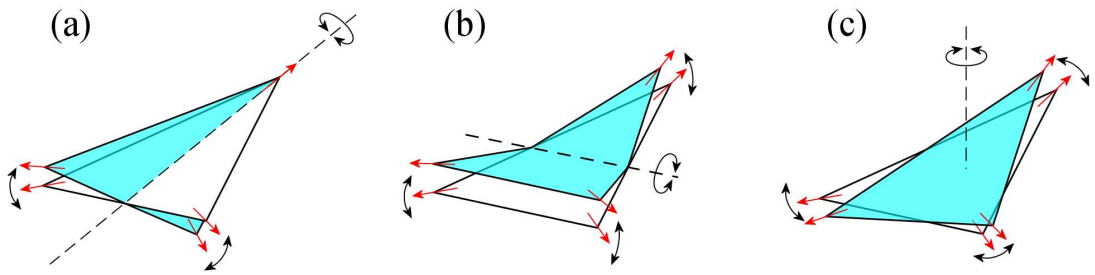


FIG. 16.2 – Modes d'excitations de basses énergies. La rotation des spins s'effectue autour des axes en pointillés : (a) la branche non dispersive est reliée aux modes mous (les rotations ne coûtant pas d'énergie au système), tandis que la première branche dispersive est associée aux excitations hors du plan (b), et la deuxième aux excitations dans le plan (c).

16.2 Facteur de structure dynamique et excitations de basse énergie

Les calculs du facteur de structure dynamique ont été effectués suivant la procédure décrite dans la section 15.3. Nous avons pour cela utilisé des conditions de bords périodiques sur des réseaux contenant 3888 (36×36 cellules) spins Heisenberg isotropes. Les intégrations numériques ont été effectuées la plupart du temps jusqu'à $100J^{-1}$, et la moyenne thermique a été réalisée sur 100 mesures.

Cet échantillonnage peut paraître insuffisant pour parcourir correctement l'espace des configurations, mais il donne toutefois, aux vues des résultats présentés dans cette partie, une statistique satisfaisante. Cependant, un calcul de l'erreur reste à implémenter à l'heure actuelle, de manière à évaluer quantitativement la précision des grandeurs mesurées. Enfin, bien qu'au-dessus de $T = 10^{-2}$ ou $10^{-3}J$, un nombre de mesure beaucoup plus élevé est envisageable avec des temps de calculs très raisonnables, le ralentissement critique à plus basse température rend difficile un meilleur échantillonnage. Pour donner un ordre de grandeur, environ 100 000 pas Monté Carlo sont nécessaires à $T = 10^{-2}J$ pour effectuer 100 mesures, contre sept millions à $T = 10^{-4}J$.

$S(\mathbf{Q}, \omega)$ a été calculé à différentes températures s'étalant de 1 à $10^{-4}J$. Les résultats, présentés Fig. 16.3, Fig. 16.4 et Fig. 16.5 sous la forme de cartes d'intensité dans l'espace $(\mathbf{Q}, \omega)$, sont les facteurs de structure dynamiques corrigés des facteurs thermiques permettant des analogies avec l'expérience [Chaudhury et Shastry, 1988].

16.2.1 Facteur de structure élastique

La figure 16.3 est une coupe dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ réalisée à énergie nulle, pour $T = J$ (a), $10^{-1}J$ (b), $10^{-2}J$ (c), $10^{-3}J$ (d), $10^{-4}J$ (e). La présence de trois spins par maille cristallographique entraîne des extinctions, et par conséquent une surstructure dans l'espace réciproque, la « cellule unité » étant alors constituée de 4 zones de Brillouin. De plus, le facteur de structure est symétrique par des rotations

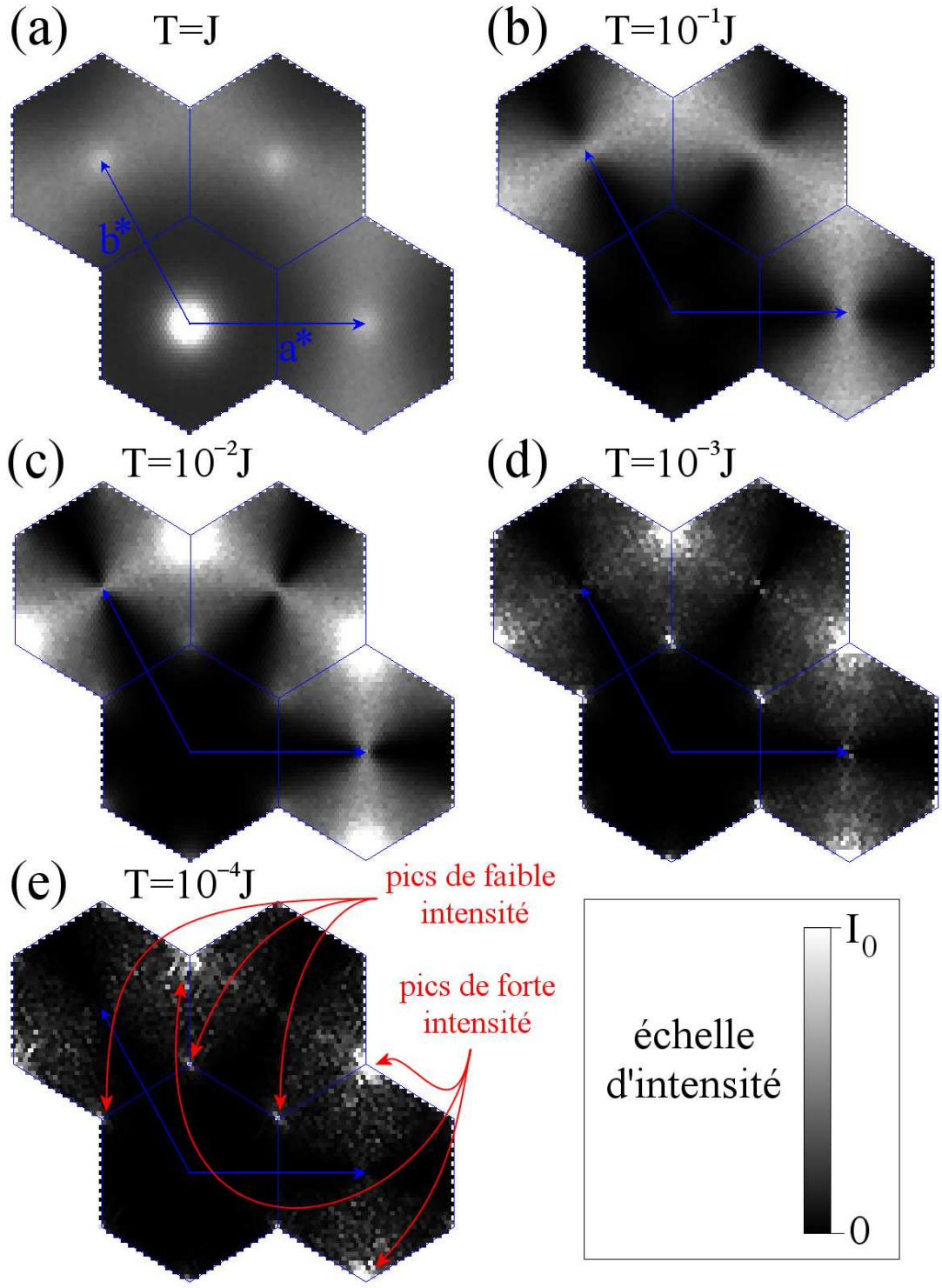


FIG. 16.3 – Facteur de structure statique ($\omega = 0$) du réseau kagome à différentes températures. Les hexagones représentent les zones de Brillouin. Différentes échelles d'intensité de valeur maximale I_0 sont utilisées pour pouvoir comparer l'allure des résultats aux différentes températures. (a) $T = J$ et $I_0 = 2$; (b) $T = 10^{-1}J$ et $I_0 = 10$; (c) $T = 10^{-2}J$ et $I_0 = 2 \times 10^2$; (d) $T = 10^{-3}J$ et $I_0 = 5 \times 10^3$; (e) $T = 10^{-4}J$ et $I_0 = 10^5$.

de $\pi/6$ dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$. La première zone de Brillouin et les trois zones voisines, ainsi que les vecteurs $\mathbf{a}^*$ et $\mathbf{b}^*$, sont représentés en bleu.

La structure du signal élastique ($\omega = 0$) est très similaire aux résultats déjà obtenus par Monté Carlo dans le réseau pyrochlore à température finie dans le plan (111) qui matérialise un réseau kagome [Moessner et Chalker, 1998a], ou encore dans le cas du réseau kagome, pour le modèle classique de spins à infinité de composantes à température nulle [Garanin et Canals, 1999]. Notons cependant que ces deux résultats sont obtenus par des calculs de corrélations instantanées (c'est-à-dire intégrés en énergie), et ne sont pas en principe directement comparables aux résultats présentés ici. Le poids spectral des excitations étant néanmoins très faible devant le poids du niveau fondamental à basse température, le spectre intégré en énergie est en réalité très proche du spectre à $\omega = 0$.

On remarque sur la Fig. 16.3 que l'intensité est de plus en plus structurée lorsque la température diminue. Le poids spectral, qui à haute température est distribué sur une grande surface de l'espace réciproque, se localise petit à petit autour des points correspondant à la structure magnétique $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ lorsque la température diminue. Ceci est en accord avec les résultats déjà obtenus par simulations Monté Carlo, qui indiquent la présence d'un ordre à courte portée de type $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ à basse température en l'absence de perturbations extérieures [Chalker *et al.*, 1992; Chubukov, 1992; Reimers et Berlinsky, 1993]. Les maximums d'intensité, correspondant aux réflexions magnétiques de la phase $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$, sont observés aux sommets des hexagones, en $\mathbf{Q}_0 = 2\pi(\pm\frac{2}{3}, \pm\frac{1}{3})$, $\mathbf{Q}_1 = 2\pi(\pm\frac{1}{3}, \pm\frac{2}{3})$, et $\mathbf{Q}_2 = 2\pi(\mp\frac{1}{3}, \pm\frac{2}{3})$ (pics de faible intensité), et en $2\mathbf{Q}_0$, $2\mathbf{Q}_1$, $2\mathbf{Q}_2$ (pics de forte intensité) (voir Fig. 16.3 (d,e)).

De plus, à basse température, on remarque l'absence de poids spectral dans la première zone de Brillouin, et plus particulièrement à $\mathbf{Q} = 0$, ce qui n'est pas le cas dans le régime à $T = J$. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, un tel système minimise son énergie de manière à ce que la somme des spins sur chaque triangle soit nulle. Ainsi, à $\mathbf{Q} = 0$, le facteur de structure, qui est égal au carré de la somme de tous les spins du réseau, doit tendre vers 0 à basse température.

16.2.2 Etude préliminaire des excitations de basse énergie

La figure 16.4 présente des coupes du facteur de structure dynamique dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ réalisées à $\omega = J$, pour $T = J$ (a), $10^{-1}J$ (b), $10^{-2}J$ (c), $10^{-3}J$ (d), et $10^{-4}J$ (e). Les résultats obtenus pour la phase pure $q = 0$ par les calculs d'ondes de spins linéaires classiques à $\omega = J$ sont indiqués par les cercles rouges, et seront utilisés comme point de comparaison. Quant à la figure 16.5, c'est un ensemble de cartes d'intensité dans la direction Q_a, pour $Q_b = 0$ à différentes températures ($T = J$ (a), $0.5J$ (b), $10^{-1}J$ (c), $10^{-2}J$ (d), $10^{-3}J$ (e), et $10^{-4}J$ (f)). De la même façon que précédemment, les résultats des calculs d'ondes de spins linéaires sont présentés pour la phase $q = 0$ (a,b,c,d,e) et $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (f).

Ces figures montrent clairement l'apparition d'excitations dispersives, en particulier en dessous de $T = 10^{-2}J$, température à partir de laquelle les excitations semblent beaucoup mieux définies. La largeur des signaux observés en ω et $\mathbf{Q}$ diminue avec la température, ce qui est caractéristique d'une augmentation du temps

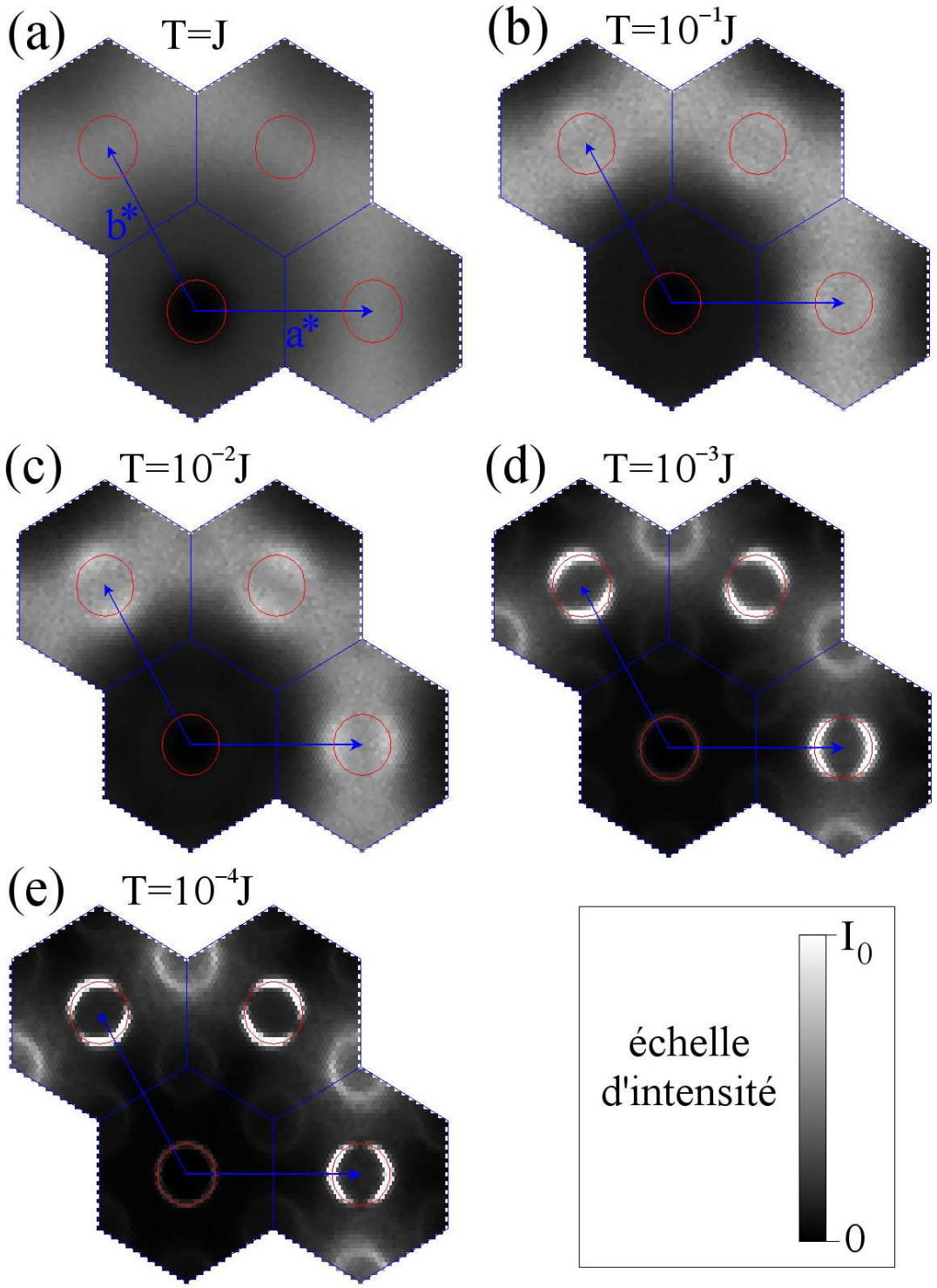


FIG. 16.4 – Structure des excitations à $\omega = J$ du réseau kagome à différentes températures : (a) $T = J$; (b) $T = 10^{-1}J$; (c) $T = 10^{-2}J$; (d) $T = 10^{-3}J$; (e) $T = 10^{-4}J$. L'intensité maximum utilisée pour les différentes températures est $I_0 = 4$. On remarque la présence d'extinctions sur les branches dispersives partant des centres de zones.

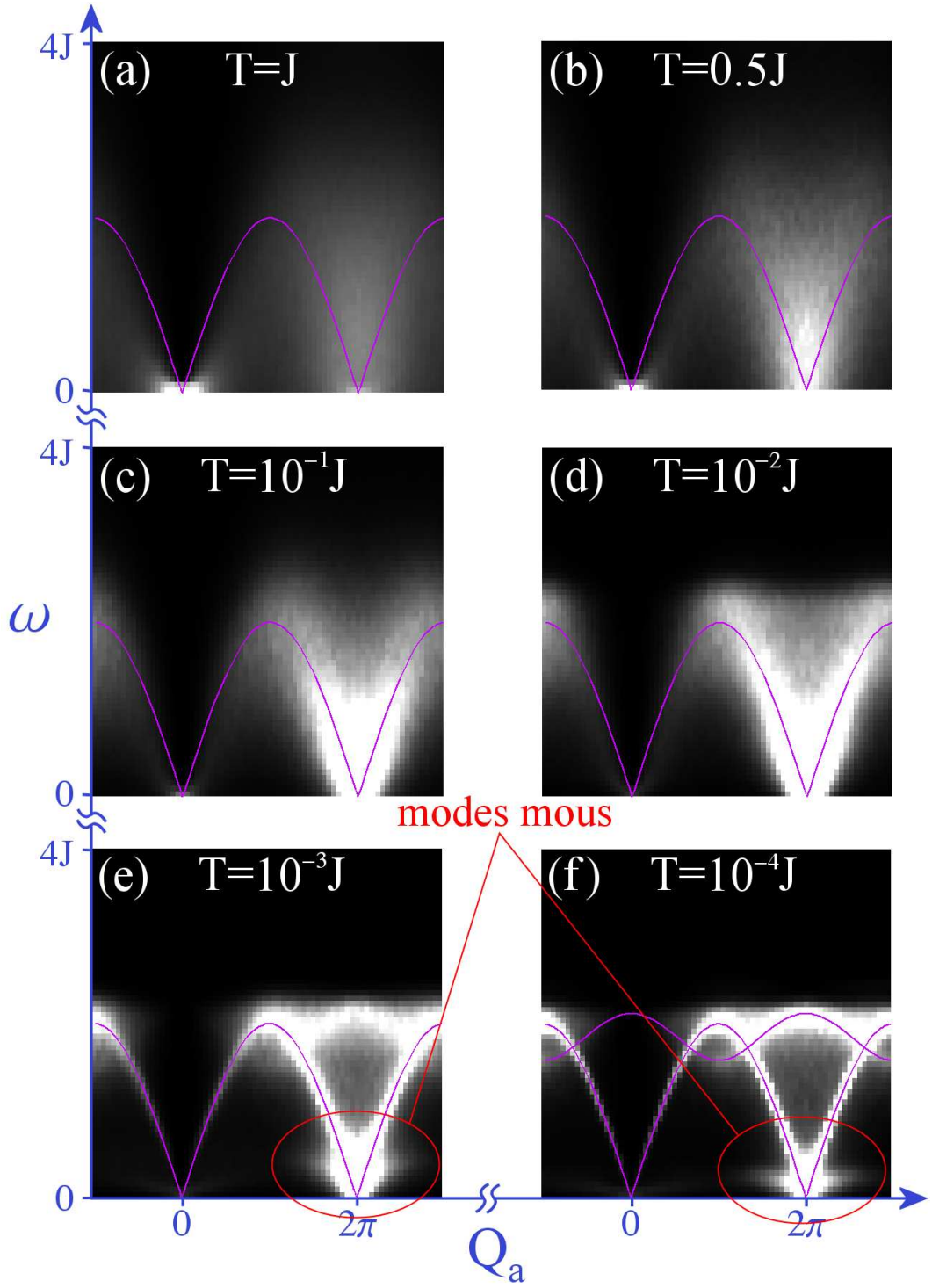


FIG. 16.5 – Carte d'intensité dans la direction Q_a, pour $Q_b = 0$ à $T = J$ (a), $0.5J$ (b), $10^{-1}J$ (c), $10^{-2}J$ (d), $10^{-3}J$ (e), et $10^{-4}J$ (f). Les résultats des calculs d'ondes de spins linéaires sont tracés pour la phase $q = 0$ (a,b,c,d,e) et pour la phase $q = \sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (f). A basse température, les calculs de dynamique de spins donnent des résultats très similaires aux calculs d'ondes de spins linéaires pour la phase $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$. On remarque que les modes mous deviennent visibles à $T = 10^{-3}J$.

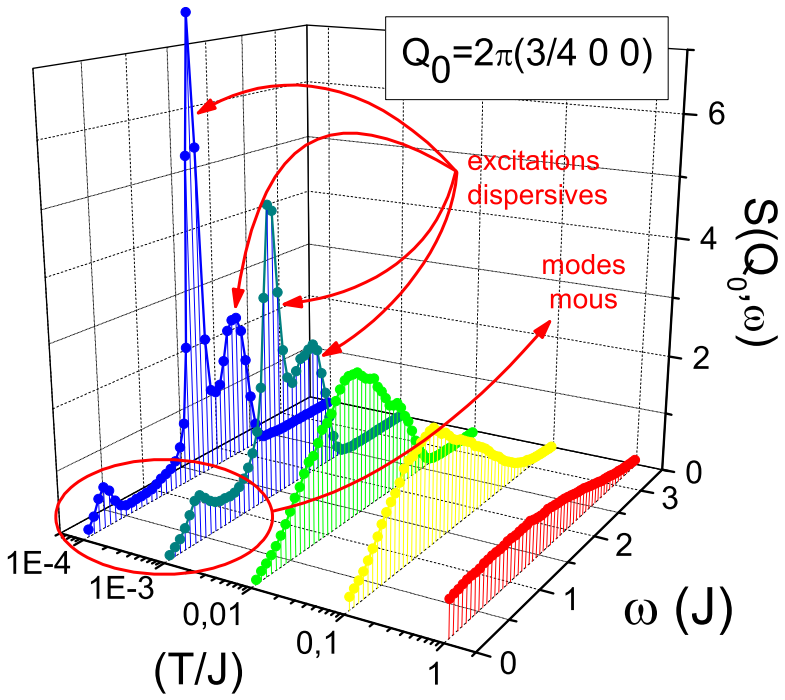


FIG. 16.6 – Facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q},\omega)$ en $\mathbf{Q} = 2\pi(\frac{3}{4},0)$, en fonction de ω. Différents pics d'excitations sont observés pour des températures inférieures à $10^{-2}J$.

de vie de ces excitations ainsi que de la longueur de corrélation dans le système[1]. Une analyse quantitative de ces résultats est à venir, et pourrait ainsi permettre de déterminer de quelle façon le temps de vie des excitations ainsi que la longueur de corrélation varient avec la température. On peut d'ores et déjà remarquer que la largeur en énergie des excitations semble plus élevée à haute énergie, impliquant ainsi des temps de vie plus faibles que pour les excitations de basse énergie. Ceci est visible en particulier sur la figure 16.6, représentant la fonction de diffusion en fonction de l'énergie à différentes températures au point $\mathbf{Q} = 2\pi(\frac{3}{4},0)$: il semble que la largeur à mi-hauteur de l'excitation à $\omega = 2J$ soit plus élevée que pour $\omega = 1.4J$.

Les figures 16.4 et 16.5 montrent que la forme et l'amplitude des excitations obtenues pour $T \leq 10^{-2}J$ sont très similaires à celles de la phase pure $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [Harris *et al.*, 1992]. On remarque en particulier que ces excitations sont localisées aux mêmes points de l'espace réciproque, c'est-à-dire aux centres et aux sommets des hexagones. Ces résultats semblent donc confirmer que la phase $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ est favorisée à très basse température, faisant ainsi l'objet d'une sélection entropique.

L'affinement des spectres d'excitation quand la température décroît, apparaît plus clairement Fig. 16.6. On observe en particulier à $T = 10^{-3}J$ et $10^{-4}J$ la présence de plusieurs bosses d'excitations à énergies finies : les deux bosses à haute énergie ($\omega \simeq 1.4J$ et $2J$) correspondent à deux branches dispersives et leur position semble assez peu varier entre les deux températures ; la bosse à basse énergie, quant à

[1]Le temps de vie des excitations (resp. la longueur de corrélation) est inversement proportionnel(le) à la largeur des signaux en énergie (resp. en $\mathbf{Q}$).

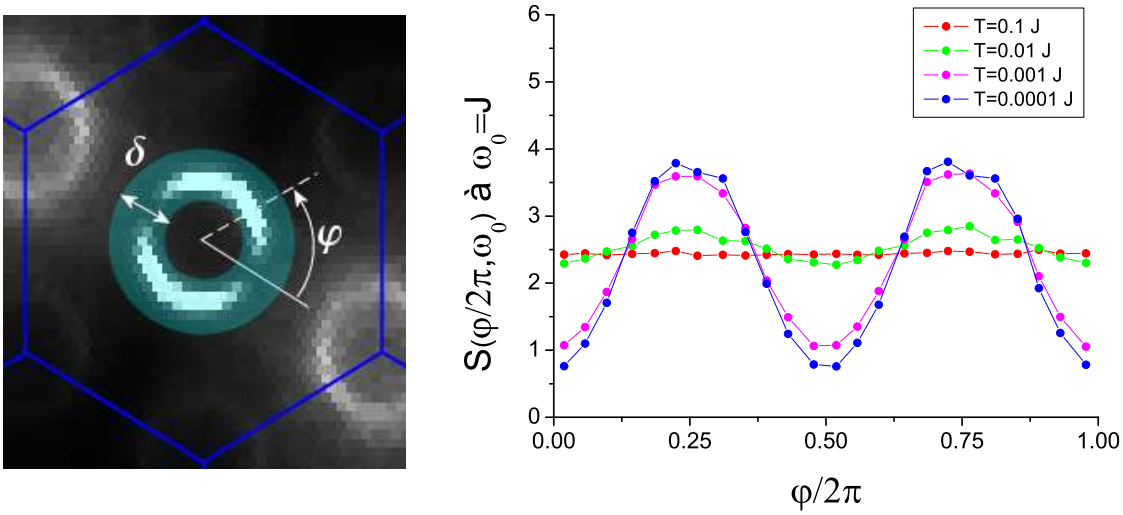


FIG. 16.7 – *(gauche)* Excitations anisotropes autour de $\mathbf{Q} = 2\pi(1,1)$ pour $\omega = J$ à $T = 10^{-4}J$. Le rayon δ du disque en surbrillance met en évidence la zone sur laquelle est effectuée l'intégration du signal dans la figure 16.7. *(droite)* Facteur de structure d'une excitation anisotrope pour $\omega = J$ en fonction de l'angle φ. La distribution de poids spectral devient non-uniforme autour de $T = 10^{-2}J$ et s'accentue lorsque la température diminue.

elle, est probablement associée à la branche habituellement non dispersive à $\omega = 0$ dans les calculs d'ondes de spins linéaires. Ces modes mous sont aussi visibles sur les coupes (e) et (f) de la figure 16.5, mais leur intensité décroît toutefois très rapidement en s'éloignant du point $Q_a = 2\pi$. Le caractère faiblement dispersif de ces modes d'excitation est probablement lié à la présence de non-linéarités dans le système. L'effet des non-linéarités diminuant alors avec la température, l'excitation se rapproche lentement de $\omega = 0$ ($\omega = 0.4J$ à $T = 10^{-3}J$ et $\omega = 0.25J$ à $T = 10^{-4}J$). De plus, la branche à faible énergie n'est visible qu'à $T = 10^{-3}J$ et $10^{-4}J$ (Fig. 16.5 (e) et (f)), ce qui confirme les résultats de Reimers et Berlinsky [Reimers et Berlinsky, 1993], annonçant que les modes mous disparaissent pour $T \gtrsim 10^{-2}J$.

16.2.3 Distribution non-uniforme du poids spectral

La figure 16.4 montre différents « types » d'excitation, ayant chacun une distribution de poids spectral différente. Tandis que le poids spectral des excitations aux sommets des hexagones semble être uniformément distribué, comme c'est habituellement le cas pour des réseaux plus conventionnels (réseaux carré ou triangulaire), les excitations au centre des zones présentent des extinctions dans des directions bien particulières. Notons par ailleurs que cette anisotropie du poids spectral respecte bien l'invariance par des rotations de $\pi/6$ autour de l'axe perpendiculaire au plan kagome.

De manière à mieux caractériser cette anisotropie, le poids spectral des excitations a été tracé en fonction de l'angle φ qui est défini sur la Fig.16.7 *(gauche)*. Cet angle prend des valeurs de 0 à 2π parcourant ainsi le disque en surbrillance, et le si-

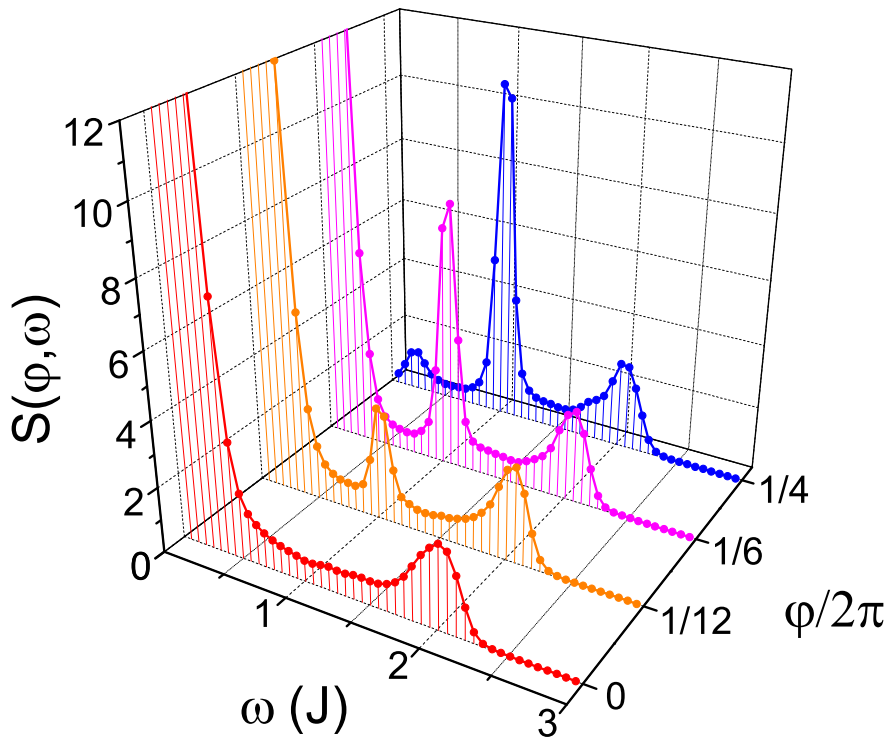


FIG. 16.8 – Facteur de structure dynamique tracé en fonction de ω pour différentes valeurs de φ. Pour $\varphi = 0$, aucune excitation n'est observée aux alentours de $\omega = J$, tandis que le signal est maximal pour $\varphi = \pi/2$.

gnal est intégré sur une certaine largeur δ. Le résultat est présenté Fig.16.7 *(droite)* pour différentes températures allant de $0.1J$ à $10^{-4}J$, pour $\omega = J$. A $T = 0.1J$, le signal est uniforme, ce qui est cohérent avec la figure 16.4 (b) montrant l'absence d'excitation structurée à cette température. Une faible anisotropie apparaît à $T = 0.01J$, et s'amplifie lorsque la température diminue. Notons par ailleurs que cette température correspond à l'apparition des états coplanaires, probablement liée à la structuration des excitations. La figure 16.8 montre le signal qui serait observé par des mesures de diffusions neutroniques en fonction de ω, pour plusieurs points $\mathbf{Q}$ sur le mode d'excitation, dans différentes direction φ.

Deux principales hypothèses pourraient permettre d'expliquer ce phénomène d'extinction. Il est possible qu'il soit une conséquence de l'absence d'ordre magnétique à longue portée dans le système. Ainsi, nous avons pensé, dans un premier temps, à un effet d'interférences entre les différentes branches d'excitation : le réseau étant désordonné, la distribution de poids spectral dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ est assez large à $\omega = 0$, et les excitations peuvent alors partir de nombreux endroits du réseau réciproque. La seconde hypothèse qui nous est venue à l'esprit est d'origine géométrique, et est alors simplement liée à la position des spins et à la géométrie de maille cristallographique du réseau kagome. Cependant, il paraît difficile à ce stade de déterminer quelle hypothèse est la plus probable.

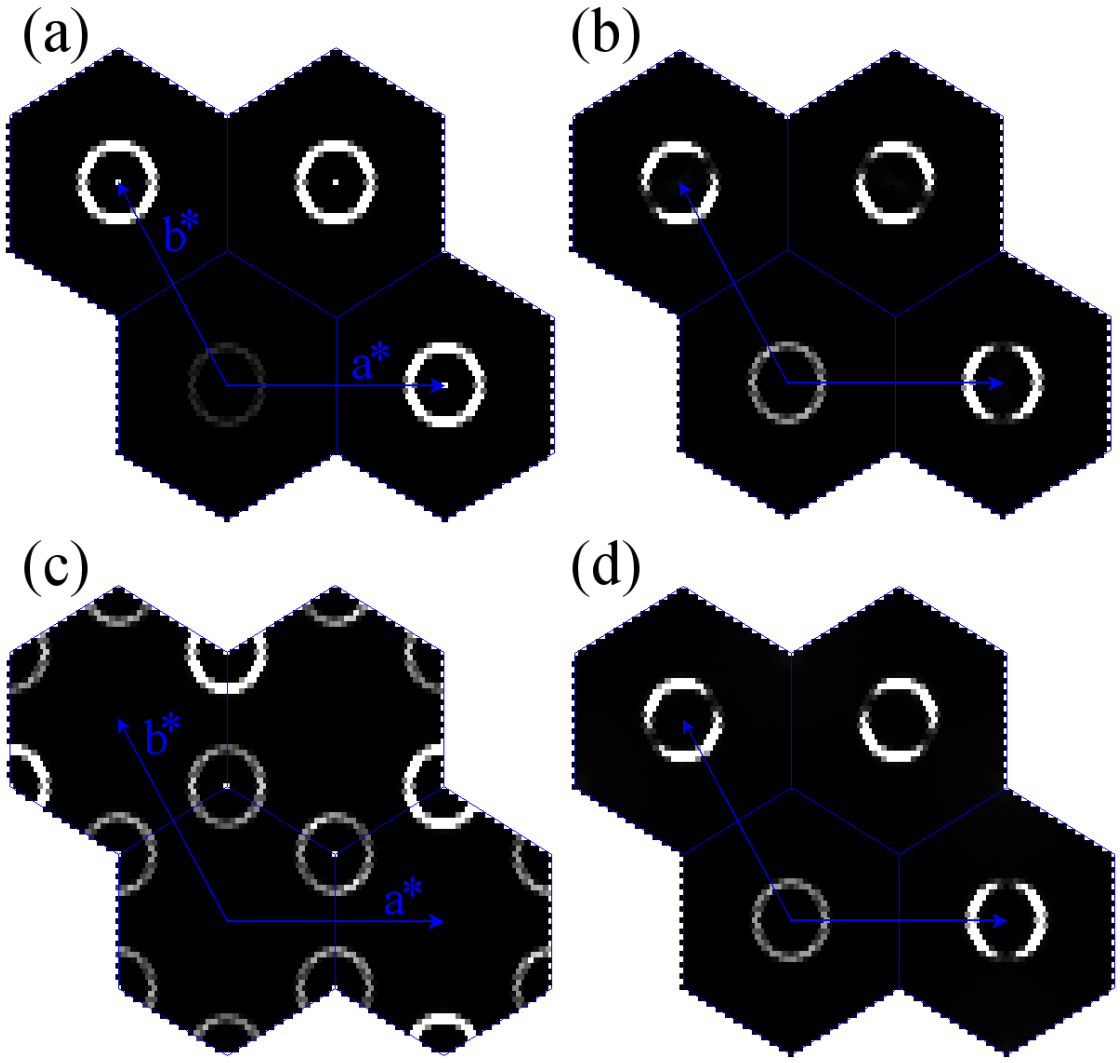


FIG. 16.9 – (a) Excitations dans le plan (x, y) pour la phase $q = 0$; (b) excitations hors-plan pour la phase $q = 0$; (c) excitations dans le plan (x, y) pour la phase $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$; (d) excitations hors-plan (x, y) pour la phase $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$, à $\omega = J$.

16.3 Facteur de structure de phases pures

Pour mieux comprendre l'origine de la distribution non-uniforme du poids spectral, nous avons effectué des calculs de dynamique de spins sur les phases pures $q = 0$ et $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Dans ces calculs, nous n'utilisons pas de bain thermique, et l'état initial est en fait construit de manière à être très proche de l'état fondamental choisi. Pour cela, le système est excité en désorientant légèrement chacun des spins du réseau à partir de son orientation dans l'état fondamental, d'un angle aléatoire $\theta \ll 1$. Ceci revient à injecter uniformément dans le réseau une quantité d'énergie prédéterminée, qui dans nos calculs était d'environ $\Delta E \simeq 0.04J$. Les équations du mouvement sont ensuite intégrées sur une certaine gamme de temps. La condition $\theta \ll 1$ nous assure que le système reste très proche de sa configuration initiale au cours de l'intégration, ce qui exclut l'apparition de désordre magnétique, et nous

permet en plus d'obtenir des résultats proches de ceux de l'approximation linéaire. Nos résultats seront ainsi plus faciles à analyser.

Comme nous l'avons déjà signalé à plusieurs reprises, la sélection entropique dans le réseau kagome favorise l'apparition à basse température des états coplanaires. De manière à séparer la contribution des excitations dans ce plan et hors de ce plan défini par les spins, nous nous sommes intéressés aux quantités $S^{\alpha\alpha}(\mathbf{Q},\omega)$, définies par :

$$S^{\alpha\alpha}(\mathbf{Q},\omega) = \frac{1}{N_{sp}} \sum_{i,j=1}^{N_{sp}} \iint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t\mathrm{d}t' \langle S_i^{\alpha}(t) S_j^{\alpha}(t') \rangle \mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R_j}-\mathbf{R_i})} \mathrm{e}^{-i\omega(t'-t)}, \qquad (16.3)$$

où α correspond aux composantes x,y, ou z des spins. Ainsi, en choisissant d'orienter les spins dans le plan (x,y), S^{xx} et S^{yy} nous renseignent sur les excitations dans le plan (Fig. 16.2 (c)), tandis que S^{zz} nous donne des informations sur les excitations hors du plan (Fig. 16.2 (b)).

Les résultats, présentés Fig. 16.9 ((a,b) pour la phase $q = 0$, (c,d) pour la phase $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$), indiquent la présence d'extinctions sur certaines excitations. Ainsi, la distribution non-uniforme du poids spectral se retrouve tant dans le facteur de structure dynamique de phases quelconques thermalisées à une température donnée, que dans le facteur de structure de phases ordonnées. Comme nous l'avons déjà mentionné, les deux principales hypothèses concernant l'origine de l'anisotropie du poids spectral sont l'absence d'ordre magnétique et la géométrie du réseau. Le désordre étant complètement absent des phases considérées ici, la géométrie est probablement l'hypothèse la plus pertinente.

Dans le cas de la phase $q = 0$, nous retrouvons bien les deux branches dispersives identiques partant des centres de zone. Cependant, seul le mode d'excitation hors-plan paraît non-uniforme (Fig. 16.9 (a) et (b)). Les choses semblent néanmoins plus complexes pour la structure $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$: au phénomène d'anisotropie s'ajoute l'extinction complète de certains modes d'excitations. Ainsi, aux centres des zones, les excitations planaires sont absentes (Fig. 16.9 (c)), tandis qu'aux sommets des hexagones, ce sont les excitations hors-plan qui sont éteintes (Fig. 16.9 (d)). Notons de plus que la forme et l'intensité des excitations pour la phase $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ semblent très proches des résultats des calculs thermalisés à $T = 10^{-3}$ et $10^{-4}J$, présentés dans la section précédente (cf. Fig. 16.4). Ceci confirme donc que la phase $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ est favorisée à très basse température, contrairement à la phase $q = 0$ pour laquelle aucune excitation partant des sommets des hexagones n'est observée. De plus, cette dernière présente à la fois des excitations uniformes (Fig. 16.9 (a)) et non-uniformes (Fig. 16.9 (b)) aux centres des hexagones, ce qui n'est pas représentatif de ce que nous avons pu observer par exemple sur la figure 16.4, où seules les excitations anisotropes sont visibles aux centres des zones.

De manière à comprendre ces différents résultats et confirmer l'origine géométrique de ce phénomène, le facteur de structure dynamique a été calculé explicitement par un modèle simple dans l'approximation linéaire pour la phase $q = 0$. Cette phase est en effet la plus simple à traiter étant donné qu'elle ne contient que trois spins par maille magnétique au lieu de neuf pour la phase $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Dans ce traitement, où chaque spin au temps t se réécrit $\mathbf{S}_i^{\alpha}(t) = \mathbf{S}_i^{\alpha} + \delta\mathbf{S}_i^{\alpha}(t)$, avec $\mathbf{S}_i^{\alpha}$ la position du

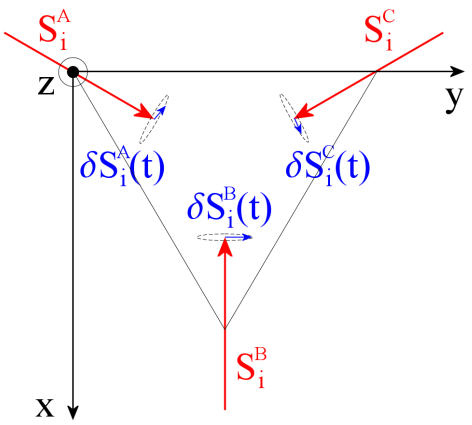


FIG. 16.10 – Les spins $\mathbf{S}_i^\alpha(t)$ de chacun des sous-réseaux α =A, B, et C sont décomposés comme la somme de deux termes : $\mathbf{S}_i^\alpha$ étant la position du spin dans l'état fondamental, et $\delta\mathbf{S}_i^\alpha(t)$ représentant l'écart à cette position.

spin appartenant au sous-réseau α dans l'état fondamental, et $\delta\mathbf{S}_i(t)$ l'écart à cette position, le facteur de structure défini par (15.28) peut se décomposer en une somme de trois termes :

$$S(\mathbf{Q},\omega) \quad \propto \quad S(\mathbf{Q},0) + \delta S_1(\mathbf{Q},\omega) + \delta S_2(\mathbf{Q},\omega), \tag{16.4}$$

où les contributions $S(\mathbf{Q},0)$, $\delta S_1(\mathbf{Q},\omega)$ et $\delta S_2(\mathbf{Q},\omega)$ sont respectivement d'ordre zéro, un et deux en δ :

$$S(\mathbf{Q},0) \quad \propto \quad \sum_{ij}\sum_{\alpha\beta}\langle \mathbf{S}_i^\alpha \cdot \mathbf{S}_j^\alpha\rangle \mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{ij}}\mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha\beta}} \tag{16.5}$$

$$\delta S_1(\mathbf{Q},\omega) \quad \propto \quad \sum_{ij}\int \mathrm{d}t \sum_{\alpha\beta}\langle \delta\mathbf{S}_i^\alpha(t) \cdot \mathbf{S}_j^\alpha\rangle \mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{ij}}\mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha\beta}}\mathrm{e}^{-i\omega(t)} \tag{16.6}$$

$$\delta S_2(\mathbf{Q},\omega) \quad \propto \quad \sum_{ij}\iint \mathrm{d}t\mathrm{d}t' \sum_{\alpha\beta}\langle \delta\mathbf{S}_i^\alpha(t) \cdot \delta\mathbf{S}_j^\alpha(t')\rangle \mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{ij}}\mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha\beta}}\mathrm{e}^{-i\omega(t-t')} \tag{16.7}$$

avec $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ et $\mathbf{r}_{\alpha\beta} = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta$, $\mathbf{R}_i$ (resp. $\mathbf{R}_j$) étant la position de la maille i (resp. j), et $\mathbf{r}_\alpha$ (resp. $\mathbf{r}_\beta$) la position du spin $\mathbf{S}_i^\alpha$ (resp. $\mathbf{S}_j^\beta$) dans cette maille.

En considérant que les excitations élémentaires sont des ondes de spins linéaires, chacun des spins $S_i^\alpha(t)$ des trois sous-réseaux A, B et C, s'exprime alors dans le repère (x,y,z) comme sa position moyenne plus une petite perturbation de faible

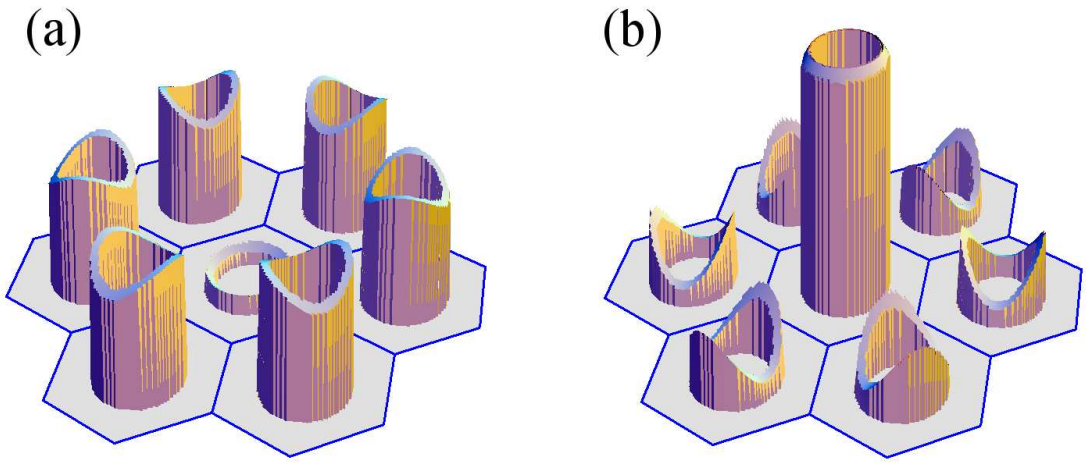


FIG. 16.11 – Poids spectral des excitations dans le plan (a) et hors du plan (b) pour la phase $q = 0$ à $\omega = J$.

amplitude $\delta_\alpha^{xy,z}$ (cf. Fig. 16.10) :

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}_i^A(t) = \mathbf{S}_i^A + \delta\mathbf{S}_i^A(t) = & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{-\sqrt{3}}{2}\delta_A^{xy} \sin(\mathbf{Q_0}\cdot\mathbf{R}_i - \omega_0 t + \varphi_A) \\ \frac{1}{2}\delta_A^{xy} \sin(\mathbf{Q_0}\cdot\mathbf{R}_i - \omega_0 t + \varphi_A) \\ \delta_A^z \cos(\mathbf{Q_0}\cdot\mathbf{R}_i - \omega_0 t + \varphi_A) \end{pmatrix}, \\
\mathbf{S}_i^B(t) = \mathbf{S}_i^B + \delta\mathbf{S}_i^B(t) = & \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ -\delta_B^{xy} \sin(\mathbf{Q_0}\cdot\mathbf{R}_i - \omega_0 t + \varphi_B) \\ \delta_B^z \cos(\mathbf{Q_0}\cdot\mathbf{R}_i - \omega_0 t + \varphi_B) \end{pmatrix}, \\
\mathbf{S}_i^C(t) = \mathbf{S}_i^C + \delta\mathbf{S}_i^C(t) = & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}\delta_C^{xy} \sin(\mathbf{Q_0}\cdot\mathbf{R}_i - \omega_0 t + \varphi_C) \\ \frac{1}{2}\delta_C^{xy} \sin(\mathbf{Q_0}\cdot\mathbf{R}_i - \omega_0 t + \varphi_C) \\ \delta_C^z \cos(\mathbf{Q_0}\cdot\mathbf{R}_i - \omega_0 t + \varphi_C) \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{16.8}$$

où $\mathbf{Q}_0$ et ω_0 sont respectivement le vecteur de propagation et l'énergie de la branche d'excitation considérée. Les amplitudes δ_α^{xy} et δ_α^z ($\alpha = A, B, C$) sont différentes dans le cas où les excitations ne sont pas isotropes dans l'espace. Les phases φ_α reflètent quant à elles le déphasage pouvant exister entre chacun des spins appartenant à une même maille. En effet, si $\mathbf{Q}_0$ permet de propager la structure magnétique d'une maille à une autre, il ne fournit pas d'information sur la structure à l'intérieur de la maille. Ainsi, lorsqu'une maille contient plusieurs spins, il est nécessaire d'introduire une phase φ_α pour chaque sous-réseau α.

Après un simple calcul, on obtient alors, en introduisant (16.8) dans (16.5), (16.6), et (16.7), que seule la contribution $\delta S_2(\mathbf{Q}, \omega)$ donne du poids aux énergies non nulles. En séparant les contributions hors du plan, notées δS_2^z des contributions dans le plan

(x, y), notées δS_2^{xy}, on obtient finalement :

$$\delta S_2^{xy} = \frac{1}{8}\left(9 - \Big|\sum_{\alpha=1}^{3} \delta_\alpha^{xy} \mathrm{e}^{i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_\alpha+\varphi_\alpha)}\Big|^2\right) \delta(\mathbf{Q}-\mathbf{Q_0})\,\delta(\omega-\omega_0) \tag{16.9}$$

$$\delta S_2^{z} = \frac{1}{4}\Big|\sum_{\alpha=1}^{3} \delta_\alpha^{z} \mathrm{e}^{i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_\alpha+\varphi_\alpha)}\Big|^2 \delta(\mathbf{Q}-\mathbf{Q_0})\,\delta(\omega-\omega_0). \tag{16.10}$$

Le facteur de structure dépend alors des amplitudes $\delta_\alpha^{xy,z}$ et des phases φ_α, qui ne sont a priori pas connues.

Considérons dans une première approche le cas où toutes les phases sont nulles et les amplitudes égales à un, ce qui revient alors à considérer que les trois spins de chaque maille oscillent circulairement et en phase. Notons que cette hypothèse n'a peut-être aucune réalité physique. Le résultat pour $\omega = J$, présenté Fig. 16.11, est très proche de ce qui a été observé par les calculs de dynamique de spins. En particulier, la répartition non-uniforme du poids spectral est bien reproduite pour les excitations hors du plan (figure de droite). Ainsi, à partir de ce modèle linéaire très simple, ne considérant par ailleurs aucun terme anisotrope dans l'Hamiltonien, il nous est possible de reproduire qualitativement les résultats observés dans les calculs de dynamique de spin.

Bien que le cas considéré ici ne soit pas complètement en accord avec les calculs numériques (l'excitation dans la première zone de Brillouin semble plus intense que ce qui a été observé ; les excitations dans le plan sont légèrement anisotropes ce qui ne semblait pas être le cas dans les calculs numériques), les similarités observées nous amènent à penser que la compréhension de ces phénomènes d'anisotropie est en bonne voie. Nous envisageons de réaliser une étude plus détaillée en fonction des phases et des amplitudes apparaissant dans l'équation (16.10). Pour cela, le calcul des états propres des modes d'excitations par un calcul classique d'ondes de spins linéaires est prévu.

Conclusion

Cette partie a été dédiée à des calculs classiques de dynamique de spins. Après avoir décrit en détail les méthodes utilisées (méthodes Monté Carlo et intégration numérique), différents résultats ont été présentés dans le cas du réseau kagome. Des études statiques antérieures avaient permis de montrer que ce réseau, de par sa géométrie, présente une forte dégénérescence des états de plus basse énergie et semble désordonné à toute température finie. En dessous de $T = 10^{-2}J$, le phénomène d'ordre par le désordre sélectionne les états coplanaires, et on observe en particulier l'apparition d'un ordre à courte portée de type $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Le calcul du facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$ à $\omega = 0$ dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ du réseau réciproque nous a permis dans un premier temps de retrouver la présence d'un ordre à courte portée de type $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, avec une longueur de corrélation augmentant lorsque la température diminue. Ces résultats ne permettent cependant pas de déterminer si cette longueur de corrélation diverge à température nulle.

L'étude dynamique nous a permis, quant à elle, de mettre en évidence l'existence d'excitations cohérentes très similaires aux ondes de spins linéaires obtenues pour la phase $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Bien que la présence de ce type d'excitations soit très courante dans le cas où les corrélations de spins sont à décroissance algébrique, ce résultat est assez inattendu dans le cas du réseau kagome, celui-ci étant caractérisé par des corrélations à très courte portée. Nous avons pu également vérifier la présence de modes mous à énergie finie, qui se rapprochent lentement de l'état de plus basse énergie lorsque la température tend vers 0, et deviennent inexistants à des températures supérieures à $10^{-2}J$. De manière plus générale, toutes les branches d'excitations observées sont beaucoup mieux définies en dessous de $T = 10^{-2}J$. Cette température concordant avec la sélection des états coplanaires, on peut imaginer que l'apparition de cette rigidité est en partie à l'origine de la mise en place d'excitations cohérentes. Par ailleurs, une étude quantitative est prévue pour nous permettre de déduire de quelle façon varient les temps de vie $\tau_{\mathbf{Q}}$ de ces excitations en fonction du vecteur de diffusion et de la température.

Le point le plus intéressant et tout à fait inattendu de notre étude est certainement la distribution non-uniforme du poids spectral sur les excitations hors du plan défini par les spins. Cette anisotropie des excitations a été observée aussi bien sur des phases quelconques thermalisées à une température donnée (pour $T \lesssim 10^{-2}J$), que sur des phases ordonnées particulières ($q = 0$ et $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$). Ceci nous a permis de déduire que l'origine de cette anisotropie du poids spectral n'est probablement pas due à la présence de désordre mais plutôt à la géométrie du réseau. Le calcul explicite du facteur de structure dans l'approximation linéaire, présenté dans la sous-section 16.2.3 pour la phase $q = 0$, semble aller dans ce sens, bien que les

résultats obtenus dépendent de paramètres qui restent à déterminer. De plus, ces calculs semblent indiquer une faible anisotropie des excitations planaires, ce qui n'a pas été observé dans la limite de résolution des calculs numériques. Un meilleur échantillonnage du nombre de mesures serait nécessaire afin d'augmenter la statistique, et ainsi permettre de confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Le code a été développé de façon à être très modulable, et ainsi permettre l'étude de tout type de réseau magnétique (1D, 2D, ou 3D), sous différentes conditions de température, de champ magnétique appliqué, et pour des spins Heisenberg isotropes ou non (anisotropies sur site Ising ou XY). Pour des études plus fines, un calcul de l'erreur pour le facteur de structure reste cependant à implémenter. Bien que nous nous soyons limités, au cours de cette thèse, à l'étude de corrélations dynamiques dans le réseau kagome, de nombreuses autres études sont aujourd'hui envisagées. Ces dernières consistent, outre l'approfondissement des résultats présentés, à effectuer des calculs dynamiques équivalents pour différents réseaux frustrés ne présentant pas d'ordre magnétique à température finie (réseau pyrochlore, damier, réseau carré J1−J2, ...).

Conclusion générale

Au cours de ce manuscrit, nous avons présenté trois études, toutes liées au phénomène de frustration géométrique, dans des réseaux formés de triangles connectés par leurs sommets. L'ensemble des systèmes étudiés est caractérisé par l'absence d'ordre magnétique à longue portée dans les gammes de températures sondées. Dans ces études, nous pouvons dégager deux principaux « thèmes » : la frustration hiérarchique dans un système quantique, et l'étude des propriétés dynamiques dans le réseau kagome. Nous avons pu lors de cette thèse mettre en évidence plusieurs propriétés nouvelles et originales dans ces systèmes, que nous proposons de résumer.

Dans la première étude, nous nous sommes intéressé au composé $La_3Cu_2VO_9$, formé d'agrégats planaires frustrés constitués de spin $S = 1/2$. Nous avons ainsi tenté de décrire comment la frustration se manifeste dans ce système quantique nanoscopique. A température suffisamment basse, nous avons pu montrer l'apparition de fortes corrélations de spins dans les agrégats, ayant pour conséquence la formation de pseudo-spins collectifs de spins 1/2, dont la structure est bien décrite par des produits tensoriels de dimères singulets. A basse température ($T \lesssim 2$ K), les agrégats se corrèlent entre eux, entraînant l'apparition d'un ordre à courte portée. Ceci nous a amené à introduire la notion de corrélations hiérarchiques au sein du composé. Ces corrélations entre agrégats peuvent se développer dans plusieurs directions de l'espace, selon un tube orthogonal au plan des agrégats ou dans ce plan, les agrégats formant dans ce deuxième cas un réseau triangulaire. Ainsi, la notion de **frustration hiérarchique** pourrait se greffer à celle de hiérarchie des corrélations. Cependant, nous ne savons toujours pas à l'heure actuelle quel mécanisme de corrélation est favorisé.

Les études suivantes sout toutes les deux reliées à la **dynamique de spins dans le réseau kagome**. Tout d'abord, l'étude du composé $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, première réalisation expérimentale d'un réseau kagome de spins avec forte anisotropie magnétocristalline, a révélé que ce dernier, restant fluctuant dans toute la gamme de température sondée, semble être un bon candidat pour présenter un état liquide de spins. En particulier, aucune transition magnétique vers un ordre à longue portée ou un état de verre de spins n'a pu être détectée jusqu'à 300 mK, malgré une température de Curie-Weiss de l'ordre de quelques dizaines de Kelvins. Les premières mesures de diffusion inélastique de neutrons nous ont permis d'observer un ralentissement de la dynamique sous 300 K. Aux basses températures, la fenêtre temporelle des spectromètres utilisés ne semble cependant plus adaptée aux temps caractéristiques des fluctuations de spins dans le système. Dans ce cadre, des mesures sur spectromètre à échos de spin sont programmées pour décrire la dynamique jusqu'aux plus basses températures. Notons par ailleurs qu'une analyse complète des effets de champ cristallin dans ce système est actuellement en cours.

Enfin, nous avons étudié, à l'aide de simulations combinant des méthodes de Monté Carlo et d'intégration numérique, la dynamique de spins classiques dans un réseau kagome, où les corrélations de spins sont à très courte portée. Nous avons ainsi pu observer, dans le cas de spins Heisenberg isotropes, **le développement très inattendu d'excitations cohérentes** (de type $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$), habituellement observées dans des systèmes où les corrélations sont à suffisamment longue portée pour développer de telles excitations. La propagation de ces excitations est probablement liée au mécanisme de sélection entropique des états coplanaires, ce qui entraîne une

certaine rigidité dans le système. Par ailleurs, nous avons pu observer que la distribution de poids spectral sur certaines de ces excitations est non-uniforme. De plus, nous avons pu déterminer, à l'aide d'un modèle très simple, que cette **anisotropie du poids spectral des excitations** est en fait un effet de la géométrie particulière du réseau. Une étude plus détaillée des résultats obtenus pourrait nous permettre de caractériser quantitativement l'extension spatiale et temporelle des excitations dans ce système en fonction de la température.

Nous avons ainsi développé un outil numérique qui nous permet une description sans précédents des corrélations dynamiques dans un système désordonné en fonction du vecteur de diffusion. Les résultats obtenus pourront ainsi être directement confrontés à des expériences de diffusion inélastique de neutrons sur spectromètres trois-axes.

Bibliography

Affleck, I. (1989). Quantum spin chains and the Haldane gap. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1:3047.

Anderson, P. W. (1956). Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites. *Physical Review*, 102:1008.

Anderson, P. W. (1959). New approach to the theory of superexchange interactions. *Physical Review*, 115:2.

Anderson, P. W. (1973). Resonating Valence Bond : a new kind of insulators. *Materials Research Bulletin*, 8:153.

Anisimov, V. I., Zaanen, J. et Andersen, O. K. (1991). Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44:943.

Apetrei, A., Mirebeau, I., Goncharenko, I., Andreica, D. et Bonville, P. (2006). Microscopic Study of a Pressure-Induced Ferromagnetic-Spin-Glass Transition in the Geometrically Frustrated Pyrochlore $(Tb_{1-x}La_x)_2Mo_2O_7$. *Physical Review Letters*, 97:206401.

Awaga, K., Okuno, T., Yamaguchi, A., Hasegawa, M., Inabe, T., Maruyama, Y. et Wada, N. (1994). Variable magnetic interactions in an organic radical system of (m-N-methylpyridinium α-nitronyl nitroxide)$\cdot X^-$: a possible kagomé antiferromagnet. *Physical Review B*, 49:3975.

Azuma, M., Odaka, T., Takano, M., VanderGriend, D. A., Poeppelmeier, K. R., Narumi, Y., Kindo, K., Mizuno, Y., et Maekawa, S. (2000). Antiferromagnetic ordering of $S = 1/2$ triangles in $La_4Cu_3MoO_{12}$. *Physical Review B*, 62:R3588 – R3591.

Ballou, R. (2001). Geometric frustration in the RMn_2 Laves phase compounds. *Canadian Journal of Physics*, 79(11-12):1475–1485.

Ballou, R. (2007). Form Factors in Magnetic Scattering of Thermal Neutrons. *cond-mat*, 0706.0335v1.

Ballou, R., Canals, B., Elhajal, M., Lacroix, C. et Wills, A. S. (2003). Models for ordering in the jarosites kagomé systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 262:465–471.

Ballou, R., Lelièvre-Berna, E. et Fåk, B. (1996). Spin Fluctuations in $(Y_{0.97}Sc_{0.03})Mn_2$: A Geometrically Frustrated, Nearly Antiferromagnetic, Itinerant Electron System. *Physical Review Letters*, 76:2125.

Barry, J. H. et Khatun, M. (1997). Exact Solutions for Correlations in the Kagomé Ising Antiferromagnet. *International Journal of Modern Physics B*, 11(1-2):93.

Bée, M., éditeur (2000). *Diffusion quasiélastique des neutrons - Ecole thématique de la Société Française de Neutronique*, volume 10 de *Journal de Physique IV (Proceedings)*. EDP Sciences.

Bernu, B., Lecheminant, P., Lhuillier, C. et Pierre, L. (1994). Exact spectra, spin susceptibilities, and order parameter of the quantum Heisenberg antiferromagnet on the triangular lattice. *Physical Review B*, 50:10048–10062.

Bert, F., Bono, D., Mendels, P., Ladieu, F., Duc, F., Trombe, J.-C. et Millet, P. (2005). Ground state of the kagomé-like S=1/2 antiferromagnet volborthite $Cu_3V_2O_7(OH)_2.2H_2O$. *Physical Review Letters*, 95:087203.

Bert, F., Mendels, P., Olariu, A., Blanchard, N., Collin, G., Amato, A., Baines, C. et Hillier, A. D. (2006). Direct evidence for a dynamical ground state in the highly frustrated $Tb_2Sn_2O_7$ pyrochlore. *Physical Review Letters*, 97:117203.

Bertaut, E. F. (1961). Configurations magnétiques. Méthode de fourier. *Journal of physics and chemistry of solids*, 21:256.

Binder, K. et Heermann, D. W. (1988). *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, an Introduction*. Springer Series in Solid-State Sciences 80.

Binder, K. et Young, A. P. (1986). Spin glasses : Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern Physics*, 58:801.

Blöchl, P. E. (1994). Projector Augmented-Wave method. *Physical Review B*, 50:17953.

Bonnet, P., Payen, C., Mutka, H., Danot, M., Fabritchnyi, P., Stewart, J. R., Mellergård, A. et Ritter, C. (2004). Spin correlations in the pyrochlore slab compounds $Ba_2Sn_2Ga_{10-7p}ZnCr_{7p}O_{22}$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16:S835–S842.

Bono, D., Mendels, P., Collin, G. et Blanchard, N. (2004). Intrinsic susceptibility and bond defects in the novel two dimensional frustrated antiferromagnet $Ba_2Sn_2ZnCr_{7p}Ga_{107p}O_{22}$. *Physical Review Letters*, 92:217202.

Bordet, P., Gelard, I., Marty, K., Ibanez, A., Robert, J., Simonet, V., Canals, B., Ballou, R. et Lejay, P. (2006). Magnetic frustration on a kagomé lattice in $R_3Ga_5SiO_{14}$ langasite with R=Nd, Pr. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18:5147–5153.

Boutron, P. (1969). Anisotropie magnétique au-dessus du point d'ordre et paramètres d'environnement cristallin. *Journal de Physique*, 30:413.

Bramwell, S. T. et Gingras, M. J. P. (2001). Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. *Science*, 294:1495.

Broholm, C., Aeppli, G., Espinosa, G. P. et Cooper, A. S. (1990). Antiferromagnetic fluctuation and short-range order in a kagomé lattice. *Physical Review Letters*, 65(25):3173.

Brown, J. (2002). *Neutron Data Booklet*, volume Magnetic Form Factors.

Brown, W. F. (1970). *Principes de ferromagnétisme*. Dunod, Paris.

Cadavez-Peres, P., Mirebeau, I., Kahn, R., Goncharenko, I. N., Vincent, E., et Makarova, O. L. (2003). Magnetic fluctuations in frustrated Laves hydrides R $(Mn_{1-x}Al_x)_2Hy$ (R=Y,Tb). *Physical Review B*, 67:224426.

Canals, B. (2002). From the square lattice to the checkerboard lattice : Spin-wave and large-n limit analysis. *Physical Review B*, 65:184408.

Canals, B. et Garanin, D. A. (2001). Spin-liquid phase in the pyrochlore antiferromagnet. *Canadian Journal of Physics*, 79:1323.

Canals, B. et Lacroix, C. (1998). Pyrochlore antiferromagnet : a three-dimensional quantum spin liquid. *Physical Review Letters*, 80:2933.

Canals, B. et Lacroix, C. (2000). Quantum spin liquid : The Heisenberg antiferromagnet on the three-dimensional pyrochlore lattice. *Physical Review B*, 61:1149.

Capponi, S., Lacroix, C., Bacq, O. L., Pasturel, A. et Nunez-Regueiro, M. D. (2007). Valence Bond state in the delafossite $YCuO_{2.5}$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19:145233.

Chaboussant, G., Basler, R., Sieber, A., Ochsenbein, S. T., Desmedt, A., Lechner, R. E., Telling, M. T. F., Kögerler, P., Müller, A. et Güdel, H.-U. (2002). Low-energy spin excitations in the molecular magnetic cluster V_{15}. *Europhysics Letters*, 59(2):291–297.

Chalker, J. T., Holdsworth, P. C. W. et Shender, E. F. (1992). Hidden Order in a Frustrated System : Properties of the Heisenberg Antiferromagnet. *Physical Review Letters*, 68(6):855.

Chandra, P., Coleman, P. et Ritchey, I. (1993). The anisotropic kagomé antiferromagnet : a topological spin glass ? *J. Phys. I France*, 3:591–610.

Chandra, P. et Douçot, B. (1988). Possible spin-liquid state at large S for the frustrated square Heisenberg lattice. *Physical Review B*, 38:9335.

Chaudhury, R. et Shastry, B. S. (1988). Spin dynamics of EuO in the paramagnetic phase. *Physical Review B*, 37(10):5216.

Chen, K. et Landau, D. P. (1994). Spin-dynamics study of the dynamic critical behavior of the three-dimensional classical Heisenberg ferromagnet. *Physical Review B*, 49(5):3266.

Chubukov, A. (1992). Order from disorder in a kagomé antiferromagnet. *Physical Review Letters*, 69(5):832.

Cooley, J. W. et Tukey, J. W. (1965). An algorithm for the machine calculation of complex fourier series. *Mathematics of Computation*, 19:297–301.

Coqblin, B. (1977). *The electronic structure of rare-earth metals and alloys : the magnetic heavy rare-earths*. Academic Press.

DeGennes, P. G. (1957). Inelastic magnetic scattering of neutrons at high temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4:223–226.

Desclaux, J. P. (1975). A multiconfiguration relativistic Dirac-Fock program. *Computer Physics Communications*, 9(1):31–45.

Desclaux, J. P. et Freeman, A. J. (1978). Dirac-Fock studies of some electronic properties of actinide ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 8(2):119–129.

DeVries, M. A., Kamenev, K. V., Kockelmann, W. A., Sanchez-Benitez, J. et Harrison, A. (2007). Antisite disorder and the magnetic groundstate of an experimental $S = 1/2$ kagomé antiferromagnet. *cond-mat*, 0705.0654.

Dorner, B. (2001). Diffusion inélastique sur des composés magnétiques. *J. Phys IV France*, 11(Pr 9):225.

Dufeu, D., Eyraud, E. et Lethuillier, P. (2000). An efficient 8 T extraction vector magnetometer with sample rotation for routine operation. *Review of Scientific Instruments*, 71:458.

Elhajal, M., Canals, B. et Lacroix, C. (2002). Symmetry breaking due to Dzyaloshinsky-Moriya interactions in the kagomé lattice. *Physical Review B*, 66:014422.

Elstner, N. et Young, A. P. (1994). Spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet on the kagome lattice : High-temperature expansion and exact-diagonalization studies. *Physical Review B*, 50:6871.

Enjalran, M., Gingras, M. J. P., Kao, Y.-J., Maestro, A. D. et Molavian, H. R. (2004). The spin liquid state of the $Tb_2Ti_2O_7$ pyrochlore antiferromagnet : a puzzling state of affairs. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16:S673–S678.

Fak, B. (2001). Les excitations magnétiques et la diffusion inélastique de neutrons. *J. Phys IV France*, 11(Pr9):243.

Fouet, J.-B., Mambrini, M., Sindzingre, P. et Lhuillier, C. (2003). Planar pyrochlore : A valence-bond crystal. *Physical Review B*, 67:054411.

Freeman, A. J. et Watson, R. E. (1962). Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Physical Review*, 127:2058–2075.

Fritsch, V., Hemberger, J., Büttgen, N., Scheidt, E.-W., von Nidda, H.-A. K., Loidl, A. et Tsurkan, V. (2004). Spin and orbital frustration in $MnSc_2S_4$ and $FeSc_2S_4$. *Physical Review Letters*, 92:116401.

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. et Hiroi, Z. (2003). Muon Spin Relaxation and susceptibility studies of the pure and diluted spin 1/2 kagomé-like lattice system $(Cu_xZn_{1-x})_3V_2O_7(OH)_2.2H_2O$. *Physical Review Letters*, 91:207603.

Garanin, D. A. et Canals, B. (1999). Classical spin Liquid : Exact solution for the infinite-component antiferromagnetic model on the kagomé lattice. *Physical Review B*, 59(1):443.

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., et Tun, Z. (1999). Cooperative Paramagnetism in the Geometrically Frustrated Pyrochlore Antiferromagnet $Tb_2Ti_2O_7$. *Physical Review Letters*, 82:1012.

Gatteschi, D. et Sessoli, R. (2003). Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials. *Angewandte Chemie*, 42(3):268.

Gaulin, B. D., Reimers, J. N., Mason, T. E., Greedan, J. E. et Tun, Z. (1992). Spin freezing in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet $Tb_2Mo_2O_7$. *Physical Review Letters*, 69:3244.

Gavilano, J. L., Felder, E., Rau, D., Ott, H. R., Millet, P., Mila, F., Cichorek, T. et Mota, A. C. (2005). Unusual magnetic properties of the low-dimensional quantum magnet $Na_2V_3O_7$. *Physical Review B*, 72:064431.

Gavilano, J. L., Rau, D., Mushkolaj, S., Ott, H. R., Millet, P., et Mila, F. (2003). Low-Dimensional Spin S=1/2 System at the Quantum Critical Limit : $Na_2V_3O_7$. *Physical Review Letters*, 90:167202.

Gélard, I. (2004). Rapport de stage : Synthèse et étude de composés piézoélectriques de type langasite. Mémoire de D.E.A., ENSEEG.

Goldstone, J., Salam, A. et Weinberg, S. (1962). Broken Symmetries. *Physical Review*, 127:965.

Goodenough, J. B. (1963). *Magnetism and the chemical bond*. Intersciences Publishers.

Greedan, J. E. (2006). Frustrated rare earth magnetism : spin glasses, spin liquids, and spin ices in pyrochlore oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412:444–455.

Grenier, B. (2003-2004). *Cours de DEA : Diffusion neutronique*. CEA, Grenoble.

Haldane, F. D. M. (1983). Nonlinear field theory of large-spin Heisenberg antiferromagnets : semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Néel state. *Physical Review Letters*, 50:1153.

Harris, A. B., Kallin, C. et Berlinsky, A. J. (1992). Possible Néel ordering of the kagomé antiferromagnet. *Physical Review B*, 45(6):2899.

Harris, M. J., Bramwell, S. T., McMorrow, D. F., Zeiske, T., et Godfrey, K. W. (1997). Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $Ho_2Ti_2O_7$. *Physical Review Letters*, 79:2554.

Harrison, A., Kojima, K. M., Wills, A. S., Fudamato, Y., Larkin, M. I., Luke, G. M., Nachumi, B., Uemura, Y. J., Visser, D. et Lord, J. S. (2000). $\mu-$SR studies of the kagome antiferromagnet $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$. *Physica B : Phys. Cond. Mat.*, 289-290:217–220.

Helton, J. S., Matan, K., Shores, M. P., Nytko, E. A., Bartlett, B. M., Yoshida, Y., Takano, Y., Suslov, A., Qiu, Y., Chung, J.-H., Nocera, D. G. et Lee, Y. S. (2007). Spin dynamics of the spin-1/2 kagomé lattice antiferromagnet $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$. *Physical Review Letters*, 98:107204.

Henley, C. L. (1989). Ordering due to disorder in a frustrated vector antiferromagnet. *Physical Review Letters*, 62(17):2056.

Hiroi, Z. et Tsunetsugu, H., éditeurs (2007). *Proceedings of the internationnal conference on Highly Frustrated Magnetism*, volume 19, Osaka, Japan. IOP Publishing.

Hohenberg, P. et Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136:B864.

Holstein, T. et Primakoff, H. (1940). Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet. *Physical Review*, 58:1098.

Honda, Z., Katsumata, K. et Yamada, K. (2002). The spin gap in a quantum antiferromagnet on the kagomé lattice. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14:L625.

Huse, D. A. et Rutenberg, A. D. (1992). Classical antiferromagnet on the kagomé lattice. *Physical Review B*, 45(13):7536.

Hutchings, M. T. (1964). Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. *Solid State Physics*, 16:227–273.

Iwataki, T., Ohsato, H., Tanaka, K., Morokoshi, H., Sato, J. et Kawasaki, K. (2001). Mechanism of the piezoelectricity of langasite based on the crystal structures. *Journal of the European Ceramic Society*, 21:1409.

Jansson, K., Bryntse, I. et Teraoka, Y. (1996). Synthesis of a new compound in the La-Cu-V-O system : $La_3Cu_2VO_9$. *Materials Research Bulletin*, 31(7):827–835.

Jolicoeur, T. et Guillou, J. C. L. (1989). Spin-wave results for the triangular Heisenberg antiferromagnet. *Physical Review B*, 40:2727.

Kambe, T., Oshimaa, K., Fujitab, W. et Awaga, K. (2004). ESR study on the distorted kagome antiferromagnet m-MPYNN BF_4 1/3 acetone. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276(1):E1041–E1043.

Kano, K. et Naya, S. (1953). Antiferromagnetism. The kagomé Ising net. *Progress in Theoretical Physics*, 10:158.

Keren, A. (1994). Dynamical simulation of spins on kagomé and square lattices. *Physical Review Letters*, 72(20):3254.

Keren, A., Kojima, K., Le, L. P., Luke, G. M., Wu, W. D., Uemura, Y. J., Takano, M., Dabkowska, H. et Gingras, M. J. P. (1996). Muon-spin-rotation measurements in the kagomé lattice systems : Cr-jarosite and Fe-jarosite. *Physical Review B*, 53:6451.

Keren, A., Uemura, Y. J., Luke, G., Mendels, P., Mekata, M. et Asano, T. (2000). Magnetic dilution in the geometrically frustrated $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$ and the role of local dynamics : a muon spin relaxation study. *Physical Review Letters*, 84:3450.

Kim, D. Y., Gerling, R. W. et Landau, D. P. (1990). Spin-dynamics study of the classical anisotropic XY chain. *Physical Review B*, 42(1):631.

Kobayashi, Y., Takagi, T. et Mekata, M. (1998). Monte Carlo simulation for Ising spins on the corner-sharing tetrahedron lattices. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(11):3906–3912.

Kohn, W. et Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140:A1133.

Krauth, W. (1996). Introduction to Monte Carlo algorithms. *cond-mat*, 9612186.

Kresse, G. et Furthmüller, J. (2007). *VASP the guide*. Institut für Materialphysik, Viennes.

Lago, J., Lancaster, T., Blundell, S. J., Bramwell, S. T., Pratt, F. L., Shirai, M. et Baines, C. (2005). Magnetic ordering and dynamics in the XY pyrochlore antiferromagnet : a muon-spin relaxation study of $Er_2Ti_2O_7$ and $Er_2Sn_2O_7$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17:979–988.

Landau, D. P., Bunker, A., Evertz, H. G., Krech, M. et Tsai, S. H. (1999). Spin dynamics simulations - a powerful method for the study of critical dynamics. *cond-mat*, 9912375.

Landau, D. P. et Krech, M. (1999). Spin dynamics simulations of classical ferro and antiferromagnetic model system : comparison with theory and experiment. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11:R179–R213.

Lashley, J. C., Hundley, M., Migliori, A., Sarrao, J., Pagliuso, P. G., Darling, T. W., Jaime, M., Cooley, J. C., Hults, W. L., Morales, L., Thoma, D. J., Smith, J. L., Boerio-Goates, J., Woodfield, B. F., Stewart, G. R., Fisher, R. A. et Phillips, N. E. (2003). Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design Physical property measurement system. *Cryogenics*, 43:369–378.

Lecheminant, P., Bernu, B., Lhuillier, C., Pierre, L. et Sindzingre, P. (1997). Order versus disorder in the quantum Heisenberg antiferromagnet on the kagomé lattice using exact spectra analysis. *Physical Review B*, 56:2521.

Lee, S.-H., Broholm, C., Ratcliff, W., Gasparovic, G., Huang, Q., Kim, T. H. et Cheong, S.-W. (2002). Emergent excitations in a geometrically frustrated magnet. *Nature*, 418:856–858.

Leung, P. W. et Elser, V. (1993). Numerical studies of a 36-site kagomé antiferromagnet. *Physical Review B*, 47:5459.

Levy, M. (1979). Universal Variational Functionals of Electron Densities, First-Order Density Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the v-Representability Problem. *Proceedinfs of the National Academy of Sciences of the USA*, 76:6062.

Lovesey, S. W. (1984). *Theory of neutron scattering from condensed matter*.

Lüscher, A., Noack, R. M., Misguich, G., Kotov, V. N. et Mila, F. (2004). Soliton binding and low-lying singlets in frustrated odd-legged S=1/2 spin tubes. *Physical Review B*, 70:060405.

Lynn, J. W. (1975). Temperature dependence of the magnetic excitations in iron. *Physical Review B*, 11:2624.

Maegawa, S., Kaji, R., Kanou, S., Oyamada, A. et Nishiyama, M. (2007). Spin dynamics in classical and quantum Kagome lattice magnets studied by NMR. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(14):145250.

Majumdar, C. K. et Ghosh, D. K. (1969). On next-nearest-neighbor interaction in linear chain. II. *Journal of Mathematical Physics*, 10(8):1399.

Malo, S., VanderGriend, D. A., Poeppelmeier, K. R., Wang, Y. et Dravid, V. P. (2001). Crystal symmetry of $La_3Cu_2VO_9$ and $La_4Cu_3MoO_{12}$ derived from

the $YAlO_3$ hexagonal structure by trnasmission electron microscopy. *Solid State Sciences*, 3:17–23.

Mambrini, M. et Mila, F. (2000). RVB description of the low-energy singlets of the spin 1/2 kagomé antiferromagnet. *European Journal of Physics B*, 17:651.

Marshall, W. et Lovesey, S. W. (1971). *Theory of thermal neutron scattering*. Oxford at the Clarendon Press.

Matan, K., Grohol, D., Nocera, D. G., Yildirim, T., Harris, A. B., Lee, S. H., Nagler, S. E. et Lee, Y. S. (2006). Spin waves in the frustrated kagomé lattice antiferromagnet $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$. *Physical Review Letters*, 96:247201.

Matteo, S. D., Jackeli, G., Lacroix, C. et Perkins, N. B. (2004). Valence-Bond Crystal in a pyrochlore antiferromagnet with orbital degeneracy. *Physical Review Letters*, 93:077208.

Mazurenko, V. V., Mila, F. et Anisimov, V. I. (2006). Electronic structure and exchange interactions of $Na_2V_3O_7$. *Physical Review B*, 73:014418.

Mendels, P. (2006). Communication privée.

Mendels, P., Bert, F., de Vries, M. A., Olariu, A., Harrison, A., Duc, F., Trombe, J. C., Lord, J. S., Amato, A., et Baines, C. (2007). Quantum magnetism in the paratacamite family : towards an ideal kagomé lattice. *Physical Review Letters*, 98:077204.

Mermin, N. D. et Wagner, H. (1966). Absence of ferromagnetism and antiferromagnetism in one- or two-dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Physical Review Letters*, 17:1133.

Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. et Teller, E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092.

Mila, F. (1998). Low-energie sector of the S=1/2 kagomé antiferromagnet. *Physical Review Letters*, 81:2356.

Mila, F. (2000). Quantum spin liquids. *European Journal of Physics*, 21:499.

Mila, F. et Dean, D. (2002). Dynamic spin-glass behavior in a disorder-free, two-component model of quantum frustrated magnets. *The European Physical Journal B*, 26(3):301–306.

Millet, P., Henry, J. Y., Mila, F. et Galy, J. (1999). Vanadium(IV)-Oxide Nanotubes : Crystal Structure of the Low-Dimensional Quantum Magnet $Na_2V_3O_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, 115:675.

Millet, P., Satto, C., Bonvoisin, J., Normand, B., Penc, K., Albrecht, M. et Mila, F. (1998). Magnetic properties of the coupled ladder system MgV_2O_5. *Physical Review B*, 57:5005.

Mirebeau, I., Apetrei, A., Rodríguez-Carvajal, J., Bonville, P., Forget, A., Colson, D., Glazkov, V., Sanchez, J. P., Isnard, O. et Suard, E. (2005). Ordered spin ice state and magnetic fluctuations in $Tb_2Sn_2O_7$. *Physical Review Letters*, 94:246402.

Mirebeau, I., Goncharenko, I. N., Cadavez-Peres, P., Bramwell, S. T., Gingras, M. J. P. et Gardner, J. S. (2002). Pressure-induced crystallization of a spin liquid. *Nature*, 420:54–57.

Mirebeau, I., Goncharenko, I. N., Dhalenne, G. et Revcolevschi, A. (2004). Pressure and Field induced magnetic order in the spin liquid $Tb_2Ti_2O_7$ as studied by single crystal neutron diffraction. *Physical Review Letters*, 93:187204.

Misguich, G., Bernu, B., Lhuillier, C., et Waldtmann, C. (1998). Spin liquid in the multiple-spin exchange model on the triangular lattice : ^{3}He on graphite. *Physical Review Letters*, 81:1098.

Misguich, G. et Lhuillier, C. (2003). Two-dimensional quantum antiferromagnets. *cond-mat*, 0310405.

Möller, G. et Moessner, R. (2006). Artificial Square Ice and Related Dipolar Nanoarrays. *Physical Review Letters*, 96:237202.

Moessner, R. (2001). Magnets with strong geometric frustration. *Canadian Journal of Physics*, 79:1283.

Moessner, R. et Chalker, J. T. (1998a). Low-temperature properties of classical geometriccaly frustrated antiferromagnets. *Physical Review B*, 58(18):12049.

Moessner, R. et Chalker, J. T. (1998b). Properties of a classical spin liquid : the Heisenberg pyrochlore antiferromagnet. *Physical Review Letters*, 80(13):2929.

Moessner, R. et Ramirez, P. (2006). Geometrical frustration. *Physics Today*, 59(2):24–29.

Mozer, B., Graaf, L. A. . D. et Neindre, B. L. (1974). Neutron diffraction studies in liquid ^{4}He. *Physical Review A*, 9(1):448.

Mutka, H., Ehlers, G., Payen, C., Bono, D., Stewart, J. R., Fouquet, P., Mendels, P., Mevellec, J. Y., Blanchard, N. et Collin, G. (2006). Neutron spin-echo investigation of slow spin dynamics in kagomé-bilayer frustrated magnets as evidence for phonon assisted relaxation in $SrCr_{9x}Ga_{12-9x}O_{19}$. *Physical Review Letters*, 97:047203.

Narumi, Y., Katsumata, K., Honda, Z., Domenge, J.-C., Sindzingre, P., Lhuillier, C., Shimaoka, Y., Kobayashi, T. C. et Kindo, K. (2004). Observation of a transient magnetization plateau in a quantum antiferromagnet on the Kagomé lattice. *Europhysics Letters*, 65:705–711.

Neves, E. J. et Perez, J. F. (1986). Long range order in the ground state of two-dimensional antiferromagnets. *Physics Letters A*, 114(6):331–333.

Nho, K. et Landau, D. P. (2002). Spin-dynamics simulations of the triangular antiferromagnetic XY model. *Physical Review Letters*, 66:174403.

Nikolic, P. et Senthil, T. (2003). Physics of low-energy singlet states of the Kagome lattice quantum Heisenberg antiferromagnet. *Physical Review B*, 68: 214415.

Omerzu, A., Mertelj, T., Demsar, J., Mihailovic, D., Drobac, D. et Prester, M. (2001). *AC Magnetic Measurements*, chapitre Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism : Structural and Macroscopic Techniques, page 83. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza.

Pauling, L. (1935). The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *Journal of the American Chemical Society*, 57:2680.

Paulsen, C. (2001). *DC Magnetic Measurements*, chapitre Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism : Structural and Macroscopic Techniques, page 53. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza.

Perdew, J. P. et Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23:5048.

Press, W. H., Flannery, B. P. et Teukolsky, S. A. (1992). *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing*.

Qiu, Y., Broholm, C., Ishiwata, S., Azuma, M., Takano, M., Bewley, R. et Buyers, W. J. L. (2005). Spin-Trimer antiferomagnetism in $La_4Cu_3MoO_{12}$. *Physical Review B*, 71:214439.

Rajagopal, A. K. et Callaway, J. (1973). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, 7:1912.

Ramirez, A. P. (1994). Strongly geometrically frustrated magnets. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 24:453.

Ramirez, A. P. (2001). *Handbook on magnetic materials*, volume 13, chapitre Geometrical frustration, page 423. Elsevier Science, Amsterdam.

Ramirez, A. P., Espinosa, G. P. et Cooper, A. S. (1990). Strong frustration and dilution-enhanced order in a quasi-2D spin glass. *Physical Review Letters*, 64:2070.

Ramirez, A. P., Espinosa, G. P. et Cooper, A. S. (1992). Elementary excitations in a diluted antiferromagnet kagomé lattice. *Physical Review B*, 45(5):2505.

Reger, J. D. et Young, A. P. (1988). Monte Carlo simulations of the spin-(1/2 Heisenberg antiferromagnet on a square lattice. *Physical Review B*, 37:5978.

Reimers, J. N. et Berlinsky, A. J. (1993). Order by disorder in the classical Heisenberg kagomé antiferromagnet. *Physical Review B*, 48(13):9539.

Renard, J., Regnault, L. et Verdaguer, M. (1988). Experimental evidences for an Haldane gap in quasi one-dimensional antiferromagnets. *Journal de Physique (les Ulis)*, 49, C8:1425–1429.

Rietveld, H. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22:151.

Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65.

Ritchey, I., Chandra, P. et Coleman, P. (1993). Spin folding in the two-dimensionnal Heisenberg kagomé antiferromagnet. *Physical Review B*, 47(22): 15342.

Robert, J., Simonet, V., Canals, B., Ballou, R., Bordet, P., Lejay, P. et Stunault, A. (2006a). Erratum : Spin-liquid correlations in the Nd-langasite anisotropic kagomé antiferromagnet [Phys. Rev. Lett. 96, 197205 (2006)]. *Physical Review Letters*, 97:259901(E).

Robert, J., Simonet, V., Canals, B., Ballou, R., Bordet, P., Lejay, P. et Stunault, A. (2006b). Spin-liquid correlations in the Nd-langasite anisotropic kagomé antiferromagnet. *Physical Review Letters*, 96:197205.

Rodríguez-Carvajal, J. (2001). *An introduction to the program Fullprof 2000*. Laboratoire Léon-Brillouin, Saclay.

Rudowicz, C. (1985). Transformation relations for the conventional O_k^q and normalised $O_k^{q'}$ Stevens operator equivalents with $k = 1$ to 6 and $-k \leq q \leq k$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18:1415–1430.

Sachdev, S. (1992). Kagomé- and triangular-lattice Heisenberg antiferromagnets : Ordering from quantum fluctuations and quantum-disordered ground states with unconfined bosonic spinons. *Physical Review B*, 45:12377.

Schärpf, O. et Capellmann, H. (1993). The XYZ-Difference Method with Polarized Neutrons and the Separation of Coherent, Spin Incoherent, and Magnetic Scattering Cross Sections in a Multidetector. *Physica Status Solidi*, A135:359.

Schweika, W., Valldor, M. et Lemmens, P. (2007). Approaching the ground state of the kagomé antiferromagnet. *Physical Review Letters*, 98:067201.

Shastry, B. S. (1984). Spin dynamics of paramagnetic iron. *Physical Review Letters*, 53(11):1104.

Sheldrick, G. M. (1997). *SHELX97 Programs for crystal structure analysis (Release 97-2)*. University of Göttingen, Germany.

Shores, M. P., Nytko, E. A., Bartlett, B. M. et Nocera, D. G. (2005). A structurally perfect $S = 1/2$ kagomé antiferromagnet. *Journal of the American Chemical Society*, 127(39):13462–13463.

Sin, A. et Odier, P. (2000). Gelation by Acrylamide, a Quasi-Universal Medium for the Synthesis of Fine Oxide Powders for Electroceramic Applications. *Advanced Materials*, 12(9):649.

Squires, G. (1997). *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Dover Publications.

Stevens, K. W. H. (1952). Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society (London)*, A65:209.

Stewart, J. R. (2001). *The D7 Manual*. Institut Laüe-Langevin.

Stewart, R., éditeur (2003). *Proceedings of the Highly Frustrated Magnetism 2004 conference*, volume 16, Grenoble, France. IOP Publishing.

Stirling, W. G. et McEwen, K. A. (1987). *Methods of Experimental Physics*, chapitre 23C : Neutron Scattering. Academic Press.

Syromyatnikov, A. V. et Maleyev, S. V. (2002). Hidden long-range order in kagomé Heisenberg antiferromagnets. *Physical Review B*, 66:132408.

Syôzi, I. (1951). Statistics of kagomé lattice. *Progress in Theoretical Physics*, 6(3):306.

Tabata, Y., Kadowaki, H., Matsuhira, K., Hiroi, Z., Aso, N., Ressouche, E. et Fåk, B. (2006). Kagomé ice state in the dipolar spin ice $Dy_2Ti_2O_7$. *Physical Review Letters*, 97:257205.

Takahashi, M. (1983). Spin-wave mode of classical Heisenberg Model at high temperature. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52(10):3592–3601.

Taniguchi, S., Nishikawa, T., Yasui, Y., Kobayashi, Y., Sato, M., Nishioka, T., Kontani, M. et Sano, K. (1995). Spin gap behavior of S=1/2 quasi-two-dimensional system CaV_4O_9. *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(8):2758.

Tao, X., Landau, D. P., Schulthess, T. et Stocks, G. M. (2005). Spin waves in paramagnetic bcc iron : spin dynamics simulations. *Physical Review Letters*, 95:087207.

Thomas, L., Lionti, F., Ballou, R., Gatteschi, D., Sessoli, R. et Barbara, B. (1996). Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, 383:145–147.

Toulouse, G. (1977). Theory of the frustration effect in spin glasses : I. *Communications on Physics*, 2:115.

Tsai, S. H., Bunker, A. et Landau, D. P. (2000). Spin-dynamics simulations of the magnetic dynamics of RbMnF3 and direct comparison with experiment. *Physical Review B*, 61(1):333.

Tsai, S. H., Lee, H. K. et Landau, D. P. (2005). Molecular and spin dynamics simulations using modern integration methods. *American Journal of Physics*, 73(7):615.

Ueda, H., Mitamura, H., Goto, T. et Ueda, Y. (2006). Successive field-induced transitions in a frustrated antiferromagnet $HgCr_2O_4$. *Physical Review B*, 73: 094415.

Ueda, Y. (1998). Vanadate Family as Spin-Gap Systems. *Chemistry of Materials*, 10:2653.

VanderGriend, D. A., Boudin, S., Caignaert, V., Poeppelmeier, K. R., Wang, Y., Dravid, V. P., Azuma, M., Takano, M., Hu, Z. et Jorgensen, J. D. (1999). $La_4Cu_3MoO_{12}$: A novel cuprate with unusual magnetism. *Journal of the American Chemical Society*, 121:5787–4792.

VanderGriend, D. A., Malo, S., Barry, S. J., Dabbousch, N. M., Poeppelmeier, K. R. et Dravid, V. P. (2001). $La_3Cu_2VO_9$: A surprising variation on the $YAlO_3$ structure-type with 2D copper clusters of embedded triangles. *Solid State Sciences*, 3:569–579.

Villain, J. (1979). Insulating spin glasses. *Zeitschrift für Physik B*, 33:31.

Villain, J., Bidaux, R., Carton, J. P. et Conte, R. (1980). Order as an effect of disorder. *J. Physique (Paris)*, 41:1263.

Wada, N., Kobayashi, T., Yano, H., Okuno, T., Yamaguchi, A. et Awaga, K. (1997). Observation of spin-gap state in two-dimensional spin-1 kagomé antiferromagnet m-MPYNNůBF4. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(4):961–964.

Waldtmann, C., Everts, H. U., Bernu, B., Lhuillier, C., Sindzingre, C., Lecheminant, P. et Pierre, L. (1998). First excitations of the spin 1/2 Heisenberg antiferromagnet on the kagomé lattice. *European Physical Journal B*, 2:501.

Wang, H. T. (2001). Effective Hamiltonian and phase diagram of the square lattice of antiferromagnetic spin-1/2 triangles in $La_4Cu_3MoO_{12}$. *Physical Review B*, 65:024426.

Wang, R. F., Nisoli, C., Freitas, R. S., Li, J., McConville, W., Cooley, B. J., Lund, M. S., Samarth, N., Leighton, C., Crespi, V. H. et Schiffer, P. (2006). Artificial 'spin ice' in a geometrically frustrated lattice of nanoscale ferromagnetic islands. *Nature*, 439:303Ű306.

Wannier, G. H. (1950). Antiferromagnetism. The triangular Ising net. *Physical Review*, 79:357.

Wernsdorfer, W. (1996). *Magnétométrie à micro-SQUID pour l'étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles submicroniques*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier.

Wernsdorfer, W. et Sessoli, R. (1999). Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. *Science*, 284(5411):133–135.

Wessel, S. et Haas, S. (2001). Phase diagram and thermodynamic properties of the square lattice of antiferromagnetic spin-1/2 triangles in $La_4Cu_3MoO_{12}$. *Physical Review B*, 63:140403.

Whangbo, M. H. et Koo, H. J. (2000). Investigation of the spin exchange interactions in the nanotube system $Na_2V_3O_7$ by spin dimer analysis. *Solid State Communications*, 115:675.

Wills, A. S., Ballou, R. et Lacroix, C. (2002). Model of localized highly frustrated ferromagnetism : The kagomé spin ice. *Physical Review B*, 66:144407.

Wills, A. S., Dupuis, V., Vincent, E., Hammann, J. et Calemczuk, R. (2000). Aging in a topological spin glass. *Physical Review B*, 62:R9264–R9267.

Xin, Y., Jiyang, W., Huaijin, Z., Shaojun, Z., Rongjiang, H. et Tingxiou, C. (2002). Electrooptic Properties and Electrooptic Q Switch of $La_3Ga_5SiO_{14}$ Single Crystal. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41:7419.

Yildirim, T. et Harris, A. B. (2006). Magnetic structure and spin waves in the kagomé jarosite compound $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. *Physical Review B*, 73:214446.

Zeng, C. et Elser, V. (1990). Numerical studies of antiferromagnetism on a kagomé net. *Physical Review B*, 42:8436.

Zeng, C. et Elser, V. (1995). Quantum dimer calculations on the spin-1/2 kagomé Heisenberg antiferromagnet. *Physical Review B*, 51:8318.

Zhitomirsky, M. E. (2002). Field-Induced Transitions in a Kagomé Antiferromagnet. *Physical Review Letters*, 88(5):057204.

Résumé

Ce manuscrit présente une étude des propriétés magnétiques de systèmes géométriquement frustrés, à partir d'approches à la fois expérimentales et théoriques. Cette étude de réseaux de triangles à sommets partagés se divise en trois parties distinctes. La première concerne le composé $La_3Cu_2VO_9$, constitué d'une assemblée d'agrégats planaires frustrés de 9 spins 1/2. Dans ce système, différents régimes sont successivement stabilisés lorsque la température décroît : le régime paramagnétique haute température de spins individuels est suivi d'un régime paramagnétique de pseudo-spins collectifs 1/2 associés à chacun des agrégats, avant l'apparition sous 2 K de corrélations à courte portée entre agrégats, indiquant une mise en place hiérarchique des corrélations. Les parties suivantes sont dédiées à l'étude des propriétés dynamiques du réseau kagome. Dans ce cadre, nous montrons tout d'abord que le composé langasite $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, matérialisant un réseau kagome de moments magnétiques anisotropes, ne présente pas d'ordre magnétique ni de gel jusqu'à 2 K, malgré une température de Curie-Weiss comprise entre -15 et -45 K. De plus, nous avons pu observer un ralentissement des fluctuations magnétiques sous 300 K. Enfin, nous présentons une étude numérique de la dynamique de spins du modèle de Heisenberg antiferromagnétique sur le réseau kagome. Nous montrons le développement inattendu d'excitations collectives en dessous de $T/J = 0.01$, bien que les corrélations de spins dans ce système soient à très courte portée. Par ailleurs, certaines excitations sont caractérisées par une distribution non-uniforme du poids spectral, étant interprétée comme un effet de la géométrie spécifique de ce réseau.

Mots-clés

magnétisme − frustration géométrique − agrégats − kagome − liquides de spins − dynamique de spins − diffusion neutronique − simulation numérique

Abstract

In this thesis, the magnetic properties of geometrically frustrated systems have been studied, using experimental and theoretical approaches. In the manuscript, the study of magnetic lattices based on corner-sharing triangles is reported in three different parts. The first part concerns the $La_3Cu_2VO_9$ compound, formed by weakly coupled frustrated planar clusters, each one being constituted of 9 coupled spins 1/2. In this system, different regimes are successively stabilized when the temperature is decreased : the high temperature paramagnetic regime of individual spins is followed by a paramagnetic regime of collective pseudo-spins 1/2 associated to each cluster below 20 K. Finally, short range inter-cluster correlations emerge below 2 K, indicating a hierarchical rise of the correlations. The following parts are dedicated to the study of the dynamical properties of the kagome lattice. We first show that the langasite compound $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, in which the anisotropic magnetic moments carried by the Nd^{3+} ions form a kagome lattice, does not present any magnetic ordering down to 2 K, despite a Curie-Weiss temperature of a few tens of Kelvin. Moreover, we could observe a slowing down of the spin fluctuations below 300 K. Finally, we present a numerical study of the spin dynamics of the Heisenberg antiferromagnet on the kagome lattice. We show that unexpected collective excitations develop below $T/J = 0.01$, in spite of the very short spin-spin correlation length in the system. In addition, some of the excitations are characterized by a non-uniform distribution of spectral weight. This is understood as an effect of the particular geometry of this network.

Keywords

magnetism − geometrical frustration − magnetic clusters − kagome − spin liquids − spin dynamics − neutron scattering − numerical simulations