

# Systemes magnetiques à frustration géométrique: approches expérimentales et théoriques

Julien Robert

*(Institut Néel, CNRS – Grenoble)*

*Directeurs de thèse:*

Virginie Simonet, Benjamin Canals, et Rafik Ballou



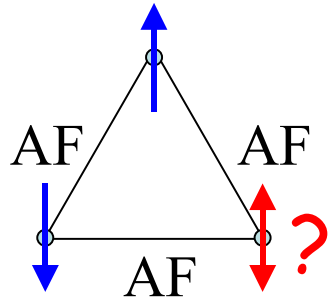
le 19 octobre 2007



# Plan de l'exposé

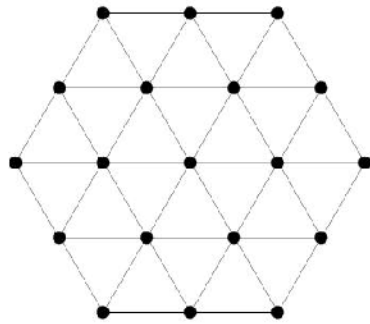
- Introduction à la frustration: contexte et motivations
- Frustration et corrélations hiérarchiques dans le composé  $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ 
  - Présentation du composé
  - Résultats expérimentaux
  - Analyse des phases paramagnétiques
  - Analyse de la phase basse température
- VI. Ondes de spins anisotropes dans le réseau kagome
  - Motivations
  - Principe des simulations
  - Corrélations dynamiques dans le réseau kagome

# Introduction à la frustration géométrique

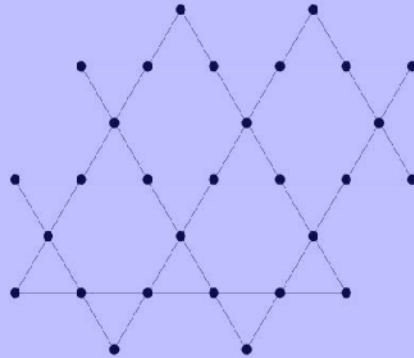


→ incapacité à minimiser simultanément toutes les interactions du système due à la topologie du réseau.

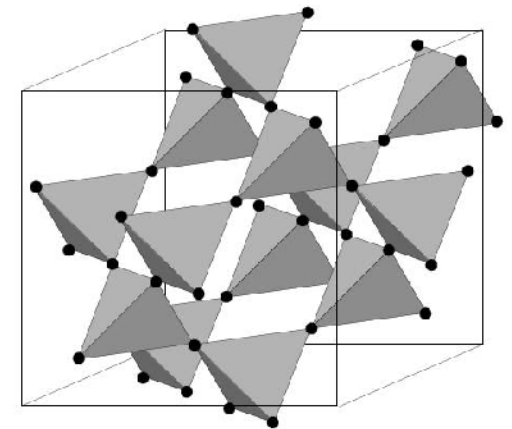
→ exemples de réseaux géométriquement frustrés:



triangulaire



kagomé



pyrochlore

Réseaux magnétiques de basse dimension (0D,1D,2D)  
à base de triangles connectés par leur sommet  
(faible connectivité)

# Intérêt des systèmes frustrés et motivations

- frustration: **retarder/empêcher** l'apparition d'un **ordre de Néel** conventionnel
- générer des **états magnétiques originaux** (liquides de spins, glaces de spins, ...)

**états purement quantiques**  
(*RVB, VBC, ...*)

intérêt des systèmes expérimentaux de taille finie:  
comparaison directe entre expérience et résultats numériques

étude du **composé**  $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$

**systèmes classiques** (*dégénérescence des états de plus basse énergie, sélection entropique (ex: kagome), ...*)

étude de la **dynamique de spin sur réseau kagome:**  
calcul numérique de  $S(\mathbf{Q}, \omega)$

intérêt de l'anisotropie magnétocristalline:  
variété de phases originales

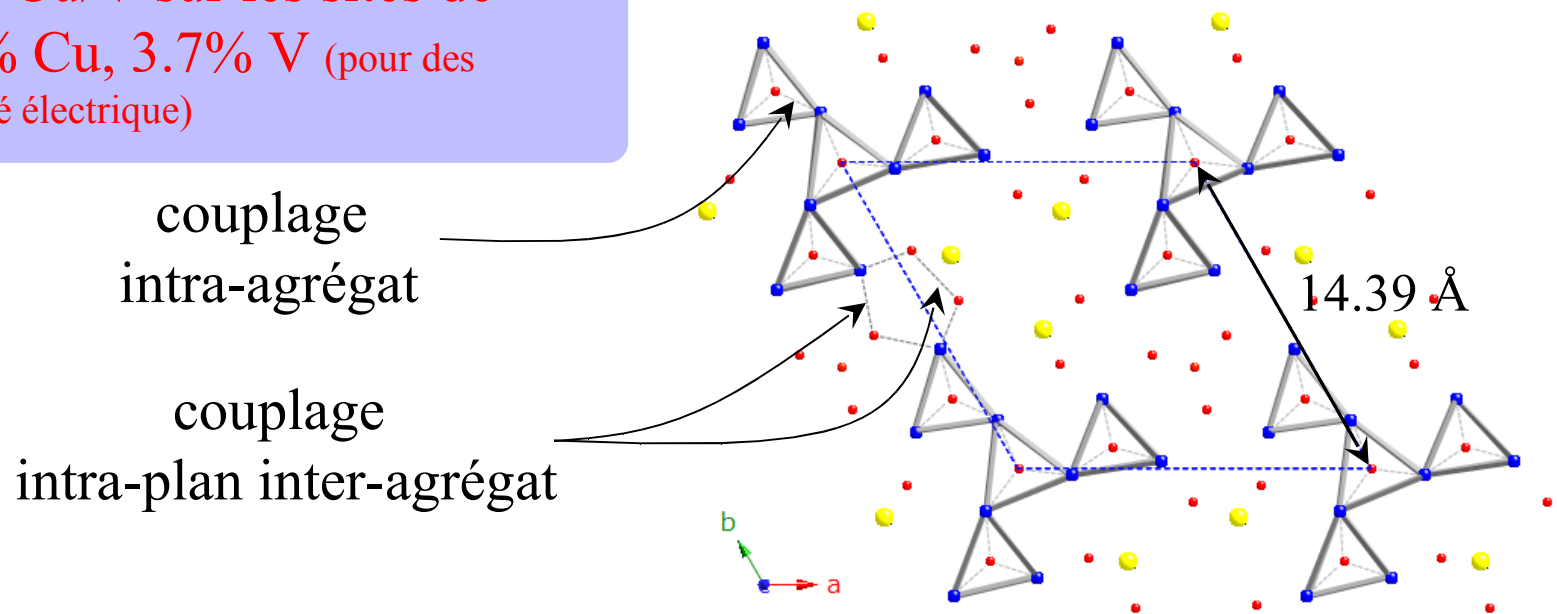
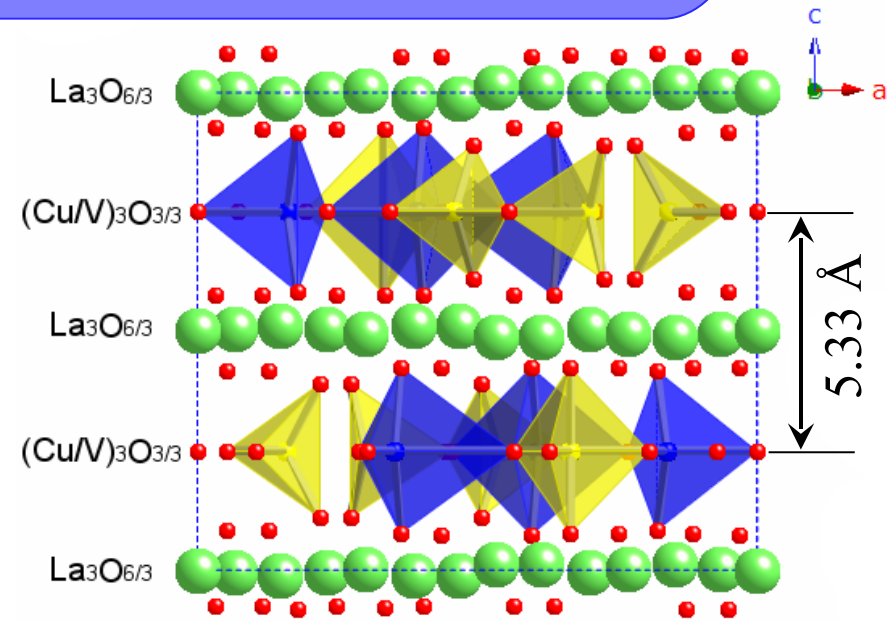
étude du **composé**  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

# Plan de l'exposé

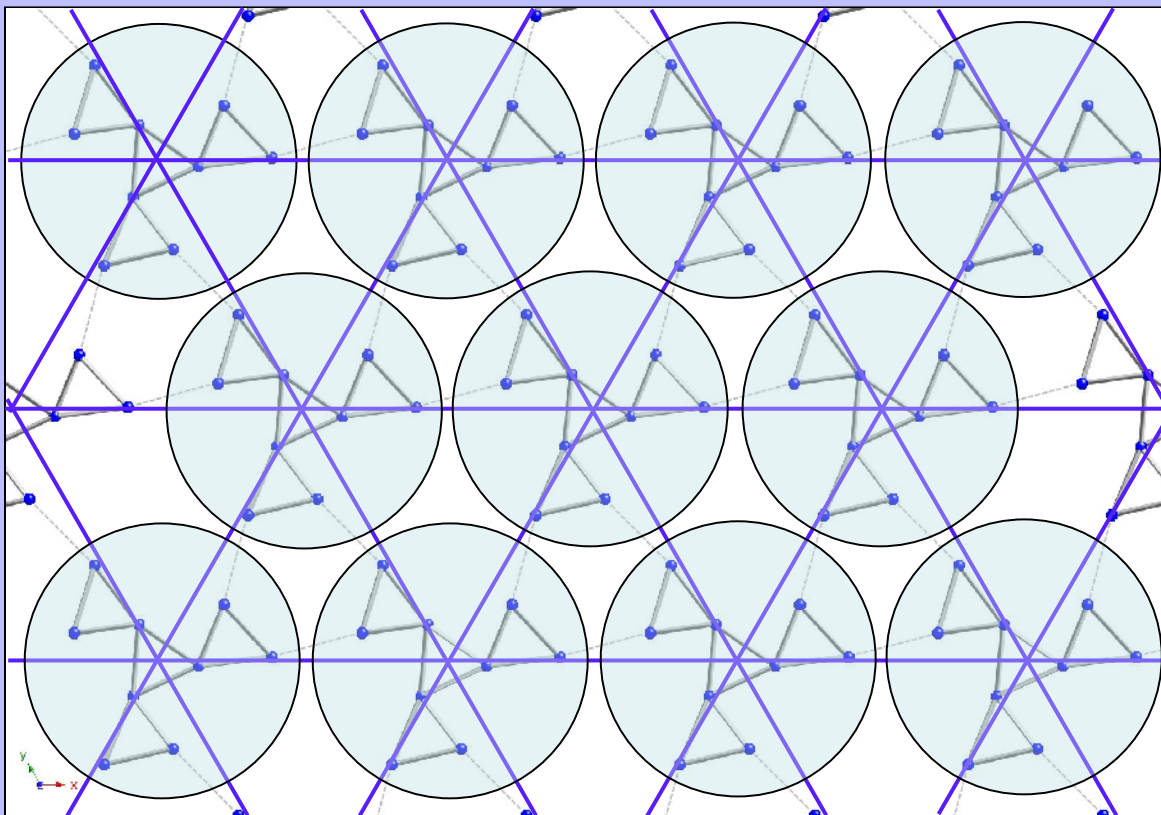
- Introduction à la frustration: contexte et motivations
- Frustration et corrélations hiérarchiques dans le composé  $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ 
  - Présentation du composé
  - Résultats expérimentaux
  - Analyse des phases paramagnétiques
  - Analyse de la phase basse température
- VI. Ondes de spins anisotropes dans le réseau kagome
  - Motivations
  - Principe des simulations
  - Corrélations dynamiques dans le réseau kagome

# Présentation du composé (coll. P. Bordet et C. Darie, Insitut Néel Grenoble)

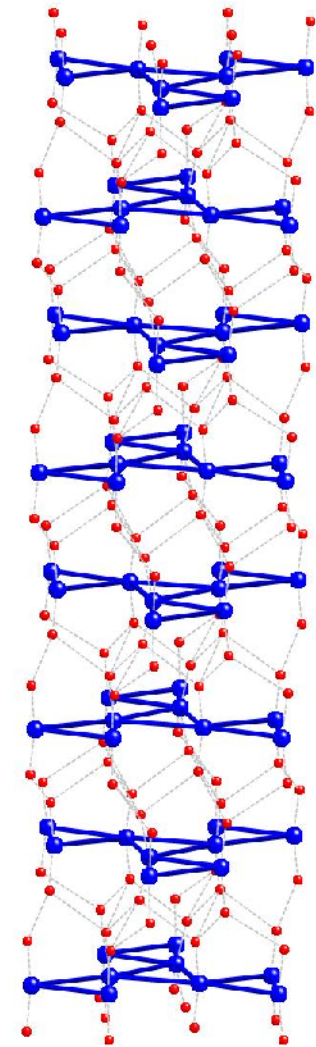
- alternance de plans de  $\text{LaO}_{6/3}$  et  $(\text{Cu/V})\text{O}_{3/3}$ ;
- $\text{Cu}^{2+}$  seul ion magnétique (spin  $1/2$ );
- plans magnétiques formés d'agrégats frustrés de 9 spins couplés AF par les oxygènes;
- substitution Cu/V sur les sites de cuivre: 96.3% Cu, 3.7% V (pour des raisons de neutralité électrique)



# Plusieurs échelles de frustration?



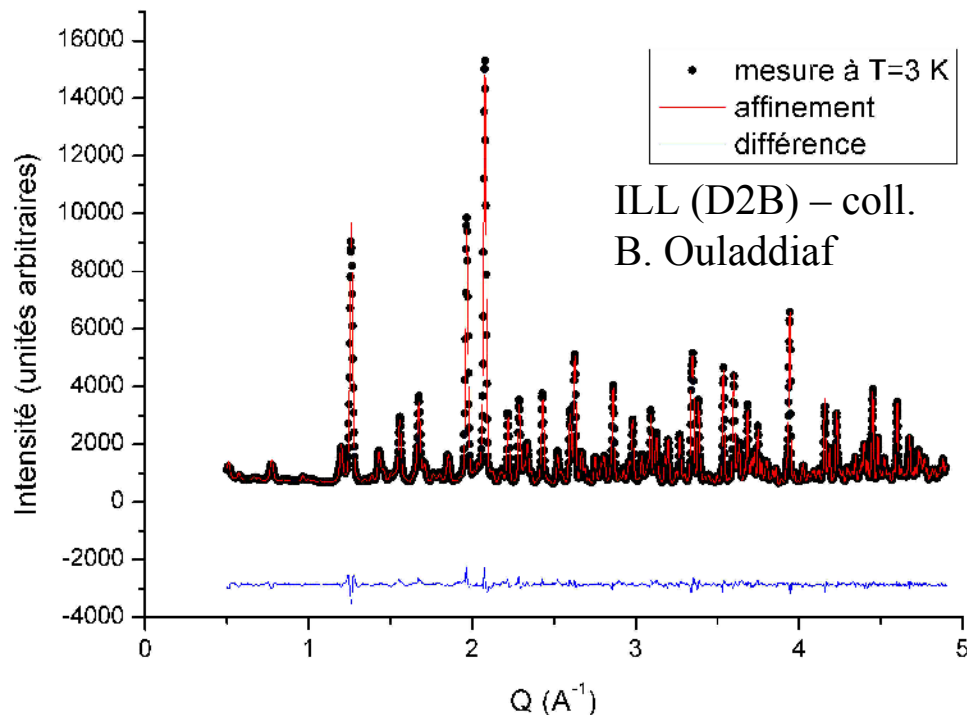
réseau triangulaire d'agrégats



tube d'agrégats

Physique à basse température: 1D, 2D, 3D?

# Substitutions au sein des agrégats



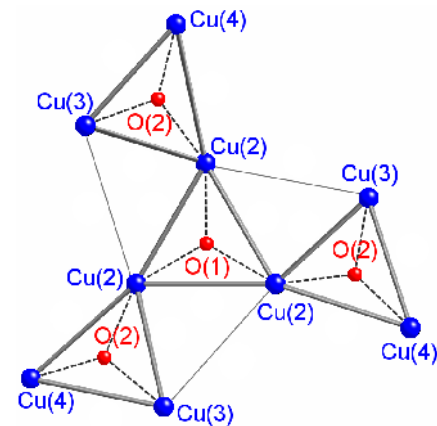
- substitutions Cu/V sur le **triangle central** [1,2] :
  - 2/3 d'agrégats de 9 spins et 1/3 de 8;
  - distorsion du réseau autour des atomes substitués.

[1] Robert *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **19** 145280 (2007)

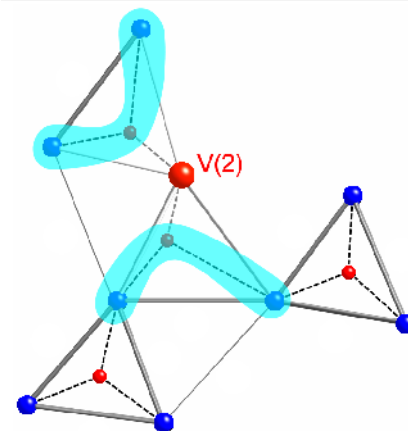
[2] Vander-Griend *et al.*, Solid State Sci. **3** 569-579 (2001)

Calculs de structure électronique – coll. M. Zbiri et M. Johnson (ILL)

## Agrégats de 9 spins



## Agrégats de 8 spins

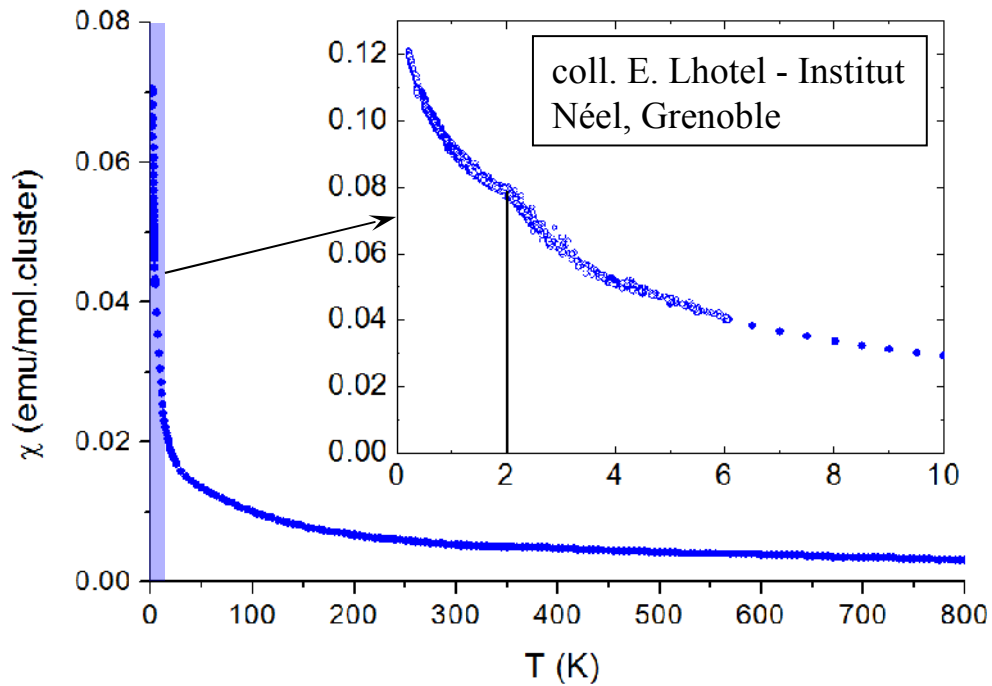




# Plan de l'exposé

- Introduction à la frustration: contexte et motivations
- Frustration et corrélations hiérarchiques dans le composé  $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ 
  - Présentation du composé
  - Résultats expérimentaux
  - Analyse des phases paramagnétiques
  - Analyse de la phase basse température
- VI. Ondes de spins anisotropes dans le réseau kagome
  - Motivations
  - Principe des simulations
  - Corrélations dynamiques dans le réseau kagome

# Résultats expérimentaux



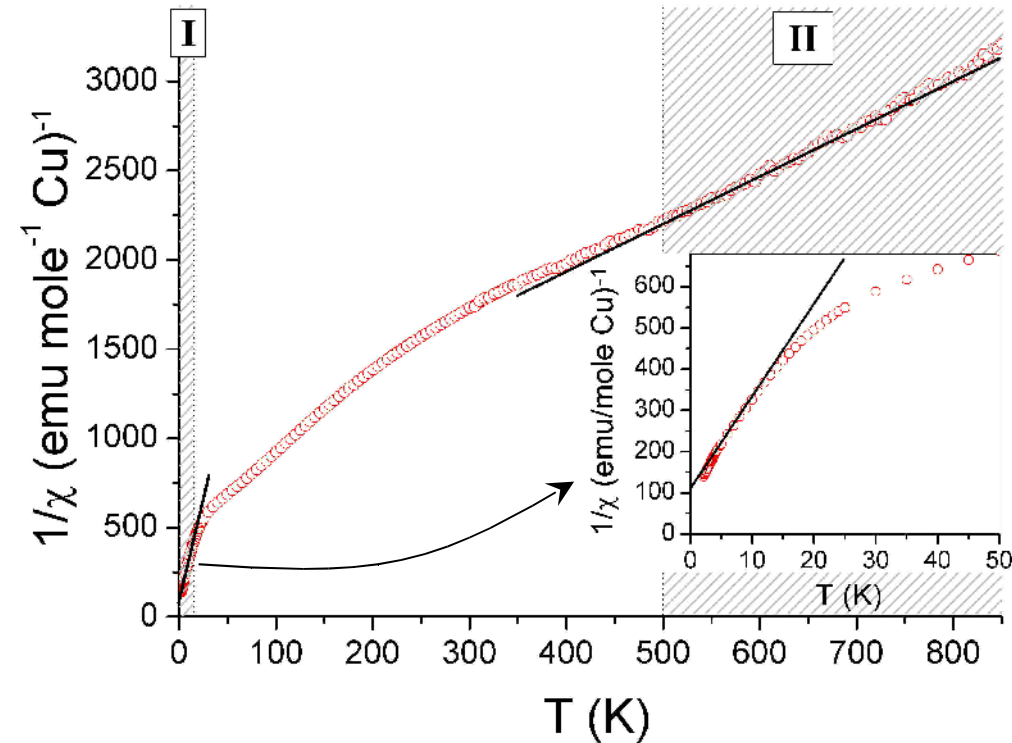
régime haute température  
( $T > 2$  K)  
agrégats “décorrélés”

régime basse température:  
 $T < 2$  K  
agrégats corrélés

**Anomalie autour de 2K (aussi observée en chaleur spécifique):**

- ordre magnétique à longue portée?
- corrélations à courte portée?

# Mesures de susceptibilité “haute température”



**Affinement de Curie-Weiss:** (Vander-Griend *et al.*, Solid State Sci. **3** 569-579 (2001))

$$\chi = C / (T - \theta)$$

avec  $\begin{cases} C \propto n \text{ (nombre de spin } 1/2 \\ \text{par agrégats);} \\ \theta \text{ lié aux interactions} \end{cases}$

Région	T (K)	theta (K)	$n$
II	500 - 850	$-294 \pm 73$	8.67
I	2 - 11	$-4.2 \pm 1.1$	$1.02 \pm 0.19$

**Pseudospins collectifs  
à basse température  
dans les agrégats à 8 et 9 spins?**

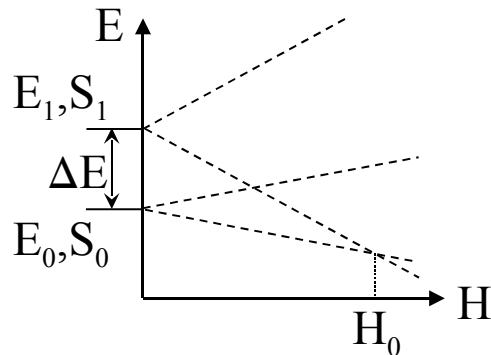
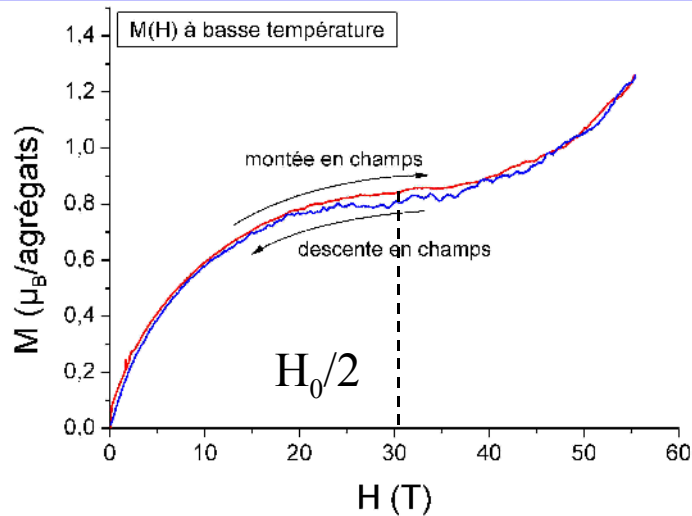


**Valeurs attendues:**

- régime II :  $n = 2/3 \times 9 + 1/3 \times 8 = 8.67$
- régime I :  $n = 2/3 \times 1 + 1/3 \times 0 = 0.67$

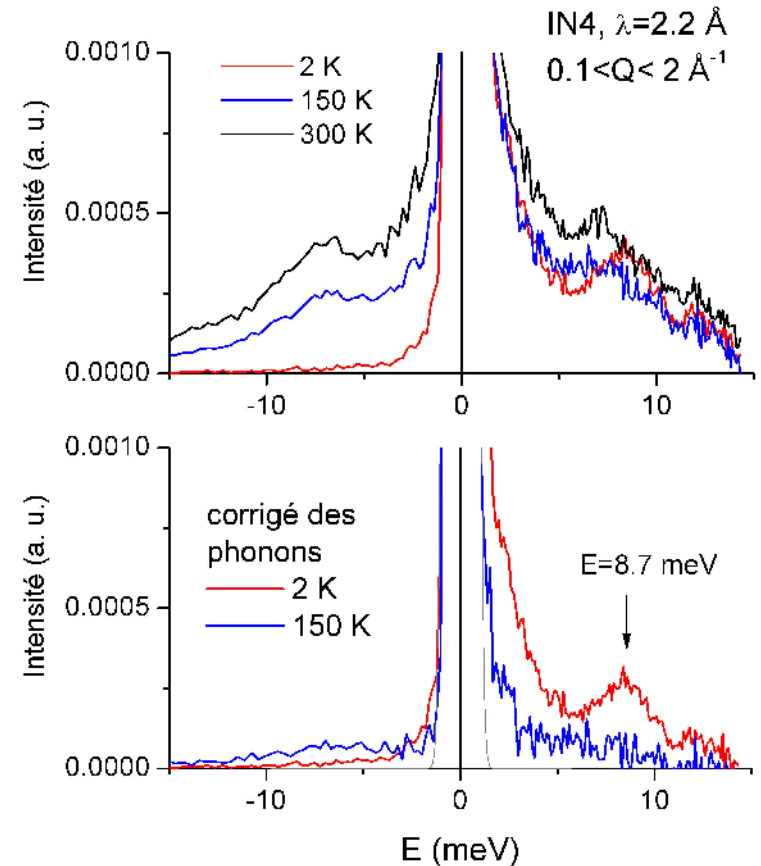
# Isothermes magnétiques et niveaux d'énergie

Isothermes Magnétiques  
(coll. H. Rakoto – LNCMP Toulouse)



- plateau d'aimantation
- niveaux d'énergie:  $\Delta E \approx 7.4 \text{ meV}$

Diffusion inélastique de neutrons (TOF)  
(IN4, coll. J. Ollivier – ILL Grenoble)



- excitations magnétique à  $\approx 8.7 \text{ meV}$
- signal magnétique à basse énergie

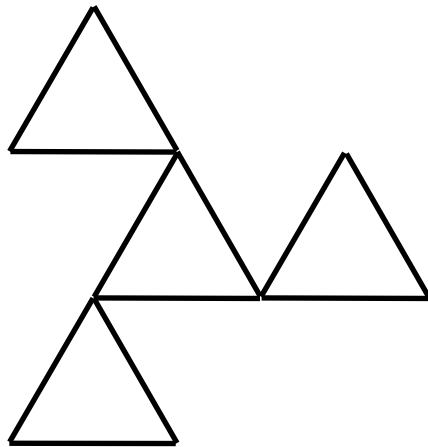
# Plan de l'exposé

- Introduction à la frustration: contexte et motivations
- Frustration et corrélations hiérarchiques dans le composé  $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ 
  - Présentation du composé
  - Résultats expérimentaux
  - **Analyse des phases paramagnétiques**
  - Analyse de la phase basse température
- VI. Ondes de spins anisotropes dans le réseau kagome
  - Motivations
  - Principe des simulations
  - Corrélations dynamiques dans le réseau kagome

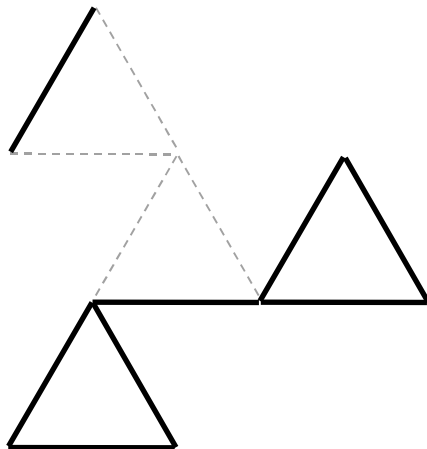
# Analyse des phases paramagnétiques: modélisation

agrégats considérés découplés pour T suffisamment grand:  $\rightarrow 0D$

agrégats à 9 spins

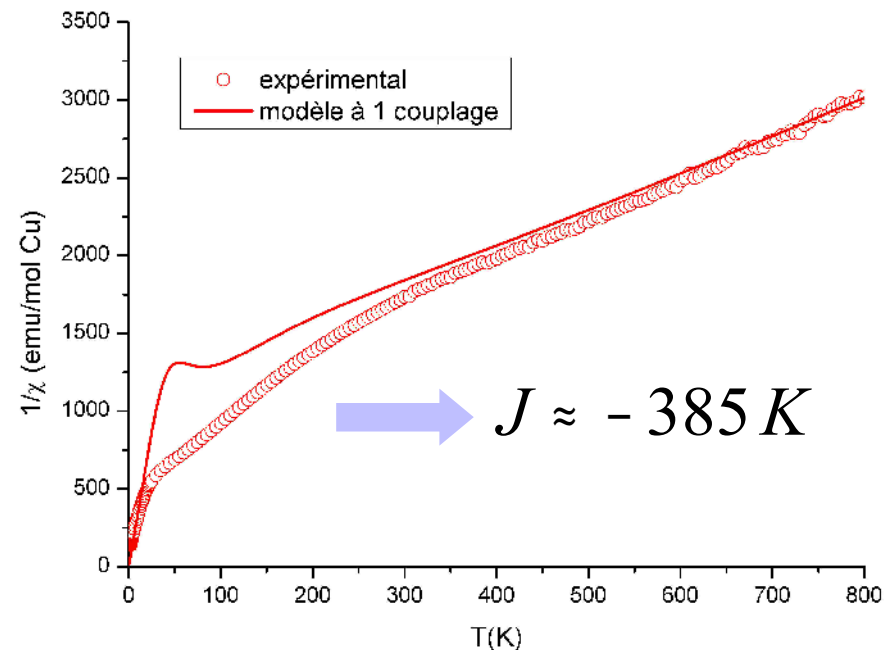


agrégats à 8 spins



Diagonaliser l'Hamiltonien de Heisenberg avec 1 unique constante d'échange  $J$  intra-agrégat:

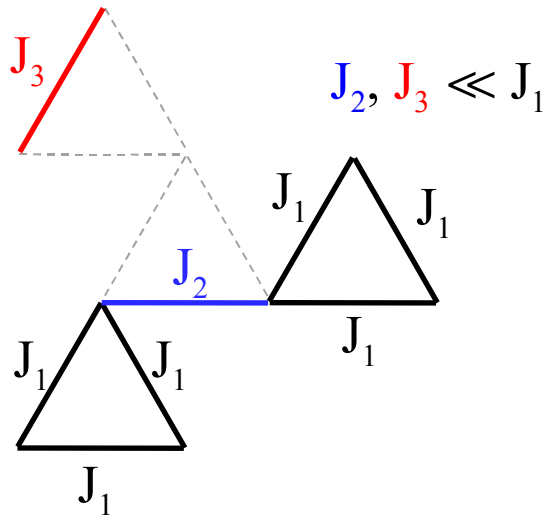
$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left[ S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \right]$$



**Bon accord dans le régime paramagnétique (pour  $T > 500 K$ )**

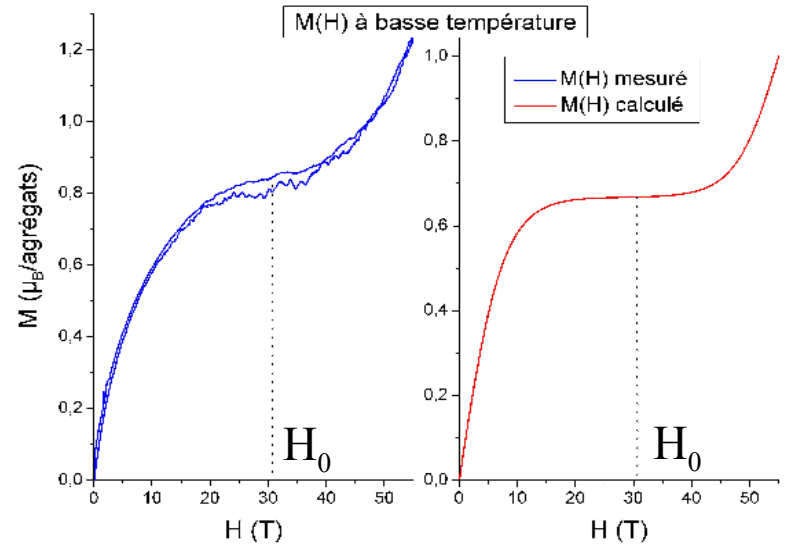
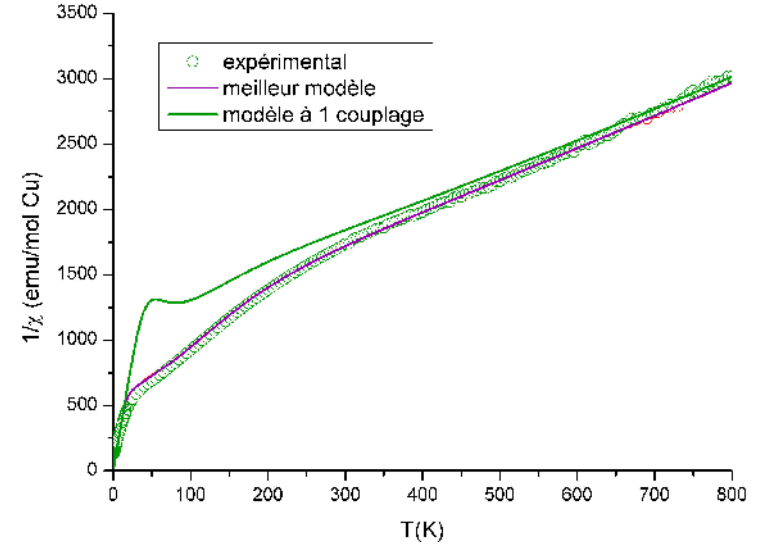
# Modèle à plusieurs interactions d'échange: agrégats à 8 spins

importantes distorsions dans les agrégats à 8 spins:



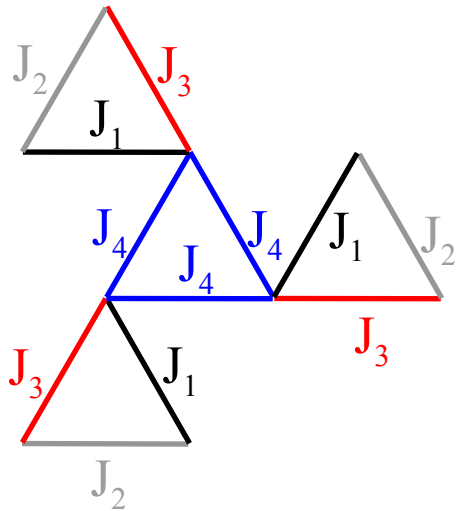
$J_1$ (K)	$J_2$ (K)	$J_3$ (K)
-445	-124	-129

- susceptibilité magnétique
- aimantation
- diffusion neutronique



# Modèle à plusieurs interactions d'échange: agrégats à 9 spins

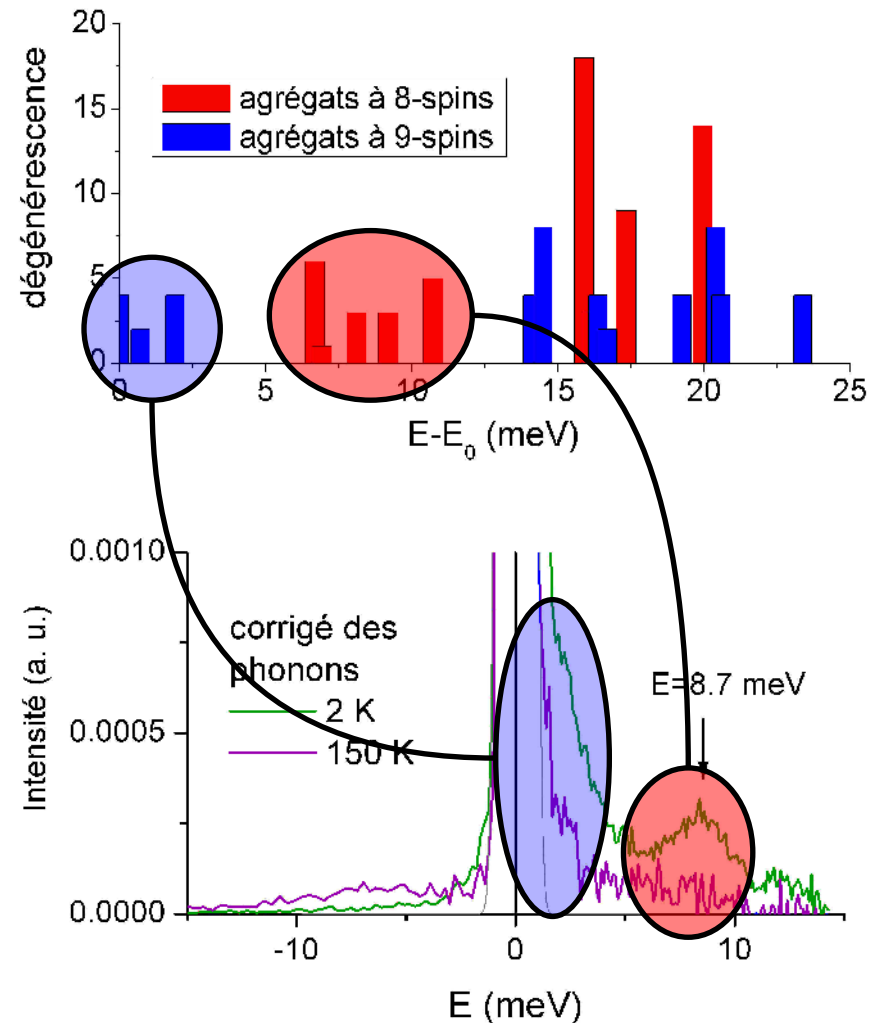
faibles distorsions dans agrégats à  
**9 spins:**



J1 (K)	J2 (K)	J3 (K)	J4 (K)
-445	-465	-449	-454

- **chaleur spécifique**
- **diffusion neutronique**

très bon accord avec l'ensemble  
des données expérimentales [1]



[1] Robert *et al.*, cond.mat./0710.3025, à paraître dans PRB

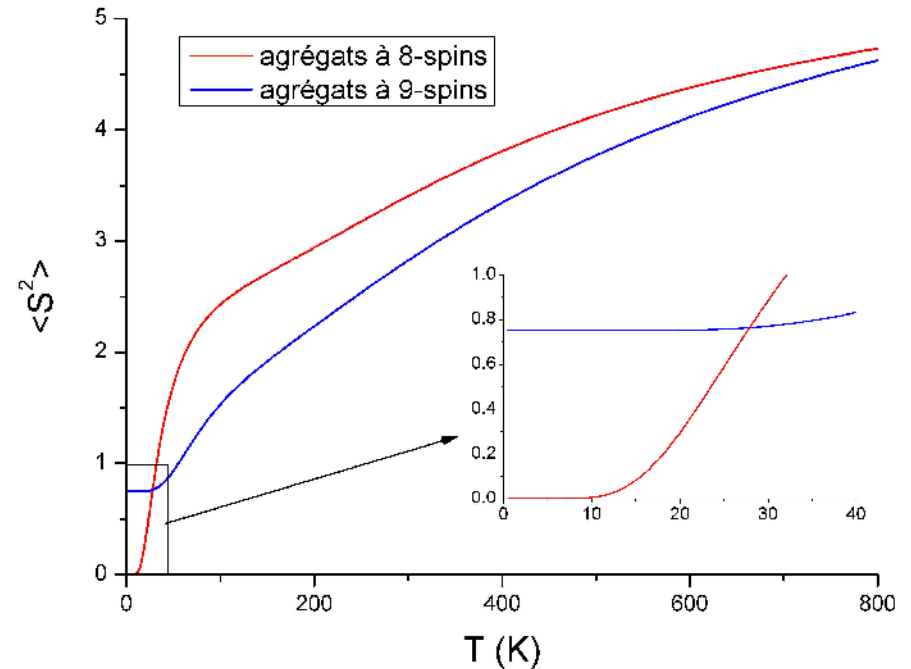


# Pseudospins collectifs à basse température

- calcul de  $\langle S^2(T) \rangle$  pour le modèle donnant les meilleurs résultats;
- plateau à basse température à:
  - { agrégat 9 spins:  $S(S+1)=3/4 \Rightarrow S=1/2$
  - { agrégat 8 spins:  $S(S+1)=0 \Rightarrow S=0$

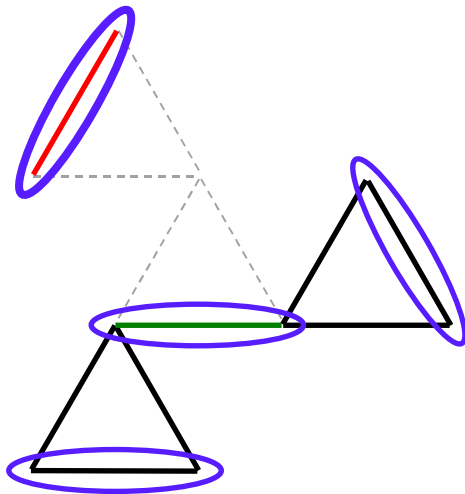


Formation de **pseudospins collectifs**  
 $1/2$  et  $0$  à basse température  
dans les agrégats à 8 et 9 spins.



# Structure des pseudo-spins

## agrégats à 8 spins

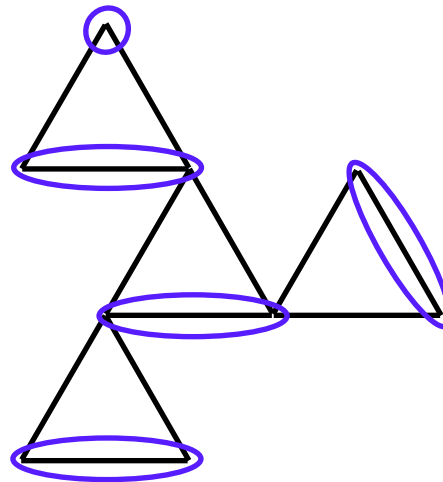


état fondamental  $S=0$   
**non dégénéré**  
 produit tensoriel de singlets

$$\text{Oval} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle)$$

$$\text{Cercle} = |+\rangle \text{ ou } |-\rangle$$

## agrégats à 9 spins: couplages identiques



états fondamentaux  $S=1/2$   
**dix fois dégénéré**  
 produit tensoriel de singlets

## agrégats à 9 spins: faibles variations de couplages

- levée partielle de dégénérescence;
- recouvrement des nouveaux états sur les *couvertures de dimères*  $\sim 1$

description en terme  
 de pavages de  
 dimères **robuste**

# Plan de l'exposé

- Introduction à la frustration: contexte et motivations
- Frustration et corrélations hiérarchiques dans le composé  $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ 
  - Présentation du composé
  - Résultats expérimentaux
  - Analyse des phases paramagnétiques
  - Analyse de la phase basse température
- Ondes de spins anisotropes dans le réseau kagome
  - Motivations
  - Principe des simulations
  - Corrélations dynamiques dans le réseau kagome

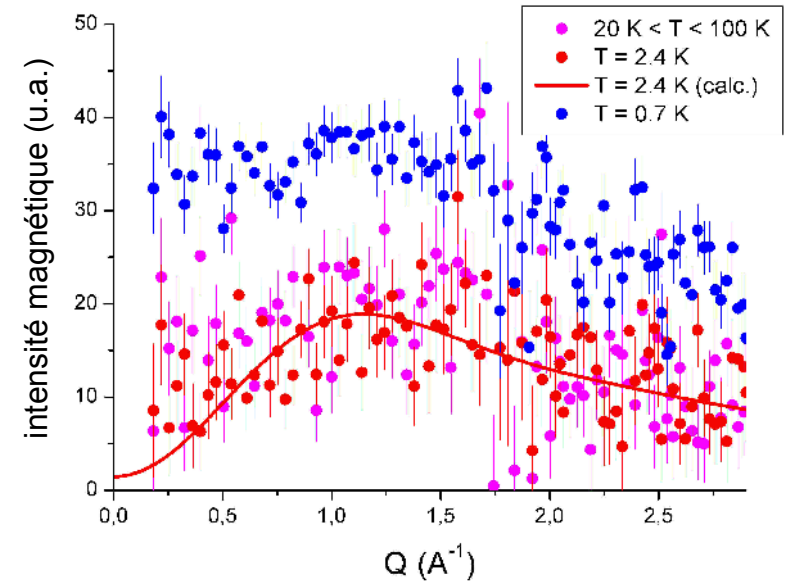
# Analyse de la phase basse température

Diffraction de neutrons (D7, coll. P. Deen - ILL):

➤ analyse de polarisation XYZ: séparation du signal d'origine magnétique.

→ absence de pics de Bragg magnétiques;

→ évolution des corrélations spin-spin sous l'anomalie: **corrélations entre agrégats?**



• fonction de diffusion des agrégats:

$$S_{9/8}(Q, T) \propto f(Q)^2 \sum_{i,j} \langle \vec{S}_{i\perp} \cdot \vec{S}_{j\perp} \rangle \frac{\sin QR_{ij}}{QR_{ij}}$$

avec  $f(Q)$  le facteur de forme de l'ion libre  $\text{Cu}^{2+}$ .

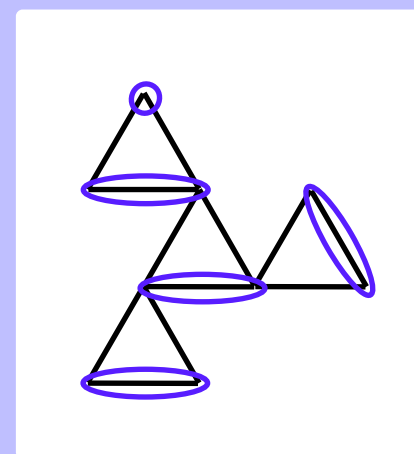
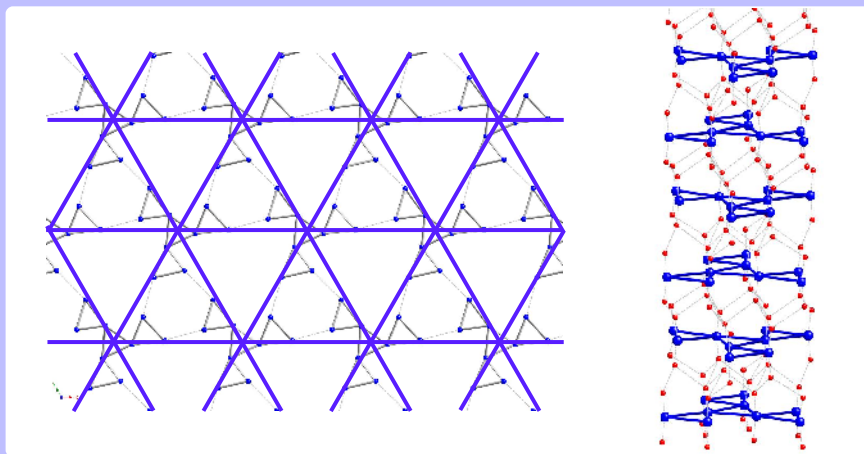
➤ bon accord entre les données expérimentales et les calculs au dessus de l'anomalie;

➤ interprétation du signal basse température?... (analyse en cours)

# La<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>VO<sub>9</sub>: Conclusion et perspectives

## Conclusions

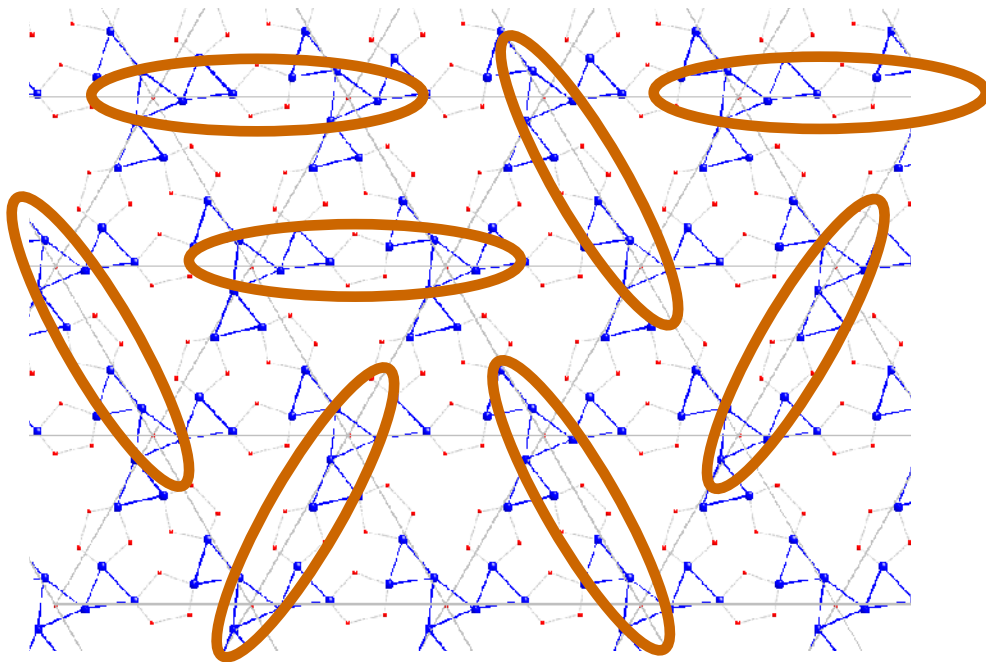
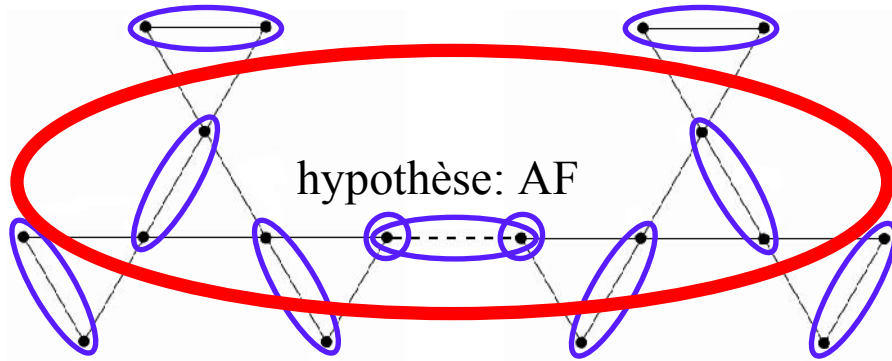
- régime « haute » température  $T > 2$  K
  - **pseudo-spin collectif 0 et  $\frac{1}{2}$**  dans les agrégats à 8 et 9 spins respectivement sous 10 et 20 K;
- régime « basse » température  $T < 2$  K
  - pas d'ordre à longue portée jusqu'à 50 mK,  
**corrélations à courte portée entre les agrégats;**
  - nature de la phase basse température sous 2K?



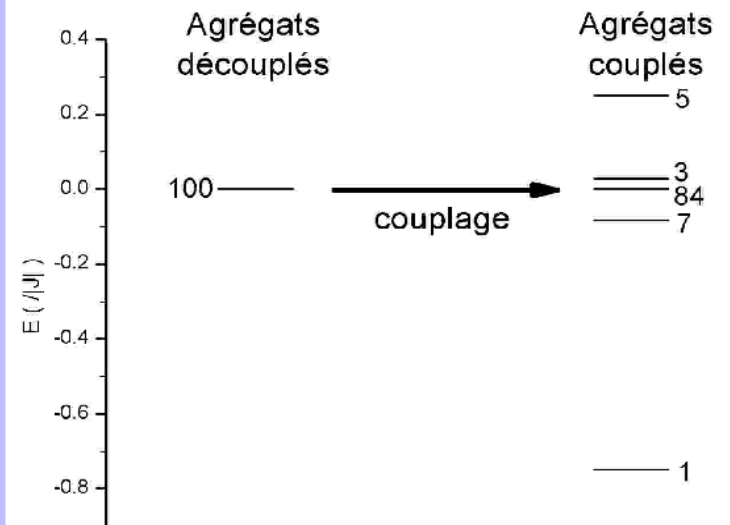
“basse” température

“haute” température

# Perspectives: description du régime corrélé



couplage de deux agrégats (spectre tronqué au fondamental 10x dégénéré)



# Plan de l'exposé

- Introduction à la frustration: contexte et motivations
- Frustration et corrélations hiérarchiques dans le composé  $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ 
  - Présentation du composé
  - Résultats expérimentaux
  - Analyse des phases paramagnétiques
  - Analyse de la phase basse température
- VI. Ondes de spins anisotropes dans le réseau kagome
  - Motivations
  - Principe des simulations
  - Corrélations dynamiques dans le réseau kagome

# Motivations

## Propriétés statiques

- réseau kagome **désordonné** à toute température
- corrélations de spins à **décroissance exponentielle**
- sélection entropique:
  - sélection des **phases coplanaires** pour  $T < 10^{-2} J$
  - mise en place de **corrélations de type**  $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$

## Propriétés dynamiques

- peu d'études dynamiques
  - kagome: Keren, PRL **72** 3254 (1994)
  - pyrochlore: Moessner et Chalker, PRB **58** 12049 (1998)

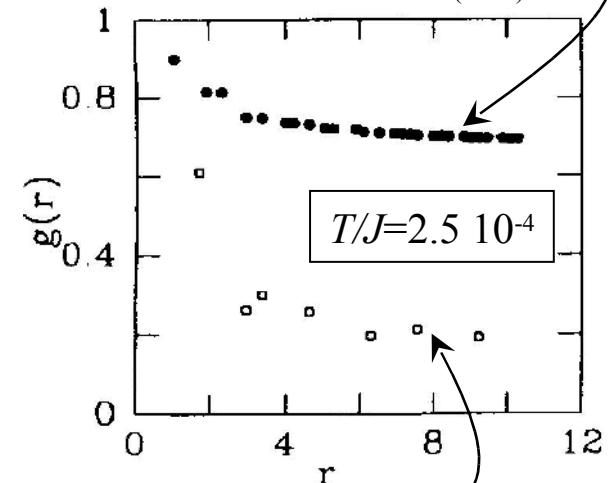
études non résolues en  $Q$

## Motivations

- étude quantitative des **excitations** dans un système présentant un état de type **liquide de spin**
- calculs numériques de **dynamique de spin** résolus en  $Q$  et en  $\omega$ :  $S(Q, \omega)$

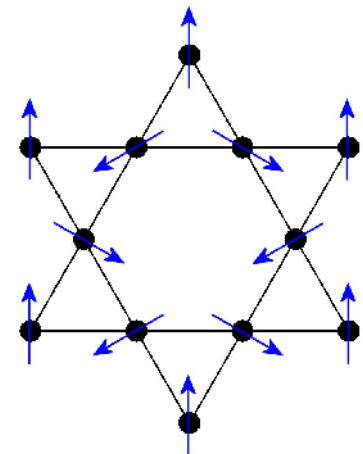
fonction de corrélation  
nématique

Chalker *et al.* PRL **68** 855 (1992)



fonction de  
corrélation de spin

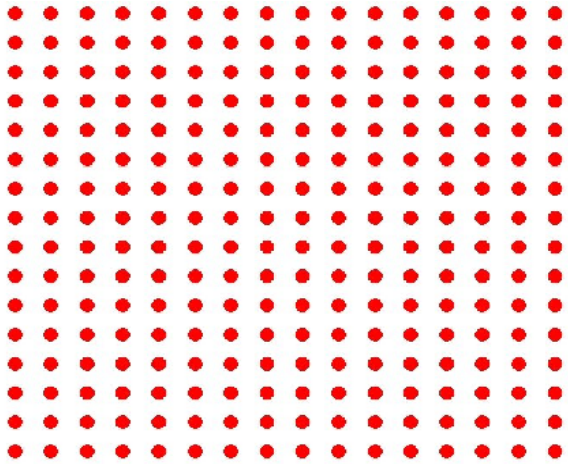
configuration  $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$



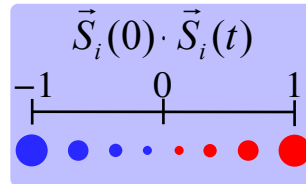
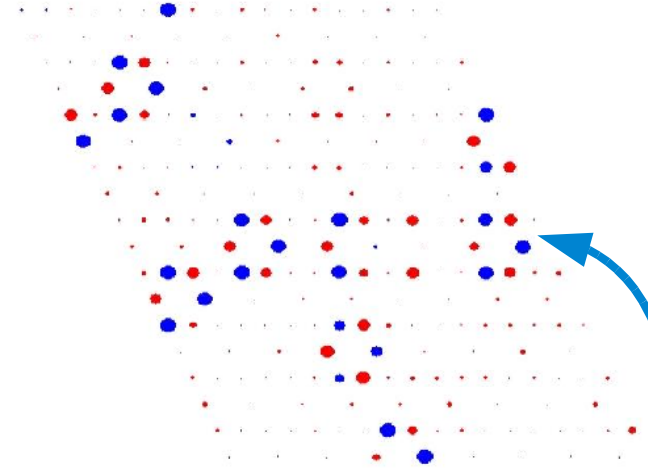


# Evolution temporelle de phases particulières

réseau carré antiferromagnétique



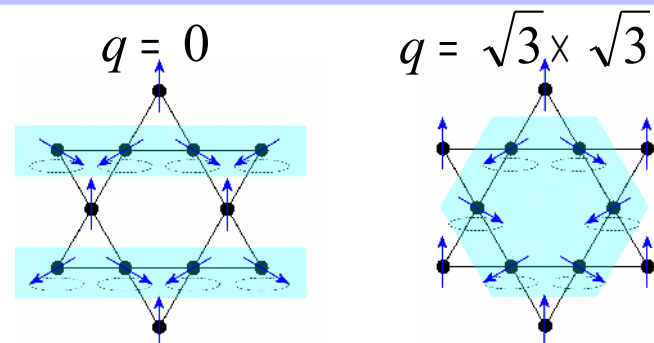
réseau kagome AF  $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$



Rotation globale  
(effet de taille finie)

Dynamique très différente lors de la  
présence de frustration ( $\rightarrow$  excitations  
localisées)

kagome: (modes mous)  
phases "pures"



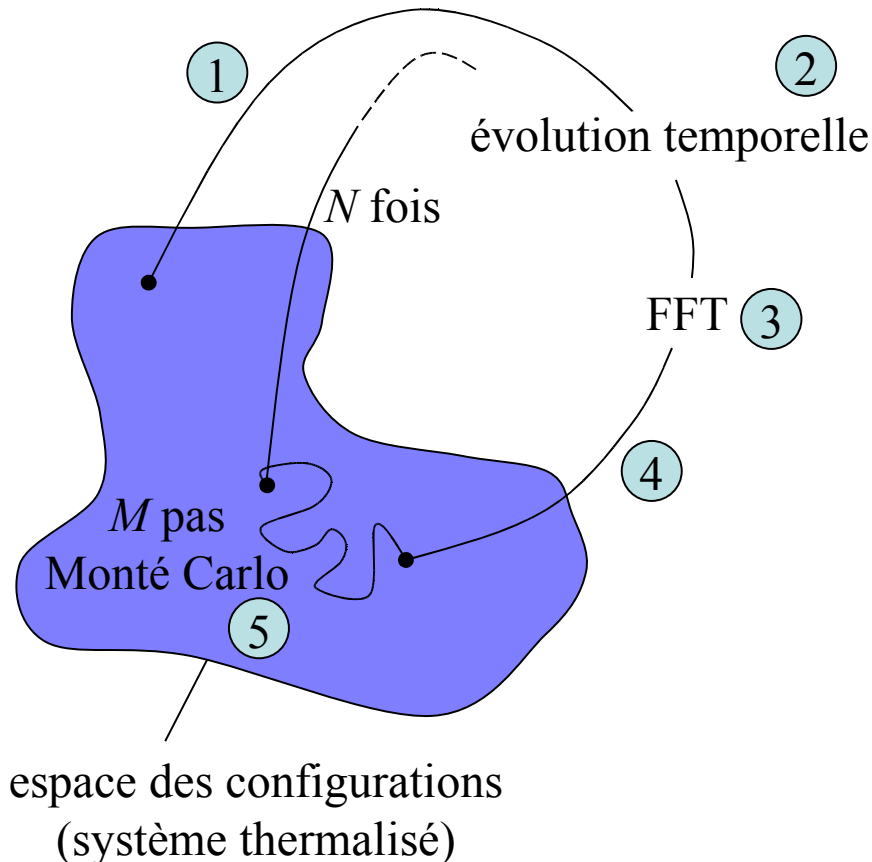
# Plan de l'exposé

- Introduction à la frustration: contexte et motivations
- Frustration et corrélations hiérarchiques dans le composé  $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ 
  - Présentation du composé
  - Résultats expérimentaux
  - Analyse des phases paramagnétiques
  - Analyse de la phase basse température
- Ondes de spins anisotropes dans le réseau kagome
  - Motivations
  - Principe des simulations
  - Corrélations dynamiques dans le réseau kagome

# Dynamique de spin: principe des simulations

Facteur de structure magnétique dynamique: (double transformée de Fourier en temps et en espace des corrélations spin-spin)

$$S(\vec{Q}, \omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{i,j} \langle \vec{S}_i(0) \cdot \vec{S}_j(t) \rangle e^{-i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} e^{-i\omega t}$$



Outils numériques: intégration numérique, méthode de Monté Carlo, FFT

- 1 Sélection d'une configuration de spins:  $\mathbf{S}_i(0)$
- 2 Évolution temporelle:  $\mathbf{S}_i(t)$
- 3 Transformée de Fourier en temps et en espace
- 4 Réinjection de la configuration de spins finale
- 5  $M$  pas MC: parcourt espace des phases

# En pratique: méthode Monté Carlo

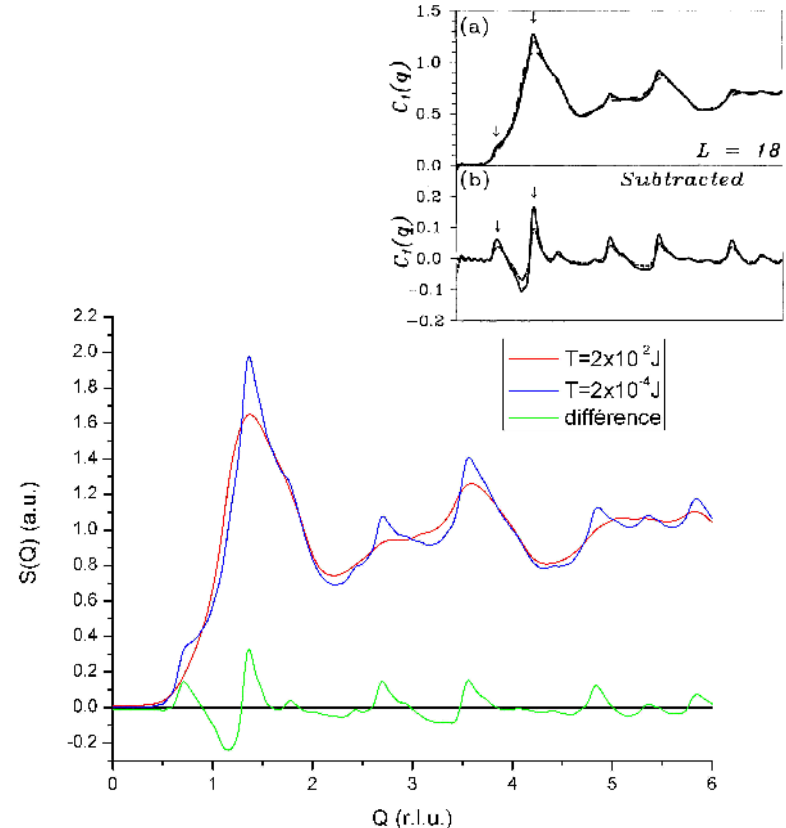
- méthode Monté Carlo: **problèmes d'ergodicité**
- Robustesse du code développé:
  - chaleur spécifique;
  - fonction de corrélation nématique (Chalker *et al.*, PRL **68** 855 (1992))
  - facteur de structure instantané sur poudre: (Reimers et Berlinsky, PRB **48** 9539 (1993))



Très bon accord

$$S(Q) \propto \sum_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \frac{\sin QR_{ij}}{QR_{ij}}$$

Reimers et Berlinsky, PRB **48** 9539 (1993)



# En pratique: évolution temporelle

## ➤ Intégration numérique:

Hamiltonien de Heisenberg:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

3N équations différentielles non linéaires couplées

$$\frac{d\vec{S}_i(t)}{dt} = \vec{S}_i(t) \times \vec{H}_i(t)$$

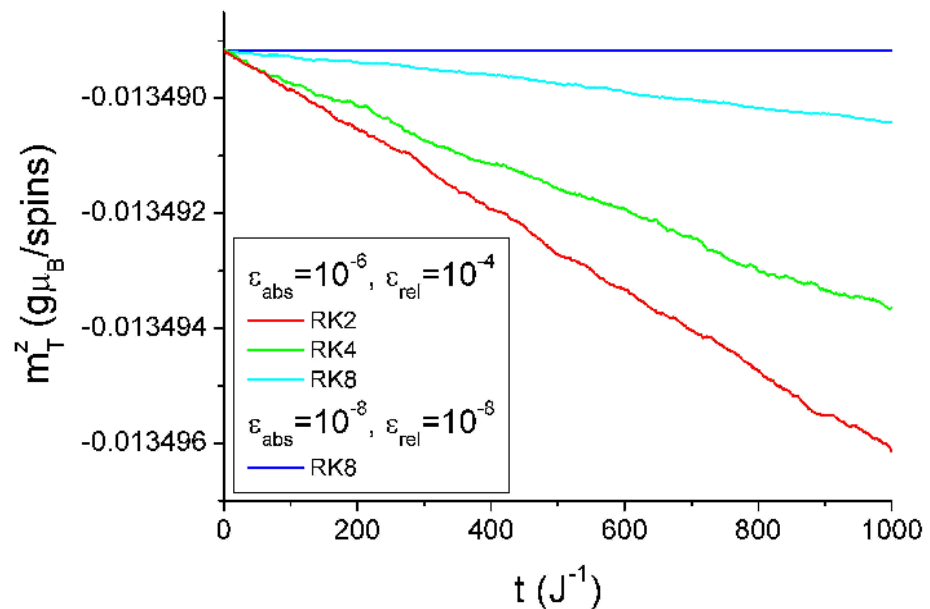
champ ressenti par le spin  $i$  au temps  $t$

$$\vec{H}_i(t) = J \sum_j \vec{S}_j(t)$$

## ➤ Efficacité des méthodes d'intégration:

- conservation de l'aimantation totale
- conservation de l'énergie totale
- autres paramètres:

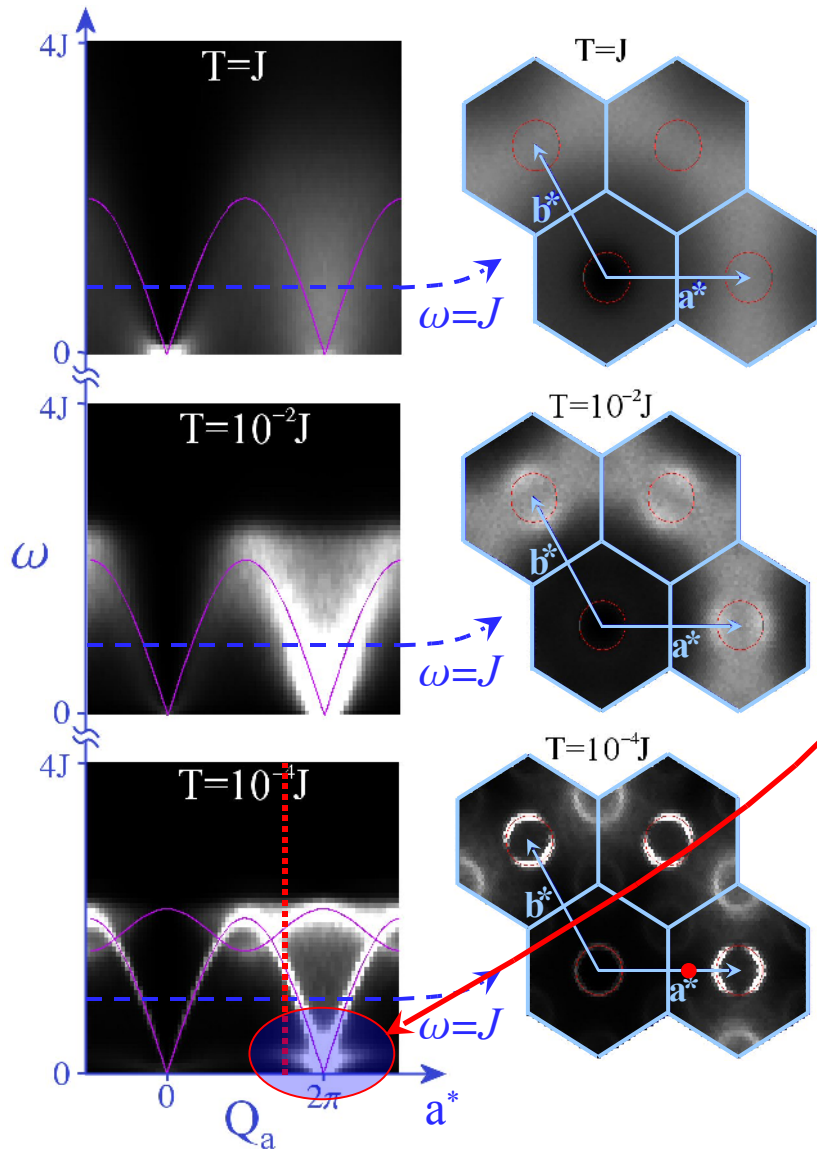
$$\sigma^2(t) = \sum_i \left( \vec{S}_i(t) - \vec{S}_i^{exact}(t) \right)^2$$



# Plan de l'exposé

- Introduction à la frustration: contexte et motivations
- Frustration et corrélations hiérarchiques dans le composé  $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ 
  - Présentation du composé
  - Résultats expérimentaux
  - Analyse des phases paramagnétiques
  - Analyse de la phase basse température
- Ondes de spins anisotropes dans le réseau kagome
  - Motivations
  - Principe des simulations
  - Corrélations dynamiques dans le réseau kagome

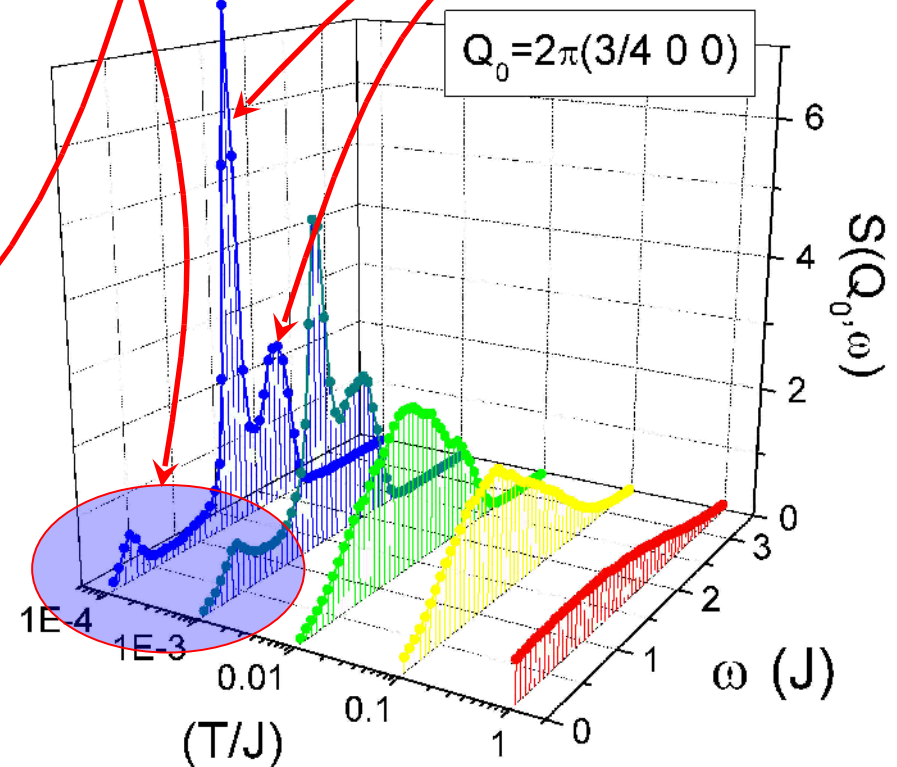
# Excitations collectives de type ondes de spin



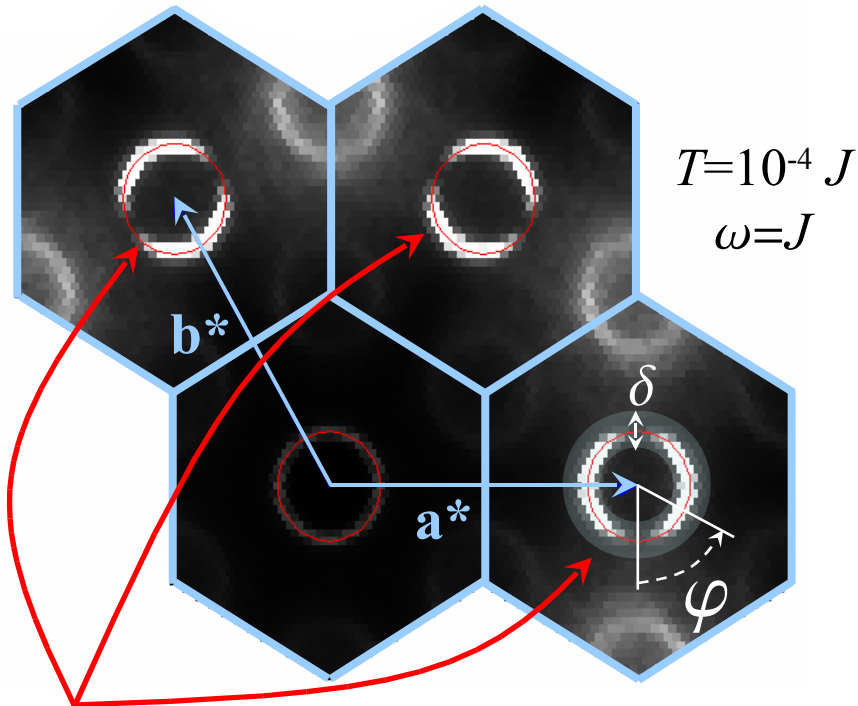
excitations collectives proches des résultats d'ondes de spin pour la phase  $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$

modes mous à énergie finie (effets des non linéarités)

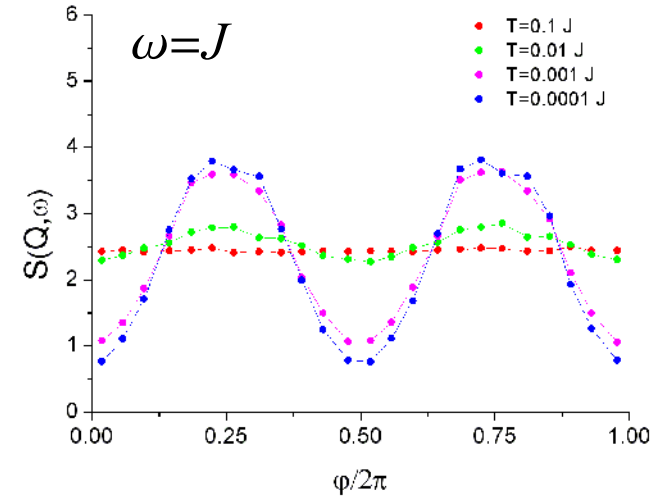
excitations dispersives



# Distribution non-uniforme du poids spectral



poids spectral des excitations non-uniforme



## Origine:

- effet d'interférence entre les « ondes de spin » ?
- effet géométrique (règles d'extinction)?

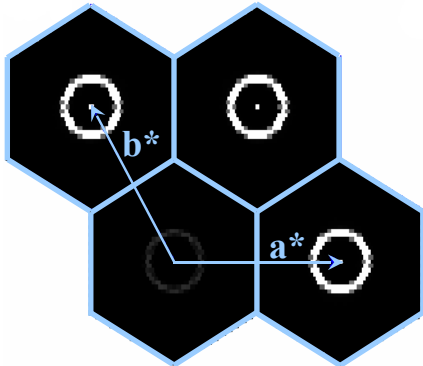


# Facteur de structure de phases “pures”

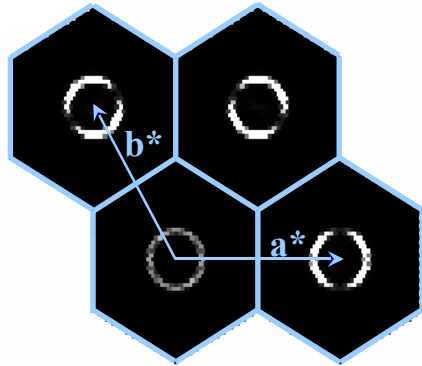
- état initial proche de l'état fondamental choisi;
- on injecte uniformément de l'énergie dans le réseau;
- séparation des excitations planaires  $S^{\parallel}(\vec{Q}, \omega)$  et orthogonales  $S^{\perp}(\vec{Q}, \omega)$  au plan défini par les spins

$$q = 0 \quad (\omega = |J|)$$

$$S^{\parallel}(\vec{Q}, \omega)$$

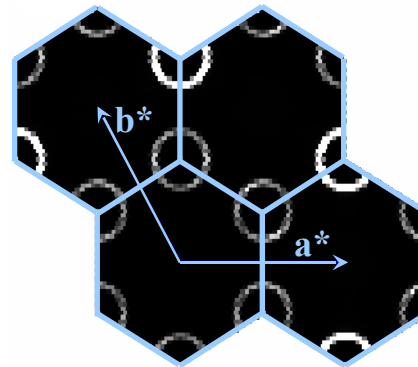


$$S^{\perp}(\vec{Q}, \omega)$$

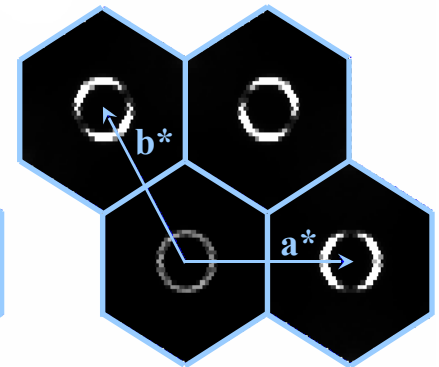


$$q = \sqrt{3} \times \sqrt{3} \quad (\omega = |J|)$$

$$S^{\parallel}(\vec{Q}, \omega)$$



$$S^{\perp}(\vec{Q}, \omega)$$



non uniformité du poids spectral

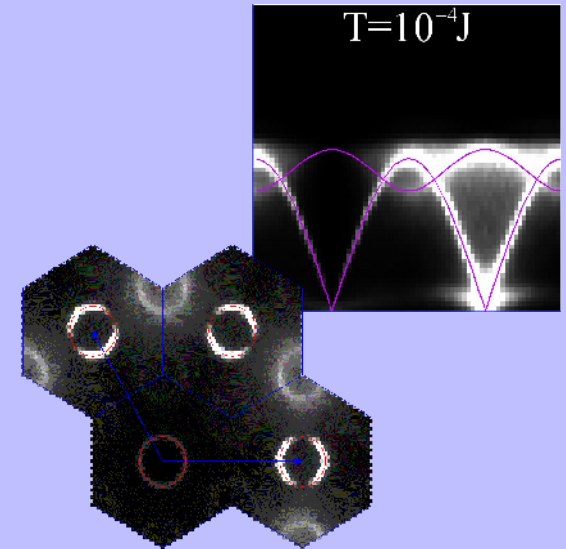


origine géométrique (règles d'extinction)

# Dynamique de spins: conclusions et perspectives

## Conclusions

- **excitations collectives de type  $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$**  (résultats proches des ondes de spins linéaires);
- apparition des excitations pour  $T < 10^{-2} J$ , température de sélection des **états coplanaires (rigidité)**;
- **non uniformité du poids spectral**: origine géométrique.



## Perspectives

- dépendance des **temps caractéristiques** avec la température:
  - **temps de vie** des excitations  $\tau_Q$  ;
  - **temps d'autocorrélation**  $\tau_{\text{auto}}$  ;
- application à d'**autres réseaux** présentant de la frustration magnétique.

# Conclusion générale

étude de différents aspects de la frustration

propriétés quantiques  
de systèmes frustrés

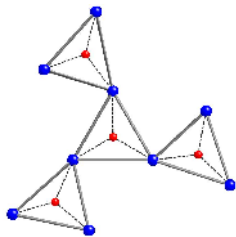
dynamique particulière  
des systèmes frustrés

frustration combinée  
à de l'anisotropie  
magnétocristalline

simulation numérique  
de dynamique de spin

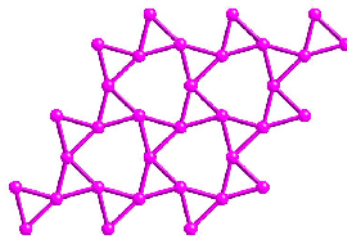
$\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$

- hiérarchie des corrélations
- pseudospins collectifs sous 20K
- corrélations entre agrégats sous 2K



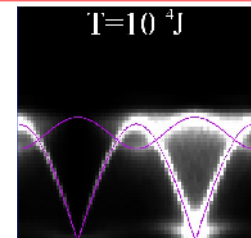
$\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

- réseau kagomé
- anisotropie axiale à BT
- absence d'ordre à longue portée



kagome

- propagation d'excitations collectives
- non-uniformité du poids spectral: règles d'extinction dynamiques



# Collaborations

- ❖ M. Boehm, P. Deen, M. Johnson, J. Ollivier, B. Ouladiaff, A. Stunault, et M. Zbiri – *Institut Laïe-Langevin, Grenoble*
- ❖ P. Bordet, S. de Brion, C. Darie, A. Ibanez, P. Lejay, E. Lhotel, et W. Wernsdorfer – *Institut Néel, Grenoble*
- ❖ C. L. Henley – *Cornell University, Ithaca, NY*
- ❖ F. Hippert – *INPG, Grenoble*
- ❖ D. Braithwaite – *CEA, Grenoble*
- ❖ H. Rakoto – *LNCMP, Toulouse*