HAL
open science

Structures et propriétés d'oxydes magnétiques à topologie frustrée et de basse dimension

Manila Songvilay

To cite this version:

Manila Songvilay. Structures et propriétés d'oxydes magnétiques à topologie frustrée et de basse dimension. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS403 . tel-01468576

HAL Id: tel-01468576

https://theses.hal.science/tel-01468576v1

Submitted on 15 Feb 2017

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.

NNT : 2016SACLS403

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
"L'UNIVERSITE PARIS-SUD"

ECOLE DOCTORALE N°564
Physique en Ile-de-France

Spécialité de doctorat : Physique

Par

Manila Songvilay

Structures et propriétés d'oxydes magnétiques à topologie frustrée et de basse dimension

Thèse présentée et soutenue à Gif-Sur-Yvette, le 14 octobre 2016 :

Composition du Jury :

M. Rüegg Christian	Professeur, Université de Genève	Rapporteur
Mme Simonet Virginie	Directrice de Recherche, Institut Néel, Grenoble	Rapporteuse
Mme Pascale Foury	Professeure, Université Paris-Sud, Orsay	Présidente du jury
Mme Béatrice Grenier	Maître de Conférences, Université Grenoble-Alpes	Examinatrice
M. Etienne Janod	Chargé de Recherche, Institut Jean Rouxel, Nantes	Examinateur
Mme Françoise Damay	Chargée de Recherche, Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay	Directrice de thèse
M. Sylvain Petit	Ingénieur chercheur, Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay	Invité

Remerciements

J'aimerais remercier en premier lieu Françoise Damay pour ces trois années d'encadrement. Merci pour ta confiance et pour avoir su m'accorder suffisamment d'autonomie pour que je puisse trouver ma voie, tout en me guidant vers le droit chemin lorsque j'en avais besoin. Un grand merci aussi à Sylvain Petit, au-delà de toute l'aide que tu m'as apportée sur mes travaux, tu as aussi été d'un grand soutien et d'une grande écoute pendant mes périodes de doutes.

Je remercie ensuite les rapporteurs de cette thèse, Virginie Simonet et Christian Rüegg, et les examinateurs Béatrice Grenier, Etienne Janod et Pascale Foury, pour avoir accepté de faire partie du jury et pour leurs remarques et réflexions très pertinentes et encourageantes.

Merci à Guillaume Roux pour avoir pris part à ce projet ; les discussions que nous avons eues m'ont permis de prendre du recul sur mon travail et ont été très enrichissantes.

Une pensée particulière à la team café du second étage, Jean-Michel, Philippe, Grégory, Xavier (quand tu prenais encore le café avec nous) ... Et spéciale dédicace à Yvan : merci pour tes blagues à prendre au 10e degré, pour m'avoir fait rire (ou au moins sourire) aves tes dessins sur mon tableau et surtout merci pour les discussions sérieuses (si si il y en a eu) très instructives ! Je salue aussi tous mes collègues jeunes chercheurs que j'ai pu croiser et côtoyer pendant ces trois ans au LLB : Lucile, Solène, Philip, Karl, Marc, Nicolas, Quentin, Jaehong, Nami, Marc-Antoine, Antoine... et hors LLB : Ketty, Dalila, Karim...

Merci également à toutes les personnes qui m'ont aidée dans la réalisation des expériences (pas toujours évidentes à mettre en place !) : un grand merci à Christine Martin et Vincent Hardy pour la synthèse des échantillons et leur caractérisation au CRISMAT, François Maignen et Burkhard Annihöfer qui ont développé les cellules et banc de pression au LLB et toute l'équipe technique au LLB (et pardon pour mes piètres performances au relais inter-service et au tri-relais...), Martin Boehm à l'ILL, Pascale Auban-Senzier et Victor Balédent pour la caractérisation sous pression au LPS.

Ces trois ans de thèse auraient été bien ternes sans toutes les personnes que j'ai rencontrées qui m'ont permis de m'évader, notamment par la musique. Je remercie donc l'ensemble de l'Afreubo (ils sont trop nombreux pour que je les cite tous) et en particulier le pupitre des trombones (les meilleurs) ! Merci à l'Atelier Manouche : Ivan, Lucile, Théo, Alexander, Augustin, Samuel, Thibault, Pierre et Matthieu. Et enfin, un grand merci à Cactus Chorus, a.k.a Marylou, Etienne, Raphaël, Jérémy et Olivier, pour cette dernière année de délires, de raclettes, de fondues, de ski, de bateau à St Quay ... à suivre ! J'ai aussi eu l'occasion de faire de nouvelles expériences comme la découverte de la danse swing et pour ça je remercie Magali et Stéphane, ainsi que tout le cours du vendredi soir !

Un salut aussi à mes amis qui m'ont encouragée pendant ces trois ans et en particulier Camille, Régis, Solène, Coraline et Romain dans ma contrée Lorraine et mes amies thésardes

qui partageaient mes souffrances presque en simultané Meriem et Emilie ! Un mot particulier pour mes parents et ma soeur sans qui je ne serai pas là aujourd'hui. Merci pour votre soutien et votre confiance pendant toutes ces années.

Enfin, un immense merci à Doc Cantor/Oliwan-Kenoli pour avoir toujours été présent et pour avoir partagé les bons comme les mauvais moments. Merci pour ta patience, ta curiosité et ta générosité qui m'inspirent et m'aident à avancer chaque jour.

Table des matières

INTRODUCTION **9**

I CONCEPTS THEORIQUES ET TECHNIQUES INSTRUMENTALES **11**

1 Le magnétisme de basse dimension **13**
1.1 Les chaînes de spins uniformes 14
1.1.1 La chaîne de spins S=1/2 14
1.1.2 La chaîne de spins S=1 16
1.2 La chaîne J_1-J_2 de spins S=1/2 18
1.3 Le passage vers l'ordre 3D : les chaînes faiblement couplées 20
1.4 Le magnétisme dans les systèmes à deux dimensions : le réseau triangulaire . 22

2 Techniques expérimentales **25**
2.1 La diffusion des neutrons 26
2.1.1 Intérêt des neutrons 26
2.1.2 Eléments théoriques : la section efficace de diffusion 26
2.1.3 Réalisation pratique d'une mesure de diffusion des neutrons 31
2.2 Techniques de caractérisation : la magnétométrie et mesure de chaleur spécifique 38
2.2.1 Le magnétomètre à SQUID 38
2.2.2 Mesures de susceptibilité AC 39
2.2.3 Mesures de chaleur spécifique 40

3 Une chaîne de spins S=3/2 : β-$CaCr_2O_4$ **43**
3.1 Structure et propriétés magnétiques 44
3.1.1 Structure cristallographique 44
3.1.2 Mesures d'aimantation et chaleur spécifique 44
3.1.3 Diffraction des neutrons : structure magnétique 45
3.2 Etude des excitations magnétiques 45
3.2.1 Diffusion inélastique des neutrons 45
3.3 Conclusion et problématique de notre étude 46

II ETUDE D'UNE CHAINE DE SPINS J_1-J_2 S=3/2 **49**

4 Effets de dilution dans une chaîne de spins J_1-J_2 : étude de la série de composés β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ **51**
4.1 Structure et propriétés magnétiques 52
4.1.1 Propriétés magnétiques 52

4.1.2 Structures cristallographique et magnétique 57
4.2 Etude des excitations magnétiques 60
4.2.1 Diffusion inélastique des neutrons à basse température 60
4.2.2 Excitations magnétiques au-dessus de T_N 63
4.2.3 Résumé des résultats expérimentaux : diagramme de phase 65
4.2.4 Modélisation 67
4.3 Discussion des résultats : Effet de la température sur le spectre des excitations 70
4.3.1 Le cas des composés substitués 70
4.3.2 La chaîne zigzag de spins S=3/2 71

5 Effets de la pression sur β-$CaCr_2O_4$ 75
5.1 Etude sous pression externe 76
5.1.1 Effet de la pression sur la mise en ordre magnétique : mesures d'aimantation 76
5.1.2 Comprendre les effets de réseaux sur la dynamique de spin 77
5.2 Pression chimique : $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ 80
5.2.1 Mesures d'aimantation et chaleur spécifique 81
5.2.2 Diffraction 83
5.2.3 Diffusion inélastique 83
5.3 Bilan et discussion 85

6 Etude d'une chaîne J_1-J_2 de spins S=3/2 en diagonalisation exacte 91
6.1 Méthodes numériques 92
6.1.1 La diagonalisation exacte 93
6.1.2 La DMRG 94
6.2 Calculs du spectre des excitations et comparaison avec la théorie des ondes de spin 95
6.3 Comparaison avec les données expérimentales : le cas de β-$CaCr_2O_4$ 100
6.4 Discussion sur les premiers résultats 102
6.5 Conclusion 102

III ETUDE D'UN RESEAU TRIANGULAIRE A DEUX DIMENSIONS S=3/2 107

7 Etude d'un système 2D à topologie triangulaire : α-$SrCr_2O_4$ 109
7.1 Structure et propriétés magnétiques 110
7.1.1 Structure cristallographique 110
7.1.2 Propriétés magnétiques 112
7.1.3 Structure magnétique 113
7.2 Etude de la dynamique de spin 116
7.2.1 Résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons 116
7.2.2 Modélisation des données 118
7.3 Discussion 125
7.4 Conclusion et perspectives 129

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES **133**

ANNEXES **135**

A Calcul du diagramme de phase de α-$SrCr_2O_4$ **137**

B Facteur de structure dynamique pour le réseau triangulaire : interaction à deux magnons **139**

B.1 Formalisme général 139
B.1.1 Expression du spin en mécanique quantique 139
B.1.2 Représentation de Holstein Primakov 139
B.1.3 Représentation finale du spin et hypothèses de calcul 140
B.2 Fonction de diffusion S($\mathbf{Q}$,ω) 141
B.2.1 Forme générale 141
B.2.2 Développement du terme d'ordre 4 : interactions des ondes de spin . . 141
B.2.3 Le cas incommensurable 143

Liste des tableaux **145**

Table des figures **147**

Bibliographie **157**

Introduction

Depuis le début du vingtième siècle, un intérêt croissant a été porté pour les systèmes magnétiques de basse dimension. On parle de basse dimension lorsque les ions magnétiques interagissent entre eux préférentiellement dans une ou deux directions spatiales. Cet intérêt, en particulier pour les systèmes dits "quasi-unidimensionnels" (dans ce cas les interactions entre ions magnétiques sont plus importantes dans une direction de l'espace), est justifié par le fait qu'ils représentent un terrain d'étude offrant une physique riche, permettant notamment la résolution exacte de systèmes quantiques qui stabilisent des états fondamentaux exotiques. Un des sujets qui a attiré de nombreux travaux expérimentaux et théoriques est l'étude du passage entre le magnétisme quantique et le magnétisme classique et cette frontière entre les deux régimes représente le principal thème de recherche de cette thèse. En particulier, le cœur du problème se résume dans le rôle des fluctuations quantiques qui d'une part empêchent tout ordre magnétique de s'installer jusqu'à T=0 dans un système à une dimension (1D), et d'autre part deviennent négligeables lorsque les corrélations entre ions magnétiques dans les trois dimensions (3D) de l'espace entrent en jeu. Notamment, dans un cristal, bien que les interactions magnétiques soient plus importantes dans une direction (c'est le cas des chaînes de spins), il existe toutefois des interactions de plus faible valeur dans les autres directions de l'espace. En particulier, ces interactions deviennent non négligeables lorsque par exemple la température du système est inférieure à l'ordre de grandeur de ces interactions.

Dans la réalité expérimentale, la diffusion neutronique est un outil idéal pour mesurer directement les corrélations entre les spins qui sont mises en jeu. Ainsi, cette technique couplée à d'autres techniques macroscopiques permet l'étude approfondie des propriétés statiques et dynamiques de ces systèmes.

Le travail de thèse qui est présenté dans ce manuscrit porte sur deux composés appartenant à une même famille d'oxydes de chrome : β-$CaCr_2O_4$ et α-$SrCr_2O_4$.

β-$CaCr_2O_4$ est un composé dans lequel les ions magnétiques de chrome portent un spin 3/2 et forment des chaînes triangulaires le long de l'axe c. Des mesures de susceptibilité et de diffraction des neutrons sur poudre ont montré que ce composé s'ordonne à basse température avec les moments arrangés en une structure cycloïdale incommensurable. Les mesures de diffusion inélastique des neutrons sur poudre montrent à basse température un signal correspondant à des ondes de spin et associé à l'ordre magnétique. Cependant au-dessus de la température d'ordre, alors qu'on attend un effondrement des ondes de spin en même temps que la disparition de l'ordre magnétique, le spectre des excitations montre un signal indiquant que des corrélations persistent. Ce signal a été attribué à la signature d'une phase désordonnée 1D dans le contexte des chaînes de spins demi-entiers. Pour mieux comprendre le passage entre le régime ordonné classique et le régime désordonné quantique, il semble donc intéressant de perturber l'ordre magnétique dans ce système. Ceci a été réalisé par le biais de deux méthodes : la substitution chimique dans la série de composés β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$

et l'application de la pression. Cette dernière méthode a été explorée à travers l'application d'une pression externe sur β-$CaCr_2O_4$ et chimique dans le composé β-$Ca_{0.9}Sr_{0.1}Cr_2O_4$.

Dans α-$SrCr_2O_4$, les ions chrome forment des plans triangulaires empilés le long de l'axe a. La famille α-ACr_2O_4 (A = Ca, Sr, Ba) présente un unique type de distorsion du réseau triangulaire qui influence l'état fondamental du système. Le degré de distorsion varie notamment avec la nature du cation A : plus le rayon ionique est grand, moins la distorsion est importante. La dynamique de spin a été rapportée dans le cas du composé au calcium et a mis en évidence la présence de fluctuations quantiques affectant l'état fondamental de ce composé. L'intérêt porté à cette famille est donc de comprendre le rôle de la distorsion et de la dimension du système sur les propriétés statiques et dynamiques de ces composés.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Le **premier chapitre** présente les propriétés et caractéristiques des systèmes de basse dimension tels que les chaînes de spins et les réseaux triangulaires à deux dimensions.

Le **second chapitre** présente les techniques expérimentales utilisées pendant cette thèse. La majeure partie de ce chapitre est notamment consacrée à la diffusion neutronique qui a été l'outil principal pour notre étude.

Le **chapitre 3** rappelle les principaux résultats concernant β-$CaCr_2O_4$ obtenus et publiés avant ma thèse et pose le contexte et la problématique de la première partie de notre étude.

Le **chapitre 4** présente les résultats expérimentaux obtenus sur la série de composés β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$. Dans un premier temps, les résultats expérimentaux sont décrits puis la deuxième partie est consacrée à la dynamique de spin où les résultats expérimentaux sont confrontés aux calculs d'ondes de spin.

Le **chapitre 5** traite de l'étude sous pression de β-$CaCr_2O_4$ et de β-$Ca_{0.9}Sr_{0.1}Cr_2O_4$. Cette étude mène notamment à une discussion sur tout le travail expérimental qui a été mené sur ce composé à chaînes de spins triangulaires.

Le **chapitre 6** est consacré à notre travail de collaboration avec le théoricien Guillaume Roux au LPTMS sur les chaînes de spins triangulaires. Sont notamment présentées les méthodes de calculs employées et une comparaison des résultats obtenus avec les données expérimentales concernant β-$CaCr_2O_4$.

Enfin, le **chapitre 7** est consacré à l'étude du composé α-$SrCr_2O_4$. La première partie se focalise sur les propriétés statiques des trois composés de la famille α-ACr_2O_4 et la seconde partie présente l'étude plus approfondie de la dynamique de spin dans le composé au strontium.

Première partie

CONCEPTS THEORIQUES ET TECHNIQUES INSTRUMENTALES

Chapitre 1

Le magnétisme de basse dimension

Sommaire

1.1 Les chaînes de spins uniformes **14**

1.1.1 La chaîne de spins S=1/2 14

1.1.2 La chaîne de spins S=1 16

1.2 La chaîne J_1-J_2 de spins S=1/2 . . . . . **18**

1.3 Le passage vers l'ordre 3D : les chaînes faiblement couplées **20**

1.4 Le magnétisme dans les systèmes à deux dimensions : le réseau triangulaire **22**

Ce chapitre a pour but d'aborder les différents modèles qui ont été développés pour décrire l'état fondamental et les propriétés dynamiques des systèmes antiferromagnétiques de basse dimension. Les deux premières parties sont consacrées aux chaînes de spins S=1/2 et S=1 qui ont fait l'objet de très nombreuses études théoriques et expérimentales depuis les années 1930, puis nous discuterons des effets de couplages supplémentaires dans ces chaînes, tels que le couplage second voisin ou le passage de la physique à une dimension vers une physique classique à trois dimensions. Enfin, nous aborderons le cas particulier des systèmes triangulaires à deux dimensions où la topologie fait naître une compétition entre interactions.

1.1 Les chaînes de spins uniformes

Le système le plus simple et le plus étudié lorsque l'on aborde en magnétisme le problème à plusieurs corps est la chaîne de spins. Ce type de système offre un modèle simple, soluble de manière exacte et présente une physique très riche, étant très sensible à la dimension des spins et à la géométrie du réseau. L'Hamiltonien de Heisenberg d'une chaîne de spins uniforme s'écrit :

$$\mathcal{H} = J \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1}$$

où $\mathbf{S}_i$ désigne un spin sur le site i et J est le couplage entre premiers voisins. Si $J > 0$, le couplage est antiferromagnétique, si $J < 0$, le couplage est ferromagnétique. Dans cette thèse, seules les chaînes de spins à couplages antiferromagnétiques sont considérées. La forme scalaire de cet Hamiltonien traduit le fait qu'il n'y a pas de direction privilégiée pour les spins à priori. L'un des premiers arguments qui témoigne de l'importance des fluctuations quantiques dans les systèmes de basse dimension est la conjecture de Haldane, émise en 1983, et qui prévoit que la physique des chaînes de Heisenberg est radicalement différente selon la parité des spins.

1.1.1 La chaîne de spins S=1/2

En 1931, l'état fondamental de la chaîne de spins S=1/2 est exactement résolu par l'ansatz de Bethe [Bet31] qui prédit que l'état fondamental est un état singulet non dégénéré $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ décrit par S=0, sans gap d'énergie avec les premiers états excités dégénérés. Bien que les fluctuations quantiques empêchent tout ordre de s'établir dans un système à une dimension, les corrélations spin-spin ont une décroissance qui suit une loi de puissance : $\langle \mathbf{S_0 S_n} \rangle \sim (-1)^n n^{-1}$. On parle alors de quasi-ordre à longue portée et l'état fondamental est appelé liquide de Tomonaga-Luttinger, en analogie avec les systèmes de fermions en interactions à une dimension. Afin de décrire les propriétés dynamiques d'un tel système, considérons l'Hamiltonien présenté ci-dessus en prenant en compte d'éventuelles anisotropies des couplages magnétiques :

$$\mathcal{H} = J \sum_i (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + \Delta S_i^z S_{i+1}^z)$$

autrement appelé Hamiltonien de type XXZ avec (J_x=J_y≠J_z) et où Δ est le facteur d'anisotropie. Pour $|\Delta| \gg 1$, on se trouve dans le cas d'une anisotropie de type Ising (anisotropie d'axe facile d'aimantation, où les spins n'ont plus qu'un degré de liberté), pour $\Delta = 1$ on retrouve le cas de l'Hamiltonien de Heisenberg et pour $|\Delta| < 1$ on se trouve dans le cas d'une anisotropie de type XY correspondant à une anisotropie de plan facile d'aimantation. Dans une chaîne de spins S=1/2, produire une excitation revient à renverser un spin, ce qui peut

être facilement illustré dans le cas Ising. La figure 1.1 (a) montre un exemple de chaîne de spins de type Ising, où J est l'interaction entre premiers voisins. Les spins représentés de manière ombragée et en bleu représentent les deux états fondamentaux dégénérés. Dans le cadrant (b), la figure de gauche montre le renversement d'un spin qui crée l'excitation. Dans ce cas, cette excitation de spin S=1 se divise en deux parois de domaines qui peuvent se propager librement le long de la chaîne. Ces parois de domaines sont des excitations fractionnaires appelées *spinons* et portent un spin 1/2 (figure 1.1 cadrant (b) à droite). Lorsque l'on s'approche du cas Heisenberg, l'image des parois de domaines bien définies n'est plus valable et l'excitation acquiert une certaine étendue spatiale : elle se décompose alors en une succession d'états de spins tournant les uns par rapport aux autres, contenant ainsi plusieurs paires de spinons (figure 1.1 (c)). La borne inférieure du spectre des excitations a été pour la première fois calculée de manière exacte par Des Cloizeaux et Pearson [DCP62]. En diffusion neutronique, les neutrons ne peuvent produire qu'une excitation de spin S=1, ce qui revient à produire les spinons uniquement par paires et le spectre présente alors un continuum borné par les relations de dispersion des deux spinons :

$$\hbar\omega_1 = \frac{\pi J}{2}|\sin q|$$

$$\hbar\omega_2 = \pi J|\sin q/2|$$

$\hbar\omega$ représente ici l'énergie et q représente le vecteur d'onde. Le poids spectral des excitations est quasiment entièrement contenu dans le continuum et est d'autant plus important que l'on est proche de la borne inférieure, avec un maximum d'intensité très marqué au point antiferromagnétique $q = \pi$. Il est intéressant par ailleurs de comparer la borne inférieure du continuum à la théorie des ondes de spin qui décrit la dispersion des magnons, quasiparticules associées à une excitation de spin 1 et décrits de manière classique comme la précession des moments autour de leur position d'aimantation, formant une onde de spin (la figure 1.1 (d) montre le cas d'un arrangement ferromagnétique des moments). Dans le cas d'une chaîne antiferromagnétique, la dispersion d'un spinon et d'un magnon ne diffèrent que d'un facteur $\frac{\pi}{2}$ (figure 1.1 (e)) :

$$\hbar\omega_{SW} = J|\sin q|$$

D'autre part, l'ansatz de Müller établit théoriquement la contribution de ce continuum d'excitation dans le facteur de structure dynamique qui est mesuré en diffusion inélastique des neutrons [GTBB81] :

$$S(q,\omega) = \frac{A}{\sqrt{\omega_1^2 - \omega(q)^2}}\Theta(\omega - \omega_1(q))\Theta(\omega_2(q) - \omega)$$

où $\Theta(x) = 0$ pour $x < 0$ et vaut 1 pour $x \geq 0$. Ainsi, $S(q,\omega)$ a une singularité à $\omega_1(q)$ suivi d'une queue qui s'étend jusqu'à ω_2.
L'existence de ce continuum a été vérifiée expérimentalement dans différents composés tels que $KCuF_3$ [STC+91, LTFS05], CuPzN [SRB+03] ou encore $CuSO_4{\bullet}5D_2O$ [MEK+13] (voir figure 1.2).

Enfin, les propriétés thermodynamiques des chaînes de spins S=1/2 ont été largement étudiées depuis les travaux pionniers de Bonner et Fisher. Notamment la courbe de susceptibilité $\chi(T)$ montre des caractéristiques reliées au couplage magnétique J dans la chaîne telles que le maximum de la courbe [BF64] :

$$\chi_{max} = 0.1469 N g^2 \mu_B^2 / J$$

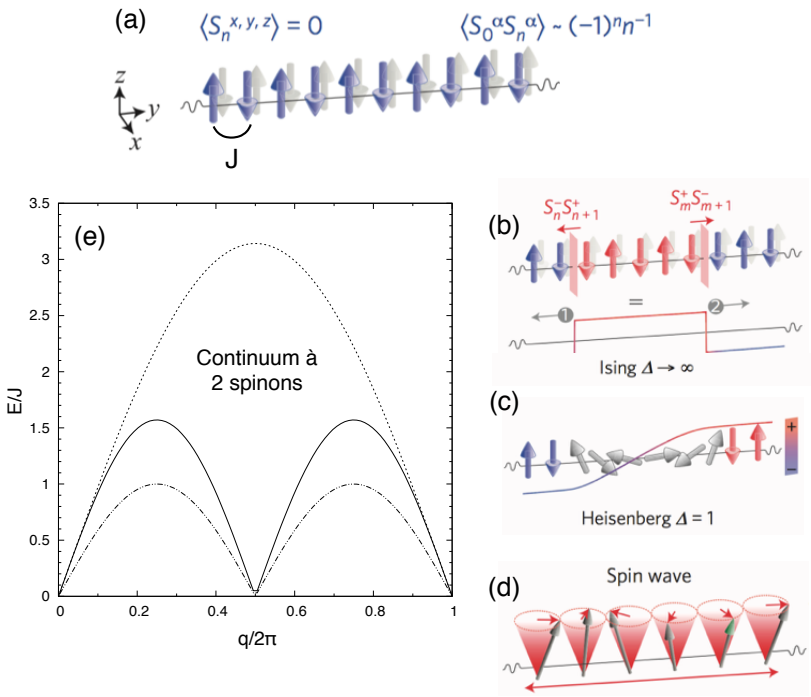


FIGURE 1.1 – *(a) Exemple de chaîne de spins de type Ising où J représente le couplage intra-chaîne entre premiers voisins. Les spins représentés en ombre et en bleu représentent la dégénérescence de l'état fondamental. (b) Illustration de la propagation de deux spinons dans la chaîne. (c) Représentation schématique d'un spinon pour une chaîne de Heisenberg. (d) Illustration des ondes de spin dans le cas ferromagnétique. (extraits de [MEK+ 13]). (e) Dispersion des spinons (traits plein et en pointillés) et comparaison avec les ondes de spin (dispersion de plus basse énergie).*

$$T_{max} = 0.642 J/k_B$$

avec N le nombre d'Avogadro, g le facteur de landé, μ_B le magnéton de Bohr et k_B la constante de Boltzmann.

1.1.2 La chaîne de spins S=1

Dans la chaîne de spins S=1, l'état fondamental est un singulet (S=0) séparé par un gap en énergie du premier état excité triplet (S=1). Ce gap est lié au couplage d'échange par $\Delta \sim 0.41J$ (pour S=1) et évolue avec la valeur du spin : $\Delta \sim e^{-\pi S} S^2$ [WH93]. L'état fondamental est décrit par un état désordonné avec des corrélations à courte portée (sur une longueur de l'ordre de 6 spins pour S=1) et est appelé *Phase de Haldane*. On parle ainsi de *liquide de spins*, par analogie entre la forme des corrélations entre les spins dans ces systèmes et les corrélations structurales dans les liquides. En effet, dans un liquide de spins, la fonction de corrélation spin-spin décroît de manière exponentielle avec la distance :

$$\langle \mathbf{S_0 S_n} \rangle \sim \frac{(-1)^n}{\sqrt{|n|}} e^{-|n|/\xi}$$

où ξ est la longueur de corrélation.

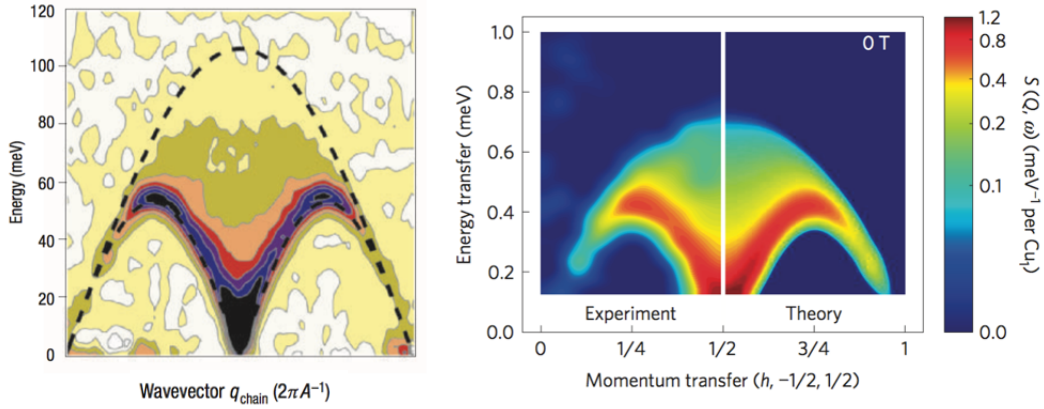


Figure 1.2 – *Spectres des excitations mesurés par diffusion inélastique des neutrons pour $KCuF_3$ [STC+91, LTFS05] à gauche et $CuSO_4 \bullet 5D_2O$ [MEK+13] à droite.*

Pour comprendre les propriétés dynamiques des chaînes de spins S=1, il faut se placer dans le contexte de la théorie des liaisons de valence solide (VBS) et le modèle AKLT (Affleck-Kennedy-Lieb-Tasaki) [AKLT87]. L'idée de la théorie VBS est ainsi de considérer l'état fondamental comme une superposition cohérente (résonante) de toutes les configurations possibles dans lesquelles les spins forment des liaisons de valence entre plus proches voisins. Dans le cas d'une chaîne de spins S=1, le modèle AKLT consiste à décomposer le spin S=1 en deux spins S=1/2 et à décrire le système comme une succession de paires de spins S=1/2 comme illustré dans la figure 1.3. Il y a trois états possibles pour un spin S=1 que l'on peut décomposer en termes de pseudo-spins S=1/2 pouvant prendre les configurations (+) ou (-) :

$$S^z = +1 \leftrightarrow (++)$$

$$S^z = -1 \leftrightarrow (--)$$

$$S^z = 0 \leftrightarrow (+-) \text{ ou } (-+)$$

Ainsi, un état à liaison de valence consiste à former des états singulets $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ en combinant un état de spin S=1/2 $|+\rangle$ avec un état $|-\rangle$ voisin :

$$(+-)(++)(--)(+-)(+-)(++)(-+)(--)(+-)\cdots \equiv |0\uparrow\downarrow 00\uparrow 0\downarrow 0\ldots\rangle$$

On remarque que l'état fondamental consiste en une succession d'états $|\uparrow\rangle$ suivis de $|\downarrow\rangle$, pouvant être séparés par un nombre arbitraire d'états $|0\rangle$. On parle alors d'ordre antiferromagnétique dilué ou d'ordre "caché".

Ainsi, le premier état excité correspond à un triplet de spin total égal à 1 et une telle excitation peut être formée en remplaçant un des états singulets créés entre deux spins 1/2 par un état triplet (ce qui revient de manière imagée à "retourner" un spin 1/2). L'état triplet est défini par $(|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ et se propage grâce aux termes transverses par rapport à l'axe de quantification des spins dans l'Hamiltonien. Le spectre des excitations montre ainsi une branche de dispersion correspondant au premier état excité à une particule (cette excitation élémentaire portant un spin total S=1, elle est souvent associée au magnon), séparée de l'état fondamental par un gap Δ au point $q = \pi$ et rejoint au vecteur de diffusion critique $q_c \simeq 0.23\pi$ un continuum à deux magnons qui présente un gap 2Δ en $q \simeq 0$ (figure 1.4).

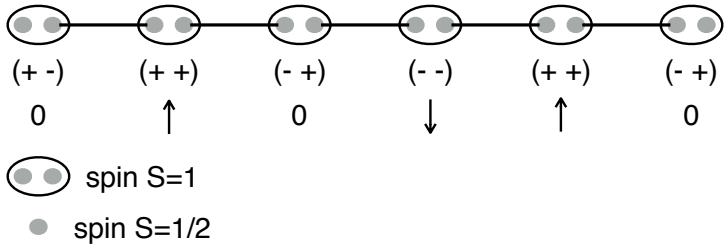


FIGURE 1.3 – *Illustration de la chaîne de spins S=1 dans le modèle AKLT : chaque spin S=1 se décompose en deux pseudo-spins S=1/2 (cercles gris) liés par une liaison de valence (traits noirs) entre premiers voisins.*

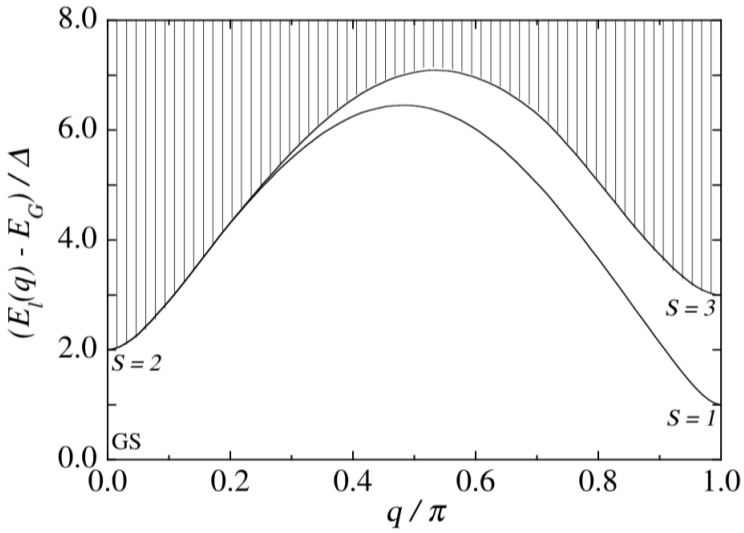


FIGURE 1.4 – *Spectre des excitations pour une chaîne de Haldane.*

1.2 La chaîne J_1-J_2 de spins S=1/2

Considérons maintenant l'effet d'un couplage second voisin antiferromagnétique dans la chaîne de spins S=1/2. L'Hamiltonien correspondant s'écrit alors de la manière suivante :

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{i=1}^{2N} \mathbf{S_i S_{i+1}} + J_2 \sum_{i=1}^{2N} \mathbf{S_i S_{i+2}}$$

L'effet de la compétition entre J_1 et J_2 fait passer le système d'une phase de quasi-ordre à longue distance qui caractérise les chaînes de spins S=1/2 à une phase présentant un gap qui dépend du rapport J_2/J_1. En particulier, ce gap est maximum pour la valeur particulière $J_2/J_1 = 1/2$ appelé point de Majumdar-Ghosh, pour lequel l'état fondamental est connu et est très bien décrit par la théorie VBS. En effet, l'état fondamental de l'Hamiltonien de Majumdar-Ghosh est une combinaison d'états singulets entre premiers voisins. Il y a alors deux manières de former ces combinaisons et l'état fondamental est donc composé de deux états dégénérés comme illustré sur la figure 1.5. On parle ainsi de phase dimérisée puisque les liens de valence se forment préférentiellement là où l'interaction entre spins est la plus forte.

Les états excités sont ainsi constitués par la promotion d'un des liens singulets en un état triplet et la recombinaison des dimères voisins, ce qui coûte l'énergie d'un singulet (la

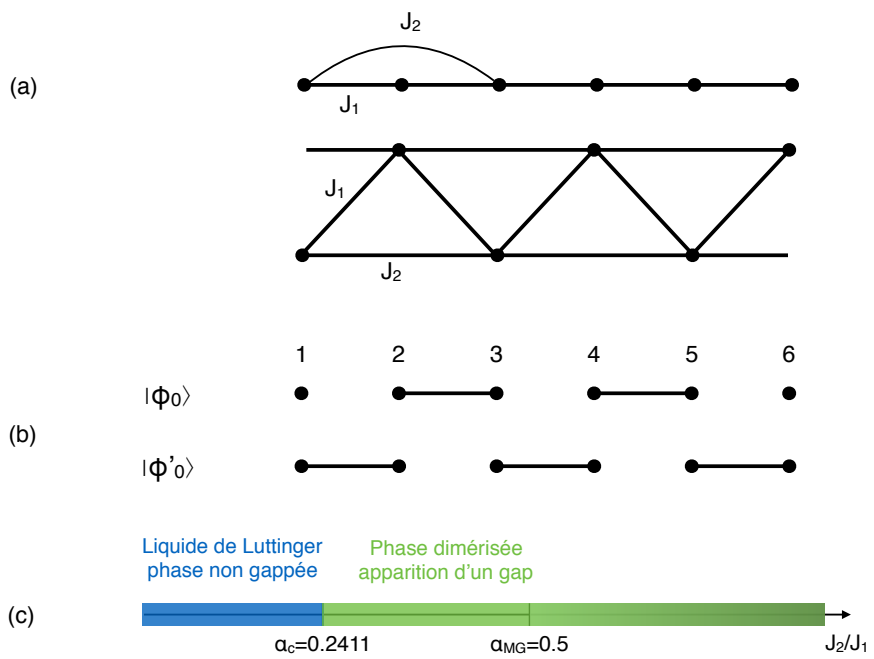


Figure 1.5 – *(a) Schéma de la chaîne J_1-J_2 ; Les chaînes triangulaires peuvent être modélisées comme des chaînes J_1-J_2. (b) Cas de la chaîne de Majumdar-Ghosh ($J_2 = J_1/2$) et les deux états fondamentaux dégénérés. (c) Diagramme de phase de la chaîne J_1-J_2 en fonction du rapport J_2/J_1.*

formation d'un triplet brise un lien de valence). La particule élémentaire liée à cette excitation est toujours le spinon et dans le cas d'une mesure en diffusion des neutrons l'excitation de spin S=1 conduit à la formation de deux spinons et le spectre des excitations présente ainsi un continuum avec un gap en énergie $\Delta_{MG} = J_1/4$ aux points $q = 0$ et $q = \pi$ [SS81] (figure 1.6).

Cet état fondamental liquide de spins pour $J_2 = J_1/2$ est différent du modèle de Heisenberg qui décrit les chaînes simples ($J_2 = 0$) de spin S=1/2 caractérisées par un spectre des excitations non-gappé et des corrélations spin-spin qui décroissent suivant une loi de puissance (liquide de Luttinger). En faisant varier le rapport J_2/J_1, la chaîne J_1-J_2 passe ainsi de la phase de liquide de Luttinger vers la phase liquide de spins en traversant un point critique quantique à la valeur $J_2/J_1 \simeq 0.2411 = \gamma$. Au-dessus de γ, le gap croît exponentiellement avec J_2/J_1 :

$$\Delta \propto e^{-cte\frac{J_1}{J_2-\gamma J_1}}$$

Enfin, on peut souligner que la description des systèmes unidimensionnels en termes de liaisons de valence a permis de mieux comprendre la différence de nature entre les chaînes de spins entiers et demi-entiers qui a été proposée par Haldane. Ce modèle permet aussi de décrire d'autres systèmes quantiques tels que les échelles de spins, ainsi que des systèmes purement 2D présentant aussi un état fondamental de type liquide de spin du fait d'une très forte compétition entre interactions (frustration magnétique) tels que les réseaux kagome [LG11].

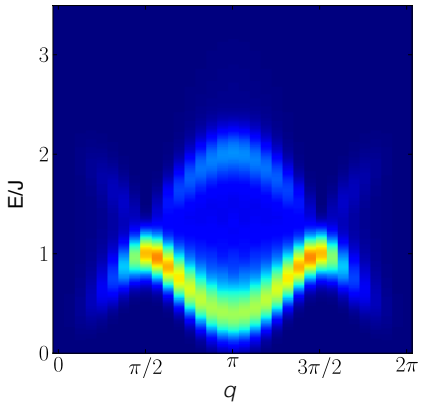


FIGURE 1.6 – *Spectre des excitations pour une chaîne de Majumdar-Ghosh calculé par la méthode de diagonalisation exacte (extrait de [LG14]).*

1.3 Le passage vers l'ordre 3D : les chaînes faiblement couplées

Les modèles développés pour tenter de décrire les systèmes quantiques de basse dimension ont l'avantage d'être simples et de pouvoir décrire de manière quantitative les systèmes étudiés avec peu de paramètres. Cependant, dans la réalité expérimentale, on n'échappe pas aux corrélations 3D (par exemple, des couplages inter-chaînes) qui, en-dessous d'une température de l'ordre de ces corrélations, placent le système étudié dans un régime classique. C'est cette transition entre régime quantique et régime classique qui a récemment attiré de nombreuses études expérimentales et théoriques, et notamment la question du contrôle de cette transition grâce à un paramètre extérieur tel que le champ magnétique ou la pression.

Ainsi, dans un système classique, dominé par les corrélations 3D, l'état fondamental est un ordre à longue portée et les excitations élémentaires sont des magnons (de spin S=1). L'amplitude des excitations est alors transverse par rapport à la direction du moment. Aussi appelées ondes de spin, ces excitations peuvent être vues comme la précession des spins autour de leur position d'équilibre.
Dans le cas d'une chaîne Heisenberg de spins S=1/2 isolée, l'état fondamental est un quasi-ordre à longue portée. L'excitation magnétique de spin S=1 créée, par exemple en diffusion inélastique des neutrons, se fractionne en deux particules élémentaires que sont les spinons et le spectre des excitations présente un continuum borné par la relation de dispersion des deux spinons. L'amplitude des excitations dans ce cas est aussi bien transverse que longitudinale.
Que se passe-t-il dès que l'on fait intervenir les couplages entre les chaînes ? Premièrement, il est à noter que le moindre couplage inter-chaîne provoque un ordre à longue portée à suffisamment basse température et on s'attend donc à basse température à observer des excitations liées à cet ordre, c'est-à-dire des ondes de spin. Ensuite, comment engendre-t-on un état excité à une particule (le magnon) à partir du continuum à deux spinons qui domine les systèmes purement unidimensionnels ? La théorie du champ moyen permet de comprendre de manière simple la dynamique de spin dans les chaînes faiblement couplées : à cause de la présence du couplage inter-chaîne, chaque chaîne de spins 1/2 ressent le champ effectif créé par les chaînes voisines. Ce champ effectif crée un potentiel attractif linéaire qui croît avec la distance qui sépare les spinons, ayant pour effet de les confiner (voir schéma figure 1.7). Ainsi, l'état excité de plus basse énergie devient un état lié à deux spinons, autrement dit un magnon.

Si le couplage entre les chaînes est suffisamment faible par rapport aux couplages intra-chaîne, le spectre des excitations présente alors à basse énergie (de l'ordre du couplage inter-chaîne) la dispersion d'un état excité à une particule (un état lié à deux spinons) et à haute énergie, un continuum a deux spinons associé aux chaînes découplées. Ce phénomène a été mesuré avec succès par diffusion inélastique des neutrons pour la première fois dans les systèmes $KCuF_3$ [LTN00, LTFS05, LTN05] (figure 1.8), $BaCu_2Si_2O_7$ [ZKR+00, ZKM+02, Zhe02] ou encore $CaCu_2O_3$ [LTN+10] qui est un composé à échelles de spins où les montants des échelles sont faiblement couplés entre eux. Notamment, une signature expérimentale de ce phénomène est l'apparition d'un mode longitudinal dans les excitations, causé par les fluctuations quantiques, et qui accompagne la transition du régime 1D vers le régime 3D ordonné.

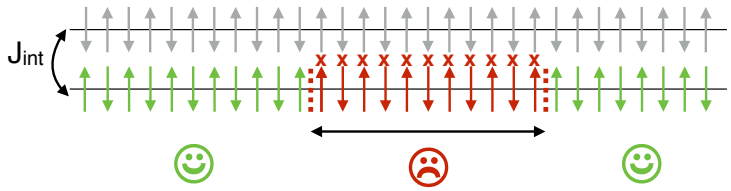


Figure 1.7 – *Schéma représentant le confinement des spinons sous l'effet du champ effectif créé par la chaîne voisine, dans le cas de spins Ising.*

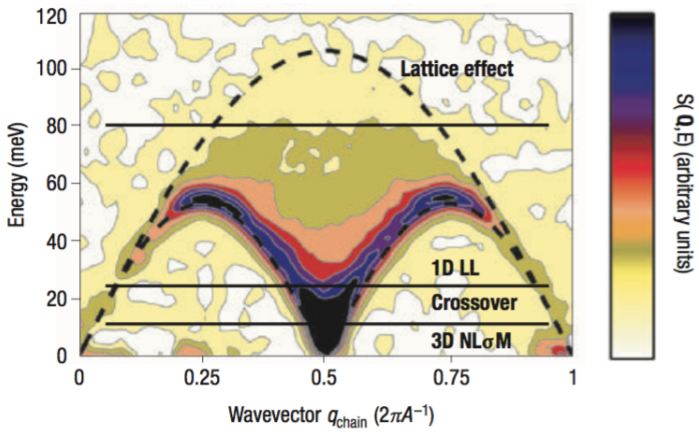


Figure 1.8 – *Spectre des excitations mesuré en diffusion inélastique des neutrons pour le composé $KCuF_3$ [LTFS05]. Les traits noirs indiquent les échelles d'énergie correspondant d'une part aux états liés à deux spinons (basse énergie) et au continuum à deux spinons (hautes énergies).*

Dans le cas de spins Ising, l'effet est encore plus drastique puisque le confinement des spinons fait apparaître des modes discrétisés dans le spectre des excitations, comme observé dans les composés $BaCo_2V_2O_8$ [GPS+15a] et $CoNb_2O_6$ [CTW+10] (figure 1.9 (a) et (b)).

D'autre part, il est possible de contrôler de manière continue la transition entre la phase quantique désordonnée et l'ordre 3D en faisant varier un paramètre externe tel que le champ magnétique. Ainsi, dans le composé $CuSO_4{\bullet}5D_2O$ [MEK+13] qui présente en champ nul un état fondamental type liquide de Luttinger associé à un continuum à deux spinons, l'application d'un champ magnétique permet de polariser les spins dans une phase ordonnée ferromagnétique, dont le spectre des excitations présente une dispersion décrite par la théorie

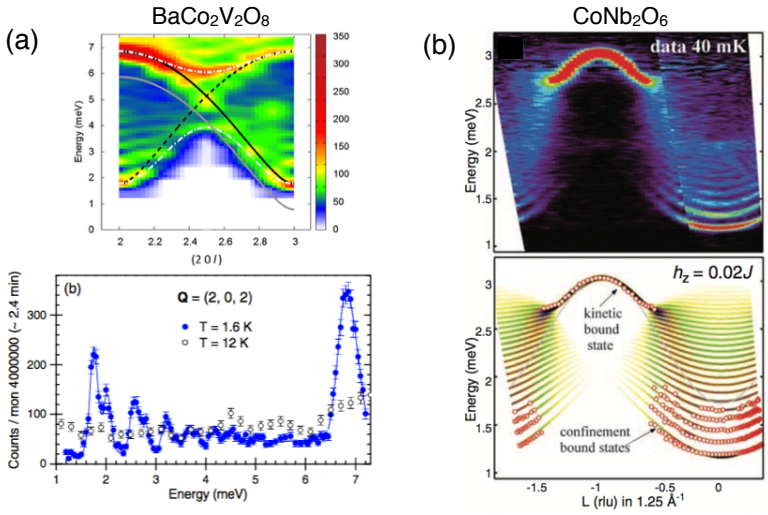


FIGURE 1.9 – *(a)-(b) Spectre des excitations mesuré en diffusion inélastique des neutrons pour le composé $BaCo_2V_2O_8$ [GPS+15a, GPS+15b] et $CoNb_2O_6$ [CTW+10] montrant les modes discrétisés liés au confinement des spinons.*

semi-classique des ondes de spin. D'autres systèmes de basse dimension tels que les échelles de spins avec un nombre impair de montants ont leur état fondamental séparé du premier état excité par un gap en énergie, qui peut être supprimé en appliquant un champ magnétique de l'ordre de $\Delta/g\mu_B$, comme observé dans le composé $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$ [RKM+08, TRR+09]. La fermeture du gap accompagne ainsi une transition de phase quantique et au-delà du point critique quantique la phase induite sous champ est un liquide de Luttinger, comme résumé dans le diagramme de phase de la figure 1.10. Au sein de cette phase, les barreaux de l'échelle agissent comme des couplages inter-chaînes et il est possible d'observer des états liés à deux spinons. En augmentant encore le champ, le système devient polarisé et ce sont les ondes de spin qui dominent le spectre des excitations.

1.4 Le magnétisme dans les systèmes à deux dimensions : le réseau triangulaire

Un des exemples les plus simples de systèmes à deux dimensions est le réseau triangulaire antiferromagnétique. A cause de l'arrangement des ions magnétiques en plans triangulaires, les interactions antiferromagnétiques entre ces ions sont en compétition (on parle alors de frustration géométrique). Cette compétition est optimale dans le cas de spins de type Ising (n'ayant qu'un degré de liberté), où il est alors impossible de satisfaire toutes les interactions simultanément ; l'état fondamental est alors dégénéré. Dans le cas de spins Heisenberg classiques, un compromis est atteint où les interactions sont partiellement satisfaites avec un arrangement des spins à 120° les uns par rapport aux autres (figure 1.11 (a)). De nombreux exemples expérimentaux réalisent des systèmes triangulaires Heisenberg, bien qu'ils dévient souvent du modèle idéal en présentant par exemple de la distorsion structurale comme il a été suggéré dans le cas de $CuCrO_2$ [KON+09, PDM+10] (figure 1.11 (b)) ou les composés de type ABX_3 où B représente l'ion magnétique [Kaw90, MPP95]. Dans ce cas, la distorsion modifie les interactions entre premiers voisins et lève partiellement la frustration. D'autre

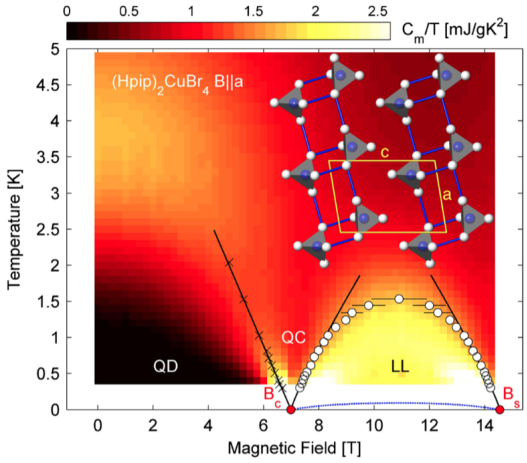


Figure 1.10 – *Diagramme de phase en fonction du champ magnétique et de la température de $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$ (extrait de [RKM+08]). A basse température, lorsque le champ magnétique augmente, le système passe d'une phase quantique désordonnée (QD) à un Liquide de Luttinger (LL) en traversant une phase critique quantique (QC).*

part, la présence de termes supplémentaires dans l'Hamiltonien tels que des interactions seconds voisins ou de l'anisotropie permettent aussi de stabiliser un état fondamental différent de l'ordre à 120° comme dans le cas de $AgNiO_2$ [WCW+09] où l'interaction seconds voisins conduit le système vers un ordre colinéaire.
Pour ce qui est des systèmes quantiques, en 1973, Anderson et Fazekas [And73, FA74] utilisèrent le modèle VBS, qui décrit de manière fidèle les systèmes quantiques unidimensionnels, pour établir l'état fondamental des réseaux 2D triangulaires quantiques et conclurent que l'état fondamental de ces systèmes est désordonné jusqu'à T = 0 K et de type liquide de spins. Depuis ces travaux pionniers, il a finalement été démontré que le système triangulaire de spin S=1/2 de Heisenberg finit par s'ordonner à température nulle, dans la structure classique à 120° [JLG89].
D'autre part, il a été montré théoriquement puis vérifié expérimentalement que dans des systèmes triangulaires de Heisenberg classiques, la structure à 120° fait apparaître une correction dans le développement aux ordres supérieurs de l'Hamiltonien des ondes de spins pour décrire la dynamique de spin dans l'état fondamental ordonné. Ces termes d'ordres supérieurs sont à l'origine d'une renormalisation de la dispersion des ondes de spin, ainsi que de la présence d'un continuum à deux magnons (provenant de fluctuations longitudinales du moment ordonné) et de minima locaux en forme de roton [ODLJ+13, CZ06, CM09]. La figure 1.11 (c) montre un exemple de calcul d'ondes de spin dans un réseau triangulaire isotrope de spins S=1/2 avec la correction liée aux fluctuations quantiques du moment (continuum à deux magnons à plus haute énergie).

De manière générale, le réseau triangulaire antiferromagnétique a fait l'objet de très nombreuses études expérimentales et théoriques, puisqu'il représente un terrain favorable pour la stabilisation de phases exotiques où les fluctuations quantiques affectent fortement les propriétés classiques du système selon la valeur du spin, la géométrie du système, l'application ou non d'un champ magnétique, etc. et offre ainsi un très riche diagramme de phase [CP97, RSH04, Sta15].

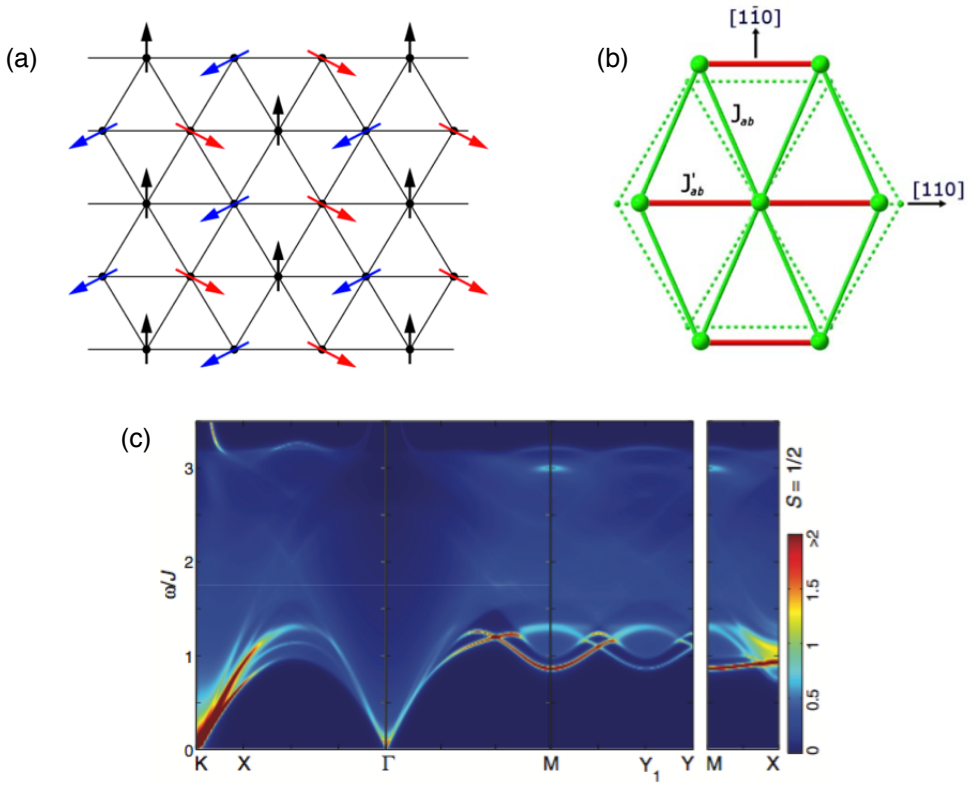


FIGURE 1.11 – *(a) Schéma représentant l'ordre à 120° dans le réseau triangulaire de Heisenberg [CM09]. (b) Exemple de distorsion du réseau triangulaire qui a été proposé dans le composé $CuCrO_2$ [KON+09, PDM+10]. (c) Calcul du facteur de structure dynamique pour un réseau triangulaire isotrope de spins S=1/2. La relation de dispersion des ondes de spin liée à l'ordre magnétique correspond aux branches de plus forte intensité. La correction liée aux fluctuations quantiques fait apparaître un continuum à plus haute énergie qui élargit le signal associé aux ondes de spin [MFCZ13].*

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Sommaire

2.1 La diffusion des neutrons **26**
2.1.1 Intérêt des neutrons 26
2.1.2 Eléments théoriques : la section efficace de diffusion 26
Le potentiel d'interaction : 27
2.1.3 Réalisation pratique d'une mesure de diffusion des neutrons 31
Rendre le faisceau monochromatique 32
Le spectromètre 2-axes 33
Le diffractomètre G4.1 (LLB) : 34
Le diffractomètre 3T2 (LLB) : 34
Le diffractomètre D23 (ILL) : 34
Le spectromètre 3-axes 34
La résolution instrumentale : 35
Mesures à k_i et k_f constant : 36
Utilisation de cellules de pression 36
2.2 Techniques de caractérisation : la magnétométrie et mesure de chaleur spécifique **38**
2.2.1 Le magnétomètre à SQUID 38
Principe de fonctionnement : 38
Mesures sous pression : 39
2.2.2 Mesures de susceptibilité AC 39
2.2.3 Mesures de chaleur spécifique 40

Ce chapitre a pour objectif la description des outils expérimentaux utilisés pendant cette thèse. Une attention particulière sera portée à la diffusion des neutrons, qui a été le principal outil de mesure. La première partie est donc consacrée aux éléments théoriques qui régissent les processus de diffusion des neutrons, nécessaires à la compréhension des résultats expérimentaux présentés dans les chapitres suivants et des protocoles adoptés lors des mesures. Je présenterai aussi succinctement les différents instruments utilisés lors de cette thèse. Plus de détails sont fournis dans les ouvrages de référence tels que ceux de S. W. Lovesey [Lov84a][Lov84b].

2.1 La diffusion des neutrons

2.1.1 Intérêt des neutrons

Le neutron est une particule qui a été mise en évidence par J. Chadwick en 1931, et qui a été utilisée la première fois pour une expérience de diffraction de neutrons 15 ans plus tard en 1946 [Shu95].
Il s'agit d'une sonde intéressante pour l'étude de la matière condensée pour plusieurs raisons :

— Le neutron est une particule neutre donc n'interagit pas avec le nuage électronique des atomes et peut pénétrer en profondeur dans la matière. Contrairement aux rayons X, le neutron interagit avec les noyaux atomiques via l'interaction forte. Notamment, les neutrons permettent la détection d'éléments légers (hydrogène, oxygène, etc.).

— Le neutron porte un spin S=1/2, ce qui le rend sensible au champ magnétique et en fait une sonde privilégiée pour étudier le magnétisme à l'échelle des atomes.

— Enfin, les énergies et longueurs d'onde accessibles en diffusion des neutrons sont particulièrement adaptées à l'étude de la matière condensée. Les neutrons utilisés en diffusion des neutrons pour l'étude de la matière condensée ont généralement une énergie inférieure à 100 meV et une longueur d'onde de l'ordre de quelques Å, du même ordre de grandeur que les énergies d'excitations et les distances interatomiques dans la matière. En comparaison, les rayons X produits dans les synchrotrons ont généralement des énergies de plusieurs keV, plusieurs ordres de grandeur supérieurs aux transferts d'énergie observés en matière condensée.

Le neutron pouvant être considéré comme une onde, on lui attribue une longueur d'onde λ et un vecteur d'onde $\vec{k}$:

$$E = \frac{h^2}{2m_n\lambda^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \text{ où } \lambda = \frac{2\pi}{k}$$

et $m_n = 1.675.10^{-27}$kg est la masse du neutron.

2.1.2 Eléments théoriques : la section efficace de diffusion

Une expérience en diffusion des neutrons consiste simplement à contrôler et mesurer/analyser l'état initial et final des neutrons avant et après avoir interagi avec l'échantillon. L'échantillon est ainsi soumis à un flux incident de neutrons ayant un vecteur d'onde $\vec{k_i}$, une énergie $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_n}$ et un état de spin σ_i et diffuse les neutrons qui passent à un état final ($\vec{k_f}$,σ_f). Durant ce processus de diffusion, l'ensemble (neutron + échantillon) passe d'un état initial $\langle k_i \sigma_i \alpha_i \rangle$ à un état final $\langle k_f \sigma_f \alpha_f \rangle$. α_i et α_f sont les états initiaux et finaux de l'échantillon,

associés aux énergies E_{α_i} et E_{α_f}. L'impulsion et l'énergie totale sont conservées :

$$\begin{cases} \vec{Q} = \vec{k_i} - \vec{k_f} & \\ E_i + E_{\alpha_i} = E_f + E_{\alpha_f} & \text{Conservation de l'énergie} \\ \hbar\omega = E_i - E_f & \text{Transfert d'énergie} \end{cases} \tag{2.1}$$

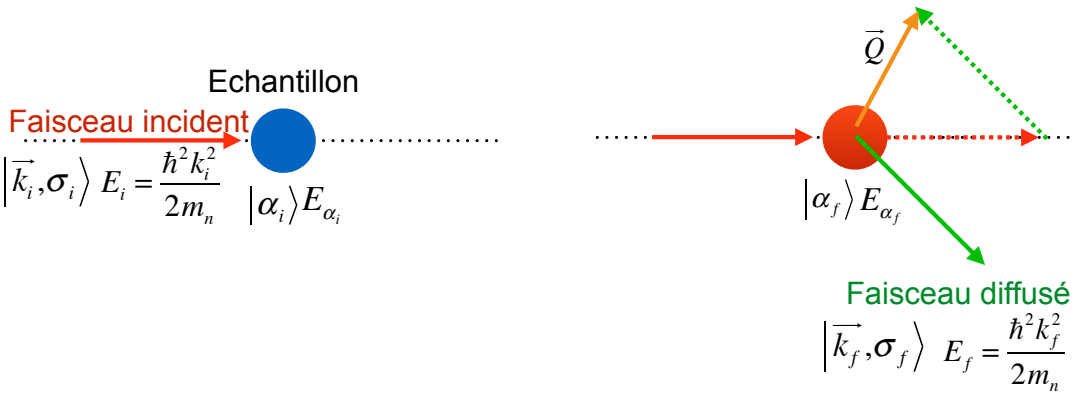


Figure 2.1 – *Processus de diffusion et définition des grandeurs en jeu.*

La quantité qui est ainsi mesurée est le nombre de neutrons diffusés par l'échantillon dans un élément d'angle solide $d\Omega$ autour de la direction $\vec{k_f}$ avec une énergie finale comprise entre E_f et $E_f + dE_f$. En tenant en compte la règle d'or de Fermi qui traduit la probabilité pour l'ensemble (neutron + échantillon) de transiter d'un état initial $\langle k_i\sigma_i\lambda_i\rangle$ à un état final $\langle k_f\sigma_f\lambda_f\rangle$, on peut exprimer la section efficace différentielle partielle de manière analytique :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i}\left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\sigma_i,\alpha_i} p_{\sigma_i}p_{\alpha_i} \sum_{\sigma_f,\alpha_f} |\langle k_f\sigma_f\alpha_f|\hat{V}(\vec{r})|k_i\sigma_i\alpha_i\rangle|^2\delta(\hbar\omega - E_{\alpha_i} + E_{\alpha_f}) \tag{2.2}$$

Cette expression fait intervenir :

— p_{σ_i},p_{α_i} : les probabilités que le neutron et l'échantillon soient dans l'état initial σ_i et α_i, respectivement

— V le potentiel d'interaction du neutron avec la cible

— La fonction de Dirac $\delta(\hbar\omega - E_{\alpha_i} + E_{\alpha_f})$ traduit la conservation de l'énergie pendant le processus d'interaction

La section efficace différentielle partielle a la dimension d'une surface.

Le potentiel d'interaction : On remarque dans l'expression 2.2 que la section efficace de diffusion dépend de la forme du potentiel d'interaction V entre le neutron et l'échantillon. On distingue deux types d'interaction : l'interaction nucléaire, due à l'interaction entre le neutron et le noyau atomique, et l'interaction magnétique, due à l'interaction entre le spin du neutron et le spin des électrons non appariés de la cible.

Diffusion nucléaire : L'interaction entre un neutron et un noyau se fait via l'interaction nucléaire forte. Dans le cas d'un atome isolé à la position $\vec{R}$, le potentiel V prend la forme d'un pseudo potentiel de Fermi :

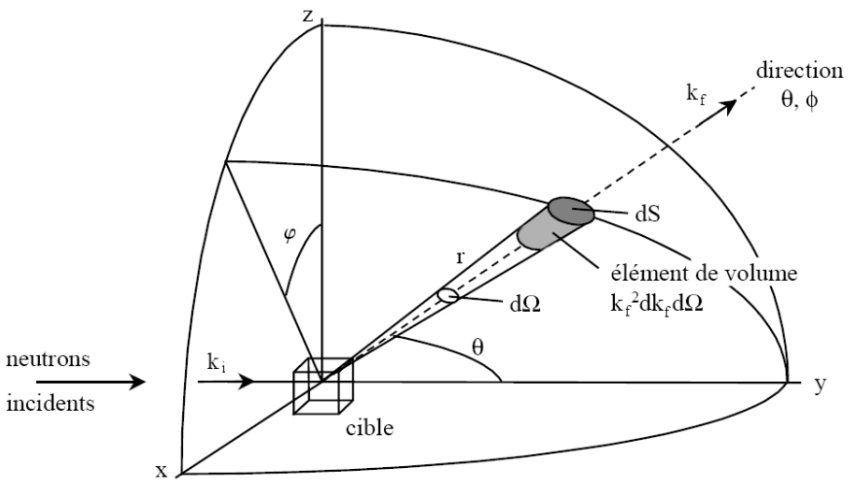


FIGURE 2.2 – *Schéma du principe de la diffusion des neutrons par une cible. Extrait de [Loi11].*

$$\hat{V}_n(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b\delta(\vec{r} - \vec{R}) \tag{2.3}$$

Le paramètre b est appelé longueur de diffusion et dépend du nombre de protons et de neutrons de l'atome diffuseur et varie donc d'un atome à l'autre et d'un isotope à un autre. Contrairement aux rayons X pour lesquels le potentiel d'interaction croît avec la densité électronique de l'atome, pour les neutrons, b dépend aléatoirement du type de noyau et de sa taille. Ainsi on peut considérablement changer la valeur de b en changeant d'isotope (en passant de l'hydrogène au deutérium par exemple).

Dans le cas d'un cristal, le potentiel d'interaction s'écrit simplement comme la somme des potentiels d'interaction individuels :

$$\hat{V}_n(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \tag{2.4}$$

b_j étant la longueur de diffusion de l'atome situé en position R_j. On peut montrer que la section efficace différentielle partielle nucléaire s'écrit sous la forme :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{nuc} = \frac{k_f}{k_i}\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)\sum_{j,j'}\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t}\langle b_j b_{j'} e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}.\vec{R}_{j'}(t)}\rangle \tag{2.5}$$

où $\langle ... \rangle$ est la moyenne statistique sur les états α_i du système diffuseur. La longueur de diffusion b_j dépend de l'isotope de chaque noyau. D'une manière générale on a :

$$\overline{b_j b_{j'}} = \bar{b}^2 + (\overline{b^2} - \bar{b}^2)\delta_{l,l'} \tag{2.6}$$

où $\bar{b}$ représente la longueur de diffusion moyenne.

L'expression de la section efficace différentielle partielle peut aussi se scinder sous la forme d'une somme de deux termes indépendants :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{nuc} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{incoh} \tag{2.7}$$

Le premier terme traduit le phénomène d'interférences entre les noyaux situés sur les différents sites (diffusion cohérente). En introduisant le terme $S(\vec{Q},\omega)$ appelé fonction de diffusion et en notant N le nombre de noyaux diffuseurs, on a :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{coh} = \frac{k_f}{k_i} N\bar{b}^2 S_{coh}(\vec{Q},\omega) \tag{2.8}$$

$$S_{coh}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{N}\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\sum_{j,j'}^{N}\langle e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_j(0)}e^{i\vec{Q}.\vec{R}_{j'}(t)}\rangle dt \tag{2.9}$$

Le second terme traduit le phénomène de diffusion incohérente et prend en compte chaque individu de manière indépendante. Cela fait notamment intervenir l'écart à la moyenne des longueurs de diffusion $(\overline{b^2}-\bar{b}^2)$:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{incoh} = \frac{k_f}{k_i} N(\overline{b^2}-\bar{b}^2) S_{incoh}(\vec{Q},\omega) \tag{2.10}$$

$$S_{incoh}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{N}\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\sum_{j}^{N}\langle e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_j(0)}e^{i\vec{Q}.\vec{R}_j(t)}\rangle dt \tag{2.11}$$

La diffusion cohérente reflète la périodicité du réseau et des excitations et donne un signal structuré en Q et en énergie. La diffusion incohérente traduit les corrélations temporelles d'un site donné et donne un signal structuré en énergie.

On s'intéresse par la suite au terme de diffusion cohérente. Dans le cas d'un cristal, on peut décomposer la position d'un atome comme la somme de trois composantes :

$$\vec{R}_j = \vec{R}^0_m + \vec{r}_l + \vec{u}_{m,l}$$

où $\vec{R}^0_m$ identifie la maille élémentaire dans le cristal, $\vec{r}_l$ donne la position de l'atome dans cette maille et $\vec{u}_{m,l}$ représente un petit déplacement induit par les vibrations collectives des atomes (phonons). On peut réécrire la contribution cohérente de la fonction de diffusion :

$$S_{coh}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{N}\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\sum_{m,n,l,l'}^{N} e^{-i\vec{Q}.(\vec{R}^0{}_m+\vec{r}_l-\vec{R}^0_n-\vec{r}_{l'})}\langle e^{-i\vec{Q}.\vec{u}_{m,l}(0)}e^{i\vec{Q}.\vec{u}_{n,l'}(t)}\rangle \tag{2.12}$$

Que l'on peut réécrire sous la forme :

$$S_{coh}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{N}\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\sum_{m,n} e^{-i\vec{Q}.(\vec{R}^0_m-\vec{R}^0_n)}\sum_{l,l'} e^{-i\vec{Q}.(\vec{r}_l-\vec{r}_{l'})}e^{-W_l(Q)}e^{\langle\vec{Q}.(\vec{u}_{m,l}(0)-\vec{u}_{n,l'}(t))\rangle}dt \tag{2.13}$$

$W_l(Q)$ est le facteur de Debye-Waller et traduit le fait que les atomes occupent un volume fini du fait de l'agitation thermique.
Le développement du facteur $e^{\langle\vec{Q}.(\vec{u}_{l,d}(0)-\vec{u}_{l',d'}(t))\rangle}$ donne à l'ordre le plus bas la contribution élastique reflétant la périodicité au sein du cristal et est relié à la structure cristalline. En reprenant les résultats obtenus en 2.8 et 2.13 et en tenant compte du fait que $\sum_{m,n} e^{i\vec{Q}(\vec{R}^0_m-\vec{R}^0_n)} = N\frac{(2\pi)^3}{v_0}\sum_{\vec{\tau}}\delta(\vec{Q}-\vec{\tau})$ (où $\vec{Q}$ est décrit comme la somme d'un vecteur de l'espace réciproque $\vec{\tau}$ et d'un vecteur de la première zone de Brillouin $\vec{q}$ et où l'on somme sur toutes les mailles élémentaires), on obtient au final une expression de la section efficace différentielle partielle élastique :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{elas} = N\frac{(2\pi)^3}{v_0}\sum_{\vec{\tau}}\delta(\vec{Q}-\vec{\tau})\left|\sum_l b_l e^{-W_l}e^{-i\vec{Q}.\vec{r}_l}\right|^2\delta(\omega) \tag{2.14}$$

Le développement d'ordres supérieurs rend compte des processus de création et d'annihilation des excitations du réseau (phonons) par le neutron :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{inelas}^{coh} = \frac{k_f}{k_i} N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\vec{\tau}} \delta(\vec{Q} - \vec{\tau} - \vec{q}) \left| \sum_{l,\alpha} \bar{b_l} e^{-W_l} e^{-i\vec{Q}.\vec{r_l}} \left(\frac{\hbar}{2m_l\omega_{\vec{q}}^s}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{e}_{\vec{q},l,\alpha}^s \vec{Q}_\alpha \right|^2$$
$$\times \left((1 + n_B(\omega_{\vec{q}}^s))\delta(\omega - \omega_{\vec{q}}^s) + n_B(\omega_{\vec{q}}^s)\delta(\omega + \omega_{\vec{q}}^s)\right) \quad (2.15)$$

Cette expression fait intervenir plusieurs éléments :

— Le terme au carré que l'on note $|F_l(Q)|^2$, est le facteur de structure dynamique du réseau. m_l représente la masse effective de l'atome l et $\hat{e}_{\vec{q},l,\alpha}^s$ est la direction de polarisation du mode de phonon associé à l'atome l. Le terme $\left|\hat{e}_{\vec{q},l,\alpha}^s \vec{Q}\right|^2$ montre d'une part que ce facteur de structure dynamique est proportionnel à Q^2 et donc l'intensité du signal inélastique provenant des phonons est plus importante à des grandes valeurs de Q. D'autre part, ce terme montre aussi que les neutrons sont sensibles aux modes de phonons polarisés parallèlement à $\vec{Q}$ et donc le choix de la direction de $\vec{Q}$ permet d'obtenir des informations sur la polarisation du mode de phonons mesuré.

— $n_B(\omega_{\vec{q}}^s) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$ donne le peuplement des modes de bosons en fonction de la température.

— $\delta(\omega - \omega_{\vec{q}}^s)$ et $\delta(\omega + \omega_{\vec{q}}^s)$ sont respectivement les facteurs de création et d'annihilation d'un phonon, le dernier terme de l'expression donne la condition de balance détaillée et traduit le fait qu'à T=0 K, lorsque la cible est dans l'état fondamental, le neutron ne peut gagner de l'énergie, n'ayant aucun moyen de diminuer l'énergie du système (processus d'annihilation impossible), mais il peut donner de l'énergie au système. En revanche, à suffisamment haute température, les processus de création et d'annihilation sont possibles.

Diffusion magnétique : Le neutron possédant un spin, la diffusion observée est due à l'interaction dipolaire entre le moment magnétique du neutron et le moment magnétique des électrons non appariés.
On associe au neutron un moment magnétique intrinsèque $\hat{\mu_N} = \gamma\mu_B\hat{\sigma}$ qui s'exprime en fonction du facteur gyromagnétique γ, du magnéton de Bohr μ_B et $\hat{\sigma}$ l'opérateur de spin de Pauli. Le potentiel d'interaction entre le moment magnétique du neutron et le champ magnétique créé par les électrons non appariés s'écrit alors :

$$\hat{V}_m(\vec{r}) = -\hat{\mu_N} \cdot \vec{H} \quad (2.16)$$

où $\vec{H} = \vec{\nabla} \times \left(\frac{2\mu_B\hat{s}.\vec{r}}{R^3}\right)$ avec $\hat{s}$ l'opérateur de spin des électrons. Nous n'avons pris en compte dans cette expression que la contribution du spin de l'électron et non la contribution orbitale liée au mouvement de l'électron.
On peut montrer [Lov84a] que pour un faisceau de neutrons incidents non polarisés, la section efficace différentielle partielle a pour expression :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} r_0^2 \sum_{\alpha,\beta} \left(\delta_{\alpha,\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2}\right) S_{\alpha,\beta}(\vec{Q},\omega) \quad (2.17)$$

$$S^{\alpha\beta}(\vec{Q},\omega) = \int dt e^{-i\omega t} \sum_{m,n,l,l'} f_l(\vec{Q}) f_{l'}^*(\vec{Q}) e^{-W_l - W_{l'}} e^{-i\vec{Q}(\vec{R}_m^0 + \vec{r}_l - \vec{R}_n^0 - \vec{r}_{l'})} \langle S_{m,l}^\alpha S_{n,l'}^\beta(t)\rangle \quad (2.18)$$

— r_0 est le rayon classique de l'électron
— α et β sont les composantes x, y et z du vecteur d'onde $\vec{Q}$
— $f_l(\vec{Q})$ est le facteur de forme magnétique de l'atome l, défini comme la transformée de Fourier de sa densité de spin. Ce facteur est tabulé dans les tables internationales et contrairement au cas des phonons, son intensité décroît en fonction de $\left|\vec{Q}\right|$.
— le tenseur $\left(\delta_{\alpha,\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2}\right)$ est appelé facteur d'orientation et est lié à la nature dipolaire de l'interaction. Il traduit le fait que seules les composantes de l'aimantation perpendiculaires au vecteur de diffusion $\vec{Q}$ contribuent à la section efficace de diffusion magnétique.

Comme dans le cas nucléaire, les mesures à énergie nulle donneront des informations sur la structure magnétique. L'apparition d'un ordre magnétique se traduira par l'apparition de pics de Bragg magnétiques aux positions $\vec{Q} = \vec{\tau} \pm \vec{k}$ où $\vec{k}$, le vecteur de propagation, est relié à la périodicité de la structure magnétique et $\vec{\tau}$ est le vecteur associé à la position d'un pic de Bragg nucléaire. Des corrélations à courte portée seront quant à elles traduites par des intensités étendues en $\vec{Q}$.

La fonction de corrélation spin-spin (autrement appelée fonction de diffusion) $S_{\alpha,\beta}(\vec{Q},\omega)$ est reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique généralisée $\chi''(\vec{Q},\omega)$ par le théorème de fluctuation-dissipation :

$$S_{\alpha,\beta}(\vec{Q},\omega) = \frac{1 + n_B(\omega,T)}{\pi}\chi''_{\alpha,\beta}(\vec{Q},\omega) \tag{2.19}$$

où $1 + n_B(\omega,T) = \frac{1}{1-e^{-\hbar\omega/k_BT}}$ est le facteur de balance détaillée. En ce qui concerne les excitations magnétiques, la susceptibilité dynamique généralisée $\chi(\vec{Q},\omega)$ est la réponse du système à un champ magnétique $\vec{H}$ variant en fréquence et en vecteur d'onde. Si on note $\vec{M}$ l'aimantation associée au système, on a :

$$\vec{M}(\vec{Q},\omega) = \chi(\vec{Q},\omega)\vec{H}(\vec{Q},\omega) \tag{2.20}$$

Ainsi, c'est comme si le neutron créait un champ magnétique microscopique variant en fréquence et vecteur d'onde dans l'échantillon et mesurait la réponse du système à ce champ. La susceptibilité dynamique contient ainsi tout la physique du système étudié en l'absence de la sonde qu'est le neutron.

2.1.3 Réalisation pratique d'une mesure de diffusion des neutrons

Il existe deux types de sources de neutrons : les réacteurs nucléaires, et les sources à spallation. Dans les sources à spallation, les neutrons sont produits grace à la collision entre un proton et un noyau lourd (un noyau de tungstène par exemple), le tout se produisant dans un accélérateur de particules. En Europe, de telles sources sont utilisées dans les centres ISIS en Angleterre ou encore SINQ PSI en Suisse.
En France, les neutrons pour la recherche sont produits par deux réacteurs nucléaires situés à Saclay (LLB-Orphée) et à Grenoble (ILL). Les neutrons issus de la fission d'^{235}U sont produits avec une puissance respectivement de 14 MW et 54 MW. Les neutrons utilisés pour l'étude de la matière condensée ont une énergie de l'ordre de 1 à 200 meV et sont classés selon leur énergie :

— Jusqu'à 10 meV, les neutrons sont dits "froids". Des mesures sur spectromètres froids au LLB on été effectuées durant cette thèse sur 4F1 et 4F2.

— Les neutrons ayant une énergie comprise entre 10 et 100 meV sont dits "thermiques". Les spectromètres thermiques utilisés au cours de cette thèse sont 1T et 2T au LLB et IN8 à l'ILL.

— De 100 à 500 meV, les neutrons sont dits "chauds".

Rendre le faisceau monochromatique

Les neutrons produits dans le coeur du réacteur ont une énergie de l'ordre du MW. Ils sont ralentis dans une enceinte d'eau lourde (modérateur) puis distribués par des guides sur les différentes aires expérimentales.
Lors d'une expérience de diffusion des neutrons, la première étape consiste donc à monochromatiser le faisceau polychromatique de neutrons issu du modérateur. Pour cela, on utilise un monochromateur constitué d'un bloc de monocristaux co-alignés pouvant être en graphite, cuivre, germanium ou silicium, qui sélectionne par réflexion de Bragg un vecteur d'onde incident :

$$k_i = \frac{2\pi}{2d_m \sin\theta_m} \tag{2.21}$$

où d_m est la distance interréticulaire du monochromateur et θ_m l'angle associé. Le monochromateur est le premier axe du spectromètre. Il est donc possible de faire varier le vecteur d'onde incident par rotation du monochromateur, permettant ainsi d'explorer le spectre du faisceau produit par le réacteur. Différents types de monochromateurs peuvent être utilisés en fonction de la longueur d'onde incidente nécessaire et de la résolution voulue.
Le faisceau monochromatique passe ensuite dans un détecteur de faible efficacité (c'est-à-dire qui ne prélève qu'une petite partie du faisceau), appelé moniteur, dont le rôle est de compter le nombre de neutrons incidents sur l'échantillon. Le temps de mesure d'un point est décidé par l'expérimentateur, soit en fixant le temps de mesure à une valeur constante (mesure à temps constant), soit en fixant un certain nombre de neutrons incidents compté par le moniteur (mesure à moniteur constant). Généralement, on favorise les mesures à moniteur constant, ce qui permet de s'affranchir des variations du flux de neutrons, liées soit au changement de longueur d'onde incidente, soit aux fluctuations de puissance du réacteur.
A ce stade, le faisceau contient toujours les harmoniques de la longueur d'onde principale. On utilise alors un filtre en graphite ou béryllium pour absorber ces harmoniques. Le filtre graphite n'absorbe que certaines longueurs d'onde (fig. 2.4) permettant ainsi de filtrer la longueur d'onde voulue de ses harmoniques en choisissant des valeurs adéquates. La valeur qui a été systématiquement utilisée lors des expériences de diffusion inélastique des neutrons sur spectromètre thermique durant cette thèse est k_f=2.662 Å^{-1}, valeur pour laquelle les harmoniques $\lambda/2$ et $\lambda/3$ sont filtrées.

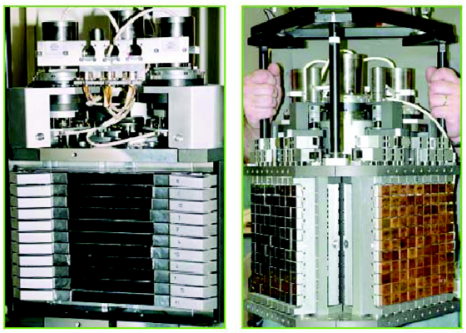


Figure 2.3 – *Exemple de monochromateurs en Si (gauche), PG et Cuivre (droite)*

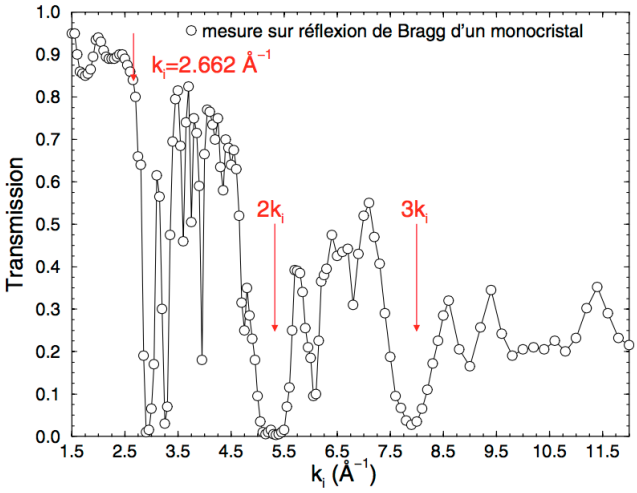


Figure 2.4 – *Courbe de transmission d'un filtre en graphite. On voit sur la courbe que la valeur k_f=2.662 Å^{-1} est bien transmise mais pas ses harmoniques. Extrait de [Hen10]*

Le spectromètre 2-axes

Le spectromètre 2-axes ou diffractomètre, est utilisé pour obtenir des informations structurales sur l'échantillon. La majorité du faisceau incident arrivant sur l'échantillon est soit absorbée, soit transmise et termine ainsi sa course dans le "beamstop", constitué d'un matériau absorbant. Le reste des neutrons interagit de manière élastique et inélastique avec l'échantillon et est diffusé dans toutes les directions de l'espace. L'échantillon peut être tourné autour de l'axe vertical au plan de diffusion, et constitue ainsi le deuxième axe du spectromètre. On définit alors deux quantités :

$$\begin{cases} \vec{Q} = \vec{k_i} - \vec{k_f} \\ \hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m}(k_i^2 - k_f^2) \end{cases}$$

où $\vec{Q}$ est le vecteur de diffusion et $\hbar\omega$ le transfert d'énergie entre le neutron et l'échantillon. Le couple de vecteurs $(\vec{k_i}, \vec{k_f})$ constitue le plan de diffusion. L'utilisateur décide du plan cristallographique qu'il fait coïncider avec le plan de diffusion de l'appareil, afin d'avoir accès aux vecteurs de diffusion intéressants. Cependant, dans le cas d'une mesure sur poudre, seule la norme du vecteur de diffusion $\left|\vec{Q}\right|$ est considérée, sans orientation spécifique.

Le faisceau diffusé est intercepté par le détecteur, constitué d'un gaz d'^{3}He interagissant avec les neutrons en créant une particule chargée. Cette particule génère un courant, dépendant du flux de neutrons, qu'il est possible de mesurer et d'interpréter. Le détecteur est repéré par l'angle 2θ entre le vecteur d'onde incident $\vec{k_i}$ et le vecteur d'onde diffusé $\vec{k_f}$. Dans le cas d'un diffractomètre, le signal mesuré correspond à l'intégration en énergie du processus de diffusion élastique et inélastique limitée par les bornes $-k_BT$ et E_i. Comme l'intensité diffusée est dominée par les processus élastiques, une telle mesure est considérée comme une mesure de diffraction.

Le diffractomètre G4.1 (LLB) : Le diffractomètre G4.1 est un diffractomètre poudre utilisant des neutrons froids, équipé d'un monochromateur graphite et d'un multidétecteur constitué de 800 cellules couvrant une gamme en 2θ de 80°. La longueur d'onde la plus fréquemment utilisée est 2.43 Å et le domaine d'angles de diffusion accessible va de 3° à 105°, ce qui permet d'explorer un domaine en Q allant de 0.3 à 4.11 Å^{-1}. La résolution de l'instrument est minimale pour des angles de diffusion inférieurs à 60°, correspondant à $Q \simeq 2.6$Å^{-1}, ce qui en fait un instrument particulièrement adapté pour la détermination de structures magnétiques (le facteur de forme magnétique décroissant avec Q).

Le diffractomètre 3T2 (LLB) : Le diffractomètre 3T2 est un diffractomètre poudre à haute résolution angulaire utilisant des neutrons thermiques, dédié à l'étude de structures cristallines complexes, permettant par exemple la localisation précise d'éléments légers, la détermination précise de distances ou angles inter-atomiques. Ce diffractomètre est équipé d'un multidétecteur de 50 cellules, couvrant une gamme angulaire d'environ 120°. La longueur d'onde utilisée est de 1.225 Å et permet d'explorer un domaine en Q allant de 0.45 à 9.1 Å^{-1}. La résolution de l'instrument est minimale pour Q = 7 Å^{-1}, ce qui n'en fait pas un instrument adapté pour la détermination de structures magnétiques.

Le diffractomètre D23 (ILL) : Le diffractomètre D23 de l'ILL utilise des neutrons thermiques et est dédié à l'étude des monocristaux. La longueur d'onde utilisée peut varier entre 1 et 3 Å. Cet instrument peut accueillir des environnements échantillon de grande taille (cellules de pression, bobines de champ magnétique, dilutions, etc.) et permet de travailler avec un flux important de neutrons incidents. L'instrument est constitué d'une table échantillon permettant une rotation d'un angle ω, et d'un détecteur à bras levant monté sur un arc permettant une rotation autour de l'échantillon dans le plan horizontal (angle γ) et d'une rotation hors de ce plan horizontal (angle ν) (figure 2.5).

Le spectromètre 3-axes

Le spectromètre 3-axes reprend tous les éléments du spectromètres 2-axes, sauf qu'il permet en plus d'analyser l'énergie finale des neutrons, donc il permet de déterminer le transfert d'énergie entre neutron et échantillon (un schéma est présenté en figure 2.6). Cette analyse se fait grace à un élément similaire au monochromateur, alors appelé analyseur et qui est placé entre l'échantillon et le détecteur. Par rotation, l'analyseur se positionne en réflexion de Bragg pour le vecteur d'onde k_f et constitue ainsi le troisième axe du spectromètre :

$$k_f = \frac{2\pi}{2d_a \sin\theta_a} \tag{2.22}$$

Ainsi, le spectromètre 3-axes permet une mesure quasi-ponctuelle de n'importe quel point $(\vec{Q}, \omega)$ où $\vec{Q}$ est un vecteur du plan de diffusion, du moment que les conditions décrites

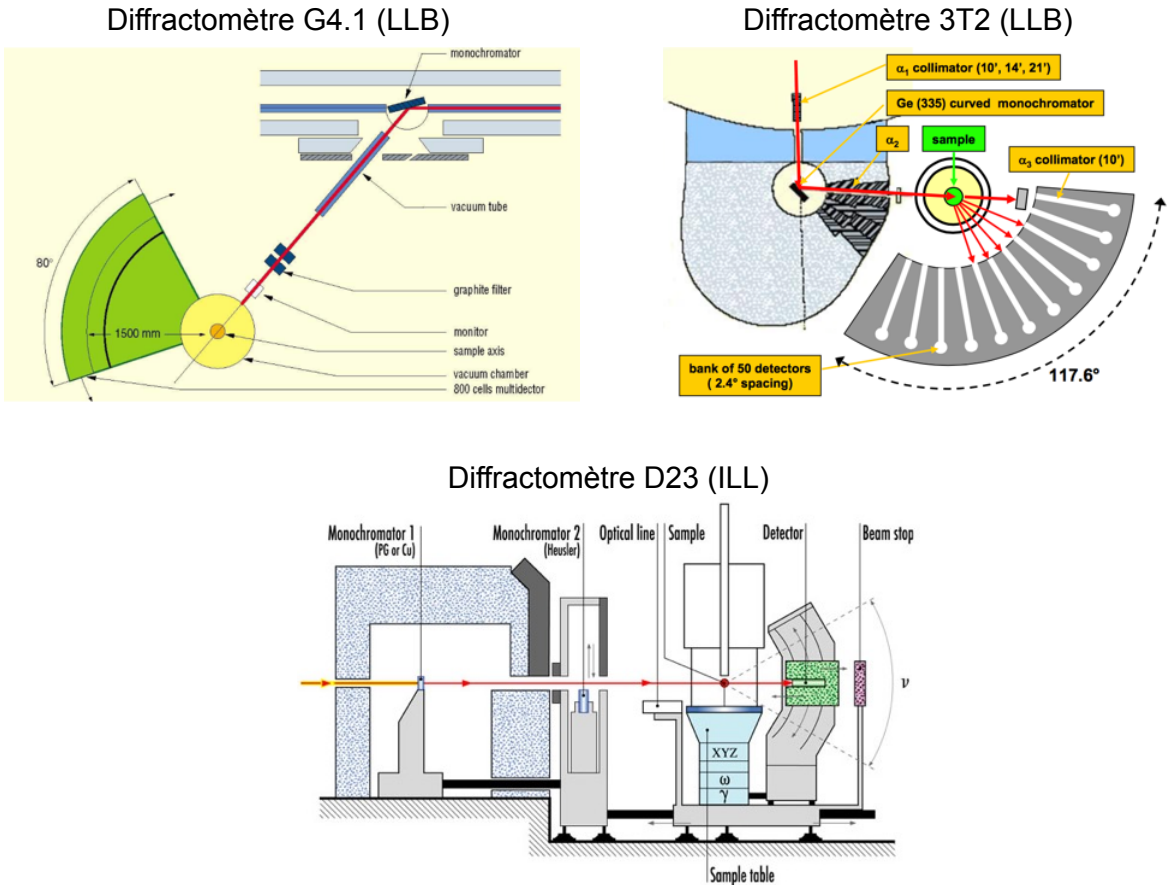


Figure 2.5 – *Vue schématique des diffractomètres G4.1 et 3T2 au LLB et D23 à l'ILL.*

en 2.1 sont satisfaites. Une cartographie de l'espace $(\vec{Q}, \omega)$ est alors possible, ce qui fait du spectromètre 3-axes un outil privilégié pour étudier les excitations dans la matière et mesurer leur dispersion.

La résolution instrumentale : A cause des imperfections de l'appareil, on ne mesure pas exactement un point $(\vec{Q}, \omega)$ mais un petit volume centré autour de ce point qu'on appelle "ellipsoïde de résolution". Lorsqu'on réalise une mesure de dispersion d'une excitation (de type phonon ou magnon) en diffusion inélastique des neutrons, on déplace cette ellipsoïde à travers la nappe de dispersion. L'intensité ainsi mesurée correspond à la convolution de cette ellipsoïde avec la section efficace de diffusion des neutrons (traduisant la physique de l'échantillon). Cette intensité dépend donc de la forme et de l'orientation de cette ellipsoïde, par rapport à la surface de dispersion mesurée. Un schéma illustrant cet effet de convolution est donné en figure 2.7, pour une coupe à énergie constante réalisée à travers une dispersion symétrique par rapport à Q=(2 2 0). On observe que sur la partie gauche de la dispersion, le grand axe de l'ellipsoïde forme un angle avec la pente de la dispersion plus important que sur la partie droite. Dans le premier cas on parle de position défocalisée, tandis que dans le second cas, on parle de position focalisée. Le signal mesuré montre ainsi deux pics d'intensité et de largeur différentes. Cet effet de convolution est nommé "effet de focalisation".

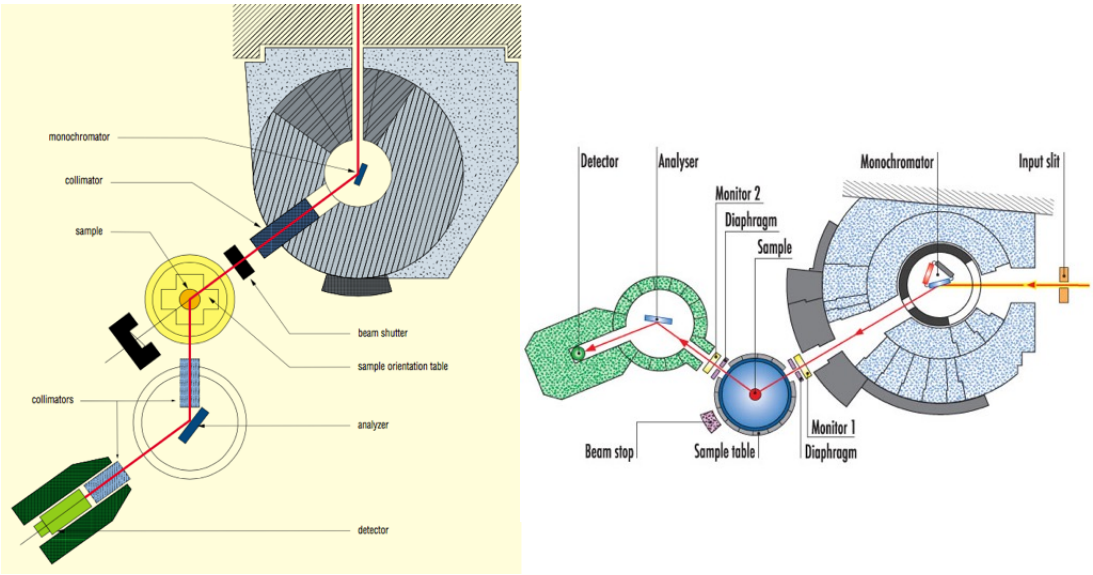


FIGURE 2.6 – *Vue schématique des spectromètres 3-axes 2T (à gauche) et IN8 (à droite).*

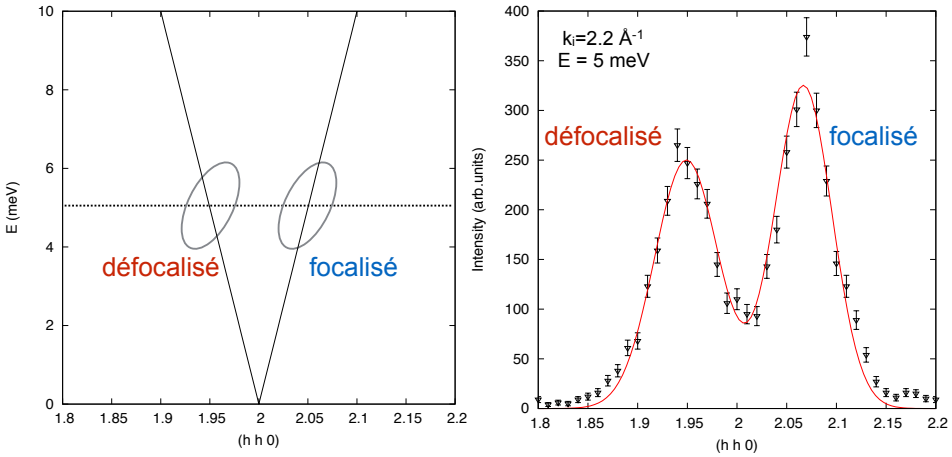


FIGURE 2.7 – *Effet de résolution sur la mesure de la dispersion d'un phonon dans CaF_2.*

Mesures à k_i et k_f constant : Le volume de l'ellipsoïde de résolution étant proportionnel à $k_f^3 \cot\theta_a$, les mesures se font principalement à k_f constant. Cela permet de ne pas changer la géométrie du spectromètre après l'échantillon d'un point de mesure à l'autre (angle θ_a et position de l'analyseur par rapport au détecteur), évitant ainsi toute variation provenant d'effets intrinsèques du spectromètre ou du flux de neutrons diffusés par l'échantillon. De plus, le fait d'installer un moniteur et un filtre sur le faisceau incident permet déjà de s'affranchir de toute variation du flux de neutrons.

Utilisation de cellules de pression

Des cellules de pression à gaz ont été développées au LLB permettant ainsi de conduire des mesures de diffusion des neutrons en appliquant des pressions allant jusqu'à 10 kbar. Le gaz utilisé pour appliquer la pression est généralement de l'hélium. La cellule de pression est ainsi montée sur une canne qui sera insérée dans un cryostat, et reliée à un banc

de pression permettant de contrôler et modifier directement la pression appliquée pendant l'expérience. Le fonctionnement du banc de pression est résumé dans le schéma figure 2.8. L'hélium provenant d'une bouteille pressurisée passe d'abord dans un détendeur à 80 bar puis dans deux compresseurs à 1000 et 3000 bar. Le gaz comprimé passe ensuite dans un multiplicateur constitué d'un piston dont la partie à large section est poussée par un volume d'huile, comprimant ainsi le volume d'hélium jusqu'à la pression souhaitée. Le volume d'hélium comprimé est transmis dans la cellule contenant l'échantillon par l'intermédiaire d'un capillaire. Les cellules utilisées au LLB sont en aluminium ou en cuivre/béryllium.
Dans cette gamme de pression, il existe aussi des cellules de type clamp où le fluide transmetteur de pression est un liquide (du fluorinert par exemple) et où l'application de la pression se fait grace à une presse. En revanche le contrôle et la modification de la pression appliquée ne peut se faire durant l'expérience. Ce type de cellules est par exemple développé à l'ILL et les cellules fabriquées sont en titane/zirconium.
Au-delà de cette gamme de pression il est nécessaire d'utiliser des cellules de type presse "Paris-Edimbourg" permettant d'aller jusqu'à plusieurs dizaines de GPa, ou des cellules à enclumes de diamant pouvant aller jusqu'à une centaine de GPa.

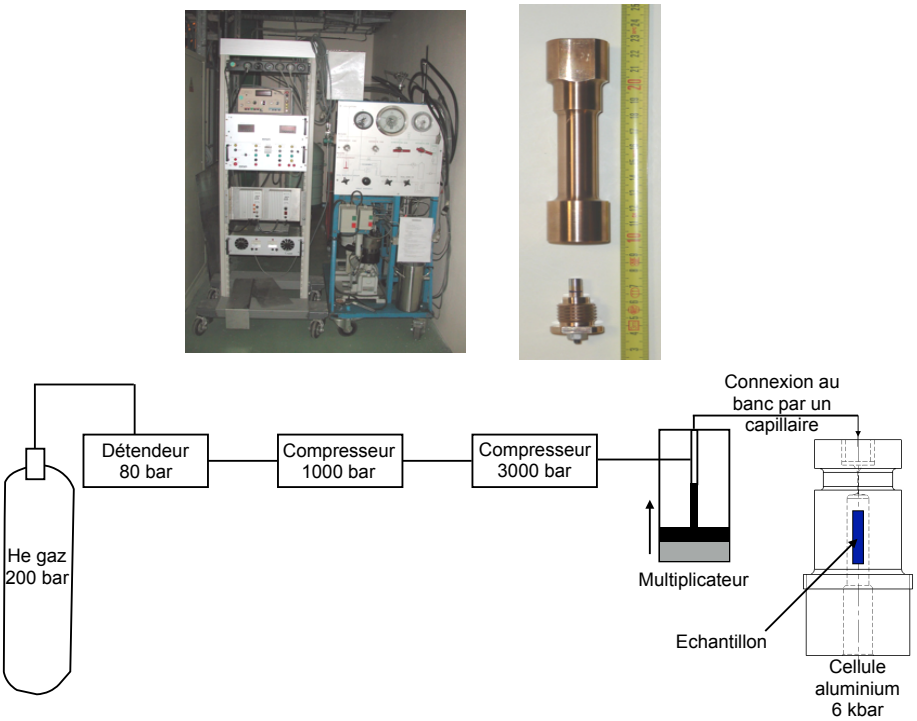


Figure 2.8 – *En haut à gauche : banc de pression permettant d'appliquer la pression dans la cellule. En haut à droite : Photo d'une cellule de pression 10 kbar en cuivre/béryllium développée au LLB. En bas : Schéma de fonctionnement du banc de pression et schéma d'une cellule 6 kbar en aluminium développée au LLB.*

2.2 Techniques de caractérisation : la magnétométrie et mesure de chaleur spécifique

2.2.1 Le magnétomètre à SQUID

La caractérisation magnétique macroscopique d'un échantillon permet d'accéder à certaines propriétés magnétiques telles que la température d'ordre du système, la température de Curie-Weiss ou le moment effectif des ions magnétiques de l'échantillon. C'est une étape essentielle à la préparation d'une mesure en diffusion des neutrons puisqu'elle renseigne par exemple sur les gammes d'énergies ou de températures à explorer pour observer les phénomènes physiques qui nous intéressent.
Un moyen simple d'accéder à ces informations est la caractérisation par magnétométrie, par le biais de mesures d'aimantation en fonction de la température ou du champ magnétique. Les mesures de magnétométrie effectuées pendant cette thèse ont été faites sur un magnétomètre à SQUID de la marque Quantum Design (modèle MPMS - Magnetic Property Measurement System -) et sur un dispositif PPMS (Physical Property Measurement System) de la même marque, au laboratoire CRISMAT à Caen et au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay.

Principe de fonctionnement : Pour accéder à la susceptibilité magnétique macroscopique d'un échantillon, on applique un champ statique (DC) et on mesure la réponse de l'échantillon à ce champ. L'aimantation de l'échantillon est ainsi fonction du champ externe appliqué tel que :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}\bigg|_{H=0}$$

Dans l'approximation linéaire, cette expression revient à :

$$\chi = \frac{M}{H}$$

où χ est la susceptibilité magnétique du système considéré. L'échantillon est placé au centre d'une paille et monté sur une canne qui est par la suite insérée dans le système de détection du magnétomètre. Le champ magnétique appliqué à l'échantillon est créé par une bobine supraconductrice. Pour éviter toute fluctuation du champ magnétique appliqué, celui-ci est piégé dans un écran supraconducteur cylindrique entourant l'échantillon et le circuit de détection. L'échantillon peut se déplacer le long de l'axe du circuit de détection qui l'entoure. Ce circuit de détection est composé de deux bobines de détection identiques placées en série-opposition de manière à compenser tout biais de mesure induit par un champ magnétique parasite extérieur ainsi que du SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Le SQUID consiste essentiellement en une boucle supraconductrice dans laquelle sont insérées une ou deux jonctions Josephson. L'échantillon se déplace au sein des bobines de détection, induisant ainsi une variation du flux du champ magnétique au cours du temps. Le flux magnétique créé par l'échantillon est ensuite transmis au SQUID. Lorsque ce flux traverse la boucle supraconductrice du SQUID, un courant circule dans l'anneau et est mesuré via un couplage avec un circuit oscillant radio-fréquence (voir le schéma figure 2.9). La tension aux bornes de ce circuit oscillant donne accès au flux magnétique de l'échantillon, multiple du quantum de flux $\phi_0 = \frac{h}{2e}$. Ce type de système fait du SQUID un détecteur de flux extrêmement sensible, la sensibilité de ce type de magnétomètre étant voisine de 10^{-7} emu.
Cet instrument permet ainsi de mesurer l'aimantation en fonction de la température dans une gamme allant de 2 à 400 K et pour des champs appliqués allant de 0 à 5 T.

Des modules peuvent être ajoutés à l'équipement de base tels que le module à ^{3}He permettant des mesures dans une gamme de températures allant de 0.42 à 1.8 K.

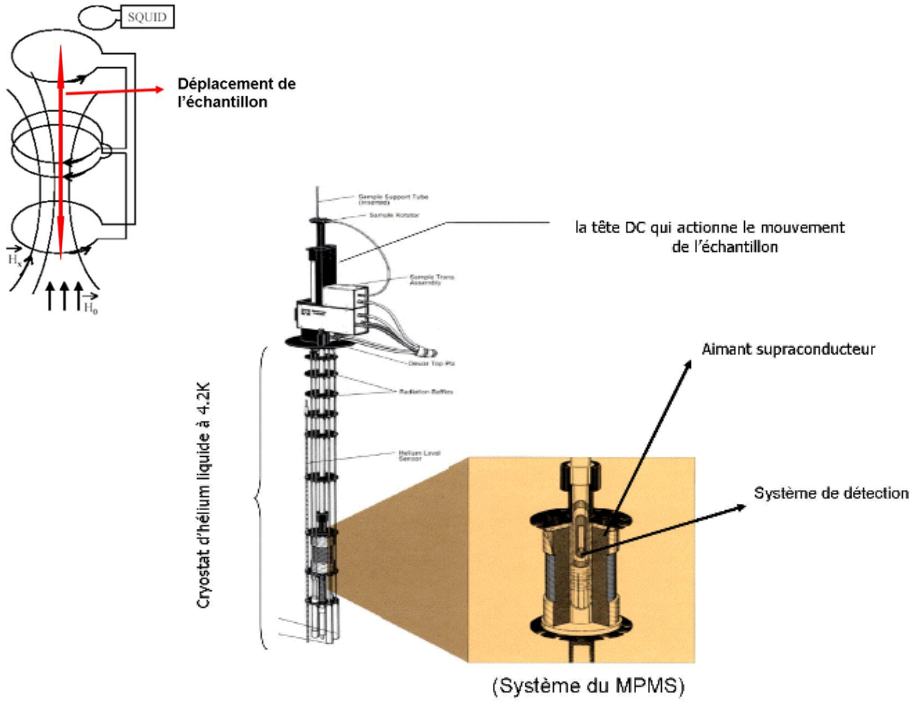


Figure 2.9 – *Schéma du système de détection du MPMS (à droite) et du mouvement d'extraction (à gauche) effectué par l'échantillon au sein de bobines supraconductrices.*

Mesures sous pression : Il existe également des cellules de pression conçues spécifiquement pour les mesures d'aimantation sur les MPMS de Quantum Design. Ces cellules sont fournies par la compagnie Almax Easylab et permettent d'appliquer une pression hydrostatique jusqu'à 10 kbar. Elles sont constituées de deux vis aux extrémités, de pistons en céramique, d'anneaux en cuivre pouvant se déformer sous la pression et d'une capsule en teflon contenant l'échantillon et le fluide transmetteur de pression (fig. 2.10). Dans ce cas, le fluide transmetteur de pression est un liquide fourni avec la cellule. Le volume échantillon ne peut excéder 1.5 × 1.5 × 5 mm. L'application de la pression se fait grace à une presse permettant d'appuyer sur les éléments assemblés dans la cellule (comme indiqué sur le schéma) à l'aide d'un piston. Le maintient de la pression s'effectue en serrant les vis aux extrémités. La force exercée sur le piston est mesurée et un abaque fourni par le constructeur permet de relier cette force à une valeur de la pression appliquée. Un fil en étain est aussi introduit dans la capsule avec l'échantillon et constitue un moyen in situ de mesurer la pression pendant la mesure. L'étain étant un matériau supraconducteur et la température de transition supraconductrice étant connue en fonction de la pression, on peut accéder à la pression dans la capsule en mesurant cette température de transition.

2.2.2 Mesures de susceptibilité AC

Une autre manière de caractériser la susceptibilité magnétique d'un système est de mesurer sa susceptibilité dynamique (AC). Dans ce type de mesure, un champ alternatif H_{ac} est

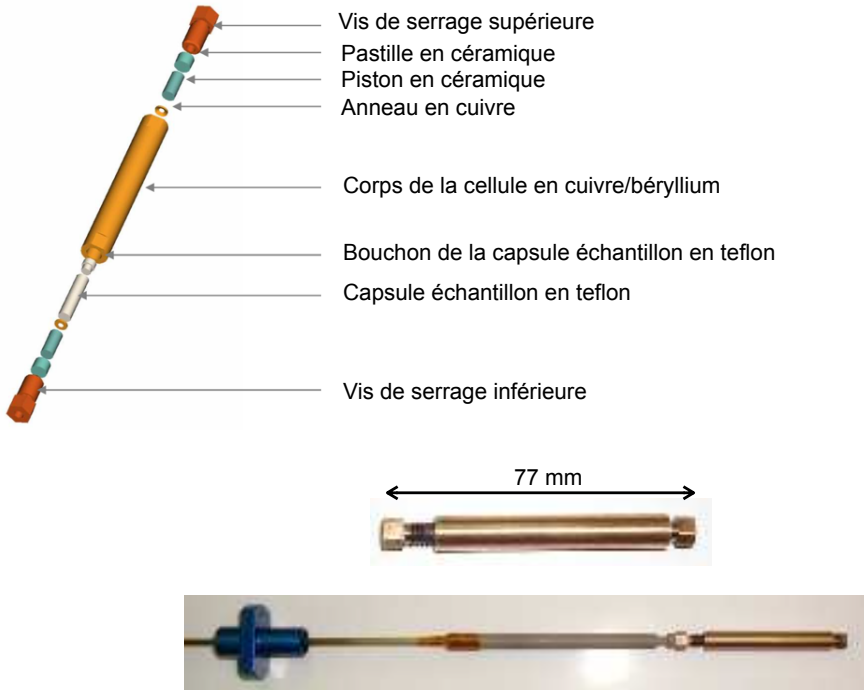


FIGURE 2.10 – *En haut : Schéma d'assemblage des différents composants de la cellule de pression Easylab Mcell 10. En bas : Photo de la cellule et du montage de la cellule sur la canne de mesure du MPMS.*

appliqué et on mesure la réponse du système au champ alternatif :

$$\chi_{ac} = \frac{dM}{dH_{ac}}$$

où $\chi_{ac} = \chi' - i\chi''$ avec χ' la partie en phase avec H_{ac} et χ'' la partie en quadrature de phase. Alors que pour une mesure de type DC, une variation de flux est enregistrée due au mouvement de l'échantillon au sein des bobines (mais l'aimantation de l'échantillon ne varie pas dans le temps), en mesure AC l'échantillon est immobile et on mesure la variation de l'aimantation en réponse au champ alternatif. La partie imaginaire de la susceptibilité traduit la dissipation au sein du système. Elle donne des informations sur les processus de relaxation au sein d'un système magnétique. Lors de cette thèse, ce type de mesure a été effectué sur un dispositif PPMS.

2.2.3 Mesures de chaleur spécifique

Les mesures d'aimantation sont généralement complétées par des mesures de chaleur spécifique afin de collecter des informations concernant la thermodynamique du système étudié, la chaleur spécifique étant sensible à tout changement d'état (intéressant pour détecter les transitions magnétiques par exemple). De telles mesures ont été effectuées sur un dispositif PPMS et sont basées sur la méthode de relaxation adiabatique. L'échantillon est collé à une plateforme avec une graisse permettant une conduction thermique maximale et placé dans une enceinte sous vide afin d'éviter tout échange thermique parasite. Pour chaque point de mesure, l'échantillon est d'abord thermalisé à une certaine température. Ensuite, la plateforme chauffe l'échantillon pendant un temps fixé puis le système relaxe jusqu'à la température initiale et

le temps de relaxation est mesuré. La chaleur spécifique est ainsi déduite de la constante de relaxation et des conditions expérimentales (température initiale, conductivité thermique de la plateforme échantillon...). En répétant la mesure pour différentes température, on obtient la chaleur spécifique en fonction de la température.

Chapitre 3

Une chaîne de spins S=3/2 : β-$CaCr_2O_4$

Sommaire

3.1 Structure et propriétés magnétiques **44**
3.1.1 Structure cristallographique 44
3.1.2 Mesures d'aimantation et chaleur spécifique 44
3.1.3 Diffraction des neutrons : structure magnétique 45
3.2 Etude des excitations magnétiques **45**
3.2.1 Diffusion inélastique des neutrons 45
A basse température : 45
Excitations magnétiques au-dessus de T_N : 46
3.3 Conclusion et problématique de notre étude **46**

L'un des sujets de cette thèse est l'étude de l'oxyde de chrome magnétique β-$CaCr_2O_4$ dont les ions Cr^{3+} portent un spin 3/2 et forment une chaîne J_1-J_2 le long de l'axe cristallographique c. Ce composé a déjà été caractérisé et mesuré par diffusion des neutrons avant cette thèse [DMH+10, DMH+11] ; la structure et les propriétés de ce composé sont donc résumés dans ce chapitre afin de pouvoir présenter la problématique de notre travail.

3.1 Structure et propriétés magnétiques

3.1.1 Structure cristallographique

β-$CaCr_2O_4$ cristallise dans une structure orthorhombique (groupe d'espace *Pbnm*) au sein de laquelle les ions magnétiques de chrome Cr^{3+} (S=3/2) occupent deux sites cristallographiques distincts (désignés par les notations Cr(1) et Cr(2)) et sont situés sur les positions de Wyckoff *4c (x,y,1/4)*. Ces ions ont un environnement octaédrique formé par les ions oxygènes. Les octaèdres CrO_6 qui sont symétriquement équivalents forment des chaines en étant reliés par un côté le long de l'axe c. De par la symétrie du cristal, les chaînes de chrome adjacentes sont translatées les unes par rapport aux autres de (0, 0, 1/2) le long de c, formant ainsi des échelles zigzag. D'autre part, ces octoaèdres sont reliés par leurs sommets dans le plan (a, b), pour former des cavités occupées par les ions calcium Ca^{2+}, ce qui en fait un composé dit *tunnel* (figure 3.1).

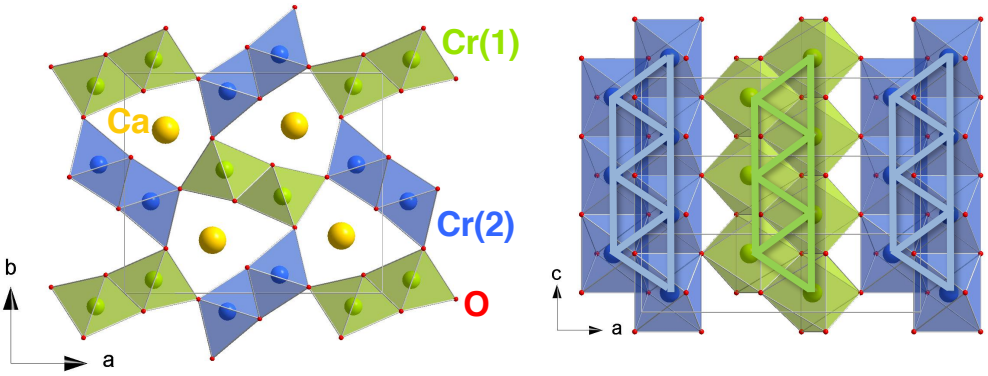


FIGURE 3.1 – *Structure cristallographique du composé β-$CaCr_2O_4$: projection dans le plan (a,b) (gauche) et représentation des chaînes zigzag de chrome dans le plan (a,c) (droite)*

3.1.2 Mesures d'aimantation et chaleur spécifique

Les propriétés magnétiques de ce composé ont été rapportées par Damay *et al.* dans [DMH+10]. Les paramètres extraits de la courbe de susceptibilité par ajustement de Curie-Weiss donne un moment effectif $\mu_{eff} = 3.89(5)\mu_B$, valeur attendue pour un ion libre de spin 3/2 (3.87 μ_B) et une température de Curie-Weiss $\theta_{CW} = -239 \pm 5$ K indiquant une prédominance des corrélations antiferromagnétiques. Autour de 100 K, la courbe de susceptibilité montre une large bosse caractéristique des systèmes 1D, suivie d'un changement de pente autour de $T_N \simeq 21$K. Des mesures de chaleur spécifique montrent aussi deux anomalies autour de 21K, confirmant ainsi l'apparition d'un ordre magnétique à longue distance (figure 3.2 (a) et (b)).

Ainsi les ions magnétiques de chrome forment une topologie qui allie à la fois la basse dimensionnalité (chaînes zigzag faiblement couplées entre elles) et la frustration magnétique puisque les interactions antiferromagnétiques premiers et seconds voisins (qu'on notera par la suite J_1 et J_2 respectivement le long des montants et le long de la chaîne) sont en compétition. Dans ce composé, la différence entre la température de Curie-Weiss et la température de Néel traduit le fait que la basse dimensionnalité et/ou la compétition entre interactions empêchent l'ordre de s'installer jusqu'à la plus basse température qui est ici 21 K.

Le rapport entre la valeur absolue de la température de Curie-Weiss et la température d'ordre donne le degré de frustration ou de basse dimensionnalité : $|\theta_{CW}/T_C| = 11$.

3.1.3 Diffraction des neutrons : structure magnétique

La structure magnétique a également été résolue et dans [DMH+10], une interprétation des données de diffraction a été apportée afin de rendre compte des deux anomalies sur la courbe de chaleur spécifique à 21 K et à 16 K. En effet, l'affinement des données de diffraction ne permet pas de différencier une structure cycloïdale et une structure avec une modulation sinusoïdale de l'amplitude des moments. Ainsi, pour tenir compte des anomalies observées sur la courbe de chaleur spécifique, il a été proposé une transition magnétique en deux étapes : la première correspond à la mise en place d'une onde de densité de spin avec les moments colinéaires à l'axe a et la seconde correspond à la mise en place d'une deuxième composante des moments le long de l'axe c, donnant ainsi naissance à une structure magnétique incommensurable de vecteur de propagation de la forme $\mathbf{k}$=(0, 0, q) où q∼0.47 à T = 1.5 K. A basse température, les moments sont arrangés en cycloïdes dont le plan de rotation est le plan (a, c). A cette structure complexe s'ajoute le fait qu'au sein des chaînes Cr(1) et Cr(2) les moments sur les sites de chrome équivalents par symétrie tournent en sens opposés. Afin de rendre compte de ce phénomène, la présence d'une interaction de type Dzyaloshinskii-Moriya du type $\mathbf{D_{ij}} \cdot \mathbf{S_i} \times \mathbf{S_j}$ est proposée. Le vecteur $\mathbf{D_{ij}}$ étant contraint par symétrie dans le plan perpendiculaire au plan de rotation des spins, ce type d'interaction a pour effet de favoriser une chiralité non-nulle dans la structure magnétique. Cependant, cette interaction n'agit que comme une perturbation dans l'Hamiltonien d'échange.

3.2 Etude des excitations magnétiques

3.2.1 Diffusion inélastique des neutrons

A basse température : [DMH+11] rapporte les résultats obtenus en diffusion inélastique des neutrons sur poudre. Le spectre des excitations a ainsi été mesuré à basse température dans la phase magnétiquement ordonnée (premier cadrant sur la figure 3.3). Une simulation du spectre sur poudre a été effectuée utilisant la théorie des ondes de spin (second cadrant sur la figure 3.3). Considérant l'Hamiltonien d'échange suivant :

$$H = \sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j + \sum_i D(S_i n)^2$$

où D correspond à un terme d'anisotropie planaire, n étant un vecteur perpendiculaire au plan d'anisotropie, les paramètres d'échange premier et second voisins J_1 et J_2 ont pu être ajustés à partir des données expérimentales. Le modèle ne prend pas en compte le terme de Dzyaloshinskii-Moriya qui agit comme une perturbation dans l'Hamiltonien d'échange et peut être négligé en première approche. D'autre part, dans l'approximation des champs moyens, la composante selon l'axe c du vecteur de propagation dépend du rapport entre J_1

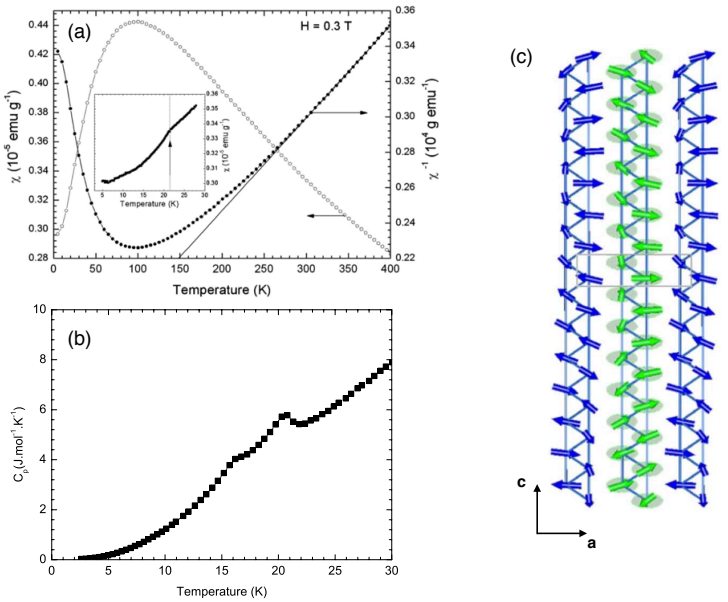


FIGURE 3.2 – *(a) Susceptibilité magnétique en fonction de la température mesurée sous un champ statique de 0.3 T. (b) Courbe de chaleur spécifique en fonction de la température. (c) Schéma de la structure magnétique cycloïdale de β-$CaCr_2O_4$ représentée dans le plan (a, c).*

et J_2 : $\cos \pi q = J_1/(4J_2)$. Les paramètres qui ont pu être ajustés grâce au calcul d'ondes de spin donnent : J_1 = 1.5 meV, J_2 = 5 meV, l'interaction interchaîne J_{int} = -0.05 meV (ferromagnétique) et D = 0.2 meV.

Excitations magnétiques au-dessus de T_N : Au-dessus de la température de Néel, l'évolution du spectre des excitations (figure 3.3) en température révèle un comportement singulier : l'effondrement de l'ordre magnétique provoque un amollissement des ondes de spin à T = 30 K mais au lieu d'observer un signal paramagnétique à plus haute température, un signal corrélé persiste jusqu'à 90 K et présente un pseudo-gap en énergie. Ce signal persistant dans la phase désordonnée a été attribué à un continuum à deux spinons caractéristique des systèmes unidimensionnels [DMH+11], dans le contexte des chaînes de type J_1-J_2. Toutefois, β-$CaCr_2O_4$ étant dans le cas $J_2 \gg J_1$ avec des spins demi-entiers, la théorie ne prédit pas la présence d'un gap en énergie dans le spectre des excitations.

3.3 Conclusion et problématique de notre étude

La structure et les propriétés dynamiques de β-$CaCr_2O_4$ placent donc ce composé dans le contexte des chaînes de spins demi-entiers faiblement couplées, où la physique classique décrivant les corrélations 3D dans le système (ordre magnétique à basse température) côtoie la physique de basse dimension fortement affectée par les fluctuations quantiques. Ce type de comportement est assez remarquable : les spins S=3/2 étant généralement considérés comme des objets classiques, l'arrangement des ions magnétiques en une structure quasi-unidimensionnelle rend cependant les effets quantiques non négligeables. L'étude d'un tel système permet ainsi de mieux comprendre le rôle de la dimension du réseau par rapport à la valeur des spins. D'autre part, la phase désordonnée 1D et le mécanisme de transition vers l'ordre 3D ont été peu étudiés pour des spins S=3/2. Il apparaît donc intéressant de

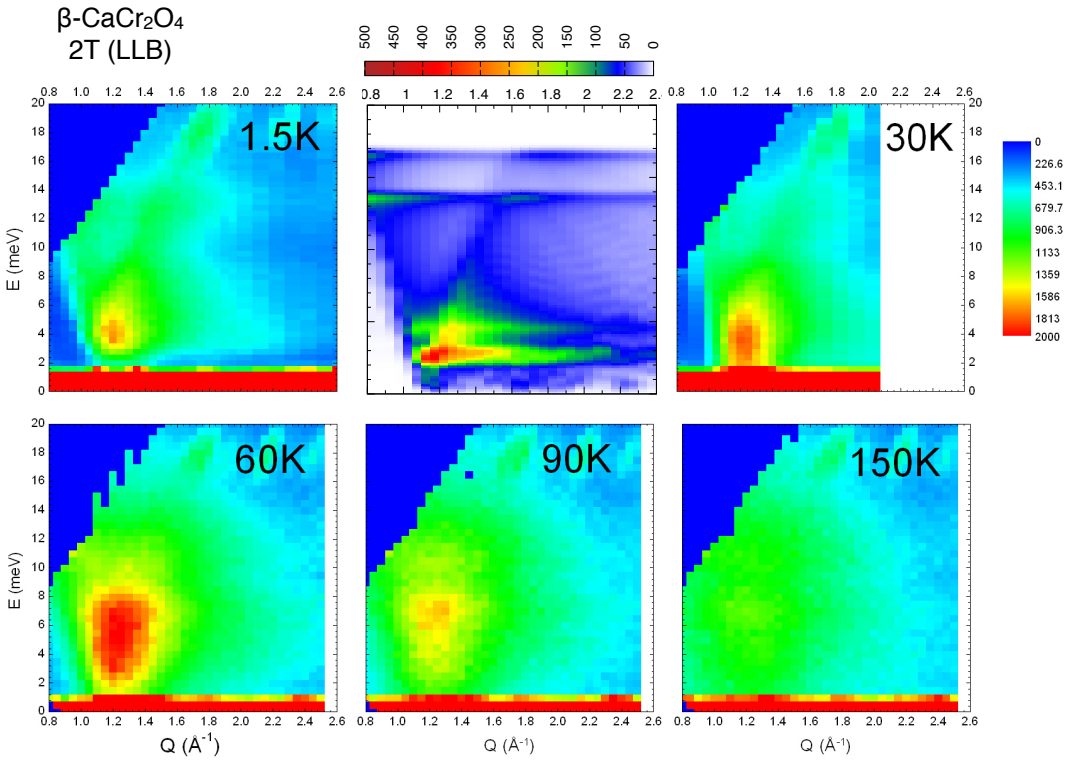


Figure 3.3 – *Evolution du spectre des excitations de β-$CaCr_2O_4$ mesuré sur le spectromètre 2T au LLB pour plusieurs températures. Le second cadrant montre la simulation à basse température du spectre des excitations sur poudre de β-$CaCr_2O_4$ par calcul d'ondes de spin*

perturber l'ordre magnétique dans ce composé afin de pouvoir isoler cette phase quantique 1D et d'étudier le comportement du système à l'interface entre ces deux phases. Enfin, la synthèse de ce composé sous forme de monocristaux étant très difficile, notre étude est limitée à une étude sur poudre. Afin de contourner cette difficulté, et dans le but de mieux comprendre la nature et la forme des excitations dans la phase désordonnée 1D, deux approches ont été envisagées : la première est consacrée à l'effet d'une dilution magnétique dans la série de composés β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ et la seconde à l'effet de l'application de la pression dans β-$CaCr_2O_4$. Ces deux études sont présentées dans la partie suivante.

Deuxième partie

ETUDE D'UNE CHAINE DE SPINS J_1-J_2 S=3/2

Chapitre 4

Effets de dilution dans une chaîne de spins J_1-J_2 : étude de la série de composés β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$

Sommaire

4.1 Structure et propriétés magnétiques 52
4.1.1 Propriétés magnétiques 52
Mesures de susceptibilité et chaleur spécifique en fonction de la température 52
Etude détaillée du cas x = 0.5 55
Mesures de chaleur spécifique : 55
Mesures d'aimantation en fonction du champ : 56
Mesures de susceptibilité alternative : 56
4.1.2 Structures cristallographique et magnétique 57
Effets sur la structure cristallographique 57
Effets sur la structure magnétique 59
4.2 Etude des excitations magnétiques 60
4.2.1 Diffusion inélastique des neutrons à basse température 60
4.2.2 Excitations magnétiques au-dessus de T_N 63
4.2.3 Résumé des résultats expérimentaux : diagramme de phase 65
4.2.4 Modélisation 67
Calculs d'ondes de spins dans la phase ordonnée 67
Première approche - effets de taille finie : 68
Application au cas de β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$: 68
Deuxième approche - le caractère aléatoire de la substitution : . . 69
4.3 Discussion des résultats : Effet de la température sur le spectre des excitations 70
4.3.1 Le cas des composés substitués 70
4.3.2 La chaîne zigzag de spins S=3/2 71

Ce chapitre est consacré à l'effet d'impuretés non-magnétiques sur les propriétés magnétiques de la chaîne zig-zag de spins S=3/2 β-$CaCr_2O_4$, via l'étude de la série de composés β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$.

On étudie dans la première partie les effets d'une telle substitution sur les propriétés statiques du système telles que la susceptibilité magnétique, la structure cristallographique ainsi que la structure magnétique. On s'intéresse également aux conséquences sur la mise en ordre magnétique observée précédemment dans le composé non-substitué. La seconde partie est dédiée à l'étude des effets de la substitution sur la dynamique de spin dans ce type de système. Plusieurs approches sont ensuite proposées pour tenter de modéliser les résultats obtenus en diffusion inélastique des neutrons. La dernière partie de ce chapitre propose une discussion des résultats ainsi qu'une mise en perspective pour une étude plus approfondie du sujet.

4.1 Structure et propriétés magnétiques

4.1.1 Propriétés magnétiques

Les propriétés macroscopiques des composés de la série β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ avec des taux de substitution allant de 0 à 0.5 ont été sondées grâce aux techniques de mesures d'aimantation sous champ en fonction de la température, d'aimantation en fonction du champ et de chaleur spécifique. La synthèse et la caractérisation des échantillons ont été effectuées au laboratoire CRISMAT à Caen, en collaboration avec Christine Martin et Vincent Hardy.

Mesures de susceptibilité et chaleur spécifique en fonction de la température

Des mesures d'aimantation sous champ en fonction de la température ont été réalisées sur un magnétomètre à SQUID, dans une gamme de température allant de 2 à 300 K et pour un champ statique appliqué de 100 Oe. La figure 4.1 (a) montre les courbes d'aimantation divisée par le champ en fonction de la température pour ces composés. Pour cette valeur de champ statique appliquée, le système est dans un régime linéaire (la fig. 4.1 (d) montre que l'aimantation est linéaire en champ pour les composés $0 \leq x \leq 0.3$ jusqu'à au moins 100 Oe). On remarque qu'autour de 100 K, la large bosse caractéristique de la basse dimensionnalité observée pour le composé non-substitué disparaît peu à peu avec la substitution, laissant place à un signal tendant à diverger à basse température. Ce signal à basse température peut être interprété comme la réponse macroscopique d'ions magnétiques isolés créés par la substitution agissant ainsi comme des spins effectifs libres. En effet, il a été observé, dans d'autres matériaux quasi-unidimensionnels, que la substitution par des ions non-magnétiques peut conduire à la formation d'ions magnétiques isolés, contribuant ainsi à la divergence de la susceptibilité à basse température [KS15]. Ce type de signal est appelé "queue de Curie" et traduit une contribution paramagnétique d'ions isolés à la réponse de l'aimantation sous champ et en température. Un affinement des données à basse température pour les composés x = 0.2, x = 0.3 et x = 0.5 et à haute température pour toute la série a été effectué en utilisant la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta}$$

où χ_0 est une contribution diamagnétique (qui peut par exemple provenir de l'environnement de l'échantillon, du porte-échantillon...) et C est la constante de Curie. Dans le cadre du paramagnétisme d'ions libres, $C = Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3k_B$ avec

— N le nombre d'Avogadro

— g le facteur de Landé
— μ_B le magnéton de Bohr
— S le spin associé aux entités magnétiques
— k_B la constante de Boltzmann

et θ la température de Curie-Weiss qui traduit la somme des couplages mis en jeu dans le système. Pour des couplages antiferromagnétiques dominants, θ sera négatif, tandis qu'il sera positif pour des couplages ferromagnétiques dominants. Les paramètres extraits des affinements sont donnés dans le tableau 4.1. Pour chaque composé, la première ligne correspond aux affinements fait sur la partie basse température de la courbe et la deuxième ligne correspond à l'affinement de la partie haute température. Les deux contributions ont été affinées de manière séparée, les effets de basse dimensionnalité pouvant fortement affecter la partie haute température de la courbe. La contribution diamagnétique est négligeable devant le signal magnétique provenant de l'échantillon. Plusieurs remarques peuvent être faites concernant ces résultats :

— Ces valeurs sont à interpréter avec précaution, en particulier dans le régime haute température car au vu des valeurs de θ extraites, les mesures n'ont pas été faites à suffisamment haute température pour s'assurer d'être dans un régime paramagnétique (possible persistence de corrélations jusqu'à 200-300K).
— De manière relative, on voit que les valeurs de θ extraites à haute température diminuent lorsque la substitution augmente, ce qui est cohérent avec l'idée de diluer la structure magnétique : la substitution introduit des "trous" dans les échelles, ce qui a pour effet de diminuer la somme des interactions magnétiques dans le système.
— Il est possible de dénombrer le taux d'ions chrome isolés dans le système. En effet, pour une échelle triangulaire, un tel ion isolé correspond à un ion Cr^{3+} entouré de deux lacunes (ions de scandium) à sa gauche et deux lacunes à sa droite. Le taux moyen par site d'ions Cr^{3+} isolés est donné dans le tableau 4.1 pour les taux de substitution $x \geq 0.2$. La constante de Curie pouvant être calculée pour un ion libre de spin S=3/2 grâce à la formule donnée ci-dessus, on peut calculer la contribution théorique de ces ions isolés à la susceptibilité et la comparer à la constante de Curie extraite des affinements à basse température. La colonne correspondante (C_{th}) montre qu'en réalité, cette contribution est trop faible pour rendre compte de la remontée observée sur les données de susceptibilité.

Ces résultats montrent finalement que la substitution a pour effet de détruire peu à peu les corrélations dans les échelles de chrome. On peut imaginer que bien que les données de susceptibilité à basse température ne puissent pas être reliées à un paramagnétisme d'ions isolés, la substitution peut néanmoins entraîner un désordre dans la chaîne, jusqu'à la formation d'agrégats faiblement corrélés entre eux comme schématisé sur la figure 4.2, contribuant ainsi à la divergence de la susceptibilité à basse température. D'autre part, la valeur de θ affinée à basse température diminue avec le taux de substitution, ce qui semble suggérer que la taille des agrégats diminue aussi avec la substitution.

Des mesures de chaleur spécifique en fonction de la température ont été effectuées sur un dispositif PPMS pour les composés x = 0, x = 0.1, x = 0.3 et x = 0.5 (figure 4.1 (c)) dans une gamme de températures allant de 2 à 300 K. On observe deux anomalies à T$\simeq$ 16K et T$\simeq$ 21K pour x = 0 correspondant à l'établissement d'un ordre magnétique 3D sous la forme d'une onde de densité de spin où les moments magnétiques sont alignés le long de la direction a, suivi d'une seconde transition où une composante des moments le long de c apparaît

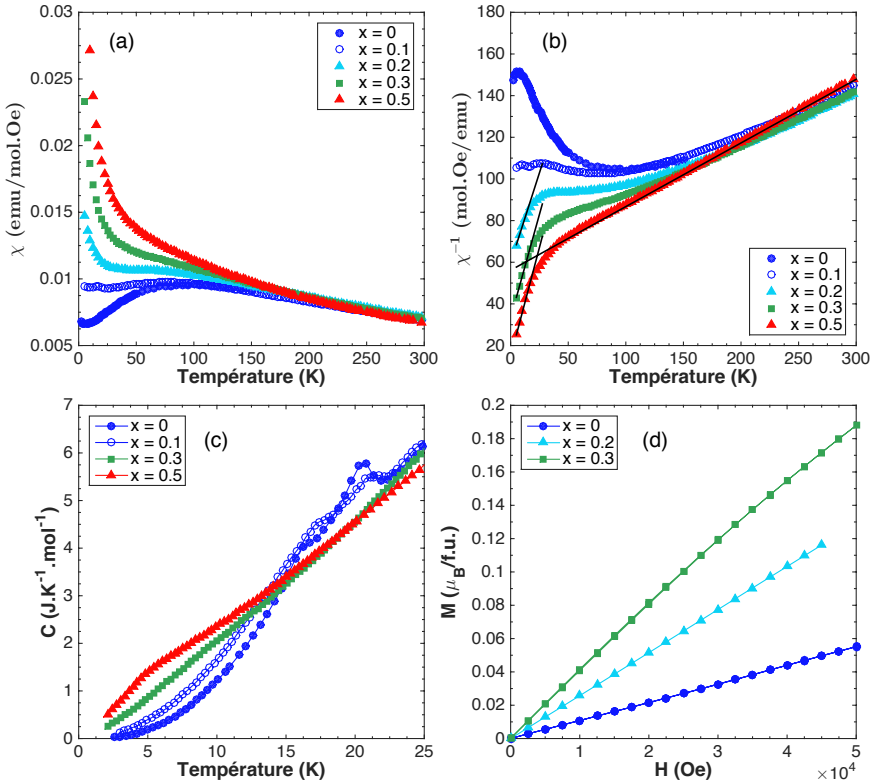


Figure 4.1 – *(a) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique dc mesurée sous 100 Oe pour les composés de la série β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$). (b) Inverse de la susceptibilité magnétique dc en fonction de la température. Les droites montrent les affinements par une loi de Curie-Weiss à basse température pour x=0.2, x=0.3 et x=0.5, et un exemple d'affinement par la loi de Curie-Weiss à haute température pour le composé x=0.5. (c) Dépendance en température de la chaleur spécifique pour ces mêmes composés. (d) Evolution de l'aimantation en fonction du champ pour x=0, x=0.2 et x=0.3.*

[DMH+10]. Ces deux anomalies sont aussi présentes pour le composé x = 0.1 à T$\simeq$ 17K et T$\simeq$ 20K. En revanche, pour des plus grandes valeurs de substitution (x = 0.3), il n'y a plus aucune trace de transition magnétique à basse température, ce qui révèle une absence de transition vers un ordre magnétique à longue portée. Cette absence de transition confirme un peu plus l'interprétation qui a été donnée pour les mesures de susceptibilité, à savoir que la substitution introduit un désordre dans le système et détruit peu à peu les corrélations magnétiques. Pour x = 0.5, on observe un changement de pente autour de T = 5 K mais tout comme le cas x = 0.3, il n'y a pas de signe de transition vers un ordre magnétique à longue portée. Une étude plus approfondie du cas x = 0.5 a été menée et est développée dans la suite.

Enfin, il est intéressant de souligner que les deux techniques utilisées pour caractériser l'ensemble des composés nous fournissent des informations complémentaires. En effet, la susceptibilité en fonction de la température nous permet d'étudier l'évolution des corrélations mises en jeu dans notre système magnétique avec la substitution mais ne permet pas de détecter la présence de transitions magnétiques. Les mesures de chaleur spécifique sont alors indispensables pour compléter les techniques de magnétométrie et suivre l'évolution des températures de transition (ici d'ordre magnétique) en fonction de la substitution.

x	Intervalle de température (K)	θ (K)	C	$\mathcal{P}$(ions isolés)	C_{th}
$x = 0$ [DMH+10]	[250 : 300]	-239 ± 5K	3.78(2)		
$x = 0.1$	[250 : 300]	-265 ± 5K	3.87(3)		
$x = 0.2$	[0 : 15]	-35 ± 3K	0.57(4)	0.017%	3.19×10^{-4}
	[250 : 300]	-241 ± 3K	3.83(2)		
$x = 0.3$	[0 : 15]	-17 ± 1K	0.50(2)	0.044%	8.25×10^{-4}
	[230 : 300]	-232 ± 3K	3.75(2)		
$x = 0.5$	[0 : 15]	-7 ± 1K	0.47(2)	0.261%	4.9×10^{-3}
	[200 : 300]	-182 ± 1K	3.27(1)		

Table 4.1 – *Paramètres de Curie-Weiss obtenus par affinement pour les régions à basse et haute température pour la série de composés* $0 \leq x \leq 0.5$. *La première colonne indique les intervalles de températures pour chaque affinement, les deuxième et troisième colonnes correspondent aux températures et constantes de Curie-Weiss extraites des affinements, la quatrième colonne correspond au pourcentage théorique d'ions isolés dans le système et la cinquième colonne donne la constante de Curie-Weiss théorique pour les ions isolés.*

Etude détaillée du cas x = 0.5

La susceptibilité magnétique entre 2 et 8 K a été mesurée en complément pour le composé x=0.5 selon deux procédures différentes : l'une après un refroidissement sans champ appliqué (Zero Field Cooling), et l'autre après refroidissement sous champ (Field Cooling). La comparaison entre ces deux mesures permet de détecter des irréversibilités en-dessous de la température de transition.
On observe sur la figure 4.3 (a) que les deux courbes sont identiques et se superposent entre 8 et 4 K et qu'elles montrent une anomalie à 4 K puis se séparent pour $T \leq 4$ K. Cette séparation traduit un processus irréversible en champ, généralement caractéristique d'un gel du système. Ce processus irréversible traduirait ici le fait que l'on est en présence d'un système magnétique dans lequel règne un désordre et une compétition entre les interactions, de sorte que le système se "gèle" en-dessous d'une certaine température, dans un nouvel état où les spins sont alignés dans des directions aléatoires. Ainsi, lorsque le système est refroidi sans champ appliqué, il se gèle en-dessous de 4 K avec des spins alignés aléatoirement, ce qui se traduit par une réponse décroissante de la courbe ZFC en diminuant la température. Lorsque le système est refroidi sous champ, une partie des spins s'aligne avec le champ, ce qui explique une susceptibilité plus importante sur la courbe FC mais presque constante lorsque la température diminue. La température de gel peut être plus précisément évaluée : T=3.75(5) K. D'autres caractéristiques peuvent également être mesurées :

Mesures de chaleur spécifique : D'une manière générale, pour un matériau magnétique isolant, la chaleur spécifique peut être exprimée comme la superposition de deux types de contribution, une contribution magnétique et une contribution du réseau. Il est possible d'évaluer cette dernière en effectuant les mêmes mesures sur un composé de la même famille mais où les ions magnétiques sont remplacés par un élément non-magnétique. Dans notre cas, il s'agit du composé β-$CaSc_2O_4$. En soustrayant la contribution du réseau aux données de chaleur spécifique, on peut isoler la contribution magnétique. La courbe de chaleur spécifique

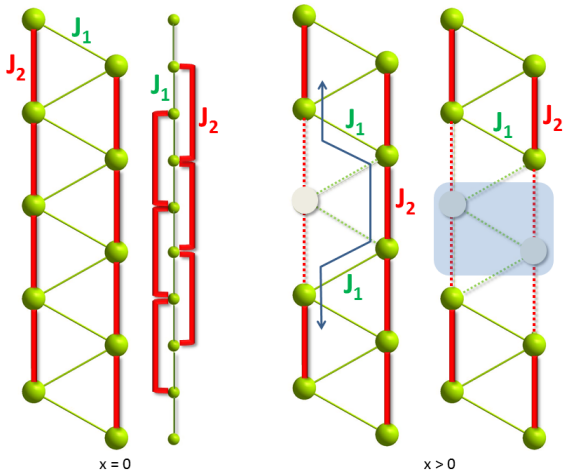


Figure 4.2 – *Schéma montrant l'effet de la susbtitution des ions Cr^{3+} par des ions non-magnétiques de scandium sur la chaîne zigzag. Pour $x > 0$, le premier cas (à gauche) montre la possibilité pour une excitation de se propager dans la chaîne lorsqu'une lacune ne suffit pas à briser la chaîne. Le second cas (à droite) illustre le fait que deux lacunes consécutives brisent la chaîne en morceaux de tailles finies.*

magnétique divisée par la température C_{mag}/T est ainsi donnée en figure 4.3 (b). La présence d'un large pic autour de 5 K est une caractéristique observée dans de nombreux composés montrant notamment un comportement de type verre de spin à basse température [Myd93]. En contraste, le composé non-substitué qui ne présente pas de transition dans cette gamme de températures, ne montre pas ce type d'anomalie dans la courbe C_{mag}/T en fonction de la température.

Mesures d'aimantation en fonction du champ : La figure 4.3 (c) montre les courbes d'aimantation en fonction du champ à T = 2 K pour les composés x = 0.5 et x = 0. On voit que dans le premier cas, la courbe d'aimantation croît rapidement et non linéairement avec le champ. Toutefois, l'aimantation à 9 T n'atteint qu'une fraction de la valeur maximale à saturation qui vaut M = (1-x)$\mu_B gS$ = 4.5 μ_B/f.u. Ceci est dû au fait qu'à 2 K le système est gelé dans une configuration où les spins ressentent une anisotropie locale qui pointe dans des directions aléatoires. Il faut donc un fort champ pour compenser ces directions d'anisotropie locale et polariser tous les spins [Myd93]. Ce type de comportement contraste avec le composé non-substitué qui présente un ordre antiferromagnétique à longue portée et pour qui l'aimantation croît linéairement avec le champ.

Mesures de susceptibilité alternative : Pour mieux appréhender le phénomène d'irréversibilité en-dessous de la température de gel T_f, on peut imaginer un état dont l'énergie libre forme des "vallées" entourées de barrières dans l'espace des phases. La profondeur de ces "vallées", est très dépendante de la température, en particulier autour de T_f : au-dessus de T_f, les barrières séparant les vallées sont très petites et s'agrandissent lorsqu'on diminue la température. Ainsi, lorsque le système se gèle en-dessous de T_f, il se peut qu'il se bloque dans un état métastable à mi-chemin entre le haut de la barrière et le fond de la vallée et qu'il faille attendre un temps suffisamment long pour que le système relaxe dans un état thermodynamiquement stable. On comprend alors que la température de gel dépende du temps de mesure et de la dynamique du système. Il est possible de mesurer la dynamique du système grâce

à des mesures de susceptibilité alternative (AC), en mesurant par exemple la partie réelle de la susceptibilité dynamique en fonction de la température pour différentes fréquences de champ alternatif. Dans notre cas, les mesures ont été effectuées pour des champs variant à des fréquences comprises entre 42 et 10000 Hz. Sur la figure 4.3 (d), on voit que le pic indiquant la température de gel sur la courbe de susceptibilité se déplace vers de plus hautes températures lorsque la fréquence augmente. En effectuant une régression linéaire sur la courbe $\ln T_f = f(\ln \omega)$ on trouve $\left|\frac{d \ln T_f}{d \ln \omega}\right| = 0.017$, valeur en accord avec de nombreux exemples de composés de type verre de spin référencés dans [Myd93].

Finalement, le composé x = 0.5 semble montrer quelques caractéristiques semblables aux composés de type verre de spins mais de manière plus générale, nous considérerons que la substitution a pour effet ici de décomposer le système en agrégats désordonnés et peu corrélés, qui se gèlent à basse température.

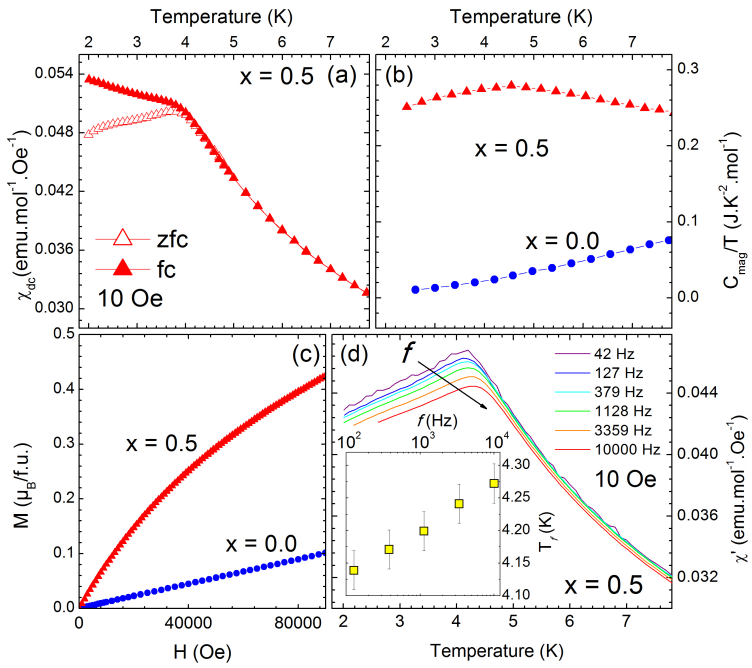


Figure 4.3 – *(a) : Courbes de susceptibilité dc du composé $x = 0.5$ mesurées sous un champ de 10 Oe après un processus ZFC et FC. (b) Dépendance en température de la contribution magnétique C_{mag}/T. (c) Courbes d'aimantation en fonction du champ à $T = 2$ K pour les composés β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ $x = 0$ et $x = 0.5$. d) Susceptibilité ac du composé β-$CaCr_{1.5}Sc_{0.5}O_4$ en fonction de la température sous un champ de 10 Oe, pour des fréquences de variation du champ allant de 10^1 à 10^4 Hz. L'insert montre la dépendance de la température de gel T_f en fonction de la fréquence de variation du champ.*

4.1.2 Structures cristallographique et magnétique

Effets sur la structure cristallographique

L'évolution de la structure cristallographique de la série β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ en fonction du taux de substitution a été étudiée par diffraction des rayons X, en collaboration avec Christine Martin au laboratoire CRISMAT ainsi que par diffraction des neutrons sur le diffractomètre G4.1 au LLB.

L'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution est montrée dans figure 4.4 (a). Les paramètres de maille ont été extraits des données de diffraction des rayons X par affinement de Rietveld effectué grâce au logiciel Fullprof [RC93], à partir du groupe d'espace *Pbnm* auquel appartient β-$CaCr_2O_4$. La longueur d'onde utilisée pour les mesures est $\lambda = 1.54$Å. L'augmentation des paramètres de maille et du volume avec la substitution est cohérente avec le fait de substituer des ions chrome par des ions de scandium de rayon atomique plus grand.

L'évolution des distances inter-chromes en fonction de la substitution a aussi été extraite des affinements de Rietveld des données de rayons X. La figure 4.4 (b) montre l'évolution de la distance moyenne entre les ions chrome le long des barreaux des échelles (en vert) et le long de l'axe c (en rouge). De par la topologie en échelles triangulaires et au vu des distances inter-chrome, il a été montré que les interactions magnétiques liant les ions chrome le long des barreaux et le long de l'axe c sont portées par des processus d'échanges directs [DMH+10]. On peut donc s'attendre à ce que la valeur de ces interactions soient sensibles aux distances qui séparent les ions chrome.

Enfin, la présence d'un effet magnéto-élastique dans le composé non-substitué, traduit par un minimum local autour de 100 K dans l'évolution des paramètres a et b en fonction de la température, a été reportée dans [DMH+10]. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température pour plusieurs composés de la série a été extraite des données de diffraction des neutrons mesurées sur G4.1 ($\lambda = 2.425$Å). Le tableau 4.2 donne le résultat de l'affinement pour β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ et les positions atomiques à 300 K. Le panneau droit de la figure 4.5 qui donne la dépendance en température des paramètres de maille pour x = 0, 0.3 et 0.5, montre que cet effet magnéto-élastique est toujours présent pour x = 0.3 et s'estompe pour x = 0.5.

a (Å)	10.7039(9)		
b (Å)	9.1487(7)		
c (Å)	2.9960(7)		
V (Å^3)	293.38(1)		
atome	x	y	Occupation
Ca	0.6594(3)	0.7594(3)	1
Cr(1)	0.6120(2)	0.4394(3)	0.85
Cr(2)	0.1007(2)	0.4184(3)	0.85
Sc(1)	0.6120(2)	0.4394(3)	0.15
Sc(2)	0.1007(2)	0.4184(3)	0.15
O(1)	0.1629(8)	0.2034(8)	1
O(2)	0.4764(8)	0.1241(7)	1
O(3)	0.7852(7)	0.5283(11)	1
O(4)	0.4214(7)	0.4198(8)	1
R_{Bragg}(%)	4.01		
χ^2	6.04		

Table 4.2 – *Positions atomiques et paramètres de maille affinés à partir des données de diffraction des neutrons mesurées sur G4.1 pour β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ à 300 K ($\lambda = 2.425$Å). Le groupe d'espace est Pbnm et les atomes sont situés sur le site de Wyckoff 4c(x,y,1/4).*

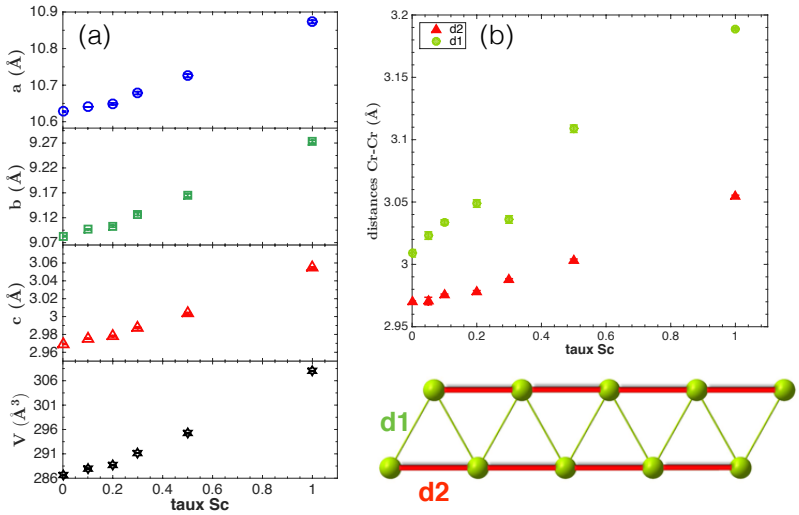


Figure 4.4 – *(a) Paramètres de maille extraits des données de diffraction des rayons X en fonction du taux de substitution. (b) Distances moyennes inter-chromes en fonction du taux de substitution, le long des barreaux (d1 en vert sur le schéma de l'échelle triangulaire) et le long de l'axe c (d2 en rouge).*

Effets sur la structure magnétique

Les effets de la substitution sur la structure magnétique ont été étudiés par diffraction des neutrons. La figure 4.5 (panneau gauche) montre les diffractogrammes obtenus sur le diffractomètre G4.1 au LLB à 1.8 K, centrés sur les pics de Bragg magnétiques (indiqués par les flèches). La présence de pics de Bragg magnétiques jusqu'à x = 0.3 montre qu'un ordre magnétique persiste à basse température jusqu'à ce taux de substitution. On observe toutefois que ces pics de Bragg sont de moins en moins intenses et de plus en plus larges avec le taux de substitution, ce qui révèle un désordre de plus en plus important dans la structure magnétique. A partir de 25% de substitution (x = 0.5), les pics magnétiques disparaissent et laissent place à un signal très diffus en Q (voir l'insert qui montre la différence de signal magnétique entre 4 K et 100 K) qui traduit des corrélations magnétiques de très courte portée. La température d'ordre a été déterminée en traçant l'évolution de l'intensité intégrée d'un des pics magnétiques en fonction de la température pour les taux de substitution x = 0.1, 0.2 et 0.3 et en effectuant un ajustement sur ces intensités par la fonction $I(T) = A \times (\frac{T_N - T}{T_N})^{2\beta}$ où A est une constante, T_N la température d'ordre et β un exposant critique. La fig. 4.6 (en bas) montre un exemple d'ajustement effectué sur la dépendance en température de l'intensité magnétique intégrée pour β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ (T_N=14(2) K, 2β=0.29(5)). La valeur de l'exposant critique dépend notamment de la dimension du système et de la dimension du spin. Dans notre cas, le nombre de points en température est trop faible pour obtenir une valeur fiable de β (pour un ordre 3D XY on attend une valeur de β de l'ordre de 0.34). L'idée ici est donc plutôt d'extraire T_N. Le tableau 4.3 résume dans la seconde colonne les températures d'ordre pour la série de composés. La diminution de la température d'ordre avec le taux de substitution montre un affaiblissement de l'ordre magnétique, à cause de la dilution de la structure magnétique par l'introduction d'impuretés non-magnétiques dans les échelles de chrome.

La position des pics magnétiques a été extraite par un ajustement de Le Bail sur les données à basse température afin de déterminer l'évolution du vecteur de propagation avec

le taux de substitution. De même, la largeur de ces pics a été extraite afin d'en tirer la longueur de corrélation magnétique en fonction du taux de substitution. Tous ces paramètres (T_N, vecteur de propagation, longueur de corrélation, etc.) sont résumés dans le tableau 4.3. D'autre part, du fait de la topologie en échelles triangulaires, on sait qu'il faut deux lacunes consécutives, donc deux ions scandium consécutifs pour casser la chaîne magnétique (figure 4.2). Il est donc possible d'évaluer la longueur de chaîne (en terme de nombre d'ions chrome) correspondant à la longueur de corrélation extraite des données de diffraction. De plus, on peut montrer qu'à partir d'un certain nombre de lacunes magnétiques, la longueur moyenne d'une chaîne triangulaire évolue proportionnellement à $1/x^2$, en contraste avec une chaîne simple où la longueur moyenne évolue proportionnellement à $1/x$, étant donné qu'il ne suffit que d'une lacune pour briser la chaîne dans ce cas [LR13]. La longueur moyenne théorique d'une chaîne triangulaire de chrome dans nos composés a été calculée pour x allant de 0.1 à 0.5 (dernière colonne du tableau 4.3). On voit que pour x = 0.1, la valeur théorique ne correspond pas à ce qui a été mesuré. En effet, les données de diffraction montrent une largeur des pics magnétiques intrinsèque au composé (donc une longueur de corrélation finie), comme on peut l'observer sur le composé non-substitué. D'autre part, à cause de la topologie triangulaire de la chaîne, on ne peut parler de taille finie de chaîne qu'à partir d'un certain taux de lacunes [LR13]. Dans notre cas les ordres de grandeurs mesurés et théoriques se rejoignent cependant à partir de x = 0.2 et la valeur théorique calculée pour x = 0.5 en suivant cette loi est $l \simeq 16$ ions chrome. De plus, les données de diffraction sur poudre ne permettent pas de faire la différence entre les longueurs de corrélation le long des chaînes et les longueurs de corrélation dans le plan (a, b). En effet, on ne distingue pas de pics de Bragg magnétiques plus ou moins larges selon la direction. Les longueurs de corrélation extraites des données de diffraction sont donc des valeurs moyennes.

Finalement, les résultats obtenus en magnétométrie et en diffraction des neutrons montrent qu'il y a un taux de substitution seuil, compris entre x = 0.3 et x = 0.5, au-delà duquel les chaînes de chromes se brisent en amas connectés par des corrélations à très courte portée et qui présentent des caractéristiques semblables à celles d'un verre de spin.

x	T_N (K)	**k**=(0 0 q)	ξ (Å)	Longueur de chaîne (# ions Cr)	Longueur théorique (# ions Cr)
$x = 0$ [DMH+10]	21	0.475(1)	386(15)	275	
$x = 0.1$	20(1)	0.470(1)	145(15)	126	400
$x = 0.2$	18(2)	0.456(5)	104(9)	74	100
$x = 0.3$	14(2)	0.448(12)	80(4)	57	45

Table 4.3 – *Paramètres issus des données de diffraction des neutrons en fonction du taux de substitution (de gauche à droite : la température de Néel, le vecteur de propagation, la longueur de corrélation, la longueur de chaîne en nombre d'atomes tirée des données et théorique). Pour $x = 0$ et $x = 0.1$, la T_N a été extraite des données de chaleur spécifique (partie 4.1.1)*

4.2 Etude des excitations magnétiques

4.2.1 Diffusion inélastique des neutrons à basse température

Comme présenté dans les parties précédentes, la substitution par des ions non-magnétiques a non seulement pour effet de diluer la structure magnétique mais a aussi des conséquences

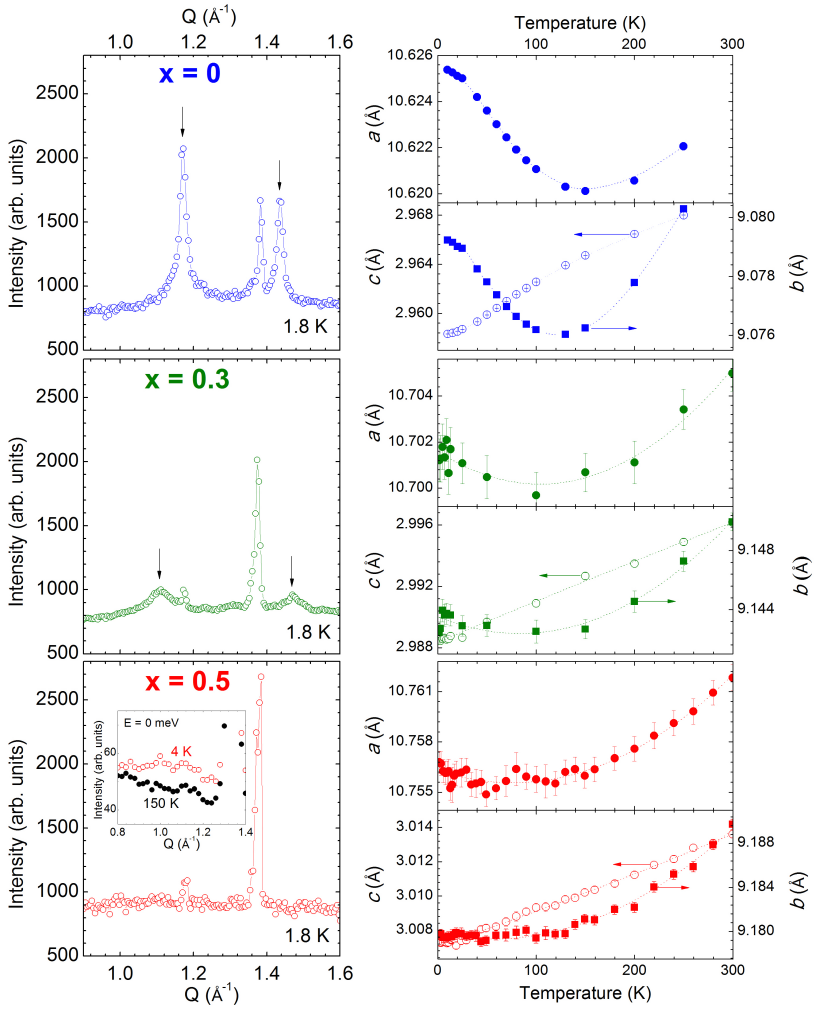


FIGURE 4.5 – *panneau gauche : Données de diffraction des neutrons sur poudre à $T = 1.8$ K pour $x = 0$, 0.3 et 0.5. Les pics de Bragg magnétiques sont indiqués par des flèches. L'insert montre la ligne élastique pour $x = 0.5$ à 4 et 150 K. panneau droit : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour les composés $x = 0$, 0.3 et 0.5. Pour $x = 0$, les paramètres de maille ont été extraits de données mesurées au synchrotron, tandis que pour les autres composés, les paramètres sont issus de données de diffraction des neutrons.*

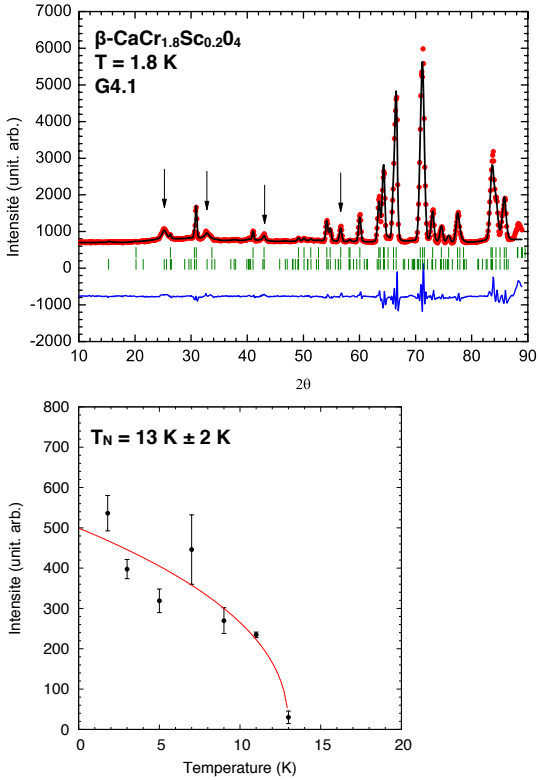


Figure 4.6 – *haut : Affinement de la structure par la méthode de Rietveld et du vecteur de propagation par la méthode de Le Bail pour β-$CaCr_{1.8}Sc_{0.2}O_4$ à 1.8 K à partir des données de diffraction des neutrons. bas : Dépendance en température de l'intensité intégrée d'un pic de Bragg magnétique pour β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$. La courbe rouge montre l'ajustement effectué pour déterminer T_N.*

sur la topologie magnétique, en détruisant peu à peu le caractère unidimensionnel des échelles de chromes, et influence les distances inter-chromes. Ainsi, les effets de la substitution sur les propriétés dynamiques de la série β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ ont été étudiés par diffusion inélastique des neutrons sur les spectromètres thermiques 1T et 2T au LLB en collaboration avec Sylvain Petit et John-Paul Castellan.

Le panneau gauche de la figure 4.7 montre les cartes en fausses couleurs présentant le spectre des excitations mesuré à basse température (T $\leq$ 4 K) pour les composés x = 0, 0.3 et 0.5. Le spectre du composé non-substitué à basse température montre un signal inélastique centré en Q $\simeq$ 1.25 Å^{-1} et d'énergie caractéristique E = 4 meV, et correspond à la dispersion des ondes de spins dans la phase ordonnée du système [DMH+11]. Comme on peut l'observer pour le composé β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$, la substitution a un effet drastique sur le spectre des ondes de spins : en contraste avec le système pur, le signal inélastique est distribué sur une large gamme d'énergies, allant des plus basses énergies et s'étendant jusqu'à $\sim$12 meV. La figure 4.8 montre l'évolution des coupes à Q constant à basse température (losanges bleus, panneau gauche) et à énergie constante (losanges bleus, panneau droit) pour les trois composés. En comparant les coupes à Q et à énergie constants des composés x = 0 et x = 0.3 à T = 4 K, on observe de manière plus détaillée que les basses énergies se peuplent pour x = 0.3 et que les excitations deviennent de plus en plus larges en Q avec les taux de substitution croissants.

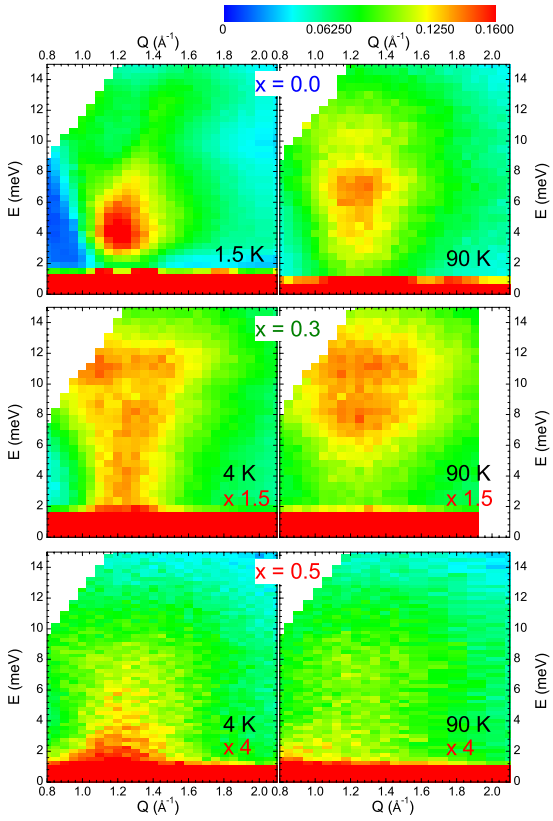


Figure 4.7 – *Spectres des excitations mesurés en diffusion inélastique des neutrons pour les composés x =0, 0.3 et 0.5 à $T \leq 4$ K (gauche) et 90 K (droite). Les intensités représentées sur les cartes en fausses couleurs ont été normalisées par rapport au signal incohérent élastique de chaque composé. L'intensité a été multipliée par 1.5 pour $x = 0.3$ et par 4 pour $x = 0.5$ afin de représenter les cartes avec la même échelle de couleurs*

4.2.2 Excitations magnétiques au-dessus de T_N

Au-dessus de la température d'ordre, le système entre dans un régime où les corrélations de basse dimension persistent et dominent. Le spectre des excitations de β-$CaCr_2O_4$ à $T > T_N$ montre en effet un signal inélastique à plus haute énergie que dans la phase ordonnée, à une température où les ondes de spins auraient dû s'effondrer (figure 4.7 panneau droit). Dans [DMH+11], ce signal persistant au-dessus de T_N a été interprété comme provenant de la contribution d'un continuum à deux spinons, dans le contexte des chaînes de spin demi-entier.
La figure 4.8 montre l'évolution des coupes à Q et énergie constants en fonction de la température pour x = 0, 0.3 et 0.5. A $T > T_N$ pour β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$. On voit sur le spectre des excitations et les coupes à Q constant que le poids du signal se déplace vers les plus hautes énergies. La carte en fausses couleurs à 90 K met en évidence la disparition des excitations de basse énergie au profit d'un signal large en Q et centré autour de 10 meV.

D'une part, la persistance des excitations attribuées au caractère unidimensionnel du système jusqu'à des taux de substitution de 15% (x = 0.3) montre l'importance du rôle de l'interaction J_2 le long des échelles dans la propagation de ces excitations, comme schématisé dans la figure 4.9 (d). Rappelons que pour un tel taux de substitution, la longueur moyenne

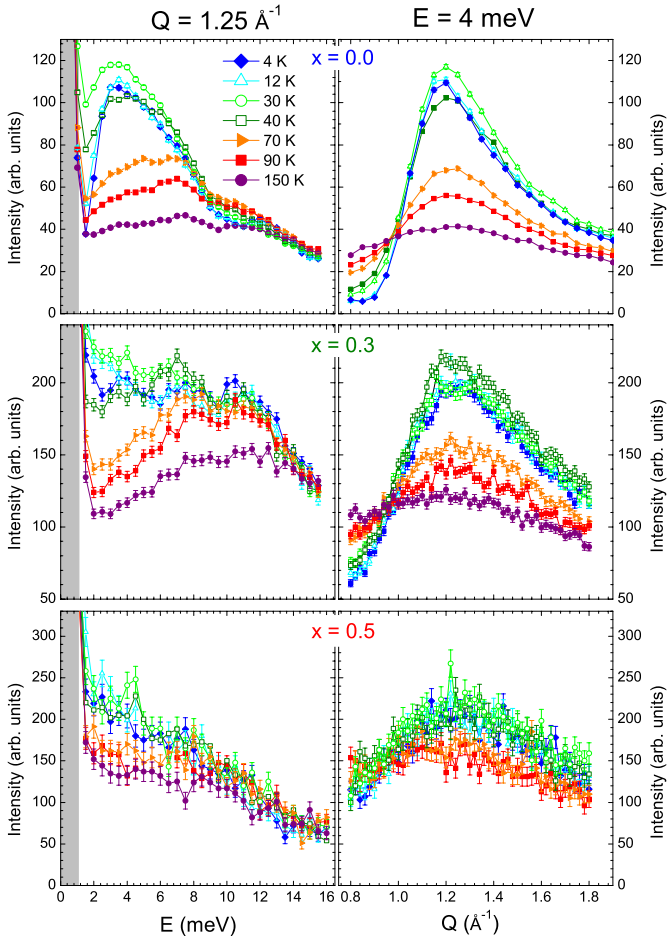


Figure 4.8 – *Coupes à $Q = 1.25$Å^{-1} constant (à gauche) et à $E = 4$ meV constant (à droite) pour différentes températures mesurées sur les composés $x = 0$, 0.3 et 0.5 sur le spectromètre 2T (LLB)*

des chaînes est suffisante pour qu'une excitation se propage le long de la chaîne (supérieure à 40 atomes). D'autre part, la réponse des spins aux excitations créées par les neutrons au-dessus de T_N peut être modélisée sous forme d'un oscillateur harmonique amorti [Lov84a] :

$$S(\vec{Q},\omega) = (1+n(\omega))\chi''(\vec{Q},\omega) = (1+n(\omega))\frac{\Gamma\omega}{(\omega^2-\omega_0^2)^2+\Gamma^2} \tag{4.1}$$

où $(1+n(\omega))$ est le facteur de balance détaillée, Γ modélise la largeur (l'amortissement) et ω_0 est l'énergie caractéristique du signal. Cette forme d'oscillateur harmonique amorti a donc été utilisée pour extraire Γ et ω_0 en fonction de la température à partir des coupes à Q constant et pour $T > T_N$. La figure 4.9 (a) montre la dépendance en température de l'énergie caractéristique des excitations au-dessus de T_N pour x = 0, 0.2 et 0.3. Dans un premier temps, on peut remarquer que cette énergie caractéristique augmente avec le taux de substitution. Ceci peut être interprété comme le fait que les excitations sont en moyenne confinées dans des morceaux de chaînes de plus en plus petits au fur et à mesure que le taux de substitution augmente [SPH+15]. En effet, comme schématisé en figure 4.9 (d), un morceau de chaîne d'ions chrome de taille finie peut être vu comme un potentiel d'attraction dans lequel les excitations seraient confinées, un peu à la manière d'ondes stationnaires confinées

entre deux parois. Pour pousser cette analogie un peu plus loin, la longueur d'onde de l'onde stationnaire étant proportionnelle à la longueur séparant les parois, on peut ainsi comprendre l'augmentation de l'énergie caractéristique des excitations 1D lorsque la longueur moyenne des chaînes de chrome est de plus en plus petite. Ce type d'effet a déjà été observé dans la chaîne de spins S=1/2 $SrCu_{0.99}Ni_{0.01}O_2$ où les ions de nickel de spin S=1 jouent le même rôle qu'une impureté non-magnétique dans la chaîne de cuivre. Simutis *et al.* a montré que le spectre des excitations dans la phase non ordonnée de ce système présente un gap d'énergie en introduisant des impuretés dans la chaîne. La présence de ce gap est justifiée comme étant la réponse des excitations dans une chaîne de taille finie dont l'énergie du premier état excité est séparée de l'état fondamental d'une valeur : $\Delta_L = \Delta_0/L$ [SGM+13].
Ensuite, on observe que l'énergie caractéristique des excitations au-dessus de T_N augmente de manière prononcée avec la température pour les trois composés. Ce phénomène, connu sous le nom de "Blueshift" [KXZ+03], est mentionné comme étant une caractéristique commune de plusieurs systèmes unidimensionnels, mais à ce jour, aucune explication théorique n'a été trouvée dans la littérature.

Enfin, lorsque le taux de substitution est suffisant pour créer des morceaux de chaînes peu corrélés comme mentionné dans la partie 4.1.2, le système présente des caractéristiques similaires à celles d'un verre de spins. A basse température, le spectre du composé x = 0.5 montre ainsi un signal incohérent quasi-élastique de forte intensité, superposé à un signal inélastique s'étendant jusqu'à environ 9 meV. Les coupes à Q constant montrent l'évolution de ce signal quasi-élastique avec la température. Un modèle d'oscillateur harmonique amorti (donné par la formule 4.1) a été utilisé pour extraire de ces coupes la largeur Γ, rendant compte du temps de vie de ces excitations (figure 4.9 (b)). Parallèlement à cela, l'évolution de l'intensité élastique intégrée en fonction de la température (triangles rouges, figure 4.9 (b)) montre une montée de l'intensité élastique à partir d'une température en-dessous de laquelle Γ diminue jusqu'à une valeur finie. Ceci traduit le fait que le signal magnétique étant dynamique au-dessus de 30 K, les fluctuations se gèlent à basse température avec un temps de vie $\tau = \Gamma^{-1}$. La résolution instrumentale du spectromètre 1T étant d'environ ΔE ~1 meV, le temps de vie extrait des données est $\tau > \hbar/\Delta E$ ~6.10^{-12}s. Le spectre des excitations du composé β-$CaCr_{1.5}Sc_{0.5}O_4$ (fig. 4.7) peut ainsi être compris comme la superposition de spins corrélés et "gelés" (à l'échelle de temps des neutrons) et de spins désordonnés toujours fluctuants. Le même type de comportement a aussi été observé pour $CaCrScO_4$.

4.2.3 Résumé des résultats expérimentaux : diagramme de phase

On peut ainsi construire un diagramme de phase en fonction du paramètre température et du taux de substitution, afin de résumer les résultats expérimentaux obtenus sur la série de composés β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$:

— En dessous d'un seuil critique d'ions chrome substitués ($0 \leq x \leq 0.3$), il existe un ordre magnétique pour $T < T_N$ caractérisé par la présence de pics de Bragg magnétiques dans les données de diffraction des neutrons et un vecteur de propagation dont la composante selon c diminue avec le taux de substitution. Cet ordre magnétique est permis par une longueur de chaîne suffisante, c'est-à-dire une longueur de corrélation magnétique correspondant à plusieurs dizaines de mailles cristallographiques. Au-dessus de la température de Néel, les corrélations 1D persistent et les spectres d'excitations montrent un signal gappé en énergie, dont l'énergie caractéristique augmente avec le taux de substitution et la température.

— Au-delà de ce seuil critique ($x > 0.3$), le système se décompose en morceaux de chaînes

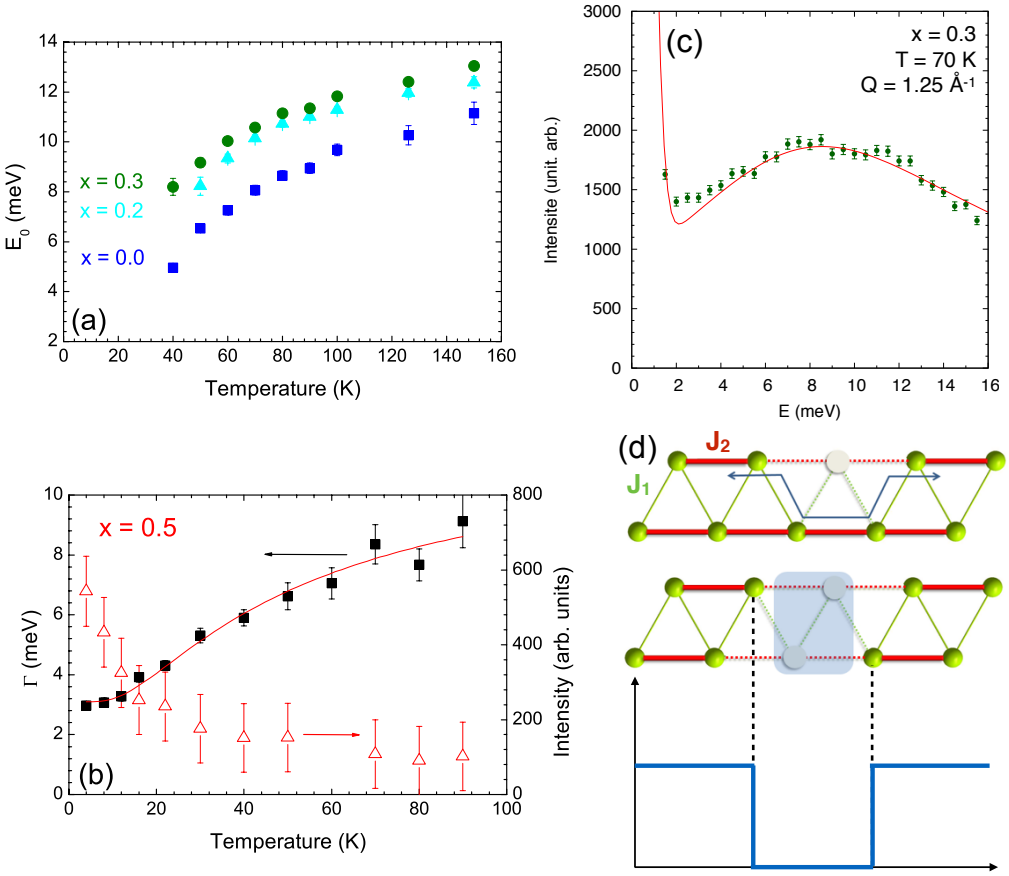


Figure 4.9 – *(a) Evolution en température de l'énergie caractéristique des excitations magnétiques au-dessus de T_N pour les composés $x = 0$, 0.2 et 0.3. (b) Evolution en température de la largeur du signal Γ (échelle de gauche) et de l'intensité magnétique élastique intégrée (échelle de droite) pour $x = 0.5$. (c) Données à Q constant pour x=0.3 à $T = 70$ K. La courbe rouge est un ajustement des données avec un modèle d'oscillateur amorti (décrit dans la texte).(d) Schéma montrant les effets de la substitution sur les échelles de spins. La courbe en-dessous illustre la forme du potentiel d'interaction que représentent ces morceaux de chaînes, dans lesquels les excitations sont confinées.*

de taille finie (∼16 atomes de chrome) peu corrélés et dont les propriétés magnétiques à basse température (T ≤ 4 K) ont des caractéristiques similaires à celles d'un état verre de spin. Le spectre des excitations montre alors la superposition de spins "gelés" à une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde et de spins toujours fluctuants.

La figure 4.10 résume les résultats obtenus grâce aux mesures de chaleur spécifique (étoiles bleues), diffraction des neutrons (cercles bleu clair) et des rayons X (distances inter-chrome représentés avec les cercles rouges, échelle de droite), et diffusion inélastique des neutrons (carrés oranges). La longueur moyenne théorique des chaînes de spin correspondant aux différents taux de substitution à partir de x = 0.2 a été reportée sur l'échelle en haut de la figure. L'insert illustre les effets de la substitution sur une échelle triangulaire et souligne l'importance du couplage J_2 dans la propagation des excitations magnétiques. Ce diagramme de phase montre qu'il a été possible de diminuer la température de Néel du système grace à la substitution non magnétique. Malheureusement, il s'agit aussi d'une méthode assez des-

tructrice et au-delà d'un certain seuil, le système finit par se briser en morceaux peu corrélés avant d'avoir réussi à annuler la température d'ordre.

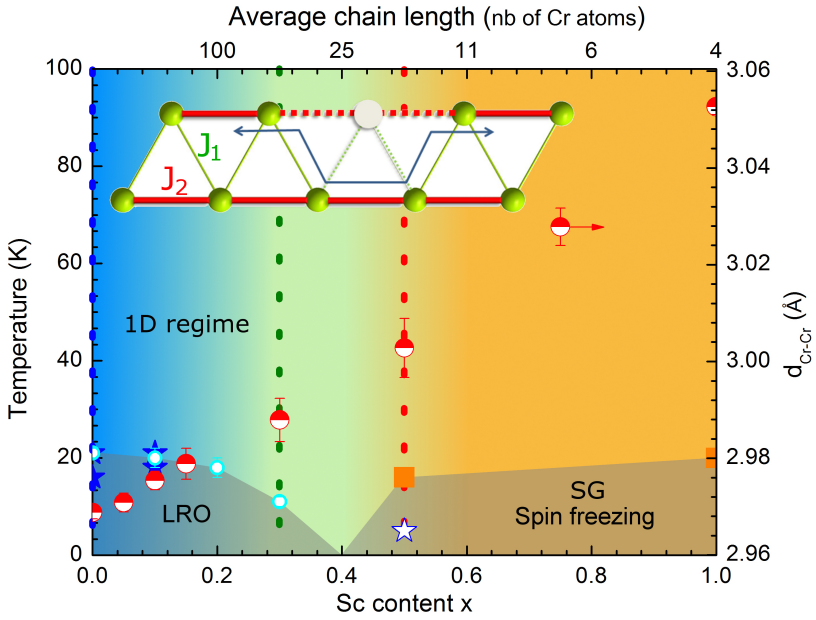


Figure 4.10 – *Diagramme de phase en fonction de la température et du taux de substitution x. échelle de gauche : Les cercles bleu clair et les étoiles bleu foncé représentent les températures de transition vers un ordre magnétique (extraites des données de diffraction et de chaleur spécifique respectivement). L'étoile blanche représente la température de gel pour le composé x=0.5 extraite des mesures macroscopiques. Les carrés oranges représentent les températures de gel mesurées par les neutrons pour le composé x=0.5 et x=1. échelle de droite : Evolution de la distance inter-chrome le long de l'axe c (cercles rouges) en fonction de la température, extraite des données de rayon-X et représentée par un trait rouge sur le schéma de l'insert. L'insert schématise l'effet de la substitution non-magnétique sur la propagation des excitations dans la chaîne.*

4.2.4 Modélisation

Calculs d'ondes de spins dans la phase ordonnée

En dessous de la température de Néel, jusqu'à un taux de substitution de 15% (x = 0.3), le système se trouve dans la phase ordonnée, où la structure magnétique correspond à un arrangement des moments en cycloïdes avec un vecteur de propagation incommensurable dont la composante non-nulle est selon l'axe c et dont la valeur diminue avec des taux de substitution croissants (voir partie 4.1.2). Il a été mentionné dans la partie 4.2 que les excitations à $T > T_N$ se retrouvaient confinées dans des morceaux de chaînes de plus en plus petites en fonction du taux de substitution, affectant ainsi leur énergie caractéristique. Le but de cette partie est d'apporter une interprétation de la dispersion des ondes de spins dans les systèmes substitués à $T < T_N$ dans le cadre de ce type de raisonnement, à l'aide de calculs d'ondes de spins effectués avec le logiciel Spinwave développé par Sylvain Petit au LLB [Pet10].

Première approche - effets de taille finie : Comme illustré en figure 4.9 (c), les morceaux de chaînes de taille finie peuvent être considérés d'une manière imagée comme des potentiels attractifs confinant les ondes de spins. Pour comprendre les effets de taille finie sur le spectre des excitations magnétiques, considérons en premier lieu une simple chaîne de six atomes avec des interactions premiers voisins antiferromagnétiques (J = 1 meV). Comme montré sur le panneau de gauche sur la figure 4.11, lorsque les conditions aux limites sont périodiques, on retrouve la dispersion classique des ondes de spin dans une chaîne antiferromagnétique. Cependant, lorsqu'on diminue peu à peu les interactions aux bords de la chaîne (notés J_{boucle}), on voit apparaître des repliements de la dispersion, à la manière de réflexions multiples d'une onde entre deux parois. Le nombre de repliements est directement lié à la taille de la chaîne. A chaque croisement des dispersions "repliées", un gap en énergie s'ouvre (panneau au centre). Plus on diminue le couplage aux bords de la chaîne, plus les gaps s'ouvrent et on voit alors apparaître des modes discrétisés. Le haut de la dispersion étant fixé par la valeur J_{moy} qui représente la moyenne des échanges impliqués dans la chaîne, on peut quantifier l'écart en énergie entre chaque mode : $\Delta E = 2J_{moy}/N$, N étant le nombre d'atomes dans la chaîne.

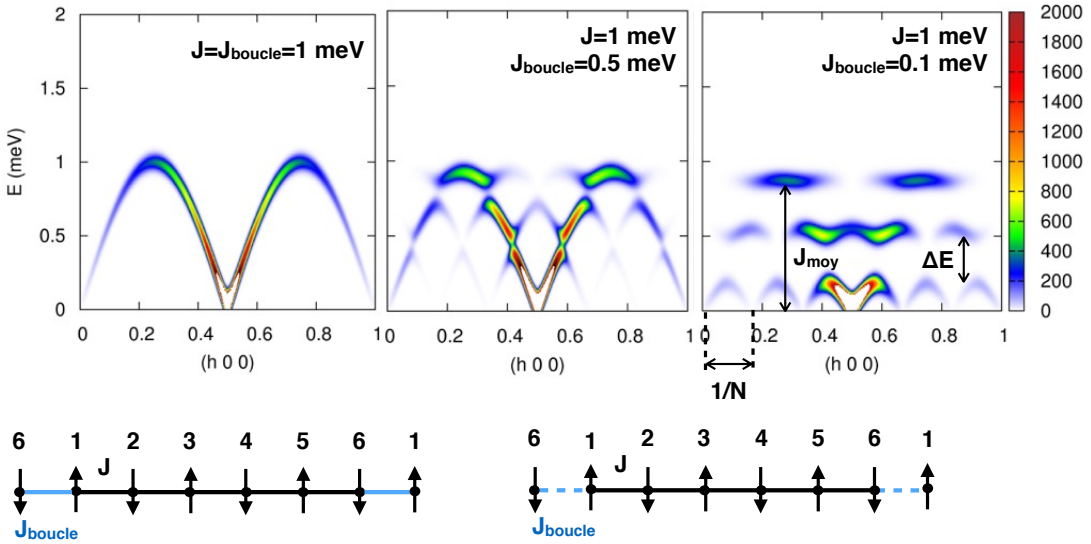


Figure 4.11 – *Calculs d'ondes de spins pour une chaîne simple antiferromagnétique de 6 atomes où l'une des interactions est diminuée faisant apparaître des modes discrétisés.*

L'observation de tels modes discrétisés et leur modélisation par des calculs d'ondes de spins dans des systèmes de taille finie ont déjà été rapportés dans le cas des composés manganites $La_{1-x}(Sr,Ca)_xMnO_3$ [PHM+09], où le dopage par un certain taux d'ions strontium provoque le confinement des ondes de spin dans des clusters 2D et donc la discrétisation de ces excitations.

Application au cas de β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$: Dans un premier temps, un calcul sur une échelle triangulaire J_1-J_2 de 42 atomes (correspondant à la longueur moyenne des chaînes de spins pour ce taux de substitution) a été réalisé afin de tenter de reproduire le spectre des excitations de β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ à basse température. L'Hamiltonien utilisé pour le calculs d'ondes de spin est celui qui a été déterminé dans le cas du composé non-substitué [DMH+11] :

$$H = \sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_J + D(S_i n)^2$$

où l'interaction le long des montants vaut $J_2 = 5$ meV, l'interaction le long des barreaux vaut $J_1 = 1.5$ meV et l'anisotropie planaire est fixée à $D = 0.1$ meV. Afin de pouvoir comparer les calculs aux données expérimentales, la simulation numérique effectuée correspond au spectre des excitations moyenné sur poudre.

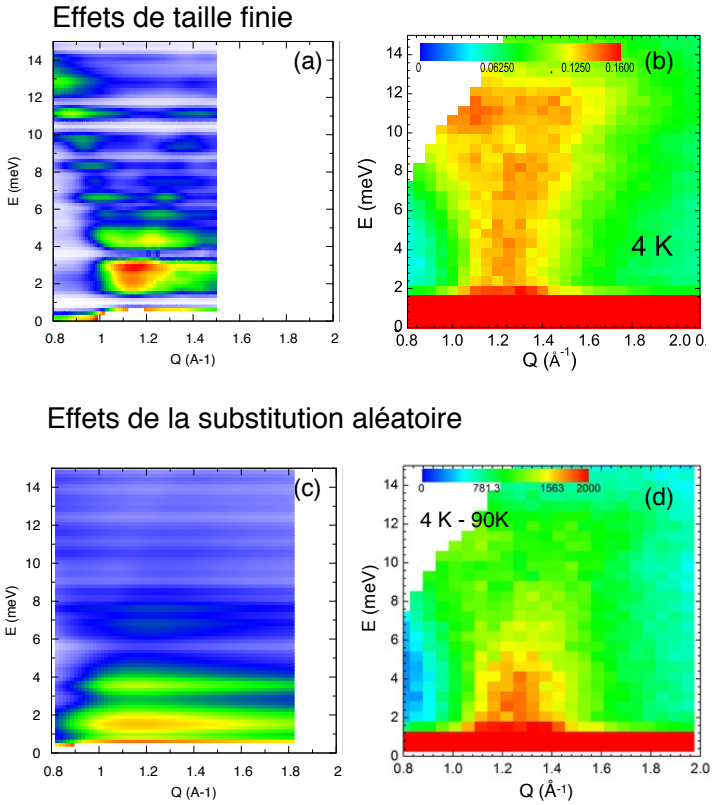


Figure 4.12 – *(a) Calcul du spectre moyenné sur poudre pour une chaîne J_1-J_2 de taille finie (42 sites). (b) Données expérimentales pour β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ à 4 K. (c) Calcul du spectre moyenné sur poudre pour une chaîne J_1-J_2 de taille finie (84 sites) en prenant en compte des sites aléatoires non-magnétiques. (d) Spectre des excitations à basse température (4 K) soustrait des données à 90 K.*

Le panneau (a) de la figure 4.12 montre le résultat du calcul moyenné sur poudre pour une chaîne de taille finie. On peut comparer ce calcul aux données expérimentales à T = 4 K présentées dans le panneau (b). On voit la présence des modes discrétisés avec une forte intensité à basse énergie mais ce premier modèle choisi ne permet pas de prendre en compte la largeur des modes observés expérimentalement et ne reproduit pas l'intensité à plus haute énergie.

Deuxième approche - le caractère aléatoire de la substitution : La seconde approche pour modéliser les effets de la substitution sur le spectre des excitations à basse température consiste à considérer le caractère aléatoire de la substitution. Ainsi, plusieurs calculs d'ondes de spin ont été effectués sur des chaînes de taille finie (84 sites) où des sites non-magnétiques ont été introduits de manière aléatoire (10 spectres ont ainsi été calculés). Ces calculs ont été faits pour des distributions différentes de sites non-magnétiques afin de reproduire statistiquement le côté aléatoire de la substitution (en prenant à chaque fois en

compte la moyenne sur poudre).

On peut toutefois faire deux remarques concernant la taille du système choisie pour ce type de calculs :

— Le fait d'introduire des sites non-magnétiques de manière aléatoire en respectant le taux de 15% des sites substitués permet déjà de rendre compte des effets de taille finie (la substitution casse déjà la chaîne en morceaux). Afin de ne pas prendre cet effet en compte deux fois, le calcul a été effectué avec des conditions aux limites périodiques. Cependant, le nombre de sites choisi doit être suffisamment important pour éviter les effets de périodicité du calcul et rendre compte au mieux du côté aléatoire du système.

— En contrepartie, la rapidité du calcul est fortement limitée par la taille du système. Statistiquement parlant, coller bout à bout 10 chaînes de 84 sites avec, pour chaque chaîne, 15% de "trous" répartis aléatoirement, n'est pas suffisant pour reproduire une longueur de corrélation magnétique de 40 atomes comme mesurée en diffraction des neutrons pour le composé β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$. Une telle approche nécessiterait donc un bien plus grand nombre de calculs sur des systèmes de taille bien plus grande.

Enfin, une dernière approche serait de prendre directement en compte la contribution de différentes tailles de chaînes. Cette approche a été utilisée par Kenzelmann *et al.* pour modéliser les effets de taille finie dans la chaîne de spins S=1 $Y_2BaNi_{1-x}Mg_xO_5$ [KXZ+03]. En effet, dans le cas d'un système réel, la substitution est aléatoire et fait apparaître une distribution de tailles de chaînes de spins. Un moyen de rendre compte de cette distribution serait donc de connaître la probabilité de présence $\mathcal{P}_L$ d'un segment de taille L, de calculer le facteur de structure $S_L(\vec{Q},\omega)$ pour chaque segment de taille L et de sommer ces facteurs de structure en les pondérant par la probabilité $\mathcal{P}_L$: $S(\vec{Q},\omega) = \sum_L \mathcal{P}_L S_L(\vec{Q},\omega)$. Cette méthode étant tout à fait valable dans le cas d'une chaîne simple, elle présente toutefois un défaut dans le cas d'une chaîne triangulaire : elle ne tient pas compte de la possibilité de trouver des spins "seuls" liés par exemple au reste de la chaîne par juste une interaction J_2 (le long des montants).

Enfin, la figure 4.12 (c) montre la moyenne des spectres calculés par la méthode de "substitution aléatoire" décrite ci-dessus. Le calcul reproduit assez bien la largeur des modes discrétisés mais encore une fois, le modèle n'est pas suffisant pour tenir compte de l'intensité à plus haute énergie. La figure 4.12 (d) montre le spectre à basse température auquel ont été soustraits les données à haute température. On remarque que le signal qui subsiste après soustraction correspond au spectre calculé. On peut donc en déduire que **le signal dans la partie à basse énergie du spectre expérimental correspond aux ondes de spin et que le signal à haute énergie est probablement de même nature que celui à haute température.**

4.3 Discussion des résultats : Effet de la température sur le spectre des excitations

4.3.1 Le cas des composés substitués

En confrontant les résultats obtenus pour le composé x=0.3 en diffraction des neutrons et en diffusion inélastique des neutrons, on retient finalement que :

— La longueur de corrélation magnétique est assez conséquente malgré le fort taux de substitution (15% des sites), ceci étant dû à la topologie triangulaire du système qui permet de contourner une impureté magnétique isolée (comme schématisé sur le schéma

fig.4.10). Contrairement à une chaîne simple, une seule impureté ne suffit pas à briser le système. Cette longueur de corrélation a été mesurée en diffraction des neutrons et correspond à environ 50 atomes de chrome, qui donne naissance à un ordre magnétique qui s'étend sur une vingtaine de mailles élémentaires à basse température.

— Cette longueur moyenne de chaîne est aussi suffisante pour permettre la propagation des excitations magnétiques et la dispersion d'ondes de spin dans le système, liée à cet ordre magnétique. En comparant le spectre des excitations mesuré à 4 K et 90 K (fig. 4.7), on remarque que seule l'intensité à basse énergie disparaît lorsque la température augmente. Les excitations de basse énergie étant en général associées à des fluctuations collectives, on peut associer ce signal à la dispersion des ondes de spin dans notre système. De plus, l'intensité à basse énergie a pu être reproduite par les calculs d'ondes de spin dans les chaînes substituées présentés dans la partie 4.2.4. En revanche, la comparaison des données dans la phase ordonnée et dans la phase 1D semble indiquer que le signal à haute énergie dans la région à basse température est le même que celui observé dans la phase 1D.

— Enfin, l'étude de la dynamique de spin dans β-$CaCr_2O_4$ [DMH+11] montre que l'interaction J_2 est dominante dans la chaîne.

Ainsi, on peut imaginer que l'effet de la température serait de masquer l'effet de J_1 dans la chaîne et réduire le système à deux chaînes simples décorrélées. La présence d'impuretés non-magnétiques serait alors encore plus drastique puisque dans ce cas, un seul site vacant serait suffisant pour briser la chaîne. Dans ce cas, les longueurs de corrélations mises en jeu ne seraient plus les mêmes à haute température et le signal à haute énergie serait attribué aux fluctuations magnétiques dans des morceaux de chaînes de petite taille. Cependant, un tel changement dans la taille apparente du système à haute température ne permet pas d'expliquer la position en énergie de l'excitation qui semble de plus déjà être présente à basse température. D'autre part, le taux de substitution étant assez conséquent dans le modèle d'une chaîne simple, on s'attend à avoir des systèmes de très petite taille (de l'ordre 7 atomes de chrome pour x=0.3) et un spectre des excitations qui ressemblerait à celui du composé x=0.5. Or, contrairement au cas x=0.5, le signal à 90 K est toujours localisé dans une certaine gamme en énergie et en Q, ce qui montre que les fluctuations restent corrélées.

4.3.2 La chaîne zigzag de spins S=3/2

L'introduction d'un élément non-magnétique dans la chaîne triangulaire d'ions chrome dans β-$CaCr_2O_4$ a permis de mettre en lumière les différents couplages magnétiques mis en jeu dans le système et surtout le rôle de ces couplages et leur robustesse dans la propagation des excitations magnétiques, face à la substitution. Cependant, cela n'a pas permis de mieux comprendre le comportement du système au-dessus de la température d'ordre, dans le régime où les corrélations 1D dominent. En effet, le suivi en température du spectre des excitations magnétiques a montré un comportement plutôt similaire entre le cas du composé non-substitué et le cas x=0.3 : on observe un large signal qui persiste jusqu'à 6 à 8 fois la température d'ordre et dont le poids spectral se déplace à plus haute énergie en augmentant la température. Cet effet peut aussi être vu comme la disparition progressive des excitations de basse énergie traduisant les fluctuations collectives, liées à la dispersion des ondes de spin. Les résultats et les conclusions qui ont pu être tirées de l'étude des composés substitués soulèvent deux problématiques dans le cas de β-$CaCr_2O_4$ qui méritent d'être discutées et étudiées de manière plus approfondie :

— L'étude de la dynamique de spins faite dans [DMH+11] montre que le couplage dominant est J_2. Si on admet que l'effet de la température détruit peu à peu l'effet du couplage J_1 dans la chaîne zigzag, le système est réduit à deux chaînes simples découplées. Les calculs exacts sur les chaînes de spins étant bien connus et possibles dans le cas S=1/2, qu'en est-il du cas S=3/2 ? Afin de répondre à cette problématique, une collaboration a été développée avec Guillaume Roux au LPTMS (Orsay) qui a pu mettre en place des outils de diagonalisation exacte pour une chaîne frustrée J_1-J_2 de spins S=3/2. Ainsi, le but de cette collaboration est d'étudier dans un premier temps l'effet de la frustration dans une chaîne de spins S=3/2 et de confronter les résultats obtenus pour plusieurs degrés de frustrations (J_2/J_1 variant de 0 à 3) aux résultats connus pour la chaîne de spins S=1/2. Les premiers résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 6. La susceptibilité magnétique statique et les spectres d'excitations sont ainsi calculés et les spectres d'excitations sont aussi confrontés aux calculs d'ondes de spin. Dans un second temps, l'effet d'impuretés non-magnétiques sur le spectre d'excitations dans la chaîne est aussi étudié.

— On peut remarquer que ce régime où des excitations 1D semblent persister coïncide avec le régime en température où les paramètres de maille a et b montrent une décroissance inhabituelle jusqu'à un minimum local à environ 150 K (voir figure 4.13). Il a été mentionné dans la partie 4.1.2 que les interactions J_1 et J_2 proviennent de mécanismes d'échanges directs. Ce type d'échange magnétique est généralement très sensible aux distances inter-atomiques. Dans notre cas, la variation des paramètres a et b déduites des mesures de diffraction étant très petite (de l'ordre du picomètre), est-ce suffisant pour affecter les valeurs des interactions J_1 et J_2 ou au moins affecter le rapport J_2/J_1 ? Afin de vérifier cette hypothèse, il apparaît donc nécessaire d'étudier l'influence des distances inter-chromes sur les propriétés magnétiques de β-$CaCr_2O_4$, par exemple en étudiant l'effet d'une pression externe ou interne sur le système. Ce type d'étude a été initié pendant cette thèse et les premiers résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

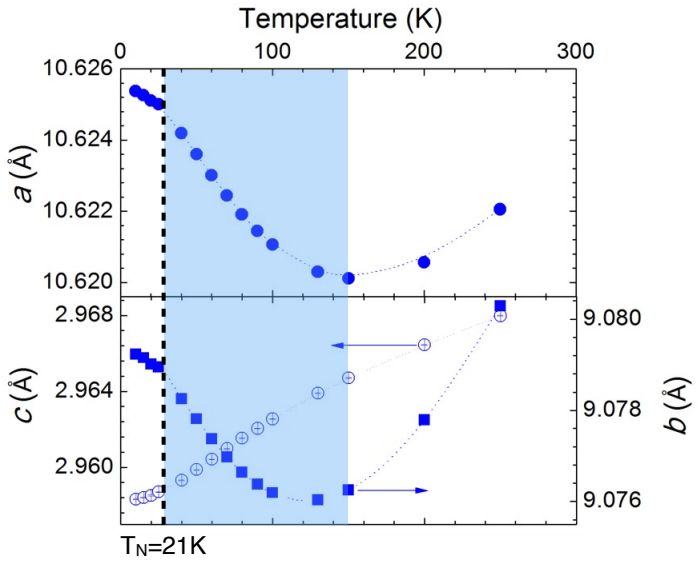


Figure 4.13 – *Evolution des paramètres de maille avec la température pour le composé $x = 0$. La zone surlignée en bleu correspond à la gamme en températures où on observe les excitations 1D en diffusion inélastique des neutrons. Ce régime coïncide avec une contraction particulière des paramètres a et b lorsque la température augmente.*

Chapitre 5

Effets de la pression sur β-$CaCr_2O_4$

Sommaire

5.1 Etude sous pression externe **76**
5.1.1 Effet de la pression sur la mise en ordre magnétique : mesures d'aimantation 76
5.1.2 Comprendre les effets de réseaux sur la dynamique de spin 77
Diffusion inélastique des neutrons sous pression 77
Etude à 6 kbar : 77
Etude à 10 kbar : 79
Diffraction des rayons X sous pression 80
5.2 Pression chimique : $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ **80**
5.2.1 Mesures d'aimantation et chaleur spécifique 81
5.2.2 Diffraction 83
5.2.3 Diffusion inélastique 83
5.3 Bilan et discussion **85**

L'étude de β-$CaCr_2O_4$ montre qu'il semble y avoir un lien entre l'évolution en énergie de l'excitation magnétique dans la phase 1D et les distances inter-chrome qui peuvent influer fortement sur les valeurs des couplages J_1 et J_2. En particulier, ce régime 1D semble coïncider avec une région en température où les paramètres de maille a et b décroissent de manière particulière lorsque la température augmente, jusqu'à un minimum local (voir partie 4.3.2). Ainsi, en jouant sur les paramètres de maille, par exemple en appliquant de la pression, il serait donc possible d'influer l'établissement de l'ordre magnétique dans β-$CaCr_2O_4$. Cette partie est donc consacrée à l'étude de l'effet de la pression sur les propriétés magnétiques de β-$CaCr_2O_4$, par le biais d'une part d'une pression externe et d'autre part via la pression chimique négative dans le composé substitué $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$. Cette étude étant encore en progression, les premiers résultats sont présentés dans ce chapitre.

5.1 Etude sous pression externe

5.1.1 Effet de la pression sur la mise en ordre magnétique : mesures d'aimantation

Des mesures d'aimantation sous pression en fonction de la température ont été effectuées sur un magnétomètre à SQUID MPMS Quantum Design, en collaboration avec Pascale Senzier au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay. Les mesures ont été enregistrées entre 2 et 300 K sous un champ statique de 200 Oe. La cellule de pression utilisée est une cellule commerciale de la marque EasyLab, de type clamp en Cuivre/Béryllium et pouvant atteindre une pression de l'ordre de 9 kbar à basse température. Les différents constituants de la cellule de pression sont décrits dans le chapitre 2.

L'échantillon est ainsi placé dans la capsule échantillon en teflon, ainsi que du fil d'étain qui constitue un moyen in-situ de connaître la valeur de la pression appliquée. Le milieu transmetteur est un fluide fourni avec la cellule. La pression est ainsi appliquée en serrant la vis supérieure, qui appuie à son tour sur des pistons en céramique de diamètres différents. A basse température (entre 2 et 4 K), l'étain devient supraconducteur et donne alors un signal diamagnétique à la température de transition. Cette température de transition varie en fonction de la pression et sa dépendance est de la forme :

$$P = a(T_c(P_0) - T_c(P))^2 + b(T_c(P_0) - T_c(P))$$

où a = 5.041489, b = 17.81287 (P est donné en kbar) et $T_c(P_0)$ est la température de transition à pression ambiante : $T_c(P_0) \sim 3.70$ K [JS58].
En relevant la température de transition de l'étain, il est donc possible de remonter à la valeur de la pression appliquée.

Avant de procéder à la mesure avec l'échantillon, il est d'abord nécessaire de mesurer le bruit de fond provenant de la cellule. Ce bruit de fond est ensuite automatiquement soustrait aux données de l'échantillon puis l'aimantation est affinée à partir des courbes d'extraction (un exemple est donné figure 5.1)

La figure 5.2 montre les données de susceptibilité en fonction de la température mesurées sous une pression d'environ 9 kbar (courbe bleue). Une comparaison est donnée avec les données à pression ambiante (en noir). La différence d'intensité provient du signal de l'étain dans la cellule de pression qui n'est pas soustrait des données. On peut aussi remarquer que la courbe sous pression n'est pas linéaire au-delà de 200 K contrairement aux données à pression ambiante, ce qui est dû à un affinement peu fiable de l'aimantation fait à partir des données d'extraction dans le régime de hautes températures. On se limite donc à analyser la partie à

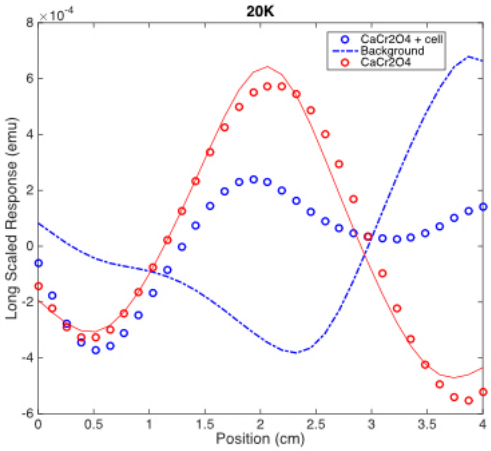


Figure 5.1 – *Exemple de correction des données (soustraction du bruit de fond) et affinement de l'aimantation à partir des données d'extraction (T = 20 K).*

basse température (panneau droit fig. 5.2). Afin d'extraire un changement de pente marquant une éventuelle transition magnétique, la dérivée première de la courbe de susceptibilité en fonction de la température a été calculée. Notons toutefois que la quantité d'échantillon est faible devant le volume de la cellule et le signal est assez difficile à analyser. Dans [DMH+10], on peut aussi remarquer que la transition magnétique pour le composé à pression ambiante apparaît avec un très léger changement de pente. Ainsi, l'analyse des données sous pression semble montrer une transition autour de T = 18 K, soit 3 K de moins qu'à pression ambiante.

5.1.2 Comprendre les effets de réseaux sur la dynamique de spin

Diffusion inélastique des neutrons sous pression

Les effets de la pression sur la dynamique de spin ont été étudiés pour deux valeurs de pression différentes : un premier essai a été effectué à 6 kbar avec une cellule à gaz en aluminium sur le spectromètre thermique 2T et un second essai à 9-10 kbar en utilisant une cellule en cuivre/béryllium a été effectué sur le spectromètre froid 4F1. Ces deux types de cellules fonctionnent avec un banc de pression et les mesures ont été effectuées en collaboration avec François Maignen et Burkhard Annighöfer au LLB, qui ont développé l'ensemble du dispositif de pression. Les mesures sur le spectromètre 2T ont ainsi permis de caractériser dans un premier temps l'effet de la pression sur la forme du spectre des excitations et de les comparer avec des mesures à pression ambiante. Dans un second temps, les mesures sur le spectromètre 4F1 ont permis de suivre la forme du spectre en température et avec une meilleure résolution en énergie. Dans les deux cas, un suivi en température du premier pic de Bragg magnétique à Q = 1.15 $Å^{-1}$ a aussi été effectué afin d'observer les effets de la pression sur la mise en ordre magnétique.
Les mesures inélastiques sous pression sont difficiles, notamment car le volume de l'échantillon est petit. Ainsi, un soin particulier a été apporté aux mesures à pression ambiante avec l'échantillon dans la cellule et avec la cellule seule qui ont été systématiquement réalisées, afin de pouvoir corriger les données du signal provenant de chaque cellule de pression.

Etude à 6 kbar : Des mesures à Q constant (Q=1.3 $Å^{-1}$) en dessous et au-dessus de T_N ont permis d'observer l'influence de la pression sur l'ouverture du gap dans le spectre des

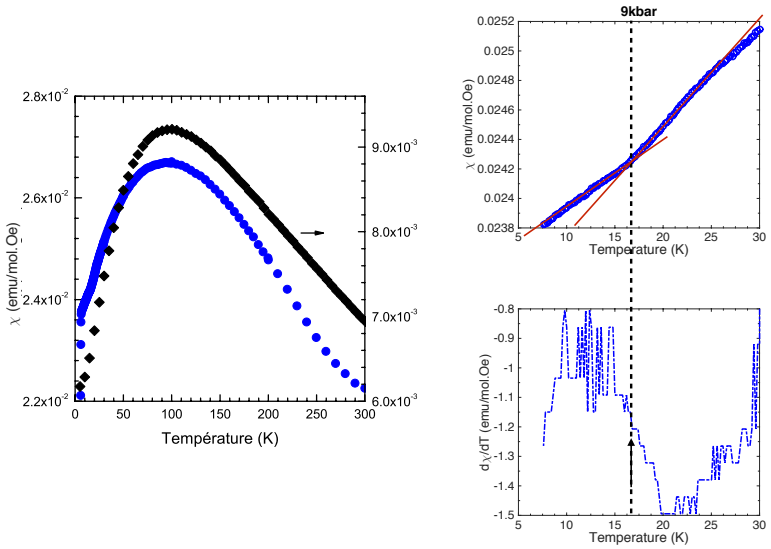


FIGURE 5.2 – *à gauche : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de $CaCr_2O_4$ à pression ambiante (courbe noire) et sous une pression de 9 kbar (courbe bleue). à droite : zoom sur la région à basse température de la courbe de susceptibilité à 9 kbar(en haut) et de la courbe donnant la dérivée de la susceptibilité en fonction de T (en bas).*

excitations magnétiques, ainsi que l'évolution avec la température du spectre de l'échantillon sous pression. La figure 5.3 montre dans les deux cadrants supérieurs les coupes en énergie à Q constant à T = 1.5 K et T = 60 K, respectivement dans le régime ordonné et dans le régime où les excitations de nature 1D dominent. On voit que sous l'effet de la pression, un gap s'ouvre à basse température. Un ajustement de la partie inélastique a été effectué à basse température par une fonction de type double Lorentzienne de la forme [ZRP94] :

$$S(\mathbf{Q},\omega) = L(1+n(\omega))\left(\frac{\Gamma}{(\omega-\omega_0)^2+\Gamma^2} - \frac{\Gamma}{(\omega+\omega_0)^2+\Gamma^2}\right)$$

où L est une constante ajustable, $(1+n(\omega))$ est le facteur de balance détaillée, Γ représente la largeur du signal et ω_0 est l'énergie caractéristique des excitations. Cet ajustement donne $\omega_0 = 3.7 \pm 0.1$ meV pour la pression ambiante, $\omega_0 = 5.8 \pm 0.2$ meV sous 6 kbar. Dans le régime des excitations 1D, l'ouverture du gap est toujours présente par rapport à la phase ordonnée. Sur le panneau en haut à droite de la figure 5.3, la courbe d'ajustement des données de basse température a été superposée aux données à 60 K. On observe donc sur la figure que l'évolution du gap avec la température est moins prononcée sous pression par rapport au cas à pression ambiante. La dépendance en température du pic de Bragg magnétique situé à Q=1.17 Å^{-1} a également été étudiée. La figure 5.5 (c) montre l'évolution de l'intensité intégrée du pic magnétique en fonction de la température. La courbe rouge représente le fit de l'intensité par une fonction de la forme $I(T) = A \times (\frac{T_N - T}{T_N})^{2\beta}$ où A est une constante, T_N la température d'ordre et β un exposant critique, qui permet d'extraire les paramètres : $T_N \sim 18\ K\ \pm\ 1\ K$ et $2\beta \sim 0.44$. De même que dans la partie 4.1.2, le nombre de points en température n'est pas suffisant pour obtenir une valeur d'exposant critique fiable et le but ici est d'extraire la température de Néel.

Etude à 10 kbar : Le même type d'étude a été mené sur le spectromètre 4F1 avec une cellule en Cuivre/Béryllium pouvant atteindre environ entre 9 et 10 kbar à basse température. Notamment, l'utilisation d'un vecteur d'onde k_f=1.48 Å^{-1} sur ce spectromètre froid permet d'obtenir une résolution en énergie de l'ordre de 0.2 meV, et donc de confirmer le déplacement en énergie de l'excitation magnétique qui a été observé sur le spectromètre 2T à P = 6 kbar. La figure 5.3 (cadrants inférieurs) montre les coupes à Q=1.3 Å^{-1} constant à basse température et au-dessus de T_N. Ces données confirment l'augmentation du gap en énergie aussi bien dans la phase ordonnée que dans la phase 1D. Le même ajustement des données par une fonction double Lorentzienne donne la position en énergie $\omega_0 = 6.0 \pm 0.3$ meV sous 10 kbar (cadre inférieur gauche dans la figure 5.3). De même que précédemment, on observe que l'effet de la température sur le déplacement en énergie de l'excitation est bien moins prononcé dans le cas sous pression comparé au cas à pression ambiante.

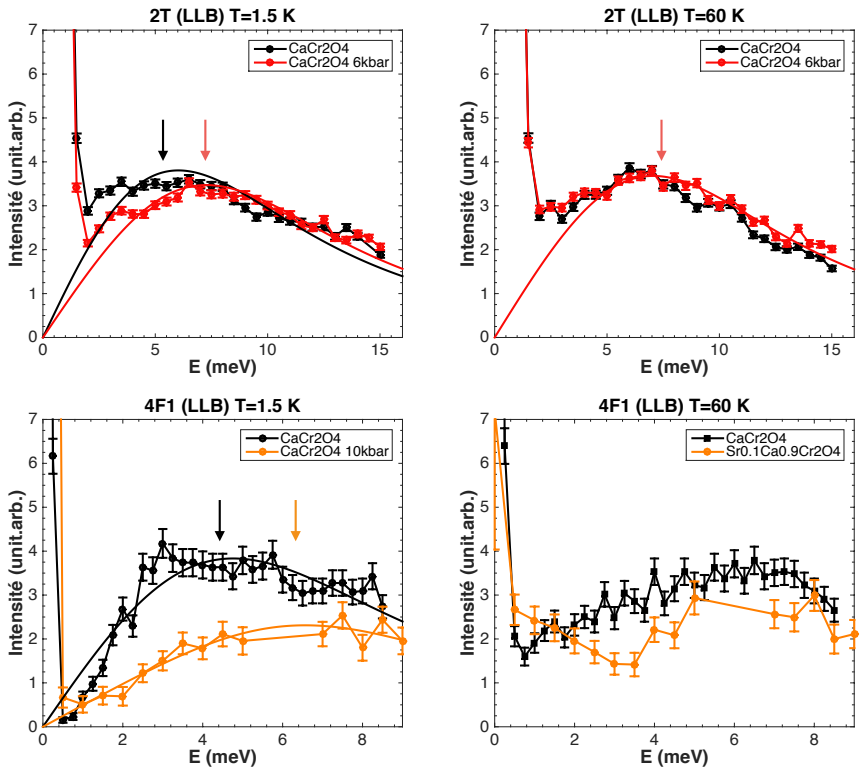


Figure 5.3 – *Comparaison des coupes à Q = 1.3 Å^{-1} pour $CaCr_2O_4$ à pression ambiante (en noir) et sous pression (en rouge pour 6 kbar et en orange pour 10 kbar) à 1.5 K et 60 K. Les courbes en trait plein représentent les ajustements par la fonction décrite dans le texte. Les flèches indiquent les énergies caractéristiques des excitations extraites de ces ajustements.*

L'utilisation du vecteur d'onde k_f = 1.48 Å^{-1} permet aussi d'obtenir une meilleur résolution en Q et donc de pouvoir mesurer plus précisément la ligne élastique. En revanche, cette valeur de k_f contraint la mesure à une région en Q comprise entre 0.8 et 2.55 Å^{-1} ce qui restreint l'étude élastique aux premiers pics de Bragg magnétiques. La ligne élastique mesurée est tracée en figure 5.4 (a) et est comparée au diffractogramme (en noir) obtenu sur le diffractomètre G4.1 (les flèches indiquent les deux principaux pics de Bragg magnétiques). La figure 5.4 (b) montre l'effet de la pression sur le pic de Bragg le plus intense à T = 1.5 K : on observe une nette diminution de l'intensité (d'environ 10%). En associant cette diminution

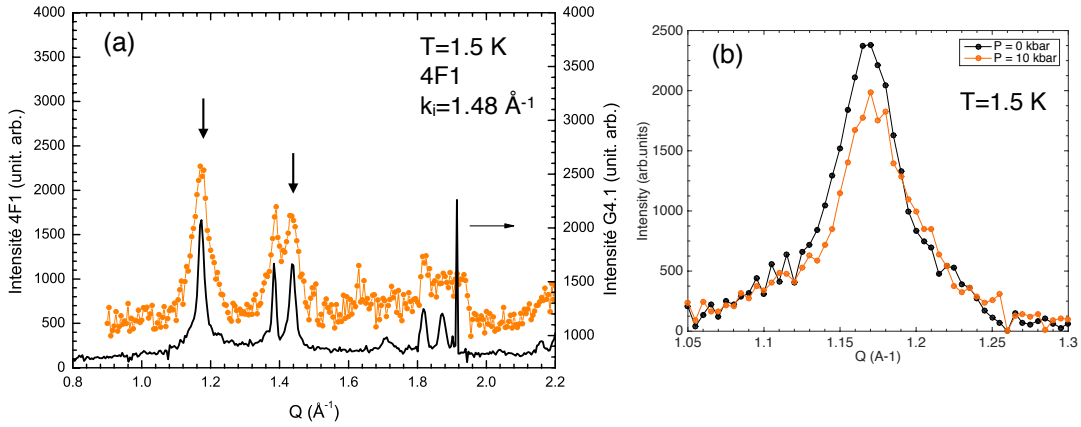


FIGURE 5.4 – *(a) Comparaison entre les diffractogrammes mesurés sous une pression de 10 kbar (en orange) sur le spectromètre froid 4F et à pression ambiante sur le diffractomètre G4.1 (λ = 2.43 Å) à basse température ; les flèches pointent vers les pics de Bragg magnétiques. (b) Effet de la pression sur le pic de Bragg magnétique principal à T = 1.5 K (4F1).*

à la réduction du moment dans l'état ordonné, et connaissant la température de Néel du composé à pression ambiante (T_N = 21 K), on peut attendre une nouvelle température de Néel sous pression d'environ 18 K, ce qui semble cohérent avec la transition qui avait été mesurée en susceptibilité. Les deux principaux pics magnétiques ont ainsi été suivis en température (fig. 5.5 (a)) et l'intensité intégrée du premier pic magnétique est tracée en figure 5.5 (b). Un ajustement avec la fonction $I(T) = A \times (\frac{T_N - T}{T_N})^\beta$ donne $T_N \sim 17$ K $\pm$ 2 K (β ~0.40). Ce résultat semble donc confirmer la diminution de la température de Néel sous pression et est en accord avec le résultat obtenu en susceptiblité.

Diffraction des rayons X sous pression

Des tests de diffraction des rayons X sous pression ont été menés au LPS (Orsay) en collaboration avec Victor Balédent. Les cellules utilisées sont des cellules à enclumes diamant, permettant d'atteindre des pressions allant jusqu'à 20 GPa. Plusieurs diffractogrammes ont ainsi été enregistrés à température ambiante pour plusieurs valeurs de pression afin d'une part de mesurer l'évolution des paramètres de maille en fonction de la pression, et d'autre part de vérifier si le système subit ou non une transition structurale induite par la pression. La figure 5.6 à gauche montre les diffractogrammes enregistrés sous plusieurs valeurs de pression. L'absence de pic de Bragg supplémentaire montre que jusqu'à 20 GPa, le composé ne subit aucune transition structurale. La partie droite de la figure montre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la pression, affinés à partir des diffractogrammes enregistrés. On remarque que la décroissance des paramètres de maille s'accélère à partir de 5 GPa. Au-dessus de 10 GPa, la qualité des données enregistrées sur le détecteur Pilatus ne permet pas d'effectuer d'affinement pour en extraire les paramètres de maille.

5.2 Pression chimique : $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$

Un autre moyen de modifier les distances entre ions chrome est d'exercer une pression chimique au sein de la structure en substituant par exemple les cations Ca^{2+} avec un ion de rayon plus grand comme le strontium. L'ion calcium étant situé dans les cavités formées par

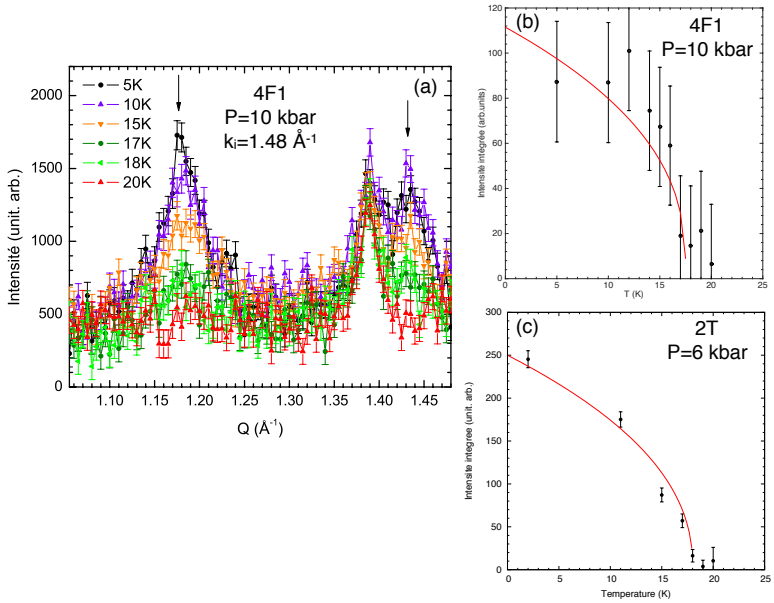


FIGURE 5.5 – *(a) Dépendance en température des pics de Bragg magnétiques sous une pression de 10 kbar. (b)-(c) Evolution de l'intensité intégrée d'un pic de Bragg magnétique avec la température pour une pression de 10 kbar et 6 kbar respectivement.*

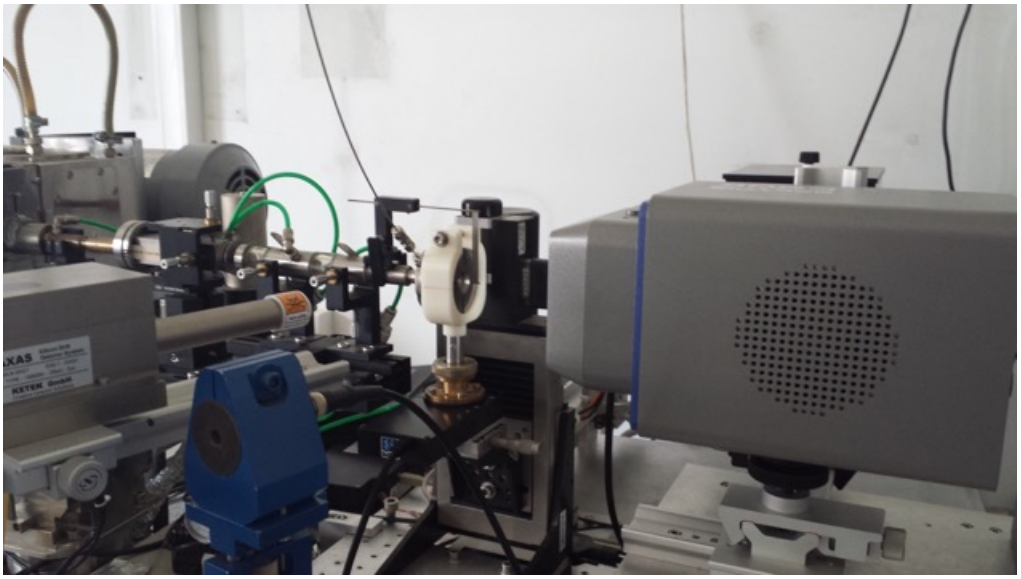
les chaînes de chrome, le fait d'introduire un ion plus grand dans ces cavités aura donc pour effet d'écarter localement ces chaînes. La phase beta n'existant pas pour le composé $SrCr_2O_4$, il est difficile de stabiliser le composé $Sr_xCa_{1-x}Cr_2O_4$ pour de grandes valeurs de substitution. Nous présenterons donc les résultats pour le composé $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ synthétisé sous forme de poudre au laboratoire CRISMAT avec la collaboration de Christine Martin.

5.2.1 Mesures d'aimantation et chaleur spécifique

Des mesures d'aimantation sous un champ statique de H = 100 Oe et de chaleur spécifique ont été effectuées au CRISMAT respectivement sur un magnétomètre à SQUID et un dispositif PPMS en collaboration avec Vincent Hardy.

La figure 5.7 (a) montre l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. La droite en rouge correspond à l'ajustement de Curie-Weiss des données à haute température dans le régime paramagnétique. Les résultats obtenus de cet ajustement donnent une température de Curie-Weiss $\theta \sim$ -276 K $\pm$ 2 K et un moment effectif $\mu_{eff} \sim 3.06(4)\ \mu_B$ ($\mu_{eff} = 3.87\ \mu_B$ pour un spin libre S=3/2). La valeur du moment effectif extraite des données de susceptibilité est inférieure au moment effectif de l'ion libre S=3/2 et cette différence peut provenir de l'intervalle étroit dans lequel a été effectué l'ajustement des données (entre 300 et 400 K), ainsi que du fait que des corrélations 1D peuvent subsister dans cette région en température. La valeur extraite de la température de Curie-Weiss est quant à elle conforme à ce qui avait été mesuré pour le composé pur $CaCr_2O_4$ [DMH+10].

Afin de vérifier l'effet d'une pression chimique sur la mise en ordre magnétique, des mesures de chaleur spécifique en fonction de la température ont été effectuées. La figure 5.7 (b) montre deux anomalies (courbe bleue) à 22 K et 17 K qui correspondent aux mêmes transitions magnétiques observées dans le composé pur (c.f. partie 3.1). La superposition des deux courbes obtenues pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ et $CaCr_2O_4$ montre qu'il y a un net changement de la température de Néel qui passe de 21 K pour le composé pur à 22 K pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$.



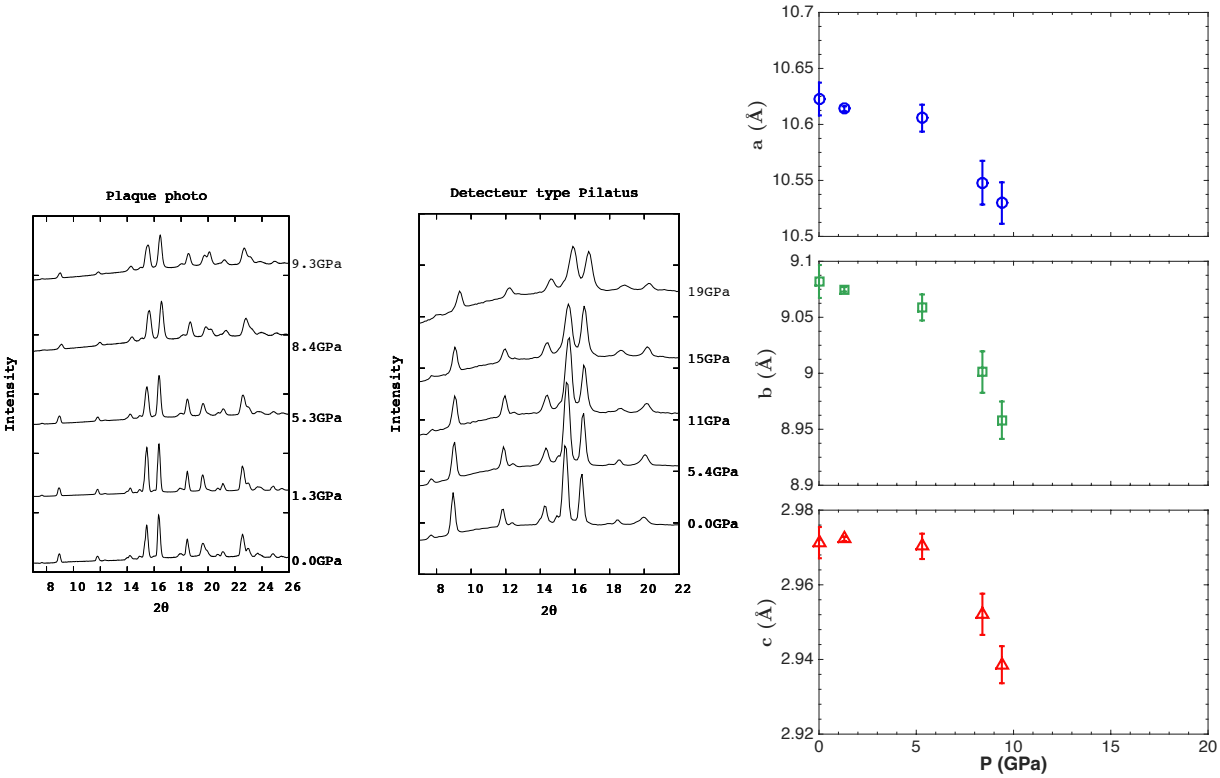


FIGURE 5.6 – *en haut : Photo du montage du dispositif de diffraction des rayons X sous pression. La cellule diamant se trouve au centre, à droite se trouve le détecteur. en bas à gauche : Diffractogrammes enregistrés pour plusieurs valeurs de pression (λ = 0.71 Å) ; Des premiers tests ont été réalisés avec un détecteur Pilatus (taille de pixels : 170 μm), puis des mesures avec un temps de comptage plus longs ont été effectuées sur plaque photo pour une meilleure résolution (taille de pixels : 100 μm). en bas à droite : Evolution des paramètres de maille en fonction de la pression, affinés par méthode de Rietveld à partir des diffractogrammes.*

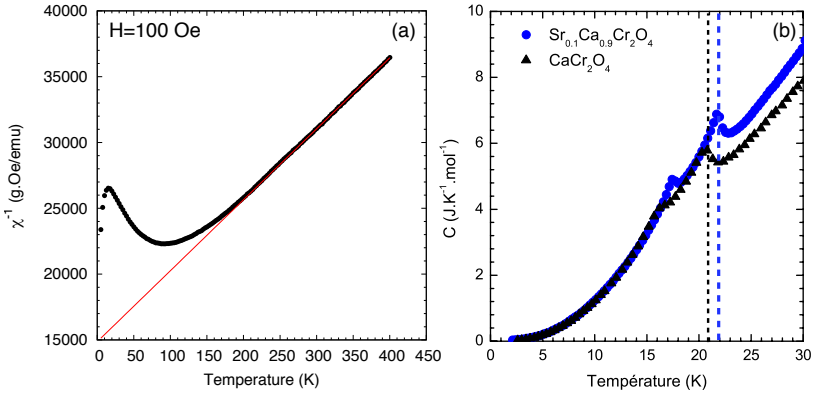


Figure 5.7 – *(a) Susceptibilité inverse en fonction de la température pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (sous un champ statique de 100 Oe) ; la droite rouge représente un ajustement de Curie-Weiss à haute température. (b) Mesures de chaleur spécifique pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bleu) et $CaCr_2O_4$ (en noir) ; les traits en pointillés repèrent l'anomalie correspondant à la première transition magnétique pour les deux composés.*

La substitution qui agit comme une pression négative au sein du système montre donc un effet inverse par rapport à l'application d'une pression externe : elle semble stabiliser l'ordre magnétique en température.

5.2.2 Diffraction

$Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ a été mesuré en diffraction des rayons X et des neutrons sur le spectromètre G4.1 afin d'étudier les conséquences de la pression chimique exercée par les ions Sr^{2+} sur la structure cristalline et magnétique.

L'affinement de Rietveld des données de diffraction aux rayons X (figure 5.8 (a)) indique une légère augmentation des paramètres de maille (a = 10.623(2) Å, b = 9.083(1) Å, c = 2.969(4) Å) par rapport au composé pur (c.f. partie 3.1 [DMH+10]), en accord avec l'effet d'une pression négative. La partie magnétique a été mesurée sur le spectromètre G4.1 et la figure 5.8 (b) montre une comparaison entre le composé pur (courbe noire) et le composé substitué (courbe rouge). La faible quantité d'échantillon explique le bruit de fond important. Afin de rendre compte du volume diffusant, les données ont été normalisées par l'intensité intégrée d'un pic de Bragg nucléaire pour chacun des composés. Les pics de Bragg magnétiques sont indiqués sur la figure par les flèches et montrent d'une part qu'il n'y a pas de changement significatif dans le vecteur de propagation (la valeur affinée du vecteur de propagation donne $\mathbf{k}$ = (0 0 0.477(5)) tandis que $\mathbf{k}$ = (0 0 0.479(1)) pour le composé pur [DMH+10]). Le fait que l'ordre magnétique semble plus stable en température est confirmé avec l'étude en température de l'intensité des pics magnétiques donnant $T_N \sim 24$ K $\pm$ 2 K (fig. 5.8 (c)).

5.2.3 Diffusion inélastique

Le spectre des excitations de $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ a été mesuré sur le spectromètre 1T ($k_f = 2.662$ Å^{-1}) pour différentes températures. La figure 5.9 montre une comparaison entre les spectres de $CaCr_2O_4$ (en haut) et $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bas) à T = 30 K et T = 90 K. Afin d'utiliser la même échelle de couleurs pour chaque température, les données ont été corrigées d'un bruit de fond constant et normalisées par l'intensité intégrée du pic de Bragg nucléaire situé à Q = 1.37 Å^{-1}. Les traits en pointillés repèrent les coupes à Q = 1.3 Å^{-1} constant qui sont

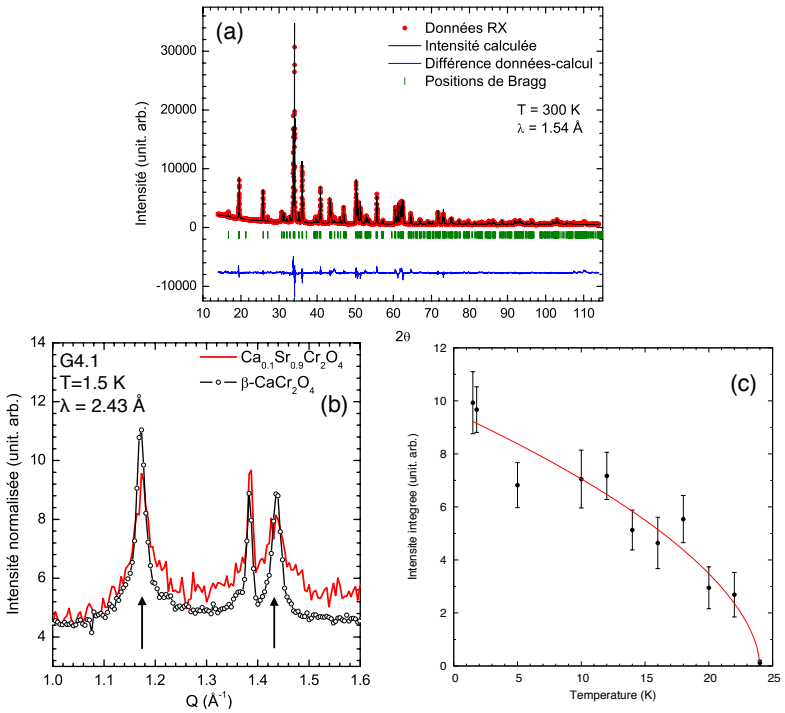


FIGURE 5.8 – *(a) Diffractogramme de $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ mesuré aux rayons X. (b) Comparaison des diffractogrammes mesurés sur G4.1 pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en rouge) et $CaCr_2O_4$ (en noir) ; les flèches pointent vers les pics de Bragg magnétiques. (c) Evolution de l'intensité intégrée du pic magnétique le plus intense avec la température.*

comparées aux coupes mesurées sous pression dans la figure 5.11 (a), (b), (c) et (d) (cercles noirs pour $CaCr_2O_4$ à pression ambiante et triangles bleus pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$) en-dessous et au-dessus de la température de Néel.

A T = 30 K, juste au-dessus de T_N, les spectres des deux composés montrent un comportement similaire : l'ordre magnétique disparaît et les ondes de spin s'effondrent à basse énergie. En revanche, bien au-dessus de T_N, la forme du spectre de $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ montre des excitations moins corrélées que pour $CaCr_2O_4$(signal plus large en Q et en énergie) (figure 5.9). Les excitations magnétiques dans cette région en température étant liées à un continuum à deux spinons dans le cas de $CaCr_2O_4$, ces données montrent que la pression chimique semble avoir pour effet de stabiliser l'ordre magnétique au détriment du régime où les corrélations 1D dominent.

Les coupes à Q constant ont aussi été mesurées à différentes températures, afin de suivre l'évolution du pseudo-gap caractéristique de $CaCr_2O_4$ (figure 5.10). Le cadrant de droite représente l'évolution en température de l'énergie caractéristique des excitations extraite des données à Q constant en utilisant un modèle d'oscillateur amorti (comme décrit dans la partie 4.2). Contrairement au cas de la substitution des ions chrome, la pression chimique amortit de manière conséquente la montée en énergie de l'excitation avec la température. On remarque aussi que l'effet sur la valeur du pseudo-gap, qui est diminuée dans le cas de $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$, est important malgré les faibles changements au niveau de la structure cristallographique et magnétique décrits dans la partie 5.2.2.

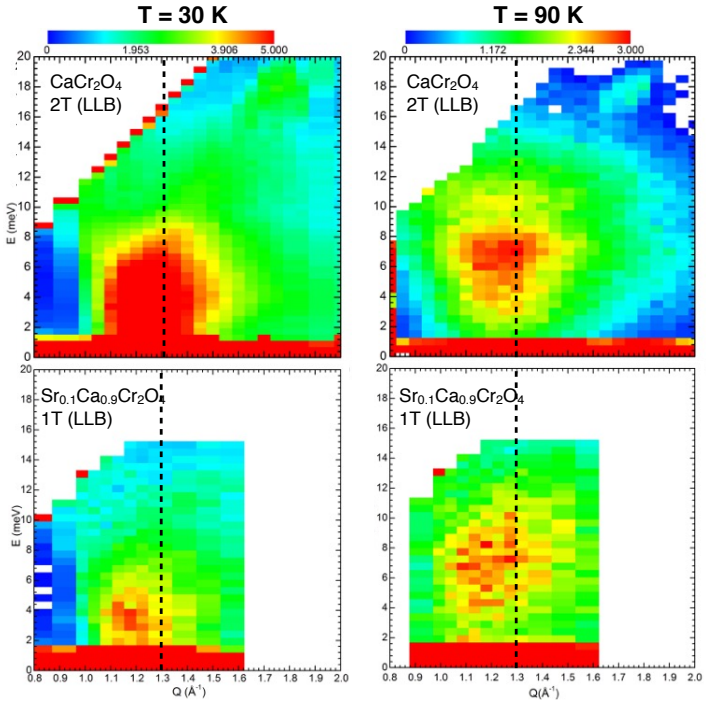


Figure 5.9 – *Spectres S(Q,ω) de $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bas) et $CaCr_2O_4$ (en haut) à 30 et 90 K mesurés respectivement sur 1T et 2T. Les lignes en pointillés indiquent les coupes à Q constants tracés en figure 5.11.*

5.3 Bilan et discussion

L'étude de l'influence de la pression sur les propriétés magnétiques de $CaCr_2O_4$ font ressortir plusieurs points importants :

— Les mesures d'aimantation sous pression, chaleur spécifique et diffraction des neutrons montrent que les pressions externe et chimique modifient de manière non négligeable la température de Néel, malgré les faibles valeurs de pression appliquées (au vu de la structure compacte de β-$CaCr_2O_4$).

— Les mesures de diffusion inélastique des neutrons montrent que la forme du spectre des excitations magnétiques dans la phase ordonnée et dans la phase désordonnée est aussi modifiée de manière conséquente par l'application de la pression. Les figures 5.11 (a), (b), (c) et (d) montrent une comparaison des coupes à Q constant pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (courbe bleue), $CaCr_2O_4$ à pression ambiante (courbe noire), à P = 6 kbar (courbe rouge) et à P = 10 kbar (courbe orange) à $T < T_N$ et à $T > T_N$. La pression chimique et la pression externe ont une influence non négligeable sur les propriétés magnétiques du système : la pression chimique augmente la température de Néel tandis que la pression externe la réduit, le gap observé dans le spectre des excitations magnétiques en-dessous de T_N diminue avec la pression chimique et augmente avec la pression externe. Toutefois, l'effet de la température sur le gap, initialement observé dans $CaCr_2O_4$ est plus fortement amorti dans le cas d'une pression externe que dans le cas de $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$. L'évolution du gap avec la température est tracée en figure 5.11 (e) pour chaque composé et la température est normalisée avec la température de Néel pour chaque cas.

Un diagramme de phase en fonction de la température et de la pression est donc proposé

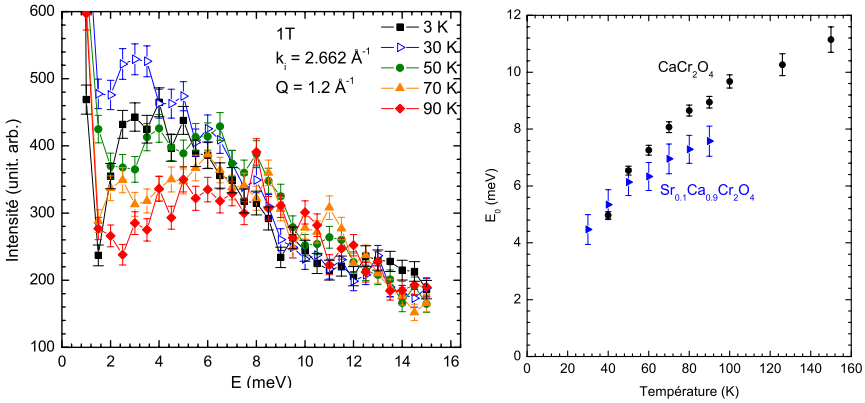


FIGURE 5.10 – *à gauche : Coupes à Q constant ($Q = 1.2$ Å^{-1}) pour plusieurs températures pour le composé $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$. (b) Evolution en température de l'énergie caractéristique des excitations extraites des coupes à Q constant pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bleu) et $CaCr_2O_4$ (en noir).*

(figure 5.13) résumant toutes les mesures pour les différentes valeurs de pression appliquées. En appliquant une pression croissante sur le composé, la température de Néel diminue et le spectre des excitations montre un signal dominant à plus haute énergie et évoluant peu avec la température. Ainsi, en appliquant une pression de plus en plus importante, on stabilise le régime des corrélations 1D jusqu'à une température de plus en plus basse.

Comme il a été souligné dans la discussion partie 4.3.2, le but de cette étude en pression est de vérifier l'influence des distances inter-chrome sur le spectre des excitations 1D. Les premiers résultats permettent ainsi d'apporter des éléments d'interprétation concernant le comportement des excitations 1D dans ce système, que l'on peut mettre en parallèle avec le cas de la série de composés substitués étudiée dans la partie 4 :

— Dans le cas d'une pression externe appliquée, de même que dans le cas de la substitution sur les sites de chrome, l'ordre magnétique est affaibli : la température de Néel diminue et la figure 5.4 (b) montre très clairement une réduction du moment magnétique ordonné sous pression.

— De plus, dans les deux cas de figure, le spectre des excitations à basse température (dans la phase ordonnée) montre un renforcement des excitations à haute énergie : ce point a été soulevé pour les composés $CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ dans la partie 4.3.2 et les coupes à Q constant montrées sur la figure 5.11 et la figure 5.12 (b) montrent un clair renforcement du signal à haute énergie au détriment de la partie à basse énergie lorsque la pression augmente. D'autre part, ce signal à haute énergie (sous pression) n'est pas modifié par la température. Dans le cas de la substitution, les calculs d'ondes de spin effectués sur les composés substitués à basse température (partie 4.2.4) montrent que seule la partie à basse énergie est reproduite (fig. 5.12 (c) et (d)). En comparant les figures 5.12 (a) et (b), on voit clairement que la pression agit sur $CaCr_2O_4$ de la même manière que la température dans toute la série de composés $CaCr_{2-x}Sc_xO_4$. Ainsi, la combinaison de l'étude faite sur les composés substitués avec l'étude en pression permet de mieux comprendre la nature des excitations à basse température : le spectre des excitations montre donc à basse énergie un signal correspondant aux ondes de spin et à haute énergie un signal correspondant aux excitations 1D.

Ces résultats peuvent être rapportés au contexte des chaînes de spins faiblement cou-

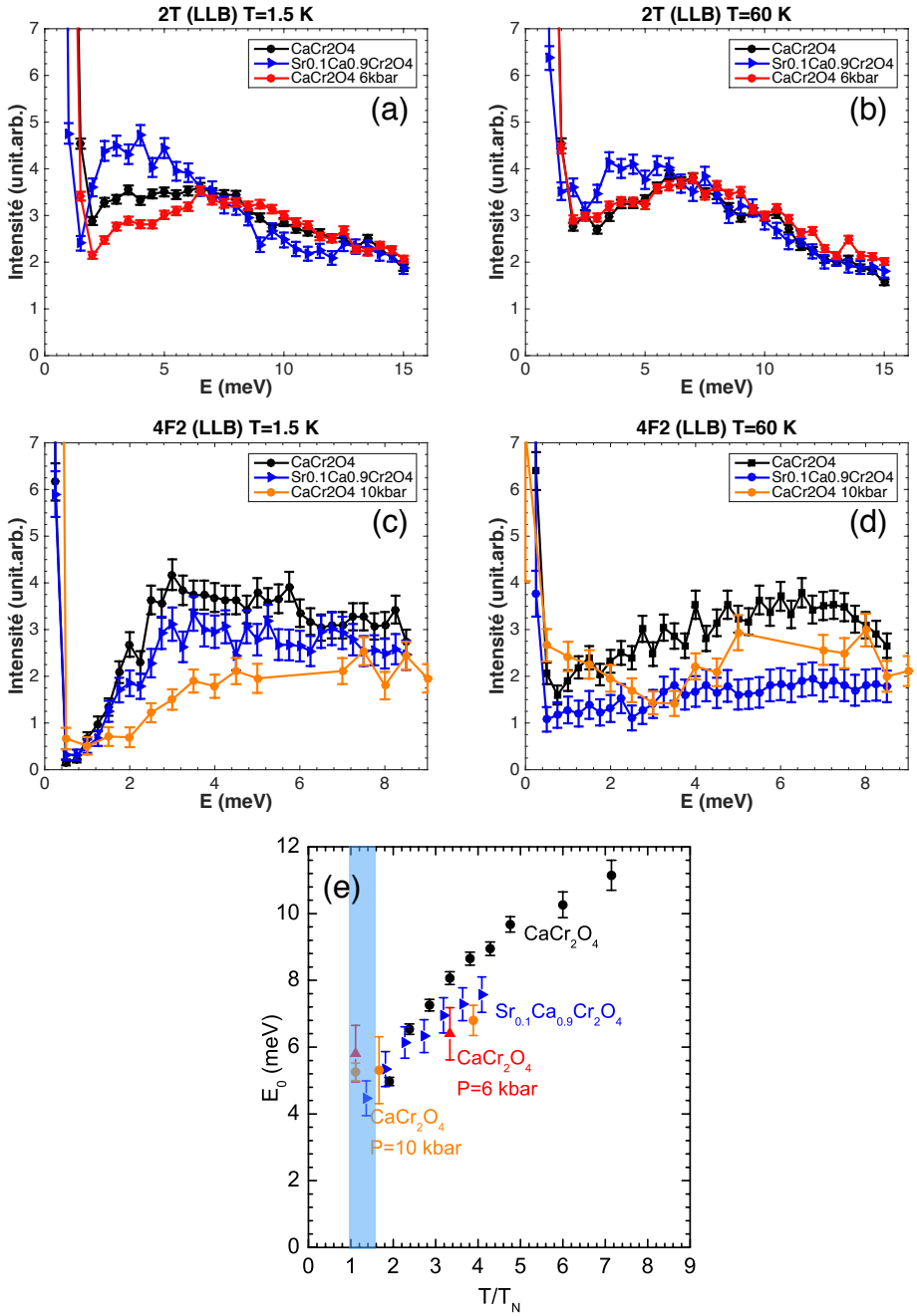


Figure 5.11 – *(a)-(d) Comparaison des coupes à $Q = 1.3$ Å^{-1} pour $CaCr_2O_4$ à pression ambiante (en noir) et sous pression (en rouge pour 6 kbar et en orange pour 10 kbar) et $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bleu) à 1.5 K et 60 K. (e) Evolution en température de l'énergie caractéristique des excitations pour $CaCr_2O_4$ à pression ambiante (en noir) et sous pression (en rouge pour 6 kbar et en orange pour 10 kbar) et $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bleu), extraites à partir des coupes à Q constant. La zone en bleu souligne l'évolution du gap en énergie à une température donnée pour plusieurs valeurs de pression.*

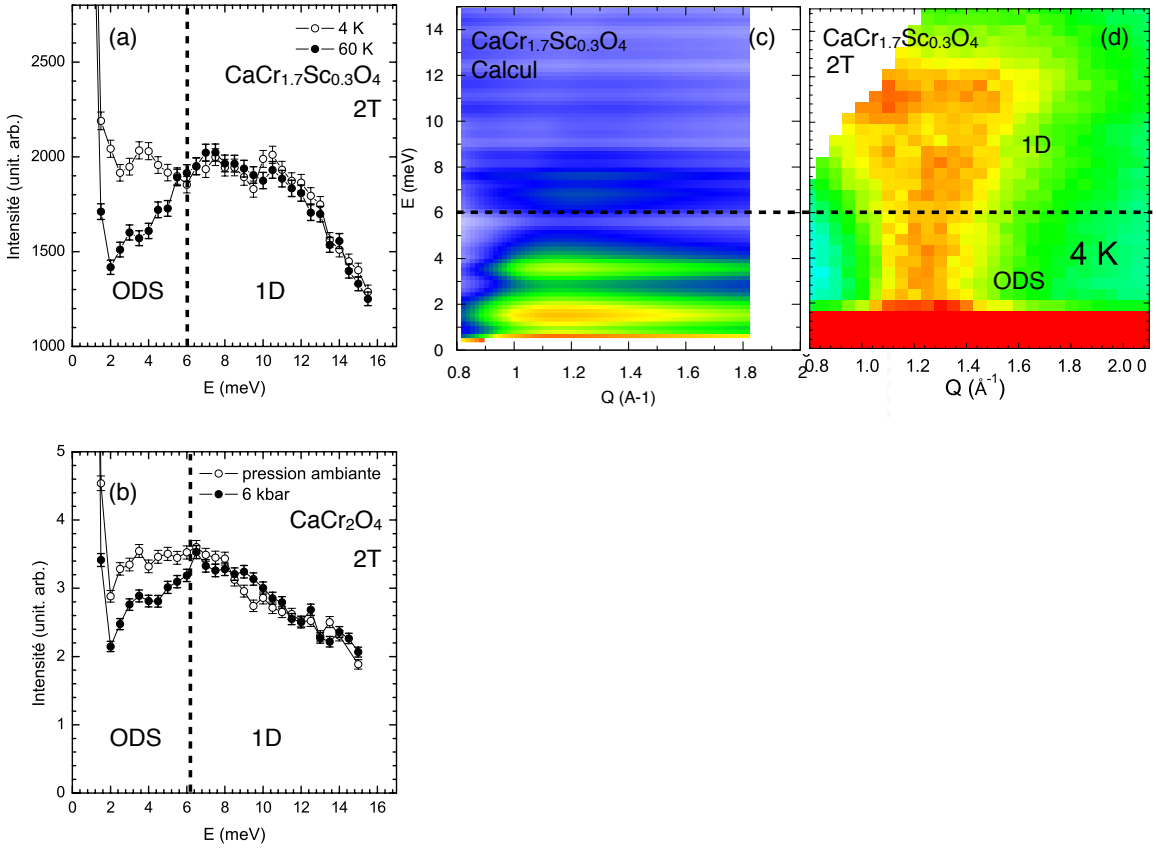


FIGURE 5.12 – *(a) Coupes à $Q = 1.25\text{Å}^{-1}$ constant mesurées dans $CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ à 4 et 60 K (2T). (b) Coupes à $Q = 1.3\text{Å}^{-1}$ constant mesurées dans $CaCr_2O_4$ à pression ambiante et sous 6 kbar (2T) à $T = 1.5$ K. (c) et (d) Comparaison des calculs d'ondes de spin avec le spectre des exciations mesuré sur 2T pour le composé $CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$. Les lignes en pointillés marquent la frontière en énergie entre le régime des ondes de spin et le régime 1D.*

plées entre elles : dans le cas de chaînes de spins Heisenberg S=1/2 isolées, les excitations magnétiques élémentaires sont des spinons, des particules fractionnaires de spin S=1/2 pouvant se propager librement le long de la chaîne. Le spectre des excitations est un continuum non gappé et l'état fondamental ne présente pas d'ordre magnétique à longue distance mais un quasi-ordre caractérisé par des corrélations décroissant selon une loi de puissance. Cependant, dès que l'interaction inter-chaîne est non-négligeable, comme c'est le cas dans la plupart des composés, le système s'éloigne du régime où les fluctuations quantiques dominent et un ordre magnétique apparaît. En effet, ce couplage inter-chaîne agit comme un potentiel attractif ayant pour effet de confiner les spinons puisque ce potentiel croît linéairement avec la distance qui les sépare. La conséquence de ce confinement est la création d'états liés à deux spinons (ou magnons). Ainsi, pour un couplage inter-chaîne faible devant l'interaction intra-chaîne, le spectre des excitations montre à basse énergie un signal provenant des états liés à deux spinons et à haute énergie le continuum à deux spinons. La zone en énergies intermédiaire correspond ainsi au passage entre le régime 1D et la mise en ordre magnétique 3D. En particulier, ce type de comportement a été mesuré en diffusion inélastique des neutrons dans les composés $KCuF_3$ [LTFS05, LTN05] et $BaCu_2Si_2O_7$ [ZKM+02, Zhe02] (voir la partie 1).

Ainsi, tout comme dans [LTFS05, LTN05], le spectre des excitations de $CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ montrerait à la fois un signal à basse énergie lié à l'ordre magnétique 3D et à haute énergie un signal lié au régime 1D. La pression aurait quant à elle le même effet que la température, celui de stabiliser ce régime des fluctuations 1D au détriment de l'ordre 3D. Une manière de confirmer cette hypothèse serait donc de mesurer le spectre des excitations dans $CaCr_2O_4$ à plus haute pression jusqu'à annuler la température de Néel (voir figure 5.13). En parallèle une étude en diffraction des neutrons semble indispensable et permettrait de comprendre les changements au niveau de la structure cristallographique et magnétique sous-jacents. En effet, le fait que la pression négative ait pour effet de stabiliser l'ordre magnétique à plus haute température semble contre-intuitif : si l'effet est d'écarter les chaînes, le composé devrait montrer un caractère 1D plus fort que sous pression externe. Une étude détaillée de l'effet de la pression sur la structure permettrait donc de comprendre ces résultats. Enfin, il est important de vérifier que la pression n'induise pas une dimérisation du système, ce qui impliquerait un nouveau modèle et un autre type de physique.

La transition entre une phase désordonnée quantique et une phase d'ordre induite sous pression a déjà été réalisée dans le composé dimérisé $TlCuCl_3$ [RNM+08, MNK+14] bien que dans ce cas, la pression a pour effet de régulariser le réseau et induire la phase ordonnée.

$CaCr_2O_4$ constitue ainsi un exemple de chaîne de spins S=3/2 se situant à la croisée entre le monde quantique et le monde classique.

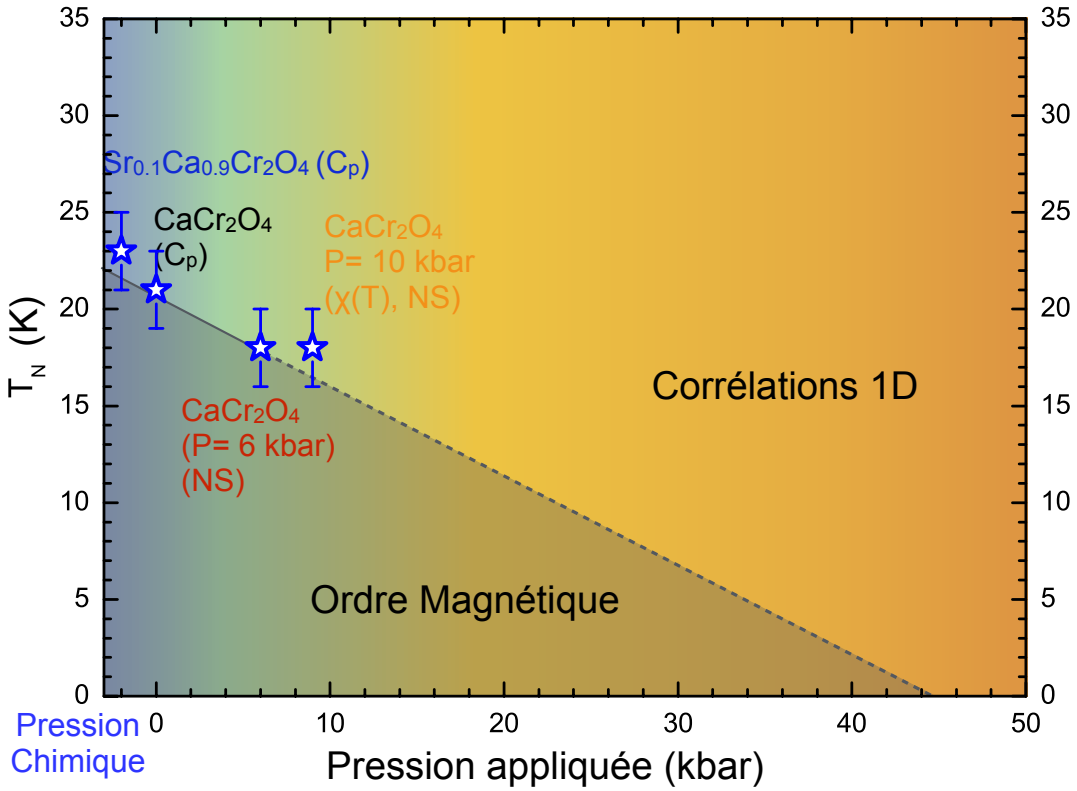


Figure 5.13 – *Diagramme de phase en fonction de la température et de la pression du composé $CaCr_2O_4$. Les étoiles bleues représentent les températures de Néel extraites des mesures de chaleur spécifique et de diffraction des neutrons. La ligne en pointillés extrapole l'évolution de T_N vers les plus hautes pressions.*

Chapitre 6

Etude d'une chaîne J_1-J_2 de spins S=3/2 en diagonalisation exacte

Sommaire

6.1 Méthodes numériques **92**
6.1.1 La diagonalisation exacte 93
Utilisation des symétries 93
L'algorithme de Lanczos 93
6.1.2 La DMRG 94
6.2 Calculs du spectre des excitations et comparaison avec la théorie des ondes de spin **95**
Forme générale du spectre : comparaison entre cas classique et cas quantique 96
Effet de la frustration sur le spectre des excitations : apparition de l'incommensurabilité 96
6.3 Comparaison avec les données expérimentales : le cas de β-$CaCr_2O_4$ **100**
6.4 Discussion sur les premiers résultats **102**
6.5 Conclusion **102**

Les chaînes Heisenberg antiferromagnétiques de spin S=1/2 ont fait l'objet de très nombreuses études, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental. En effet, l'Hamiltonien de Heisenberg décrivant ces chaînes est un modèle simple, permettant de calculer de manière exact l'état fondamental et le spectre des excitations dans ces systèmes. Pourtant, étant fortement sensible à la dimension et à la géométrie du réseau, cet Hamiltonien possède une physique riche. Les chaînes de spins $S \leq 1$ ont été très largement étudiées et plusieurs modèles ont déjà été établis pour décrire ces systèmes tels que l'ansatz de Bethe, le modèle VBS pour décrire les chaînes de Haldane et les chaînes de Majumdar-Ghosh, qui ont été présentées dans la partie 1. En revanche, peu d'études portent sur les systèmes de plus grande valeur de spin, tels que les chaînes de spin S=3/2, d'une part parce que ces systèmes sont généralement considérés comme des objets classiques et d'autre part car la dimension du spin rend les calculs exacts difficiles, souvent limités par la taille des matrices mises en jeu dans les modèles. Le premier point est néanmoins discutable puisque même pour des valeurs de spins dits "classiques" ($S > 1$), les corrections quantiques deviennent non négligeables lorsque la dimension de l'objet considéré est réduite. C'est notamment le cas dans les composés quasi-unidimensionnels, au-dessus de la température de Néel, lorsque les fluctuations thermiques prennent le dessus sur les couplages inter-chaînes et que le système peut être décrit comme un ensemble de chaînes de spins très faiblement couplées. L'objet de ce chapitre est donc l'étude théorique d'une chaîne de spins S=3/2 en diagonalisation exacte et plus particulièrement la comparaison des résultats avec ceux obtenus dans le cas purement quantique des chaînes de spins S=1/2 et le cas classique d'une chaîne S=3/2 ordonnée traité avec la théorie des ondes de spin.

Les calculs en diagonalisation exacte ont été effectués par Guillaume Roux au LPTMS à Orsay et Eiji Kawasaki dans le cadre de son stage de master au LPTMS. L'objet de notre collaboration est donc de confronter ces calculs aux résultats obtenus avec la théorie des ondes de spin et à nos données expérimentales dans le cadre de l'étude de β-$CaCr_2O_4$ afin de trouver un terrain de comparaison entre le traitement quantique et le traitement classique des chaînes de spins J_1-J_2 S=3/2. Dans la première partie, les méthodes de calculs utilisées sont brièvement présentées et la deuxième partie du chapitre est consacrée à la description des résultats et à la comparaison avec des données expérimentales. On discute notamment de l'effet d'un couplage second voisin antiferromagnétique sur le spectre des excitations dans les trois cas étudiés.

Dans tout ce chapitre, on considère une chaîne de spins J_1-J_2 où les ions magnétiques sont arrangés en une chaîne uni-dimensionnelle le long de l'axe c. On discutera des corrélations entre spins au travers d'un vecteur d'onde k et notamment l'apparition d'un régime incommensurable de vecteur de propagation de la forme $(0\ 0\ q)$ et qu'on désignera directement par q pour simplifier la notation.

6.1 Méthodes numériques

La modélisation numérique dans l'étude des systèmes quantiques vise essentiellement à accéder à l'état fondamental et aux premiers états excités du système par la diagonalisation de l'Hamiltonien qui décrit ce système. La problématique paraît donc simple puisqu'il s'agit de déterminer les vecteurs propres et les valeurs propres satisfaisant l'équation :

$$\mathcal{H}\,|\psi\rangle = E\,|\psi\rangle$$

Pourtant, cela fait intervenir une contrainte inévitable : la croissance de l'espace de Hilbert dans lequel sont décrits les états des spins, avec le nombre de sites du réseau étudié. En

effet, si on considère N spins 1/2 localisés, une base de l'espace de Hilbert est la famille des états $|S_1^z, S_2^z, ..., S_N^z\rangle$ où $S_i^z = \pm 1/2$ et sa dimension est 2^N. Pour des spins 3/2, $S_i^z = \{3/2, 1/2, -1/2, -3/2\}$ et la dimension de cette même famille devient 4^N, ce qui rend les systèmes de spins S=3/2 bien plus difficiles à modéliser numériquement. Dans l'étude du magnétisme quantique, il existe essentiellement trois types de méthodes numériques :

— La diagonalisation exacte qui permet de déterminer de manière exacte les états de basse énergie mais se limite à des systèmes de petite taille

— Le Groupe de Renormalisation de la Matrice Densité (DMRG) qui permet d'aborder des systèmes plus grands mais n'est efficace que pour les systèmes unidimensionnels

— Les méthodes de Monte Carlo quantique qui permettent d'étudier des systèmes à température finie mais qui ne s'appliquent pas aux systèmes frustrés.

Ce sont donc les deux premières méthodes qui ont été utilisées pour modéliser nos chaînes J_1-J_2 de spin S=3/2.

D'autre part, afin de palier à la contrainte liée à la taille du système, des algorithmes ont été développés permettant de réduire l'espace de Hilbert en utilisant d'une part les symétries de l'Hamiltonien condidéré, c'est-à-dire le groupe d'opérateurs qui laissent invariant le modèle, pour la diagonalisation exacte et d'autre part la troncation de l'espace de Hilbert pour la DMRG. Ce sont ces deux algorithmes qui sont présentés dans cette partie.

6.1.1 La diagonalisation exacte

Utilisation des symétries

Une première approche permettant de réduire considérablement la taille des matrices à diagonaliser est d'utiliser les symétries du système. Par exemple, pour l'Hamiltonien de Heisenberg, la symétrie qui est toujours utilisée est la rotation du spin autour de l'axe z. Le générateur des rotations d'axe z est ainsi la projection selon z de l'opérateur de spin total $\hat{S}_{tot}^z$. L'utilisation de cette symétrie est simple car les états $|S_1^z, S_2^z, ..., S_N^z\rangle$ sont déjà états propres de $\hat{S}_{tot}^z$. De plus, lorsque il y a des conditions aux bords périodiques, les translations $\mathcal{T}$ du réseau laissent invariant les couplages de l'Hamiltonien. Peuvent aussi s'y ajouter d'autres symétries du groupe ponctuel du réseau $\mathcal{G}_p$ telles que les rotations, réflexions ou inversions et si on note $\mathcal{G} = \mathcal{T} \times \mathcal{G}_p$ le groupe des symétries spatiales du réseau, la taille de l'espace de Hilbert est alors divisée par le nombre d'éléments de $\mathcal{G}$. Ainsi, l'utilisation des symétries permet de rendre l'Hamiltonien diagonal par blocs et chaque bloc peut ainsi être diagonalisé séparément.

L'algorithme de Lanczos

Un autre aspect à prendre en compte est que dans le domaine des électrons fortement corrélés, les matrices impliquées ont un grand nombre d'éléments nuls. De ce fait, les méthodes utilisées sont des méthodes de diagonalisation itératives permettant de manière très rapide de traiter des espaces de Hilbert pouvant atteindre près de 10^9 états. Ces méthodes reposent sur un principe variationnel dont l'idée est de construire pas à pas un sous-espace de l'espace de Hilbert de départ dont les vecteurs se rapprochent le plus possible de l'état fondamental (appelé sous-espace de Krylov). C'est dans ce sous-espace que les algorithmes recherchent l'état fondamental et l'algorithme utilisé dans notre étude et présenté ici est l'algorithme de Lanczos. L'algorithme de Lanczos est une méthode itérative pour construire une base orthonormée de l'espace de Krylov de façon à ce que dans cette base, l'Hamiltonien prend une forme tridiagonale :

1. On choisit un état aléatoire noté $|0\rangle$ et on détermine son image en lui appliquant $\mathcal{H}$
2. On construit un état orthonormé à $|0\rangle$:

$$|1\rangle = \frac{1}{n_1}(\mathcal{H}\,|0\rangle - E_0\,|0\rangle)$$

   où $E_0 = \langle 0|\mathcal{H}|0\rangle$ et $n_1 = \| \mathcal{H}\,|0\rangle - E_0\,|0\rangle \|$, et ainsi de suite selon la récurrence :

$$|n\rangle = \frac{1}{n_n}(\mathcal{H}\,|n+1\rangle - E_{n-1}\,|n-1\rangle)$$

   avec $E_{n-1} = \langle n-1|\mathcal{H}|n-1\rangle$ et $n_n = \| \mathcal{H}\,|n-1\rangle - E_{n-1}\,|n-1\rangle \|$
3. A chaque étape, la restriction de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_n$ engendré par les états de cette base a une matrice tridiagonale qui est diagonalisée afin de déterminer les états propres

$$\mathcal{H}_n = \begin{pmatrix} E_0 & n_1 & 0 & & \\ n_1 & E_1 & n_2 & \ddots & \\ 0 & n_2 & \ddots & \ddots & 0 \\ & \ddots & \ddots & E_{n-1} & n_n \\ & & 0 & n_n & E_n \end{pmatrix}$$

4. Le processus est réitéré jusqu'à convergence des premiers états propres vers les états propres de $\mathcal{H}$, qui se fait de manière exponentielle.

Ainsi cette méthode permet d'accéder très rapidement aux états propres de basse énergie [Rou07, Lav13].

6.1.2 La DMRG

Comme évoqué précédemment, le problème à N-corps quantique est contraint par la croissance exponentielle de la taille de l'espace de Hilbert avec le nombre de sites du réseau. Il s'agit d'ailleurs d'une limitation de la diagonalisation exacte, en particulier lorsque l'on cherche à considérer la limite thermodynamique. Afin de contourner ce problème, des méthodes ont été développées visant à échantillonner en partie l'espace de Hilbert, le but étant alors de trouver des algorithmes d'échantillonnages efficaces. Un algorithme particulièrement performant pour traiter les systèmes unidimensionnels est le Groupe de Renormalisation de la Matrice Densité (DMRG) dont le principe de base est de faire une renormalisation dans l'espace réel en agrandissant le réseau bloc par bloc. Cela consiste à découper le système en blocs élémentaires et à les associer de sorte à former un superbloc dont on ne va conserver que les degrés de liberté pertinents. Ce schéma est reproduit de façon itérative en imposant de conserver toujours le même nombre de degrés de liberté à chaque étape. Le tout est de bien choisir les états les plus pertinents à chaque troncation de l'espace de Hilbert.

Ainsi, le système étudié est découpé en deux blocs (L pour gauche et R pour droite) et le superbloc est noté $S = LR$. Ce découpage permet de créer une interface au cœur du système et c'est à cet endroit que l'algorithme va faire croître le réseau. Notons bien au passage que c'est le superbloc S qui constitue le système physique et qu'il faut résoudre. Initialement, chaque bloc est décrit par une base $\{|m_L\rangle\}$ (resp. $\{|m_R\rangle\}$) de dimension M_L (resp. M_R) avec de manière générale $M_R \neq M_L$. Pour faire croître le réseau, on ajoute un site à chaque bloc de sorte que $S = L \bullet \bullet R$ ($\bullet$ représente le site ajouté. La renormalisation consiste alors à tronquer la nouvelle base pour chaque bloc afin de toujours garder le même nombre d'états.

Il s'agit donc de tronquer les états selon leur poids dans la matrice de densité réduite à un bloc, l'autre bloc jouant le rôle de bain. L'algorithme étant assez complexe en pratique, nous ne discuterons pas en détail les différentes étapes (pour plus d'explications, se référer à [Rou07, DCRRM09, NM05]). Un résumé de l'algorithme est donné en figure 6.1).

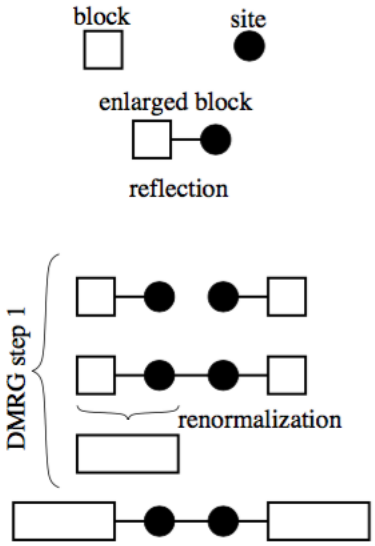


Figure 6.1 – *Schéma du principe de base de la DMRG [DCRRM09].*

6.2 Calculs du spectre des excitations et comparaison avec la théorie des ondes de spin

Le spectre des excitations, et en particulier le facteur de structure dynamique $S(k,\omega)$ a été calculé par la méthode de diagonalisation exacte avec l'algorithme de Lanczos dans le cas d'une chaîne J_1-J_2 de spins S=1/2 et S=3/2 pour différentes valeurs de frustration qu'on définira par le rapport J_2/J_1, et comparé aux calculs d'ondes de spin. L'intérêt de ce travail est d'une part de comparer le cas d'un système purement quantique bien connu qu'est la chaîne de spins J_1-J_2 S=1/2 avec le cas supposé plus classique de spin S=3/2, et d'autre part de comparer pour une même valeur de spin S=3/2 le traitement purement quantique et l'approche semi-classique des ondes de spin. Le cas S=3/2 ayant été très peu étudié, les outils pour le calcul du spectre en diagonalisation exacte ont été mis en place par Guillaume Roux. Les spectres représentant les ondes de spin ont été calculés pendant ma thèse avec le programme SPINWAVE développé au LLB par Sylvain Petit [Pet10]. Dans ce paragraphe, on se focalisera donc sur les principales caractéristiques mises en lumière par les calculs : la forme générale du spectre des excitations, la forme du gap en énergie dans le traitement quantique et l'apparition de l'incommensurabilité.

L'Hamiltonien considéré pour les calculs est le suivant :

$$\mathcal{H} = \sum_i J_1(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + \Delta_1 S_i^z S_{i+1}^z) + J_2(S_i^x S_{i+2}^x + S_i^y S_{i+2}^y + \Delta_2 S_i^z S_{i+2}^z)$$

où Δ_1 et Δ_2 sont les paramètres d'anisotropie de l'interaction $J_{1,2}$ le long de l'axe z. Pour

des spins classiques S=3/2, on considère un terme supplémentaire $-D(S_i^z)^2$ qui correspond à une anisotropie de plan ou d'axe de facile aimantation. Le facteur de structure dynamique est calculé en diagonalisation exacte à température nulle par la formule :

$$S^{\alpha\alpha}(k,\omega) = \frac{1}{L}\sum_{n\neq 0} |\langle n|S_k^\alpha|0\rangle|^2 \delta(\omega - (E_n - E_0))$$

où $|0\rangle \ldots |n\rangle$ sont les vecteurs propres de l'Hamiltonien associés aux énergies $E_0 \ldots E_n$ et L désigne la taille du système (L=32 sites pour S=1/2 et 16 sites pour S=3/2). Les figures 6.6 et 6.7 (la figure se présente sur deux pages pour plus de clarté) montrent le résultat des calculs dans le cas de S=1/2 en diagonalisation exacte (colonne 1 fig. 6.6), S=3/2 en diagonalisation exacte (colonne 3 fig. 6.6) et S=3/2 avec la théorie des ondes de spin (colonne 2 fig. 6.7). Les colonnes 2 fig. 6.6, 1 et 3 fig. 6.7 sont les simulations sur poudre calculées en moyennant les spectres simulés sur monocristaux dans toutes les directions :

$$S_{poudre}(k,\omega) = \sum_{l\leq k} S_{cristal}(l,\omega)$$

Dans chaque cas, les spectres ont été calculés pour des valeurs du rapport J_2/J_1 différentes (on fixe $J_1 = 1$ meV) : 0.1, 0.4, 0.5, 0.6, 1 et 3.

Forme générale du spectre : comparaison entre cas classique et cas quantique En comparant tout d'abord les spectres pour les cas S=1/2 et S=3/2 calculés en diagonalisation exacte, on remarque que dans le premier cas, tout le poids spectral est quasiment entièrement contenu dans le continuum tandis que pour les spins classiques, l'intensité est concentrée plutôt dans la partie basse du continuum, et le spectre des excitations devient comparable à la dispersion des ondes de spin. Cet effet est d'autant plus amplifié dans le calcul sur poudre qui montre que le poids du spectre est généralement concentré dans la partie haute du spectre pour S=1/2 et inversement pour S=3/2. De plus, dans le cas de spins "classiques", les énergies mises en jeu sont deux fois plus élevées que dans le cas S=1/2.

Effet de la frustration sur le spectre des excitations : apparition de l'incommensurabilité

- **Modèle classique - le cas de β-$CaCr_2O_4$:** Dans notre composé, on considère une chaîne ordonnée avec un atome par maille (voir schéma sur la figure 6.2). L'énergie totale classique du système dans l'espace de Fourier s'écrit :

$$E = 2J_1\cos(2\pi q) + 2J_2\cos(2\pi q) \tag{6.1}$$

  La recherche de l'état fondamental revient à minimiser l'énergie du système. En dérivant l'expression 6.1 en fonction de q on fait apparaître deux cas de figure :
  - soit $J_2 \leq J_1/4$ et l'état fondamental est antiferromagnétique
  - soit $J_2 > J_1/4$ et l'énergie totale est minimale pour

$$q = \arccos\left(-\frac{J_1}{4J_2}\right)$$

  Dans ce cas, l'état fondamental est un arrangement des moments en hélice de vecteur de propagation q. L'angle de rotation des spins est donné par $q \times 2\pi$. La figure 6.2 montre l'évolution de q en fonction de J_2/J_1.

Sur la figure 6.7 montrant les dispersions des ondes de spin (colonne 2) pour plusieurs valeurs de J_2/J_1, on voit apparaître l'incommensurabilité dès $J_2/J_1 = 1/4$ avec deux branches de dispersion dont le minimum s'écarte du point antiferromagnétique π en augmentant la frustration, l'une des branches étant associée au vecteur d'onde q et l'autre à $2\pi - q$. De manière imagée, on peut comprendre l'apparition de l'incommensurabilité avec la frustration comme étant un compromis entre d'une part un couplage (ici J_1) qui tend à arranger les spins de manière antiferromagnétique avec un vecteur d'onde $q = \pi$ et d'autre part un couplage (ici J_2) qui tend à les arranger avec une périodicité deux fois plus petite. Ainsi, plus la valeur de J_2 augmente, plus le spectre des excitations ressemble à la dispersion de deux chaînes découplées.

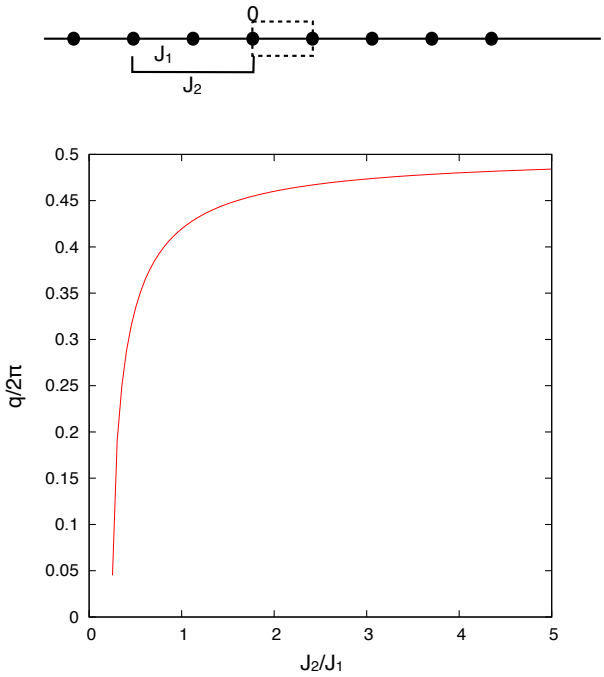


Figure 6.2 – *en haut : schéma d'une chaîne de spins J_1-J_2 dans le cas S=3/2 (dans l'espace de Fourier, la phase dans l'orientation des moments entre deux sites est donnée par $2q\pi$). en bas : Evolution de la composante non-nulle du vecteur de propagation incommensurable déterminée par le calcul en champ moyen classique en fonction de J_2/J_1.*

- **Le cas S=1/2 :** Dans le cas quantique, le système passe d'un état liquide de Luttinger comme décrit dans la partie 1 vers un état dimérisé au point critique quantique $\alpha_c = 0.2411$. Dans l'état dimérisé, un gap apparaît puis lorsque J_2/J_2 augmente, la frustration fait apparaître l'incommensurabilité au point de Lifshitz $J_2/J_1 = 0.52036$. Le fait qu'on ne voit apparaître l'incommensurabilité qu'à ce point et non au point de Majumdar-Ghosh ($J_2/J_1 = 0.5$) vient de la façon de définir l'incommensurabilité. Il y a trois critères possibles pour caractériser l'incommensurabilité. Le premier est de considérer les corrélations dans l'espace réel ; dans ce cas, l'incommensurabilité apparaît au point de Majumdar-Ghosh. Le second critère est de considérer le point auquel se trouve le minimum du spectre des excitations. Le troisième critère est de considérer le maximum dans le facteur de structure statique $S(k)$, qui est la transformée de Fourier des corrélations dans l'espace réel ; dans le cas où il y a incommensurabilité, la transformée de Fourier fait apparaître deux pics à $+q$ et $2\pi - q$ et la largeur des pics dépend de la

longueur de corrélation. Le facteur de structure statique prend en compte la somme de ces deux pics. Ainsi, si la longueur de corrélation est finie, pour de faibles valeurs d'incommensurabilité, le maximum du facteur de structure statique apparaîtra toujours au point antiferromagnétique. Autrement dit, tant que les deux pics ne seront pas séparés par une distance supérieure à leur largeur, le maximum du facteur de structure statique apparaîtra au point $q = \pi$. C'est ce critère qui a été choisi ici et c'est pourquoi le point de Lifshitz est différent du point de Majumdar-Ghosh. Ainsi, partant du spectre des excitations pour $0 \leq J_2 \leq 0.4$ dans la figure 6.6 (colonne de gauche), on retrouve bien le modèle d'une chaîne de Heisenberg simple conforme au modèle fourni par l'ansatz de Bethe, et où la partie à basse énergie est décrite par la relation de dispersion pour $J_2 = 0$: $\omega(k) = J_1 \frac{\pi}{2} \sin k$, le préfacteur étant légèrement plus petit pour $J_2 \neq 0$. Au point de Majumdar-Ghosh ($J_2 = 0.5$), le bas du spectre des excitations montre une forme arrondie avec un gap en énergie séparant l'état fondamental du premier état excité. Le poids spectral se déplace vers les valeurs $k = \pi/2$ et $k = 3\pi/2$. Lorsque le couplage J_2 augmente, en s'éloignant peu à peu du point de Majumdar-Ghosh, la partie du spectre à basse énergie se découpe et tout le poids spectral se déplace de plus en plus vers les points $k = \pi/2$ et $k = 3\pi/2$. Au-dessus de $J_2/J_1 = 1$, le système est équivalent à deux chaînes simples faiblement couplées et le spectre des excitations est celui d'une chaîne de Heisenberg de maille double, où la relation de dispersion décrivant la branche à basse énergie devient : $\omega(k) \propto |\cos 2k|$ [LG14, Lav13]. De manière générale, pour les spins S=1/2, le vecteur d'onde incommensurable évolue en fonction de J_2/J_1 de la manière suivante [Lav13, LG14] :

$$q = \arccos\left(-\frac{5}{4} + \frac{3}{4}\sqrt{2 - \frac{J_1}{J_2}}\right)$$

- **Le cas S=3/2 quantique :** Dans le cas quantique S=3/2, la phase dimérisée apparaît au point critique quantique $\alpha_c = 0.29$, en même temps que l'incommensurabilité. L'incommensurabilité apparaît donc plus tôt dans le cas S=3/2 que dans le cas S=1/2. La figure 6.3 (a) montre en bleu l'évolution de l'incommensurabilité en fonction de J_2/J_1 dans le cas quantique et en vert dans le cas classique détaillé plus haut, calculée par Eiji Kawasaki, extraite de [Kaw14]. Cette valeur est donc légèrement décalée par rapport au cas classique pour lequel l'incommensurabilité apparaît à $J_2/J_1 = 1/4$. D'autre part, la valeur du gap dans le spectre des excitations est bien inférieure au cas S=1/2 puisqu'elle diminue exponentiellement avec la valeur du spin. En fonction du rapport J_2/J_1, le gap s'ouvre exponentiellement à partir du point critique $\alpha_c = 0.2411$ dans le cas des spins S=1/2 et $\alpha_c = 0.33$ dans le cas des spins 3/2, atteint son maximum au point de Majumdar-Ghosh pour les spins 1/2 et à la valeur $J_2/J_1 = 0.415$ pour les spins 3/2, puis se ferme exponentiellement pour des plus grandes valeurs de J_2/J_1. La figure 6.3 (b) montre l'évolution du gap en fonction de J_2/J_1 dans le cas quantique S=3/2, calculé par Eiji Kawasaki, extraite de [Kaw14]. Le gap étant une variable difficile à traiter, la figure ne montre que les résultats pour une certaine gamme de frustration. L'insert montre une décroissance à faible valeur de frustration. Le résultat important souligné par cette figure est le décollage de la valeur du gap à $J_2/J_1 = 0.33$. On remarque aussi que la valeur du gap est très faible dans le cas S=3/2 et on ne le voit d'ailleurs pas sur les spectres des excitations (fig. 6.6 3e colonne).

La figure 6.4 résume les différences entre les cas quantique et classique pour S=1/2 et S=3/2. Dans le cas quantique, la partie bleue correspond à une phase non gappée et non

dimérisée et décrite par le modèle du liquide de Luttinger pour S=1/2. Dans ce cas, α_c désigne le point critique quantique qui sépare l'état de liquide de Luttinger et l'état dimérisé caractérisé par un gap et des corrélations entre spins de vecteur d'onde incommensurable au point de Lifshitz, juste après le point de Majumdar-Ghosh (α_{MG}), selon les critères retenus dans notre cas. Dans le cas S=3/2, cette phase dimérisée apparaît plus tard mais l'incommensurabilité s'installe plus tôt que pour S=1/2. Enfin, le dernier diagramme montre les deux phases ordonnées de la chaîne classique S=3/2 avec l'apparition de l'incommensurabilité à $J_2/J_1 = 1/4$.

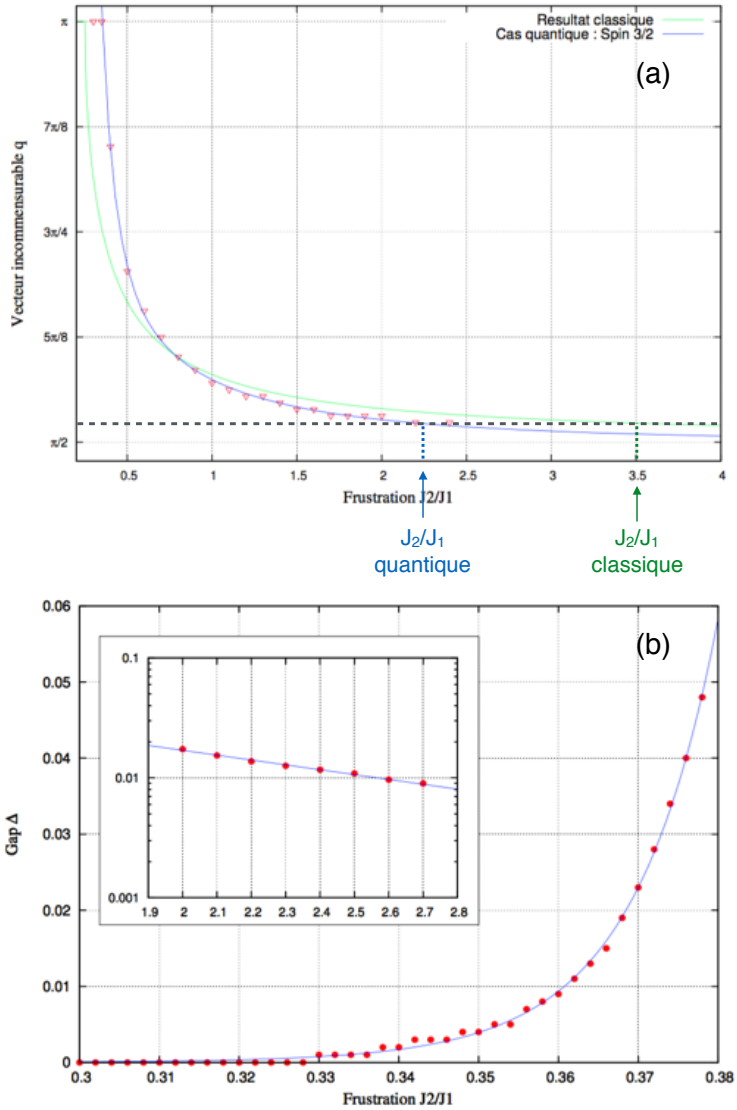


Figure 6.3 – *(a) : Evolution de la composante non-nulle du vecteur d'onde décrivant les corrélations spin-spin dans le cas quantique (triangles rouges -la ligne bleue est un guide pour les yeux-) et classique (en vert) en fonction de J_2/J_1 ; la ligne en pointillés représente la valeur de la composante non-nulle du vecteur de propagation de β-$CaCr_2O_4$ ($q = 0.477$). (b) Evolution du gap en fonction de J_2/J_1. L'insert montre cette évolution pour de plus grandes valeurs de frustration en échelle log (extraits de [Kaw14]).*

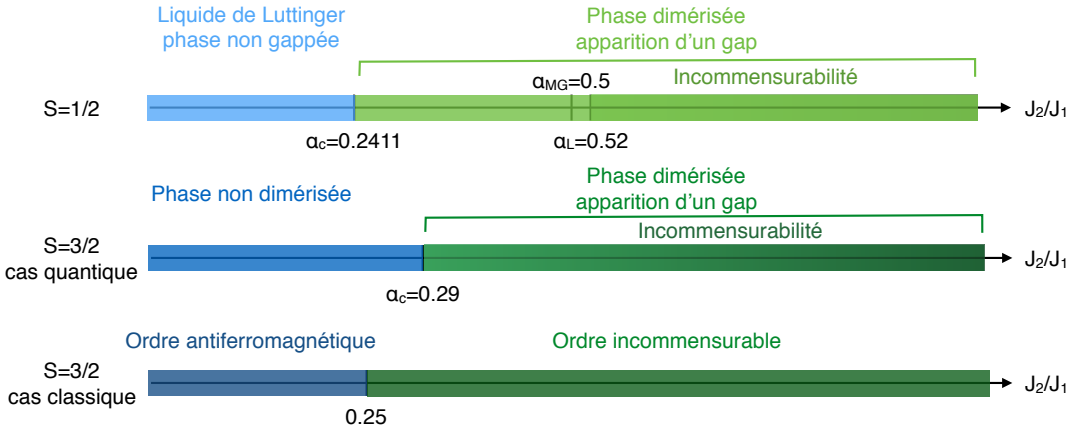


FIGURE 6.4 – *Schéma résumant les états de la chaîne frustrée en fonction du rapport J_2/J_1, pour les cas quantiques S=1/2 et S=3/2 et le cas traité en champ moyen S=3/2.*

6.3 Comparaison avec les données expérimentales : le cas de β-$CaCr_2O_4$

Les outils pour calculer le spectre des excitations pour des spins S=3/2 en diagonalisation exacte ayant été mis en place, l'objectif est d'ajuster le modèle afin de comparer les calculs théoriques aux données expérimentales mesurées sur β-$CaCr_2O_4$ dans la phase désordonnée 1D. D'une part, comparer la partie basse énergie des spectres calculés avec les données expérimentales en-dessous de T_N permettra d'ajuster les paramètres du modèle à partir des valeurs extraites expérimentalement. D'autre part, la diagonalisation exacte (ED) permet de calculer la susceptibilité statique en fonction de la température, ce qui fournit une seconde méthode pour retrouver les valeurs d'échange en ajustant la courbe expérimentale. Ce dernier point est encore en cours de réalisation et n'est pas présenté dans la suite.

Dans [DMH+11], la valeur du vecteur de propagation incommensurable a permis de fixer la valeur du rapport J_2/J_1 par la formule donnée plus haut, dans le cas S=3/2 classique. La théorie des ondes de spin (ODS) prédit que la dispersion des magnons pour une chaîne antiferromagnétique est de la forme $\omega(k) = zJS|\sin k|$ où z est le nombre de plus proches voisins, J est le couplage intra-chaîne et S la valeur du spin. Dans notre cas, $J_2/J_1 \sim 3.3$ donc J_2 est considéré comme le couplage dominant dans la chaîne. Dans le cas de la dispersion des spinons (cas quantique), la branche de plus basse énergie est de la forme $\omega(k) = \alpha J_2|\sin k|$ où α est une constante. Les figures 6.5 (c) et (d) montrent l'évolution de la dispersion d'un spinon en fonction de J_2/J_1 (partie de basse énergie du spectre). L'existence d'un gap en énergie au point $\pi/2$ pour des grandes valeurs de frustration (figure (d)) provient certainement d'artéfacts dus à des effets de taille finie dans les calculs. Ainsi, la comparaison de cette partie de basse énergie du spectre des excitations dans le cas théorique et le cas expérimental va permettre de s'ajuster sur le bon ordre de grandeur du rapport J_2/J_1 à utiliser dans le modèle théorique.

En appliquant respectivement les formules décrivant les ondes de spin et la dispersion des spinons, on obtient (voir figure 6.5 (b) et (d)) :

$$\omega(k) = 17.2|\sin k|$$

d'où $J_2^{ODS} = 5.7$ meV pour les ondes de spin et dans le cas des spinons, le rapport $J_2/J_1 = 3$

donne :

$$\omega(k) = 11|\sin k|$$

La valeur du paramètre $\alpha = 3.69$ ajustée pour une chaîne simple avec $J = 1$ meV (figure 6.5 (a)), permet de déterminer $J_2^{ED} = 4.7$ meV en diagonalisation exacte.

De plus, en comparant la courbe d'évolution de l'incommensurabilité en fonction de J_2/J_1 (figure 6.3) pour le cas classique et quantique, on se rend compte que la valeur $q = 0.477$ affinée à partir des données de diffraction des neutrons [DMH+10] correspond à un rapport $J_2/J_1 \sim 3.5$ dans le cas classique et $J_2/J_1 \sim 2 - 2.5$ dans le cas quantique (comme indiqué par les lignes en pointillés bleue et verte sur la fig. 6.3 (a)).

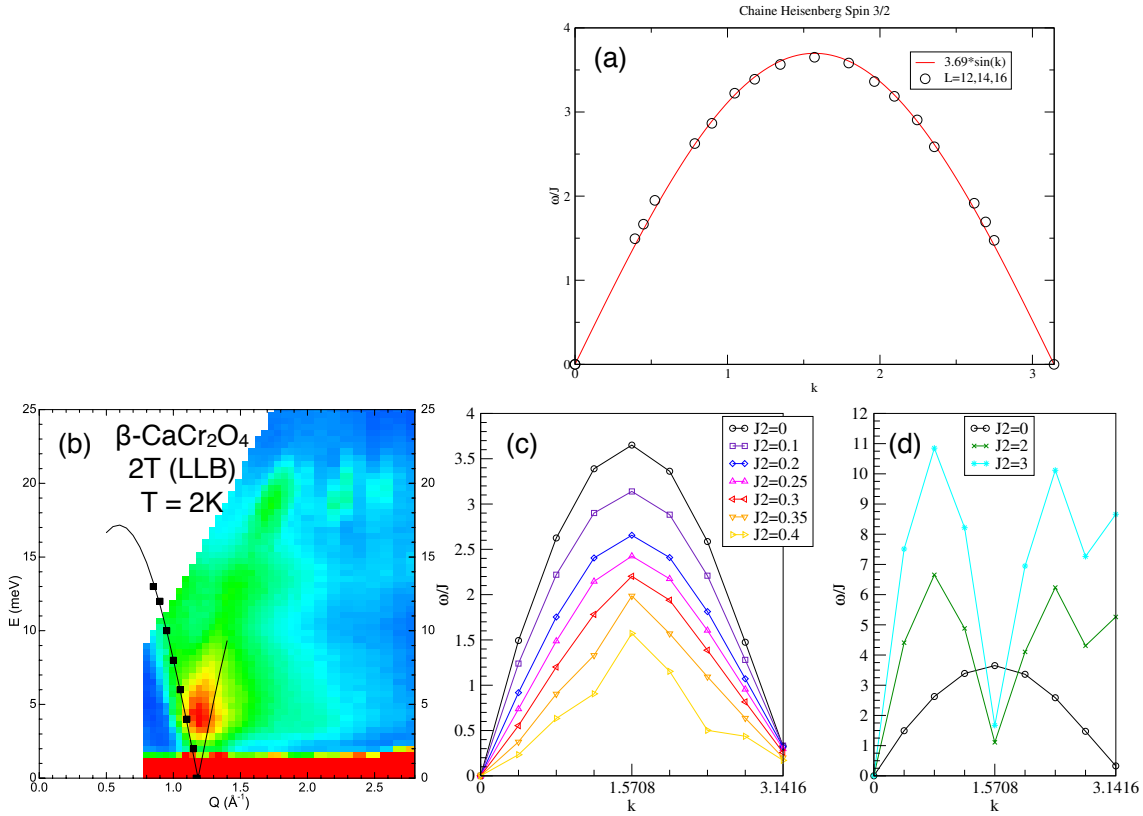


Figure 6.5 – *(a) Partie de basse énergie du spectre des excitations correspondant à la dispersion d'un spinon dans le cas d'une chaîne de Heisenberg simple S=3/2 (cas quantique). La courbe rouge est un ajustement de la dispersion avec la formule décrite dans le texte. (b) Données expérimentales représentant le spectre des excitations mesuré sur poudre pour le composé β-$CaCr_2O_4$. Les carrés noirs repèrent la partie gauche du spectre correspondant à la forme de la dispersion dans le cas d'un monocristal. La ligne noire est un ajustement de cette forme par la fonction décrite dans le texte pour les ondes de spin. (c) et (d) Partie de basse énergie du spectre des excitations correspondant à la dispersion d'un spinon dans le cas d'une chaîne frustrée pour plusieurs valeurs de J_2 où on considère que $J_1 = 1$ (traité en diagonalisation exacte).*

6.4 Discussion sur les premiers résultats

La comparaison entre les données expérimentales et les calculs théoriques a mis en évidence un résultat intéressant : les résultats obtenus en diagonalisation exacte apportent une correction systématique à l'analyse par la théorie des ondes de spin de l'ordre de 20%. Il serait par la suite intéressant de comparer les résultats de cette méthode à l'ajustement des données de susceptibilité afin d'en tirer un facteur de renormalisation global. En effet, ce type d'analyse a été effectué par Itoh *et al.* pour différents composés quasi-unidimensionnels de Heisenberg avec différentes valeurs de spin (S=3/2, S=2 et S=1) [IYY+12]. Dans chaque cas, les paramètres d'échange extraits de la dispersion des ondes de spin et des données de susceptibilité ont été confrontés à des calculs par les méthodes de Monte Carlo quantique et de développement en $1/S$. Pour le cas de S=3/2, ces comparaisons montrent qu'il y a une renormalisation de l'ordre de 15 à 20 % entre le traitement quantique et le traitement par la théorie des ondes de spin.

D'autre part, il a été argumenté dans les chapitres précédents que dans le spectre des excitations, les ondes de spin correspondent à un signal à basse énergie et le signal à haute énergie observé dans la phase ordonnée de β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ et β-$CaCr_2O_4$ sous pression correspond aux excitations 1D. De plus, ces deux parties du spectre ont des intensités comparables. En observant les spectres moyennés sur poudre correspondant au cas de β-$CaCr_2O_4$ (J_2/J_1=3) (dernière ligne des figures 6.6 et 6.7), on voit que le calcul des ondes de spin fait ressortir un poids spectral vers les basses énergies alors que le calcul en diagonalisation exacte ne semble pas faire ressortir de manière significative un signal à haute énergie (au-dessus de 6 meV d'après la partie 5).

Enfin, les calculs dans le cas S=3/2 en diagonalisation exacte ne semblent pas montrer de continuum dans le spectre des excitations, ni de gap pour la valeur de frustration correspondant à celle de β-$CaCr_2O_4$. L'hypothèse d'un régime 1D au-dessus de T_N avec un spectre présentant un continuum et la présence d'un gap n'est donc pour l'instant pas validée. Cependant, les données expérimentales accessibles dans la phase 1D ne sont qu'à haute température alors que les calculs sont effectués à T=0 K. L'effet de la température sur le spectre des excitations calculé est donc inconnu. L'étude sous pression est donc ici indispensable car elle permettrait d'obtenir des données expérimentales de la phase 1D à basse température, directement comparables aux calculs.

6.5 Conclusion

Ce travail de comparaison a permis de mettre en évidence les points communs et les différences, d'une part entre le traitement en diagonalisation exacte et la théorie des ondes de spin, et d'autre part entre le cas quantique des spins S=1/2 et le cas plus classique des spins S=3/2. De plus, cela a permis de placer le cas expérimental de β-$CaCr_2O_4$ dans le contexte des chaînes de spins J_1-J_2 : les calculs en diagonalisation exact dans le cas S=3/2 semblent décrire assez bien le régime d'incommensurabilité et la comparaison des spectres des excitations expérimental et théorique ont permis de retrouver des valeurs de J_1 et J_2 assez proches, selon les deux méthodes. Cependant, le calcul du spectre des excitations dans le cas S=3/2 en diagonalisation exacte, correspondant au cas de β-$CaCr_2O_4$ n'a pas pu valider l'hypothèse selon laquelle un régime 1D s'installe à haute température avec un spectre présentant un continuum et ne confirme pas la présence d'un éventuel gap en énergie.

Ainsi, pour la suite de l'étude, l'objectif est de pouvoir reproduire de manière quantitative le spectre des excitations de β-$CaCr_2O_4$ dans la phase désordonnée 1D, les méthodes pour

ajuster les valeurs expérimentales de J_1 et J_2 étant maintenant mises en place. Cet ajustement par le calcul exact sera ainsi couplé à l'étude sous pression de β-$CaCr_2O_4$, dans laquelle on espère pouvoir stabiliser la phase 1D à basse température. Enfin, le traitement quantique des spins S=3/2 en diagonalisation exacte n'a, à notre connaissance, jamais été effectué jusqu'à ce jour et la démarche de comparaison entre le cas S=1/2 et S=3/2 quantique et classique est une démarche nouvelle. Ce travail a donc donné lieu à une publication en cours de préparation.

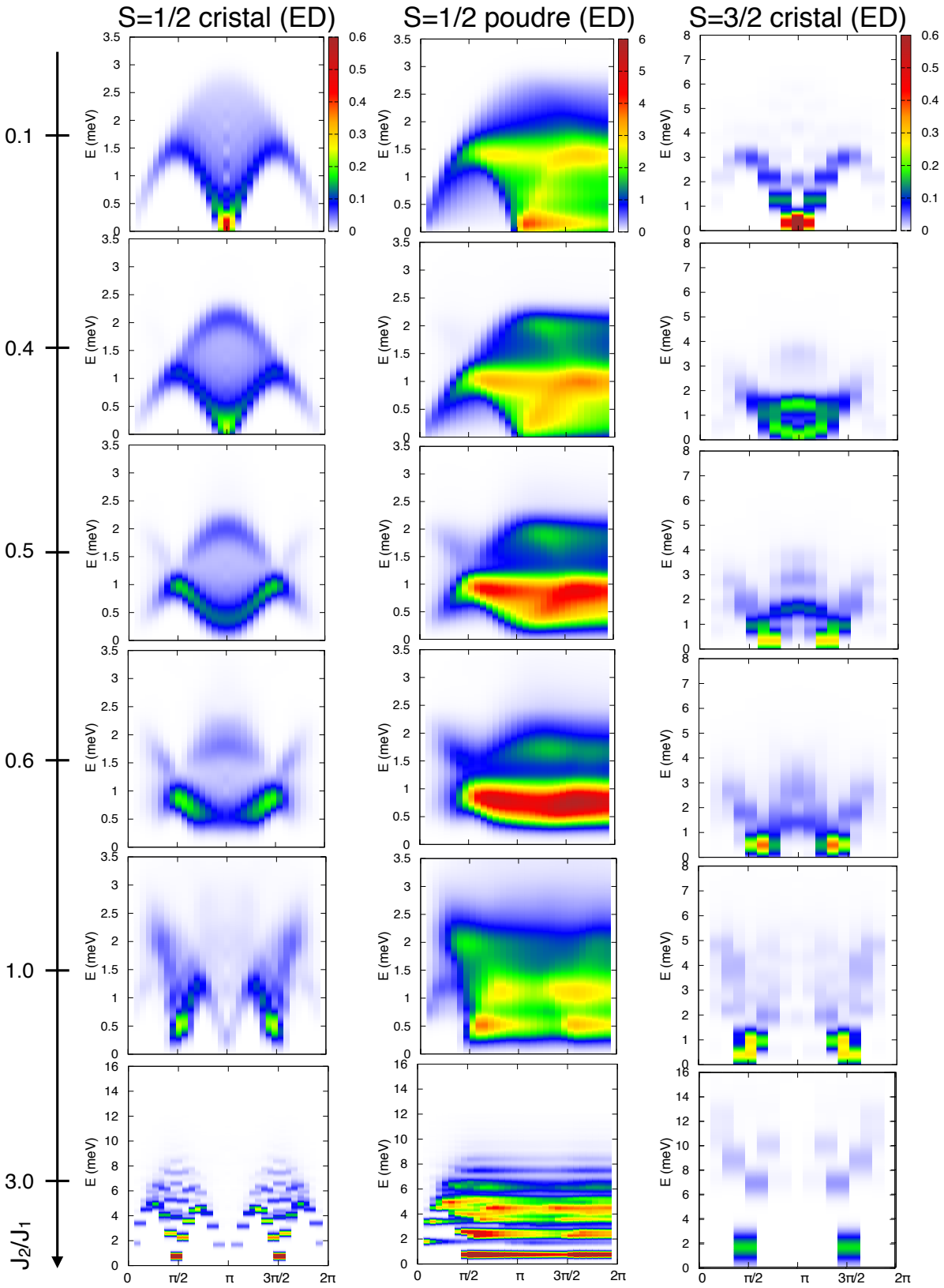


FIGURE 6.6 – *(Figure sur deux pages) Spectre des excitations calculés pour les cas S=1/2 (colonne 1) et S=3/2 (colonne 3) en fonction de J_2/J_1= 0.1, 0.4, 0.5, 0.6, 1, 3. La colonne 2 correspond aux simulations des spectres sur poudre pour le cas S=1/2.*

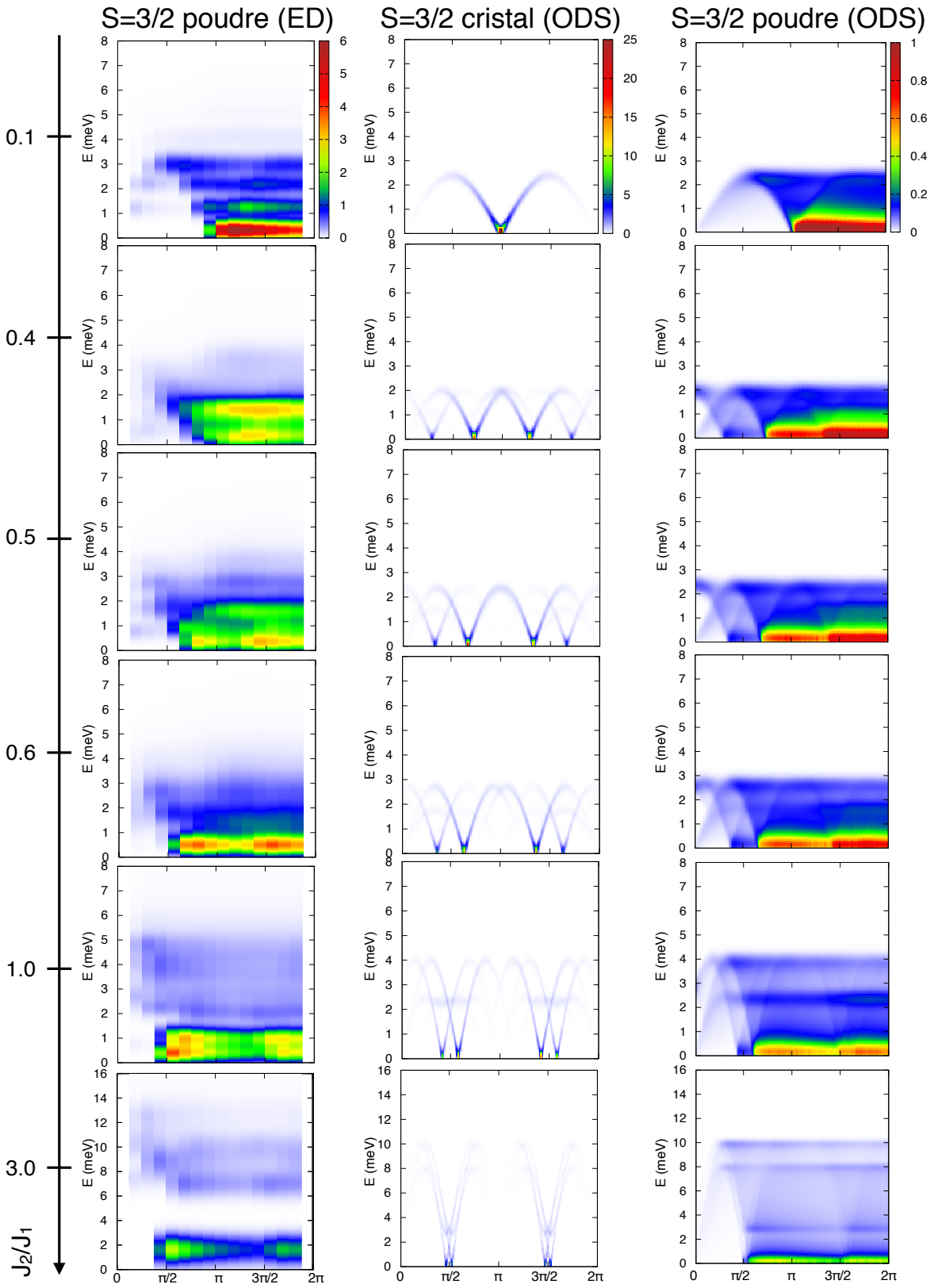


Figure 6.7 – *Spectre des excitations calculés sur poudre pour S=3/2 (colonne 1) et calculs de la dispersion des ondes de spin pour S=3/2 (colonne 2) en fonction de J_2/J_1= 0.1, 0.4, 0.5, 0.6, 1, 3. La colonne 3 correspond aux simulations des spectres sur poudre dans le cas des ondes de spin.*

Troisième partie

ETUDE D'UN RESEAU TRIANGULAIRE A DEUX DIMENSIONS S=3/2

Chapitre 7

Etude d'un système 2D à topologie triangulaire : α-$SrCr_2O_4$

Sommaire

7.1 Structure et propriétés magnétiques **110**
7.1.1 Structure cristallographique 110
7.1.2 Propriétés magnétiques 112
7.1.3 Structure magnétique 113
Affinement de la structure magnétique 113
7.2 Etude de la dynamique de spin **116**
7.2.1 Résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons 116
Dispersion des ondes de spin à basse température 116
Etude en température 118
7.2.2 Modélisation des données 118
Les ondes de spin 118
Diagramme de phase : 122
Calculs d'ondes de spin : 123
7.3 Discussion **125**
Effets de la distorsion du réseau triangulaire et de la présence d'un couplage second voisin : 125
Conséquences des fluctuations quantiques sur la dynamique de spin :128
7.4 Conclusion et perspectives **129**

La famille de composés triangulaires α-ACr_2O_4 (A = Ca, Sr, Ba) présente un unique type de distorsion du réseau qui dévie le système du modèle du réseau triangulaire de Heisenberg parfait. En effet, dans ces composés, les ions chrome sont arrangés en plans triangulaires distordus empilés le long de l'axe a et séparés par les cations A pour former une structure orthorhombique. La distorsion au sein des plans triangulaires implique 4 distances différentes entre ions Cr^{3+} premiers voisins, et a été étudiée dans le cas de α-$CaCr_2O_4$ par Toth *et al.* [TLK+11] et dans le cas de α-$SrCr_2O_4$ par Dutton *et al.* [DCPS+11]. Une comparaison des trois composés de la famille a ensuite été réalisée par Hardy *et al.* [HMDA13] qui a montré que le degré de distorsion dans cette famille dépend de la taille du cation A. En effet, l'amplitude de distorsion, définie comme la différence entre les distances extrêmes divisée par la moyenne des 4 distances, diminue avec le rayon cationique ($r_{Ca} < r_{Sr} < r_{Ba}$), c'est-à-dire avec la distance qui sépare les plans de chromes et affecte ainsi les propriétés magnétiques. La présence de multiferroïcité a aussi été étudiée dans ces trois composés [ZLW+12].

Le principal but de l'étude du composé α-$SrCr_2O_4$ pendant ma thèse a été de mesurer la dispersion des ondes de spin par diffusion inélastique des neutrons et en particulier de caractériser l'effet de la distorsion et de la basse dimensionnalité sur les propriété dynamiques de ce composé. Dans la première partie de ce chapitre, l'analyse des propriétés magnétiques et des structures cristallographique et magnétique est reproduite dans le cas du composé α-$SrCr_2O_4$, à partir de données d'aimantation et de diffraction mesurées avant ma thèse. Une comparaison de la structure et des propriétés magnétiques pour les trois composés de la famille est ensuite présentée, résumant notamment les résultats rapportés par [TLK+11, DCPS+11, HMDA13] et les résultats obtenus sur nos données expérimentales concernant α-$SrCr_2O_4$. La seconde partie est consacrée à l'étude de la dynamique de spin faite pendant ma thèse pour le composé α-$SrCr_2O_4$.

7.1 Structure et propriétés magnétiques

7.1.1 Structure cristallographique

Les trois composés de la famille α-ACr_2O_4 cristallisent dans une structure orthorhombique de groupe d'espace *Pmmn* constituée d'un empilement le long de l'axe a de plans distordus triangulaires d'octaèdres CrO_6 liés par les côtés et formés par deux sites non-équivalents d'ions chrome (en bleu et vert dans la figure 7.1).

La structure cristallographique du composé α-$SrCr_2O_4$ a été affinée par méthode de Rietveld à partir de données à 3 K de diffraction haute résolution des neutrons, mesurées sur le diffractomètre D2B à l'ILL. Les paramètres de maille et les positions atomiques sont donnés dans le tableau 7.1. Le léger décalage de l'ion Cr(1) de la position 1/2 suivant l'axe c provoque une distorsion du plan triangulaire faisant ainsi apparaître 4 distances premiers voisins différentes entre les ions chrome et qui sont schématisées sur la figure 7.2. On définit ainsi deux distances le long de la chaîne suivant l'axe b notées d_{ch1} et d_{ch2} et deux distances le long des montants zigzag notées d_{zz1} et d_{zz2}. Afin de comparer le degré de distorsion et la distance inter-plan en fonction de la nature du cation A, la structure cristallographique a aussi été affinée pour le composé au barium, dont les données de diffraction ont été enregistrée avant ma thèse. Le rayon cationique, le degré de distorsion tirés de [HMDA13] pour les trois composés de la famille, sont mis en parallèle avec les paramètres de maille et les distances inter-chrome déterminés à partir de l'affinement des données de diffraction des neutrons dans le cas des composés au strontium et au barium et extraits de [TLK+11] pour le composé au calcium (voir tableau 7.2). On remarque que plus le rayon cationique est grand, moins le plan

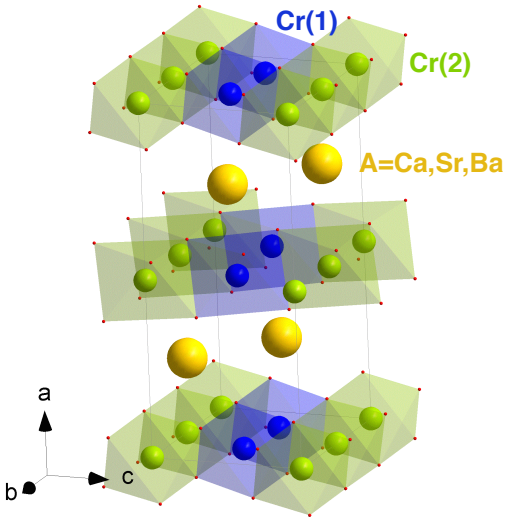


Figure 7.1 – *Structure cristallographique des composés de la famille α-ACr_2O_4 (A = Ca, Sr, Ba). Les deux sites non-équivalents de chrome sont représentés en bleu et vert, les cations A sont représentés en jaune. Les ions oxygène (en rouge) forment un environnement octaédrique autour des ions chrome.*

triangulaire semble distordu, et dans le cas du Barium, les données de diffraction ne font plus ressortir que deux distances inter-chrome différentes, une le long des chaînes et l'autre le long des montants zigzag. Le cas de α-$BaCr_2O_4$ est donc le cas où les plans triangulaires dans le plan (b, c) sont les plus isotropes. De plus il s'agit du système où la basse dimensionnalité est la plus grande (la distance inter-plan est la plus grande).

D'autre part, l'affinement de la structure de α-$SrCr_2O_4$ a mis en évidence le décalage de l'ion Cr(1) hors du plan triangulaire (le long de l'axe a). Ce décalage provoque un léger plissement de la couche triangulaire d'ions chrome qui s'accentue lors de la mise en ordre à la température de Néel. Ainsi, comme illustré sur la figure 7.2 les distances inter-plan entre les ions Cr(1) et Cr(2) sont légèrement différentes. Les paramètres de maille, les coordonnées de Cr(1) et les distances inter-plan pour plusieurs températures sont résumés dans le tableau 7.3.

L'évolution en température de cette distorsion hors plan de la couche de chrome est à mettre en relation avec l'évolution des paramètres de maille. En effet, on remarque que le paramètre a suit une évolution particulière puisque lorsque la température diminue, il se contracte jusqu'à environ 100 K avant d'augmenter avec un point d'inflexion autour de la température de Néel (fig.7.3). Le degré de distorsion hors plan suit donc le paramètre a, dont l'expansion semble favoriser la distorsion du plan. Cette évolution particulière du paramètre a est propre à toute la famille puisqu'il est aussi observé dans α-$CaCr_2O_4$ [TLK+11] mais aussi dans la phase β de ce même composé [DMH+10]. Enfin, il faut noter que le rapport des paramètres c/b est proche de la valeur $\cos 30$, valeur attendue pour un réseau hexagonal parfait, ce qui explique que la structure des couches de CrO_2 présente une symétrie pseudo-hexagonale.

a (Å)	11.6279(2)				
b (Å)	5.8727(8)				
c (Å)	5.1006(8)				
V (Å^3)	348.68(1)				
atome	site de Wyckoff	x	y	z	Occupation
Sr(1)	2b	1/4	3/4	0.1469(17)	0.25
Sr(2)	2a	3/4	3/4	0.4597(15)	0.25
Cr(1)	4f	0.4993(11)	1/4	0.4955(27)	0.5
Cr(2)	4c	0	0	0	0.5
O(1)	4f	0.5937(8)	1/4	0.1569(17)	0.5
O(2)	4f	0.4169(6)	1/4	0.8334(18)	0.5
O(3)	8g	0.4071(5)	0.4926(10)	0.3314(13)	1
R_{Bragg}(%)	13.2				
χ^2	8.60				

TABLE 7.1 – *Positions atomiques et paramètres de maille affinés à partir des données de diffraction haute résolution des neutrons mesurées sur D2B (ILL) pour α-$SrCr_2O_4$ à 3 K. Le groupe d'espace est Pmmn.*

7.1.2 Propriétés magnétiques

L'évolution de l'aimantation en fonction température a été mesurée pour le composé au strontium avant ma thèse, au laboratoire CRISMAT à Caen. Les données ont été enregistrées entre 2 et 300 K sous un champ statique de 1000 Oe. L'aimantation étant linéaire avec le champ pour cette gamme de champ statique, on peut en déduire la susceptibilité magnétique, qui est tracée en fonction de la température dans la figure 7.4 (c). Les données au-dessus de 150 K ont été affinées par une loi de Curie-Weiss, ce qui a permis d'extraire : θ_{CW} = -680 K±10 K et μ_{eff}=3.10(2) μ_B, valeur proche du moment attendu pour un ion libre de chrome de contribution orbitale nulle $g\sqrt{S(S+1)}$=3.87 μ_B ; la différence entre le paramètre tiré de l'affinement et la valeur théorique du moment effectif peut provenir du fait que l'intervalle en température de l'affinement est assez petit et que le système n'est pas dans un régime totalement paramagnétique dans cette gamme de température. La contribution diamagnétique est négligeable et n'est pas prise en compte dans l'affinement ($\chi_0 \simeq 6.10^{-4}$ emu/mol.Oe). La valeur moyenne de l'échange magnétique pour un plan triangulaire peut être estimée par la relation : $k_B\theta_{CW} = S(S+1)zJ_{moy}/3$ où z est le nombre de premiers voisins ($z = 6$ pour un réseau triangulaire) [TLK+11]. En utilisant la valeur affinée de la température de Curie-Weiss, on obtient dans notre cas $J_{moy} = 7.8(2)$ meV. Par comparaison, la valeur estimée par Dutton *et al.* pour α-$SrCr_2O_4$ est $J_{moy} = 6.8$ meV [DCPS+11], proche de la valeur rapportée par S. Toth dans le cas de α-$CaCr_2O_4$ ($J_{moy} = 6.48$ meV)[TLK+11]. La qualité des données récoltées avant ma thèse peuvent expliquer la nette différence entre cet affinement et les résultats rapportés par Dutton *et al.*. Il serait nécessaire de répéter la mesure avec un plus fort champ statique, ce qui n'a pas été réalisé pendant ma thèse par manque de temps.

A basse température, la courbe de susceptibilité montre une claire anomalie autour de 40 K indiquant une transition vers un ordre antiferromagnétique. La courbe représentant la dérivée de la susceptibilité en fonction de la température présentée en figure 7.4 (d) permet de déterminer la température de transition qui est estimée à $T_N \sim 41$ K.

La température de Néel pour les trois composés de la famille a été déterminée de manière

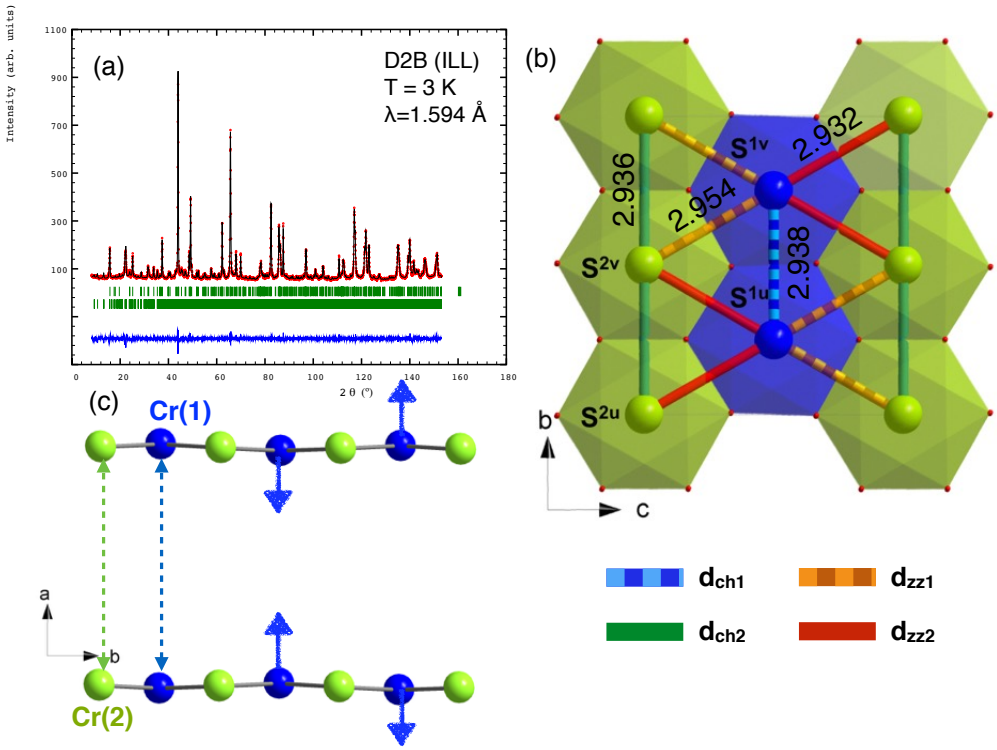


Figure 7.2 – *(a) Diffractogramme haute résolution mesuré sur D2B (ILL) à T = 3 K. (b) Structure cristallographique de α-$SrCr_2O_4$ vue dans le plan (b,c). Le plan triangulaire est formé par deux octaèdres CrO_6 non-équivalents (Cr(1) en bleu et Cr(2) en vert). Les lignes en couleur désignent les quatre distances inter-chrome extraites de données des diffraction des neutrons sur D2B et résumées dans le tableau 7.2. (c) Deux couches d'ions chrome sont représentées (dans le plan (a,b)) pour illustrer le plissement des couches selon l'axe a. Les flèches bleues indiquent le décalage du site Cr(1) hors du plan et les flèches en pointillés indiquent les distances inter-plan reportées dans le tableau 7.3.*

plus précise par des mesures de chaleur spécifique, comme rapporté dans [HMDA13] (figure 7.4 (b)). Le tableau 7.4 résume les propriétés magnétiques macroscopiques pour les trois composés, déterminés à partir des mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique. Le rapport $f = |\theta_{CW}/T_N|$ est donné en 3e ligne. Ce rapport dépend notamment de la dimensionnalité du système et du degré de frustration entre les interactions. Le composé au barium étant à priori celui qui présente le caractère bidimensionnel le plus fort dans la famille, on pourrait déduire de ces rapports que la frustration est la plus forte dans le composé α-$SrCr_2O_4$. Encore une fois, au vu de la qualité des données qui ont été mesurées avant ma thèse, il serait nécessaire de répéter les mesures d'aimantation en fonction de la température pour le composé au strontium et au barium. Par manque de temps, ces mesures n'ont pas été reproduites dans le cadre de ma thèse.

7.1.3 Structure magnétique

Affinement de la structure magnétique

La structure magnétique de α-$SrCr_2O_4$ a été affinée à partir des données de diffraction des neutrons sur poudre mesurées sur le diffractomètre G4.1 au LLB. En-dessous de 45 K des

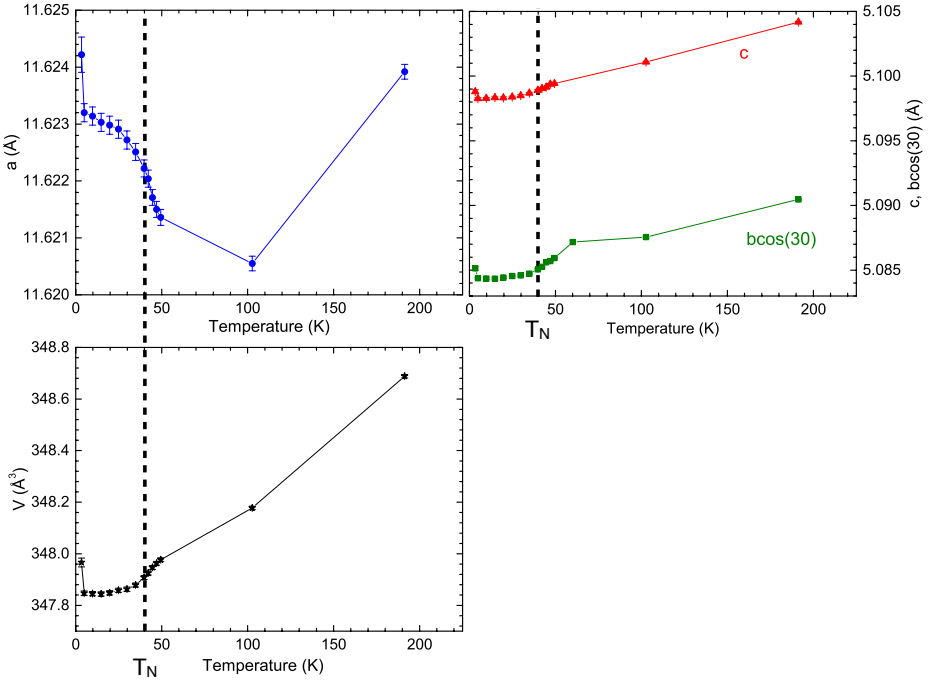


FIGURE 7.3 – *Evolution des paramètres de maille en fonction de la température.*

pics de Bragg magnétiques apparaissent en supplément des pics nucléaires et sont indiqués par des flèches sur le diffractogramme présenté en figure 7.5 (a). La figure 7.5 (c) montre l'évolution du pic magnétique le plus intense en température et montre qu'à 50 K, le pic de Bragg magnétique est remplacé par une large bosse, indiquant la persistance de corrélations à courte portée au-dessus de T_N, comme observé dans d'autres systèmes de basse dimension [HTC+08, TLK+11]. D'autre part, les pics magnétiques observés à basse température sont très larges et dépassent la résolution instrumentale. Cette largeur peut être due à des corrélations de courte portée, notamment à deux dimensions. Tout comme dans le cas de α-$CaCr_2O_4$, l'affinement du vecteur de propagation donne une valeur proche de la valeur commensurable (0 1/3 0). L'affinement s'avère cependant meilleur avec une valeur incommensurable de (0 0.318(4) 0), valeur proche de celle rapportée par Dutton *et al.* [DCPS+11]. Seules les réflexions magnétiques où h est impair sont observées, ce qui témoigne d'une interaction inter-plan antiferromagnétique, la maille élémentaire contenant deux plans triangulaires le long de l'axe a.

L'analyse des solutions magnétiques compatibles avec les symétries du groupe d'espace *Pmmn* fait ressortir 4 représentations irréductibles du groupe d'espace pour le vecteur de propagation **k**=(0 0.32 0), sur les sites cristallographiques des deux atomes de chrome. Ces 4 représentations irréductibles sont listées dans le tableau 7.5.

Chaque représentation irréductible contient 3 fonctions de base ψ_i (i=(1,2,3)) et comme il a été démontré pour α-$CaCr_2O_4$ [TLK+11], le meilleur affinement est obtenu en utilisant la combinaison des deux fonctions $\Gamma_1\psi_1$ et $\Gamma_2\psi_3$ pour décrire l'orientation des moments sur les sites de chrome. Connaissant la structure magnétique de α-$CaCr_2O_4$, le modèle attendu est une structure magnétique hélicoïdale avec les moments confinés dans le plan (a,c). Le modèle retenu est donc tel que $\psi = \alpha\psi_1 + i\beta\psi_3$, le coefficient imaginaire devant ψ_3 décrivant la rotation des moments dans le plan (a,c). Les sites de chrome Cr(1) et Cr(2) n'étant pas reliés par symétrie, il existe un déphasage entre les moments sur ces deux sites qui a été

	α-$CaCr_2O_4$	α-$SrCr_2O_4$	α-$BaCr_2O_4$
$<r_A>$ [HMDA13]	1.00 Å	1.18 Å	1.35 Å
distorsion [HMDA13]	0.018	0.015	0.005
a	11.0579 Å [TLK+11]	11.6279(2) Å (T = 3 K)	12.2807(3) Å (T = 10 K)
b	5.8239 Å	5.8727(8) Å	5.9132(2) Å
c	5.0553 Å	5.1006(8) Å	5.1382(2) Å
d_{ch1}	2.911 Å [TLK+11]	2.938(1) Å (T = 3 K)	2.956(1) Å (T = 10 K)
d_{ch2}	2.907 Å	2.936(1) Å	2.956(1) Å
d_{zz1}	2.939 Å	2.954(4) Å	2.960(20) Å
d_{zz2}	2.889 Å	2.932(4) Å	2.960(20) Å
$d_{interplan}$	5.50 Å [TLK+11]	5.825(3) Å (T = 3 K)	5.93(3) Å (T = 10 K)

Table 7.2 – *Distances entre ions chrome affinées à partir des données de diffraction haute résolution des neutrons pour α-$SrCr_2O_4$ à 3 K et comparaison avec les composés au calcium et au barium, à 3K et 10K respectivement. Le rayon du cation A et les paramètres de mailles sont aussi indiqués pour les trois composés.*

	100 K	43 K	3K
a	11.6208(2) Å	11.6225(2) Å	11.6279(2) Å
b	5.8742(7) Å	5.8716(7) Å	5.8727(8) Å
c	5.1015(7) Å	5.0996(7) Å	5.1006(8) Å
Cr(1) x	0.5005(9)	0.4988(9)	0.4984(10)
z	0.4916(3)	0.4889(3)	0.4903(3)
Cr(1)-Cr(1) inter-plan	5.799(15) Å	5.839(15) Å	5.851(16) Å
Cr(2)-Cr(2) inter-plan	5.810(0) Å	5.811(0) Å	5.814(0) Å

Table 7.3 – *Paramètres de maille, position du site Cr(1) et distances inter-plan (voir figure 7.2) affinées à partir des données de diffraction haute résolution des neutrons pour α-$SrCr_2O_4$ à 100 K, 43 K et 3 K.*

affiné à une valeur proche de $2\pi/8$. La valeur des moments magnétiques sur les sites de chrome sont tirés des coefficients α et β, qui sont affinés de manière indépendante et donnent $m_x = 2.62(1)\mu_B$ et $m_z = 1.56(20)\mu_B$. L'affinement ne permet pas déterminer si le plan de rotation des moments est elliptique ($\alpha \neq \beta$) ou circulaire ($\alpha = \beta$). Dans le cas où les coefficients α et β sont contraints à être égaux, l'affinement donne $m_x = m_z = 2.22(3)\mu_B$ Pour une structure hélicoïdale, la valeur du moment ordonné correspond à la composante maximale : $m = 2.62(1)\mu_B$ ($m = 2.22(3)\mu_B$ si $\alpha = \beta$).

On peut remarquer d'une part que malgré une distorsion du réseau plus faible, l'incommensurabilité dans le composé au strontium est plus importante que dans α-$CaCr_2O_4$ pour lequel le vecteur de propagation est très proche de (0 1/3 0) [CMD+11, TLK+11]. Par comparaison, le vecteur de propagation a été affiné pour le composé α-$BaCr_2O_4$, où les plans triangulaires sont plus isotropes, et sa valeur est comparable à celle trouvée pour le cas du calcium : **k**=(0 0.332(1) 0). α-$SrCr_2O_4$ semble donc à mi-chemin entre le cas très particulier du calcium où la forte distorsion le long de la chaîne et le long des montants zigzag semble se compenser pour stabiliser une structure à 120°, et le cas ideal du réseau triangulaire isotrope. D'autre part, la valeur du moment ordonné est réduite de manière significative par rapport à la valeur attendue pour un ion de spin S=3/2 : $gS\mu_B = 3\mu_B$. De manière générale, une telle

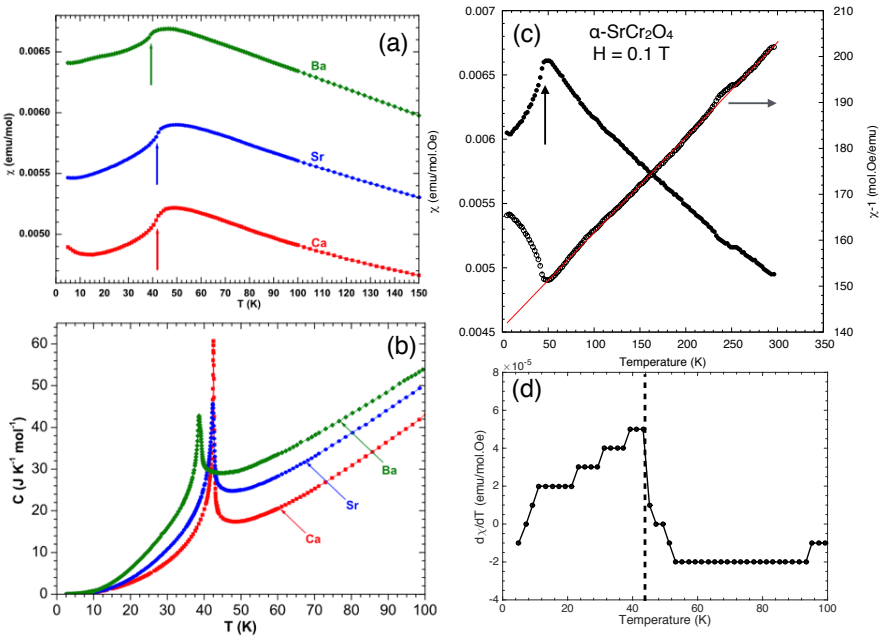


FIGURE 7.4 – *(a) Partie basse température de la susceptibilité magnétique pour les trois composés de la famille α-ACr_2O_4 ; les flèches indiquent les points d'inflexion accompagnant la transition antiferromagnétique (extrait de [HMDA13]). (b) Courbes de chaleur spécifique en fonction de la température pour les trois composés (extrait de [HMDA13]). (c) Courbe de susceptibilité en fonction de la température pour α-$SrCr_2O_4$ mesurée sous un champ statique de 0.1T. Un ajustement de Curie-Weiss effectué sur la courbe inverse de la susceptibilité est indiqué par la droite en rouge (échelle de droite). (d) Dérivée de la susceptibilité en fonction de la température pour α-$SrCr_2O_4$. La ligne en pointillés indique la transition antiferromagnétique qui a lieu autour de 41 K.*

réduction du moment est accompagnée de fluctuations de la composante longitudinale du moment provoquée par des fluctuations quantiques. Ces fluctuations longitudinales affectent fortement la dynamique de spin et cet aspect est étudié dans la section suivante.

7.2 Etude de la dynamique de spin

7.2.1 Résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons

Dispersion des ondes de spin à basse température

Afin de déterminer les valeurs des couplages magnétiques associés aux distances entre les ions chrome, la dispersion des ondes de spin a été mesurée dans plusieurs directions du plan (0 k l) à basse température sur le spectromètre thermique 2T en utilisant une valeur du vecteur d'onde final $k_f = 2.662$ Å^{-1} (permettant d'obtenir une résolution en énergie d'environ 1.2 meV). L'échantillon utilisé est sous forme d'un monocristal, synthétisé au laboratoire CRISMAT à Caen en collaboration avec Christine Martin. La figure 7.6 montre l'orientation des axes cristallographiques par rapport à l'échantillon. Dans ce composé, la symétrie pseudo-hexagonale évoquée dans la première partie conduit à la formation de 3 mâcles, qui dans notre cas, partagent l'axe a et sont tournés de 60° les uns par rapport aux autres (voir figure 7.6).

Sur le schéma de la figure 7.6, les trois couleurs représentent les trois mâcles, les croix où les

	α-$CaCr_2O_4$	α-$SrCr_2O_4$	α-$BaCr_2O_4$
T_N [HMDA13]	42 K	42 K 41 K (ce travail)	39 K
θ_{CW}	-564 K [TLK+11]	-596 K [DCPS+11] -680(10) K (ce travail)	-447(1) K (ce travail)
$f = \lvert\frac{\theta_{CW}}{T_N}\rvert$	∼13	∼16	∼11
J_{moy}	6.48 meV [TLK+11]	6.85 meV ([DCPS+11] 7.81(20) meV (ce travail)	5.13(2) meV (ce travail)

Table 7.4 – *Propriétés magnétiques extraites des mesures de susceptibilité et chaleur spécifique pour les trois composés de la famille.*

	Cr-1 (x, y, z)	Cr-2 $(-x, y + 1/2, -z)$	Cr-3 $(x + 1/2, y + 1/2, -z)$	Cr-4 $(-x + 1/2, y, z)$
Γ_1	1	a	-a	-1
Γ_2	1	a	a	1
Γ_3	1	-a	-a	1
Γ_4	1	-a	a	-1

Table 7.5 – *Représentations irréductibles associées au groupe d'espace Pmmn et au vecteur de propagation* **k**=*(0 0.32 0). $a = e^{i\pi q}$. La solution magnétique Γ_m contient 4 représentations irréductibles telles que :* $\Gamma_m = 3\Gamma_1 \oplus 3\Gamma_2 \oplus 3\Gamma_3 \oplus 3\Gamma_4$.

3 couleurs se recouvrent représentent les pics de Bragg nucléaires et les points où les 3 couleurs se recouvrent donnent la position des pics de Bragg magnétiques. Ainsi, la dispersion des ondes de spin a été mesurée dans les directions (0 2/3 l), (0 k 0) et (0 k 1) et les cartes en fausses couleurs représentant les dispersions mesurées sont données respectivement en figures 7.7 (a), (b) et (c). En dessous de chaque carte, sont tracées des coupes à Q constant (voir schéma de la zone de Brillouin). Un ajustement de ces courbes par plusieurs fonctions Gaussiennes permet de déterminer la position en énergie des différentes branches de la dispersion, ainsi que la largueur de ces branches. Par exemple, la figure 7.7 (f) montre l'ajustement du signal inélastique sur une coupe à Q = (0 0.6 1) par une fonction Gaussienne, donnant une largueur à mi-hauteur de 1.8 ± 0.2 meV presque deux fois plus large que la résolution instrumentale pour $k_f = 2.662$ Å^{-1}, révélant ainsi une largeur conséquente des modes d'onde de spin.

Les courbes de dispersion mesurées dans le plan (0 k l) montrent aussi un gap en énergie qui provient du couplage antiferromagnétique entre les plans d'ions chrome. En effet, comme décrit dans la partie 7.1.3, à cause de ce couplage, les pics de Bragg magnétiques se trouvent dans le plan (1 k l). Afin de déterminer le couplage interplan, il est nécessaire de sonder la direction (h 4/3 0). Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre froid 4F2 avec un vecteur d'onde final $k_f = 1.55$ Å^{-1} permettant une résolution en énergie de 0.25 meV. La carte en fausses couleurs représentant le spectre mesuré dans cette direction est donnée dans la figure 7.8. Les données montrent une claire dispersion dans la direction perpendiculaire aux plans de chrome, ce qui atteste d'un couplage entre les plans non négligeable. On distingue ainsi une branche descendant jusqu'à énergie nulle, correspondant aux fluctuations des moments dans leur plan de rotation qui ne coûte aucune énergie, et une branche gappée en énergie correspondant à une fluctuation des moments hors du plan qui coûte de l'énergie liée à l'anisotropie planaire. La position de cette branche est repérée par les points noirs ce qui

	Cr-1 (x, y, z)	Cr-2 $(-x, y+1/2, -z)$	Cr-3 $(x+1/2, y+1/2, -z)$	Cr-4 $(-x+1/2, y, z)$
$\Gamma_1\psi_1$	(1,0,0)	(-a*,0,0)	(a*,0,0)	(-1,0,0)
$\Gamma_2\psi_3$	(0,0,1)	(0,0,-a*)	(0,0,a*)	(0,0,-1)

TABLE 7.6 – *Les deux fonctions de base appartenant aux représentation irréductibles décrivant le mieux la structure magnétique.*

permet de déterminer le gap au point (h 4/3 1) qui vaut $\Delta = 3S\sqrt{J_{moy}J_{int}} \simeq 2$ meV [Tot12]. En prenant la valeur de $J_{moy} = 7.81$ meV déterminée à partir des mesures de susceptibilité on trouve $J_{int} \simeq 0.025$ meV.

Etude en température

L'évolution du signal inélastique en température a été étudiée en mesurant plusieurs coupes à Q constant dans les directions (0 k 0) et (0 k 1) pour des températures allant de 3 à 150 K. Par exemple, la dépendance en température du scan en énergie à Q = (0 1.2 0) est ainsi tracée dans la figure 7.9 (a). En-dessous de la température de Néel (∼43 K), la position en énergie de la branche repérée par les points noirs diminue jusqu'à se fondre dans l'incohérent élastique lorsque les ondes de spin s'effondrent à la disparition de l'ordre magnétique. En revanche, au-dessus de cette température, un large signal inélastique persiste jusqu'à 3 fois la température de Néel (∼120 K). Les figures 7.9 (b) et (c) montrent les coupes à Q = (0 1.2 0) à T_N et juste au-dessus de T_N. Un ajustement de ces courbes a été effectué en utilisant une fonction Lorentzienne $\Gamma\omega/(\Gamma^2+\omega^2)$, l'incohérent élastique ayant été modélisé par une fonction delta centrée en E=0 convoluée par la résolution instrumentale. La largeur relative définie par Γ/ω_0 est représentée par les cercles blancs (fig. 7.9 (a)), ω_0 étant l'énergie caractéristique de l'excitation. Ces données montrent que la largeur Γ de l'excitation devient plus large que l'énergie caractéristique au-dessus de T_N, traduisant l'amortissement des excitations magnétiques au-dessus de la température d'ordre. Cette évolution en température confirme donc la persistance de corrélations à courte portée au-dessus de T_N et confirme le résultat obtenu en diffraction des neutrons (partie 7.1.3).

7.2.2 Modélisation des données

Les ondes de spin

Afin de déterminer à partir des données inélastiques les paramètres d'échanges magnétiques, les simulations de la dispersion des ondes de spin dans les directions mesurées ont été effectuées.
L'analyse de la structure cristallographique de α-$SrCr_2O_4$ a révélé un arrangement des ions chrome dans les plans triangulaires avec 4 distances inter-chrome différentes. Ces distances étant courtes, on s'attend à ce que le mécanisme d'échange magnétique soit direct et donc très sensible aux distances, faisant ainsi intervenir 4 échanges antiferromagnétiques premiers voisins (voir figure 7.10). On définit de plus un couplage antiferromagnétique faible seconds voisins s'opérant via un mécanisme de super-échange (indiqué en pointillés noirs sur la figure) ainsi qu'un couplage inter-plan antiferromagnétique faible via un mécanisme super-super-échange (via deux atomes d'oxygène). Cette analyse de structure qui permet de construire l'Hamiltonien d'échange a été rapporté par Toth *et al.* pour α-$CaCr_2O_4$ [TLK+11] et est de

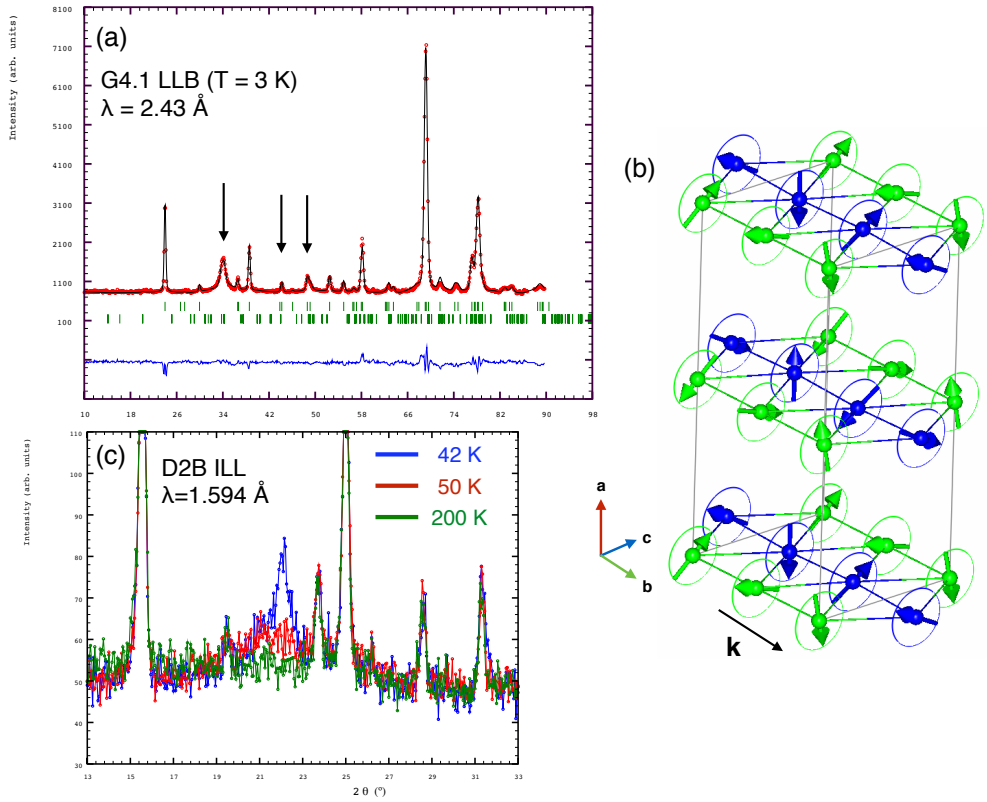


Figure 7.5 – *(a) Diffractogramme poudre mesuré sur l'instrument G4.1 (LLB) à $T = 3$ K. Les flèches pointent vers les pics de Bragg magnétiques. (b) Représentation de la structure magnétique affinée à partir des données mesurées sur G4.1 à basse température. La direction du vecteur de propagation est représentée par la flèche noire. (c) Diffractogramme mesuré sur D2B (ILL) pour trois températures différentes. Les données montrées ici correspondent à la partie à bas angle (pic de Bragg magnétique le plus intense).*

la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{nn} + \mathcal{H}_{nnn} + \mathcal{H}_{aniso}$$

Avec l'Hamiltonien d'échanges premiers voisins :

$$\begin{aligned} H_{nn} \quad = \quad & \sum_{i,j} J_{ch1}\mathbf{S^{1u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{1v}_{ij}} + \mathbf{S^{1v}_{(i-1)j}}) \\ & + J_{ch2}\mathbf{S^{2u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2v}_{ij}} + \mathbf{S^{2v}_{(i-1)j}}) \\ & + J_{zz1}\mathbf{S^{1u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{i(j-1)}} + \mathbf{S^{2v}_{i(j-1)}}) \\ & + J_{zz1}\mathbf{S^{1v}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{2v}_{ij}}) \\ & + J_{zz2}\mathbf{S^{1u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{ij}} + \mathbf{S^{2v}_{ij}}) \\ & + J_{zz2}\mathbf{S^{1v}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{(i+1)(j-1)}} + \mathbf{S^{2v}_{i(j-1)}}) \end{aligned} \tag{7.1}$$

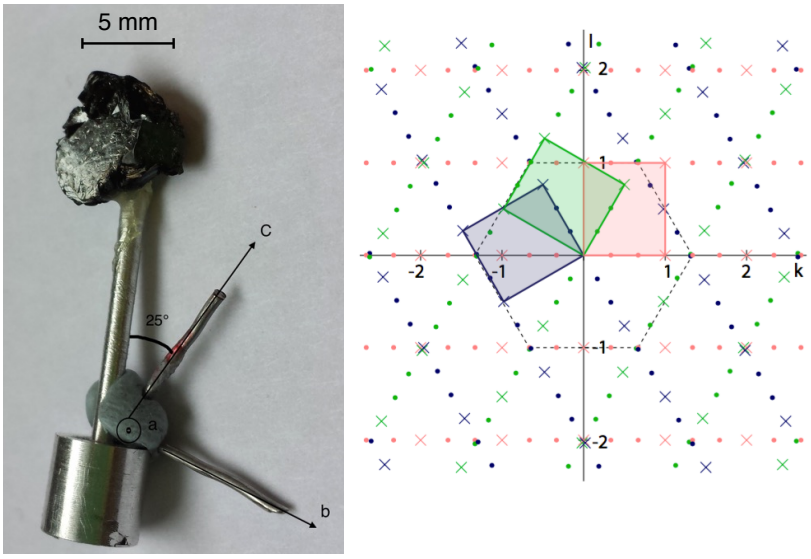


FIGURE 7.6 – *à gauche : Photo du cristal utilisé pour les mesures de diffusion inélastique des neutrons. Les flèches indiquent la direction des axes cristallograhiques. à droite : schéma du plan de l'espace réciproque (1 k l) tiré de [TLK+11]. Les trois couleurs représentent les trois mâcles, les rectangles illustrent la rotation de la maille orthorhombique autour de l'axe a. Les croix indiquent les réflexions nucléaires et les points indiquent la périodicité du vecteur de propagation de la structure magnétique. Enfin, la première zone de Brillouin est indiquée par les pointillés.*

et l'Hamiltonien d'échanges seconds voisins

$$\begin{aligned} H_{nnn} \quad = J_{nnn} \quad & \sum_{i,j} \mathbf{S^{2u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{1u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{1u}_{(i+1)(j-1)}}) \\ & + \mathbf{S^{2v}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2v}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{1v}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{1v}_{(i+1)(j-1)}}) \\ & + \mathbf{S^{1u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{1u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{2v}_{i(j+1)}} + \mathbf{S^{2v}_{ij}}) \\ & + \mathbf{S^{1v}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{2v}_{ij}}) \\ & + \mathbf{S^{1v}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{1v}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{2u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{2u}_{(i+1)(j+1)}}) \end{aligned} \tag{7.2}$$

$$H_{aniso} = \sum_i D(\mathbf{S_i} n)^2 \tag{7.3}$$

$\mathbf{S^{\alpha}_{ij}}$ représente un spin sur un site Cr^{3+} où $\alpha \in \{1u, 2u, 1v, 2v\}$ comme indiqué sur la figure 7.10 et i et j sont les indices de la maille élémentaire, respectivement le long des axes b et c. D est un terme d'anisotropie planaire correspondant au plan de rotation des moments magnétiques (dans le plan (a,c)), n étant un vecteur perpendiculaire à ce plan. Les calculs d'onde de spin ont été effectués en supposant un unique terme pour l'échange second voisin et l'échange inter-plan antiferromagnétique (qui n'influence pas la valeur du vecteur de propagation).

Le nombre de paramètres à ajuster étant important, on définit des paramètres tenant compte de la distorsion dans la direction des montants zigzag (noté Δ_1) et dans la direction des chaînes (noté Δ_2) en effectuant la transformation suivante sur les couplages d'échange [TLK+11] :

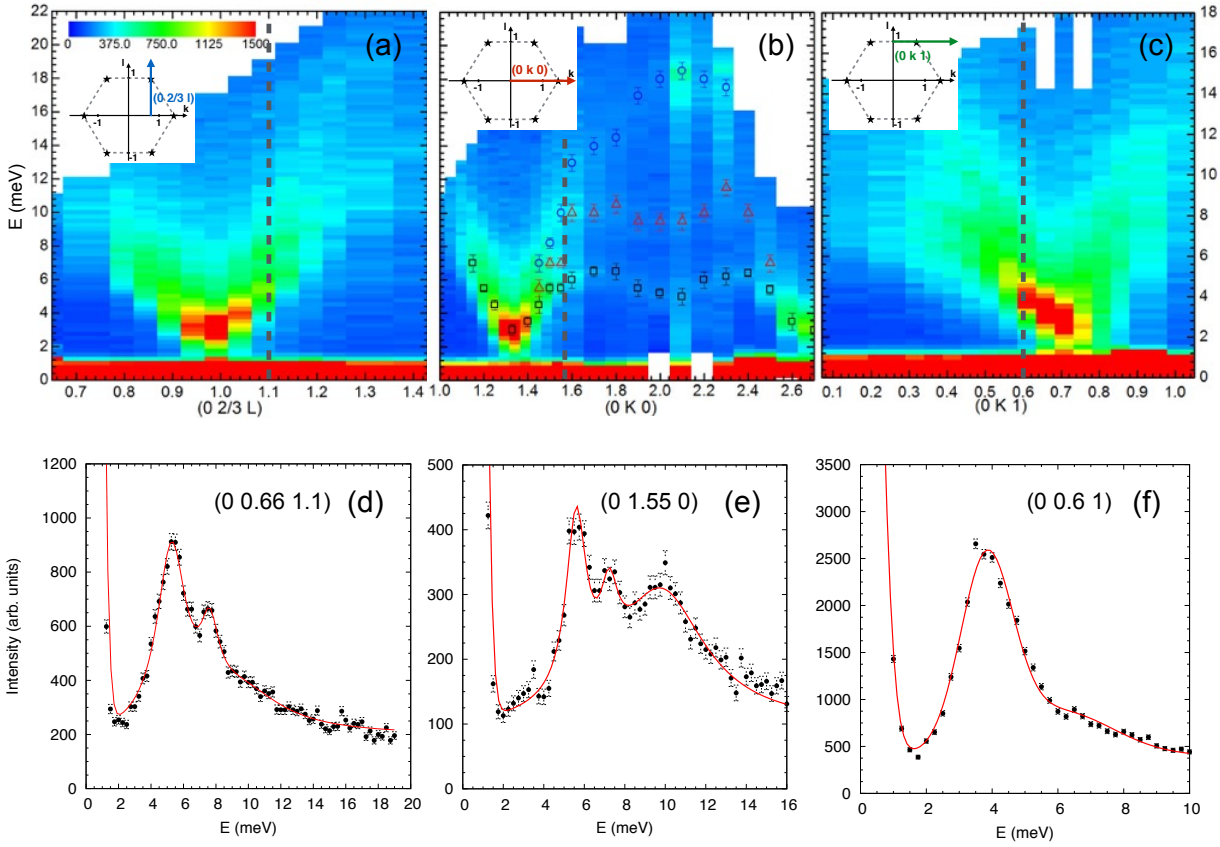


Figure 7.7 – *(a)-(c) Cartes en fausses couleurs représentant la dispersion des ondes de spin dans les directions (0 2/3 l), (0 k 0) et (0 k 1) mesurées sur le spectromètre 2T (LLB) à T = 4 K. Les schémas en haut à gauche de chaque carte indiquent ces directions dans la première zone de Brillouin (les étoiles noires sont la projection des pics de Bragg magnétiques dans le plan (0 k l). (d)-(f) Coupes à Q constant dans les trois directions indiquées par les pointillés gris sur les cartes. Les courbes rouges représentent les ajustements des données par des fonctions gaussiennes.*

$$
\begin{aligned}
J_{mean} &= \frac{1}{4}(J_{ch1} + J_{ch2} + J_{zz1} + J_{zz2}) \\
\Delta_1 &= \frac{1}{2J_{mean}}(J_{zz1} - J_{zz2}) \\
\Delta_2 &= \frac{1}{2J_{mean}}(J_{ch1} - J_{ch2}) \\
\Delta_3 &= \frac{1}{4J_{mean}}[(J_{ch1} + J_{ch2}) - (J_{zz1} + J_{zz2})]
\end{aligned}
\tag{7.4}
$$

Δ_3 tient compte de la distorsion globale. La première étape dans la détermination des interactions magnétiques est donc de trouver les bonnes valeurs de Δ_1, Δ_2 et J_{nnn} qui stabilisent la structure magnétique déterminée par diffraction des neutrons. Par ailleurs, Toth *et al.* a montré que le vecteur de propagation de la structure magnétique dépend du paramètre de distorsion globale Δ_3. Ainsi il a été montré que la structure commensurable à 120° de

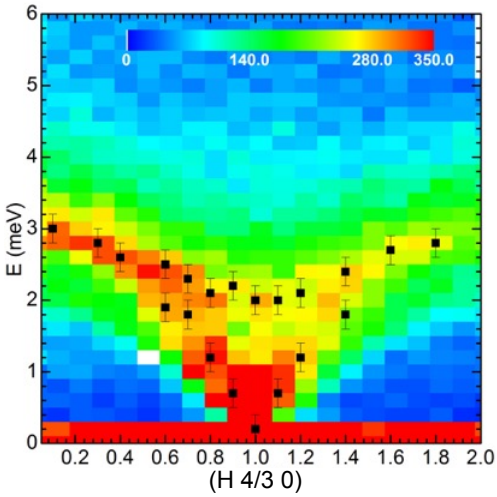


FIGURE 7.8 – *Carte en fausses couleurs représentant la dispersion des ondes de spin dans la direction (h 4/3 0) mesurée sur le spectromètre 4F2 (LLB) à T = 4 K. Les points noirs repèrent la position de la branche gappée due à l'anisotropie planaire et celle de la branche non gappée.*

vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0\ 1/3\ 0)$ est stabilisé pour $\Delta_3 = 0$. En effet d'après [TLK+11], dans le cas de α-$CaCr_2O_4$, la distorsion le long des chaînes et la distorsion le long des montants zigzag se compensent de manière à ce que la valeur moyenne des distances dans les deux directions soient comparables, ce qui explique que ce type de distorsion stabilise une structure à 120°. Ainsi, la valeur de Δ_3 est contrainte à $|\Delta_3| < 0.005$. En reprenant cette analyse dans le cas de α-$SrCr_2O_4$, l'incommensurabilité étant plus grande, il faut tenir compte d'un léger déséquilibre entre la distorsion le long des chaînes et le long de la direction zigzag. Ainsi, en utilisant le graphe fourni dans [TLK+11] donnant l'évolution du vecteur de propagation en fonction de Δ_3 (figure 7.11), on contraint le paramètre $|\Delta_3|$: $0.005 < |\Delta_3| < 0.016$.

Diagramme de phase : Afin de déterminer le jeu de paramètres qui stabilisent la bonne structure magnétique, les diagrammes de phase représentant le vecteur de propagation en fonction de J_{nnn}, Δ_1 et Δ_2 ont été calculés (voir figure 7.12). La méthode de calcul du diagramme de phase est précisée en annexe A. Sur ces diagrammes, la zone grise correspond à une zone où la structure magnétique est de vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0\ 0\ 1/2)$. Les couleurs allant du bleu au rouge foncé représentent un vecteur de propagation incommensurable de la forme $\mathbf{k} = (0\ q\ 0)$ avec en rouge le vecteur de propagation décrivant la structure de α-$SrCr_2O_4$ et en rouge foncé le vecteur commensurable $\mathbf{k} = (0\ 1/3\ 0)$. Ainsi, on voit qu'il existe plusieurs valeurs discrètes de Δ_1 et Δ_2 qui stabilisent la structure à 120°. Autrement dit, si on modifie de manière continue la distorsion dans le réseau triangulaire, le vecteur de propagation retrouve plusieurs fois la valeur commensurable $\mathbf{k} = (0\ 1/3\ 0)$ en passant continument par des valeurs incommensurables. On retrouve cet effet en comparant les trois composés de la famille α-ACr_2O_4 : comme décrit précédemment, le composé au calcium représente le cas le plus distordu où les distorsions le long des chaînes et le long de la direction zigzag se compensent pour stabiliser une structure proche de 120° ; le composé au strontium est moins distordu mais l'incommensurabilité est plus importante ; enfin, le composé au barium représente le cas le plus isotrope et on retrouve une structure commensurable comme attendu dans les réseaux triangulaires parfaits.

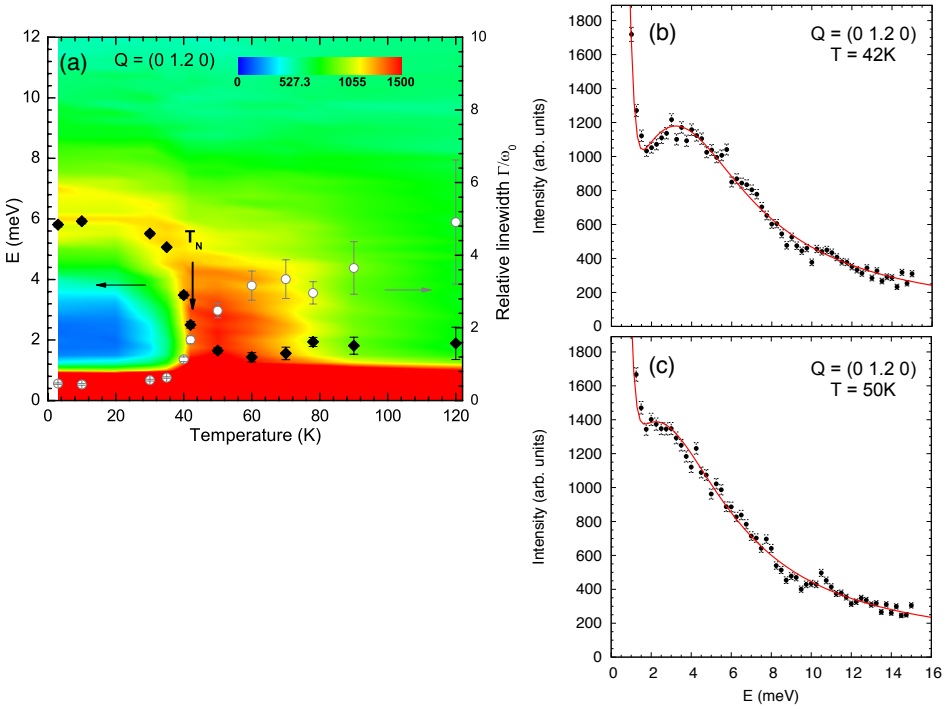


Figure 7.9 – *(a) Dépendance en température du signal à (0 1.2 0). Les losanges noirs (échelle de gauche) répèrent l'énergie caractéristique de l'excitation magnétique et les cercles blancs (échelle de droite) représentent la largeur du signal normalisée par l'énergie caractéristique. (b)-(c) Coupes à Q = (0 1.2 0) à $T \sim T_N$ et $T > T_N$*

Calculs d'ondes de spin : La position et la hauteur des branches de la dispersion des ondes de spin dans les trois directions du plan (0 k l) permettent d'ajuster les valeurs des paramètres J_{nnn}, Δ_2 et la valeur moyenne des échanges premiers voisins J_{moy}. De plus, le gap observé dans ce plan de diffusion et la dispersion dans la direction (h 4/3 0) permettent d'ajuster la valeur du couplage interplan qui est fixée à la valeur de 0.020(2) meV (voir figure 7.14).

D'autre part, des branches supplémentaires sont observées dans la dispersion du fait de la contribution des 2 autres mâcles cristallographiques. Ces branches supplémentaires sont particulièrement visibles dans la direction (0 k 0) et sont désignées par des flèches oranges dans la figure 7.13 (panneaux au milieu) qui présente pour les trois directions les simulation des ondes de spin dans les trois directions mesurées, à partir de l'Hamiltonien défini ci-dessus. Pour calculer les branches de dispersion provenant de ces trois mâcles il a ainsi fallu projeter chaque direction d'une mâcle dans le repère des deux autres mâcles et sommer les 3 contributions (détail présenté dans la figure 7.15). Par exemple, dans la direction (0 k 0), il faut sommer la contribution provenant des mâcles 2 et 3 (figurant sur le schéma) projetée sur le repère de la mâcle 1. Ainsi, le spectre total correspond à la contribution des directions (0 k 0) pour la mâcle 1, (0 2/3k l) pour la mâcle 2 et (0 2/3k -l) pour la mâcle 3. Il faut aussi noter que dans la direction (0 k 0), la position de la branche à basse énergie et sa courbure dépendent du paramètre de distorsion Δ_1, ce qui a permis d'ajuster sa valeur, comme indiqué dans la figure 7.13.

Enfin, les solutions pour Δ_1, Δ_2 et J_{nnn} qui reproduisent le mieux les données expérimentales sont indiquées par les étoiles noires sur la figure 7.12 et correspondent à Δ_1 = -0.22(2),

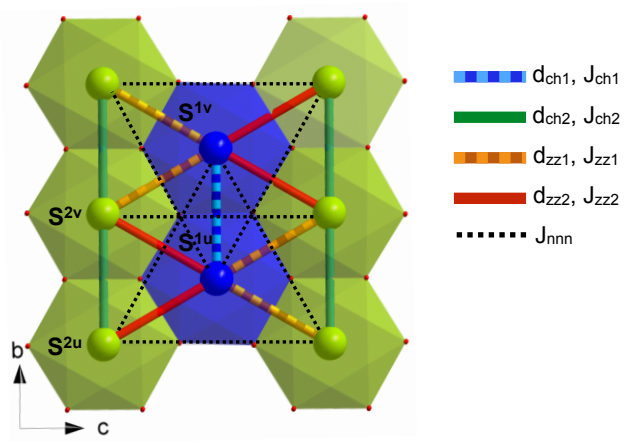


FIGURE 7.10 – *Echanges premiers voisins (en couleur) associés aux quatre distances inter-chrome et échange second voisin (pointillés noirs) choisis pour construire l'Hamiltonien d'échange.*

Δ_2 = -0.03(1) et J_{nnn} = 0.35(5) meV. Les valeurs des interactions J_{ch1}, J_{ch2}, J_{zz1} et J_{zz2} déduites de ces paramètres sont ainsi présentées dans le tableau 7.7 et comparées au cas de α-$CaCr_2O_4$ [TLH+12]. A titre de comparaison, le panneau supérieur sur la figure 7.13 montre les calculs d'onde de spin dans le cas isotrope, où un seul couplage premier voisin est pris en compte (J = 5 meV), avec un couplage second voisin J_{nnn} = 0.35(5) meV, et un couplage interplan J_{int} = 0.02 meV. La contribution des mâcles a été prise en compte dans les calculs. Bien que le modèle isotrope semble assez satisfaisant dans les directions (0 2/3 l) et (0 k 1), la courbure de la branche à basse énergie dans la direction (0 k 0) n'est pas reproduite. C'est cette courbure qui est due à la distorsion le long des montants zigzag qui justifie donc un Hamiltonien complexe avec 4 couplages différents. La légère distorsion dans la direction des chaînes, paramétrée par Δ_2 permet aussi d'ajuster l'écartement des branches dans la direction (0 k 1). On peut également remarquer que la valeur moyenne des interactions ajustées avec le modèle distordu (J_{moy} = 4.9 meV) est cohérent avec le cas isotrope où J = 5 meV.

La figure 7.16 montre la dépendance des interactions premiers voisins en fonction des distances inter-chrome pour α-$SrCr_2O_4$, en comparaison avec le cas très distordu α-$CaCr_2O_4$ et un exemple de réseau plus isotrope $CuCrO_2$ [PDM+10]. Dans les deux premiers composés, la valeur des deux couplages le long des chaînes correspond à la valeur moyenne des couplages d'échange premiers voisins dans tout le système (qui est représenté par un carré). En revanche, les valeurs des échanges le long des montants zigzag sont très écartées de ces valeurs moyennes. Cette figure illustre en fait l'influence du paramètre Δ_3 sur le vecteur de propagation de la structure magnétique comme évoqué dans la partie 7.2.2 : les valeurs de J_{zz1} et J_{zz2} sont quasiment équidistants de la valeur moyenne de J_{ch1} et J_{ch2} dans le composé au calcium ($\Delta_3 \simeq 0$) ; en revanche, il y a un déséquilibre plus prononcé entre la valeur moyenne de J_{zz1} et J_{zz2} d'une part et J_{ch1} et J_{ch2} d'autre part pour le composé au strontium ($\Delta_3 \neq 0$).
Enfin, cette comparaison montre que le modèle choisi pour l'Hamiltonien d'échange dans ces deux composés, reposant sur le fait que les valeurs d'échange dépendent fortement des distances inter-chrome, semble cohérent puisque cette dépendance semble s'appliquer aussi au cas plus isotrope $CuCrO_2$.

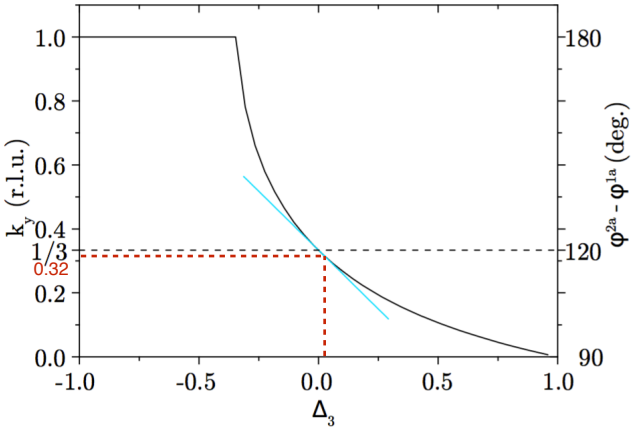


Figure 7.11 – *Dépendance de la composante k_y du vecteur de propagation en fonction du paramètre de distorsion global Δ_3 (tiré de [TLK+11]). Les lignes en pointillés rouges permettent de déterminer Δ_3 en fonction du vecteur de propagation de α-$SrCr_2O_4$.*

		ch1	ch2	zz1	zz2	J_{int}
α-$SrCr_2O_4$	distances (Å)	2.398(1)	2.936(1)	2.954(4)	2.932(4)	5.81(3)
(ce travail)	J (meV)	5.2(1)	4.9(1)	3.8(2)	6.0(2)	0.020(2)
α-$CaCr_2O_4$	distances (Å)	2.911	2.907	2.939	2.889	5.5
	J (meV)	9.1	8.6	5.8	11.8	0.027

Table 7.7 – *Valeur des couplages d'échanges tirés des paramètres ajustés Δ_1, $\Delta 2$ et J_{nnn} et associés aux distances inter-chrome pour α-$SrCr_2O_4$ et α-$CaCr_2O_4$ [TLH+12].*

7.3 Discussion

Le tableau 7.8 résume les résultats obtenus par des mesures macroscopiques, diffraction des neutrons et de l'étude de la dynamique de spin pour les trois composés de la famille. Ce qui ressort le plus de cette comparaison est la différence entre les propriétés macroscopiques et les paramètres extraits de l'étude de la dynamique de spin, en particulier pour α-$CaCr_2O_4$ et α-$SrCr_2O_4$. En effet, ces deux composés présentent une température de Néel et une température de Curie-Weiss, qui reflètent la moyenne des interactions dans le système, similaires et pourtant l'étude par diffusion inélastique des neutrons montre que les valeurs moyennes des interactions premiers voisins sont très différentes. D'autre part, dans les deux cas, le moment ordonné est réduit par des fluctuations quantiques et les ondes de spin associées présentent une largeur bien supérieure à la résolution instrumentale, traduisant un temps de vie fini. Tous ces éléments indiquent que l'état fondamental est certainement fortement affecté par des fluctuations quantiques.

Effets de la distorsion du réseau triangulaire et de la présence d'un couplage second voisin : Notamment, Toth *et al.* a rapporté dans [TLH+12] la présence d'un mode mou dans la direction (0 0 l) centré en (0 0 1) et dans la direction (0 k 0) centré en (0 2 0). Les données expérimentales collectées sur le composé au strontium montrent (fig. 7.7 (b)) en effet une branche à basse énergie centrée en (0 2 0) pouvant correspondre à ce mode mou. La direction (0 0 l) a été mesurée dans le cas de α-$SrCr_2O_4$ sur le spectromètre trois-axes IN8 à l'ILL en collaboration avec Martin Boehm. Malheureusement, un signal parasite provenant

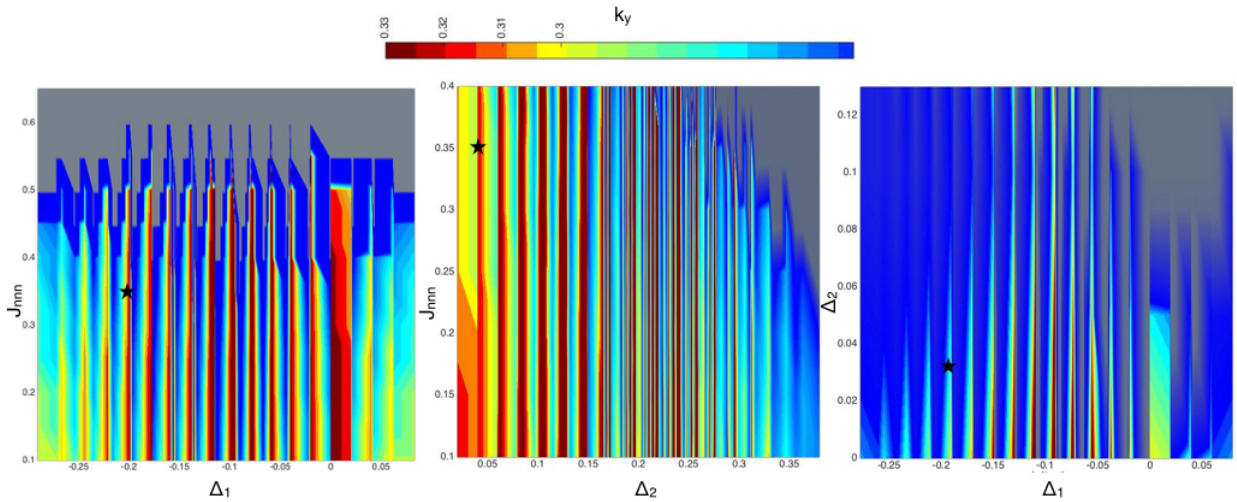


FIGURE 7.12 – *Diagrammes de phase (J_{nnn},Δ_1), (J_{nnn},Δ_2) et (Δ_2,Δ_1). Les couleurs indiquent la valeur de la composante k_y du vecteur de propagation. Les zones en gris correspondent aux régions où* $\boldsymbol{k}$ *= (0 0 1/2) et les étoiles noires indiquent les valeurs de J_{nn}, Δ_1 et Δ_2 retenues pour les calculs d'ondes de spin.*

	α-$CaCr_2O_4$	α-$SrCr_2O_4$	α-$BaCr_2O_4$
k	(0 0.3317 0) [TLK+11]	(0 0.318(4) 0)	(0 0.332(1) 0)
moment ordonné	2.50 μ_B [TLK+11]	2.62(1) μ_B	
T_N [HMDA13]	42 K	42 K	39 K
θ_{CW}	-564 K [TLK+11]	-596 K [DCPS+11]	-447 K
J_{moy} (macro)	6.48 meV [TLK+11]	6.8(15) meV [DCPS+11]	
J_{moy} (DIN)	8.8 meV [TLH+12]	4.9(15) meV (ce travail)	

TABLE 7.8 – *Résumé des propriétés magnétiques obtenues par diffraction des neutrons, mesures d'aimantation en fonction de la température pour les trois composés de la famille. Les valeurs moyennes des interactions extraites de la température de Curie-Weiss (J_{moy} (macro)) est comparée aux valeurs d'interactions moyennes obtenues par l'analyse de la dispersion des ondes de spin dans le cas du calcium et du strontium (dernière ligne).*

de l'environnement échantillon (voir figure 7.17 (d)) nous empêche de distinguer le signal provenant de l'échantillon. La figure 7.17 (e) correspond au calcul d'onde de spin dans cette direction et montre ce que l'on s'attendait à mesurer. Dans un système triangulaire isotrope, la présence d'une interaction second voisin peut provoquer l'amollissement d'un mode d'onde de spin. Il a été montré [CJ92][LBLP95] que dans le cas d'un réseau triangulaire isotrope d'interaction premier voisin J_1, la présence d'une interaction second voisin antiferromagnétique J_2 permet de passer d'une structure à 120° à une structure colinéaire pour $J_2/J_1 > 1/8$. En particulier, à cause de la compétition entre J_1 et J_2, il y a une dégénérescence macroscopique de l'état fondamental à la valeur $J_2/J_1 = 1/8$ et ce sont les fluctuations quantiques qui lèvent la dégénérescence en stabilisant une structure colinéaire (voir figure 7.18 schéma de gauche). Dans la littérature, on parle alors de mécanisme d'ordre par le désordre. De plus, au voisinage de la frontière entre ces deux états fondamentaux, la dégénérescence provoque un amollissement des ondes de spin, affectant ainsi la partie à basse énergie de la dispersion, comme illustré sur la figure 7.18 (au centre).

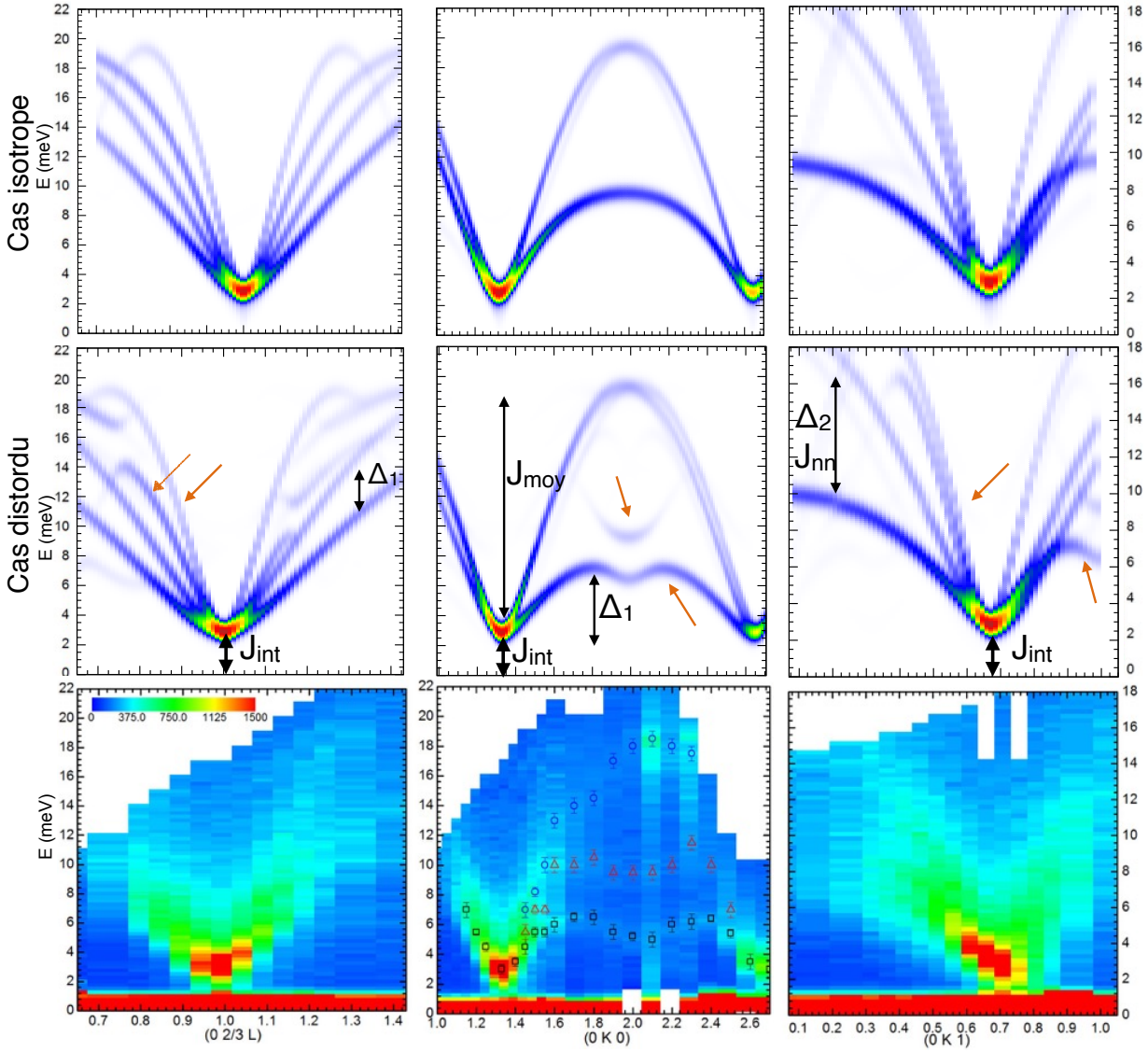


Figure 7.13 – *Le panneau supérieur montre les simulations de la dispersion des ondes de spin correspondant aux trois directions mesurées dans le cas isotrope. Le panneau du milieu montre les simulations de la dispersion des ondes de spin correspondant aux trois directions mesurées dans le cas distordu avec 4 couplages différents. Les flèches oranges indiquent les branches provenant de la contribution des mâcles cristallographiques. Les flèches noires illustrent l'influence des différents paramètres ajustés lors des calculs sur la position des branches d'ondes de spin. Le panneau inférieur montre les données expérimentales mesurées sur le spectromètre 2T (LLB)*

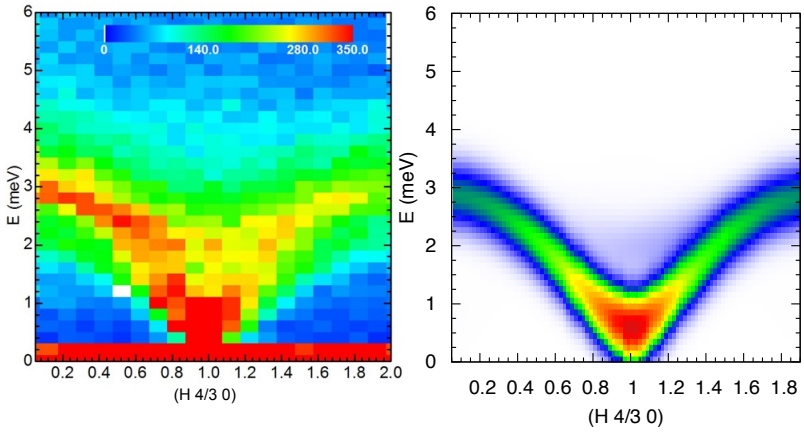


FIGURE 7.14 – *à droite : Simulation de la dispersion dans la direction (h 4/3 0). à gauche : données expérimentales mesurées dans la direction (h 4/3 0) sur le spectromètre 4F2 (LLB)*

Dans le cas de α-$CaCr_2O_4$, un tel effet a été invoqué pour expliquer l'amollissement d'une branche d'ondes de spin dans la direction (0 0 l), indiqué par la flèche noire dans la figure 7.17 (c). En effet, dans [TLH+12], Toth *et al.* ont montré que les paramètres Δ_1, Δ_2 et J_{nnn} ajustés à partir de la dispersion des ondes de spin placent le système à la frontière entre une région où la structure à 120° est stabilisée et une région où c'est une structure colinéaire antiferromagnétique qui est stabilisée. Ainsi, d'après cette étude, c'est la proximité avec la phase colinéaire qui affecte la partie à basse énergie de la dispersion.

Cependant, dans le cas de α-$SrCr_2O_4$, les valeurs des interactions extraites des données inélastiques placent le système loin de toute frontière séparant deux structures magnétiques. Notamment, pour comprendre ce phénomène, des calculs d'onde de spin ont été effectués dans la direction (0 0 l) dans le cas isotrope, le cas de α-$SrCr_2O_4$ et le cas de α-$CaCr_2O_4$ (fig. 7.18 panneau de droite). Malgré que α-$SrCr_2O_4$ ne soit pas à la frontière d'une autre phase magnétique, on peut tout de même observer l'amollissement d'une branche d'onde de spin, centrée en (0 0 1), tout comme dans le cas du calcium. Notamment, on sait que dans les deux cas, la valeur de Δ_2 est comparable. Ainsi, on peut en déduire que c'est la distorsion le long des montants zigzag (Δ_1) qui provoque cet amollissement dans α-$SrCr_2O_4$ et non l'influence d'un autre phase magnétique comme invoqué par Toth *et al.* dans α-$CaCr_2O_4$.

D'autre part, S. Toth justifie l'influence de fluctuations quantiques sur le composé au calcium par la présence d'un minimum en forme de roton dans la courbe de dispersion le long de (0 k 1) (indiqué par une flèche noire dans la figure 7.17 (a)), qui n'est pas reproduit par les calculs classiques d'ondes de spin. Ce minimum en forme de roton est notamment une caractéristique qui témoigne de fluctuations quantiques dans les systèmes triangulaires et qui a été rapporté dans d'autres travaux théoriques et expérimentaux[ODLJ+13][CM09][CZ06]. Cette caractéristique n'a pas été observée dans le cas de α-$SrCr_2O_4$ (figure 7.17 (b)).

Conséquences des fluctuations quantiques sur la dynamique de spin : L'influence des fluctuations quantiques dans α-$SrCr_2O_4$ ne s'exprime donc pas dans les caractéristiques rapportées par S.Toth dans α-$CaCr_2O_4$. Cependant, d'autres signatures expérimentales peuvent témoigner de ces fluctuations. Plus particulièrement, dans les systèmes triangulaires où la structure magnétique est non-colinéaire, une correction à la théorie linéaire des ondes de spin doit être appliquée, prenant en compte des termes d'ordre supérieur qui décrivent les interactions entre les composantes longitudinales du moment. Ces interactions ont pour directe

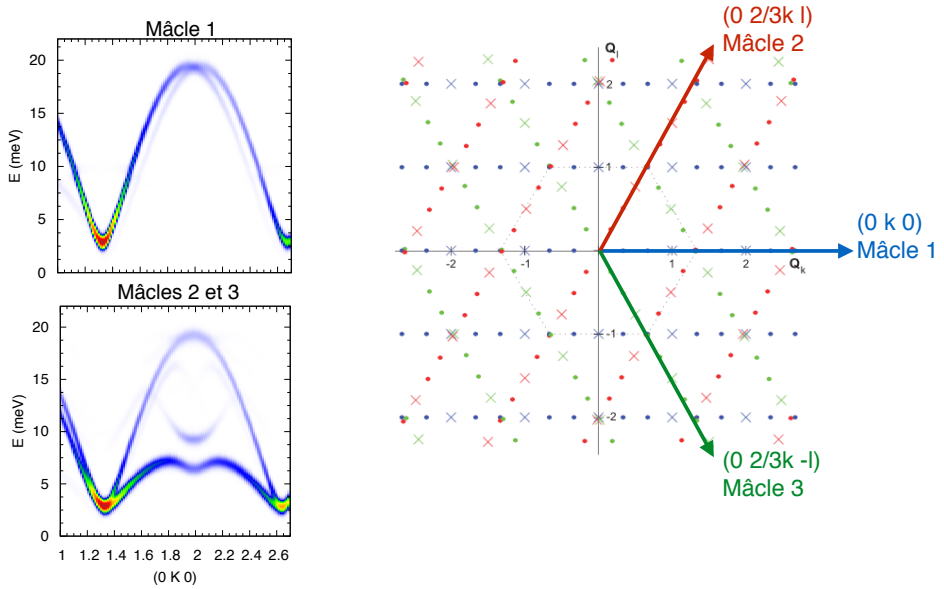


Figure 7.15 – *Simulation de la dispersion des ondes de spin dans la direction (0 k 0) avec la contribution des différentes mâcles, les directions équivalentes projetées dans le repère des trois mâcles sont schématisées à droite.*

conséquence une réduction du moment ordonné avec des fluctuations de la composante longitudinale et traduisent des interactions entre ondes de spin. Les observations expérimentales liées à ces interactions à deux magnons sur la dynamique de spin sont une forte renormalisation de la dispersion, un fort élargissement du signal donnant naissance à un continuum. Dans le cas de α-$SrCr_2O_4$, la dispersion des ondes de spin montre bien un signal très large, pouvant être la contribution d'un continuum à deux magnons. Ainsi, dans le but d'étudier la présence de tels signes dans le spectre des excitations mesuré pour α-$SrCr_2O_4$, le développement aux ordres supérieurs de l'Hamiltonien des ondes de spin tenant compte des processus à deux magnons a été calculé et le calcul est détaillé en annexe B. Ce calcul est en cours d'implémentation dans le programme de calcul SPINWAVE développé au LLB par Sylvain Petit [Pet10].

7.4 Conclusion et perspectives

L'étude de la dynamique de spin dans le composé α-$SrCr_2O_4$ montre, de même que dans les composés parents, un comportement riche et complexe qui fait intervenir de nombreux paramètres tels que la frustration, la basse dimensionnalité et un unique type de distorsion du réseau. Du fait qu'au sein du réseau triangulaire l'échange magnétique soit direct et donc très sensible aux distances inter-atomiques, ce système offre un très surprenant diagramme de phase paramétré par la distorsion structurale. En particulier, il a été montré que l'amplitude de distorsion, influençant fortement la structure magnétique stabilisée à basse température, peut être modifiée par le rayon du cation A qui sépare les couches triangulaires. Dans une même optique, il serait intéressant de pouvoir modifier cette distorsion continûment et d'étudier plus en détail la dépendance du vecteur de propagation en fonction de la distorsion, par exemple en effectuant des mesures de diffraction des neutrons sous pression.

D'autre part, ce composé présente un autre aspect surprenant : la différence entre la

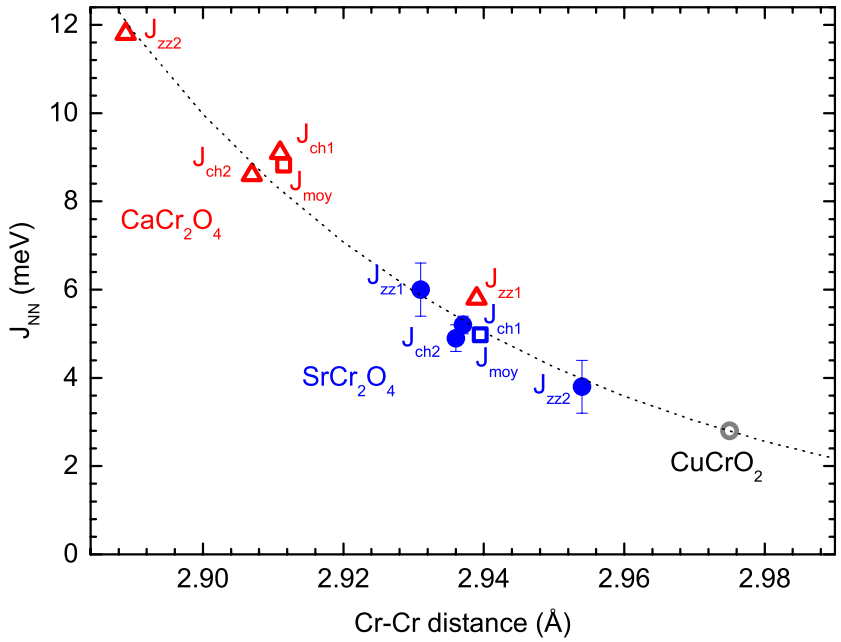


FIGURE 7.16 – *Dépendance des interactions premiers voisins avec la distance inter-chrome pour α-$CaCr_2O_4$ (triangles rouges), α-$SrCr_2O_4$ (cercles bleus) et $CuCrO_2$ (cercle gris). Les carrés rouge et bleu correspondent à la valeur moyenne des interactions pour α-$CaCr_2O_4$ et α-$SrCr_2O_4$, respectivement. La ligne en pointillés est un guide pour les yeux.*

température de Curie-Weiss, qui est du même ordre de grandeur que celle du composé au calcium, et la valeur moyenne des interactions déterminées à partir des mesures des ondes de spin. Cette différence entre les propriétés mesurées dans la phase paramagnétique et à basse température témoigne donc de fluctuations quantiques affectant l'état fondamental, qui pourraient provenir de la basse dimensionnalité du système ou de la frustration causée par la topologie triangulaire. Il serait donc intéressant d'étudier l'effet d'un champ magnétique sur la dispersion des ondes de spin, en utilisant un champ suffisamment intense pour polariser les spins et mesurer la dispersion dans cette phase. Cette méthode a déjà été employée par Coldea *et al.* pour déterminer l'Hamiltonien du composé Cs_2CuCl_4 pour lequel l'état fondamental était dominé par les fluctuations quantiques [CTK+02]. Ainsi, la mesure de la dispersion des ondes de spin dans la phase polarisée permettrait de remonter aux vraies valeurs d'échanges de α-$SrCr_2O_4$.

Enfin, les premières mesures macroscopiques et de diffraction des neutrons sur le composé au barium montrent qu'il s'agirait d'un système où la basse dimensionnalité et la frustration seraient plus importantes, du fait d'un cation A de plus grande taille et d'une distorsion structurale plus faible. Il serait donc intéressant d'y étudier et de confirmer la présence et l'effet des fluctuations quantiques sur la dynamique de spin dans ce composé.

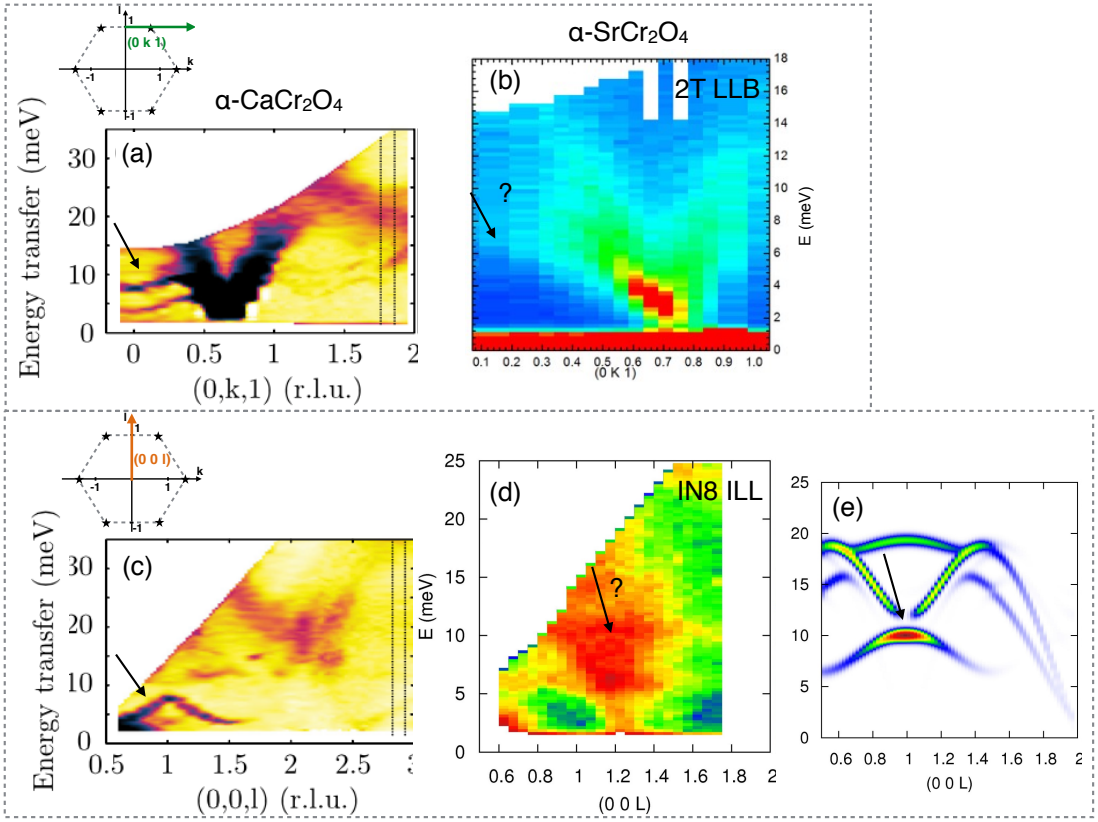


Figure 7.17 – *(a) et (c) Dispersions des ondes de spin mesurées dans les directions (0 k l) et (0 0 l) respectivement pour α-$CaCr_2O_4$ (extrait de [TLH+12]). La flèche noire indique la présence d'un minimum en forme de roton dans la direction (0 k l) et la présence d'un amollissement d'une branche de la dispersion dans la direction (0 0 l). (b) et (d) Dispersions des ondes de spin mesurées dans ces mêmes directions pour α-$SrCr_2O_4$; les flèches noires indiquent les positions en Q et E auxquelles les effets quantiques invoqués dans α-$CaCr_2O_4$ sont attendus. (e) Simulation des ondes de spin dans la direction (0 0 l) pour α-$SrCr_2O_4$; la flèche noire indique la branche à basse énergie observée aussi dans le cas de α-$CaCr_2O_4$.*

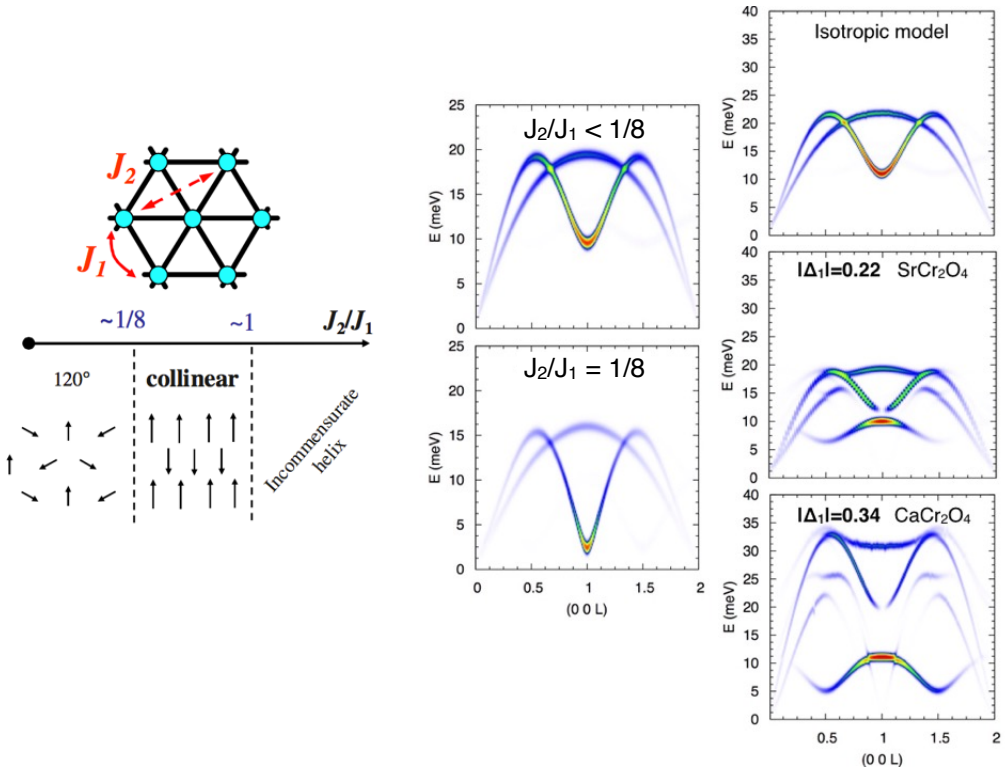


FIGURE 7.18 – *à gauche et au centre : Effet du couplage second voisin sur l'état fondamental pour un réseau triangulaire isotrope (extrait de [WCW+09]) ; la simulation des ondes de spin montre l'effet du couplage second voisin sur la dispersion dans la direction (0 0 l) pour la structure orthorhombique considérée dans le cas de la famille de composés α-ACr_2O_4. à droite : effet de la distorsion zigzag du réseau triangulaire dans la famille α-ACr_2O_4 sur la dispersion des ondes de spin dans la direction (0 0 l).*

Conclusion générale et perspectives

Dans ce manuscrit, nous nous sommes consacrés à l'étude d'une famille d'oxydes de chrome dans laquelle les composés peuvent être synthétisés selon deux phases qui présentent deux topologies différentes : les phases α-ACr_2O_4 (A=Sr, Ca, Ba) et β-$CaCr_2O_4$. Dans cette famille, les ions chrome portent un spin S=3/2 et forment soit des chaînes triangulaires, soit des plans triangulaires. Notre étude a donc été menée en deux parties : l'étude d'un système magnétique quasi-unidimensionnel et l'étude d'un système quasi-bidimensionnel.

La première étude a été consacrée au composé β-$CaCr_2O_4$. Ce composé présente à basse température un comportement classique caractérisé par un ordre magnétique à longue portée associé à des corrélations 3D et au-dessus de la température d'ordre un comportement quantique caractéristique de chaînes de spins quasi-unidimensionnelles. L'objet de notre étude a donc été de mieux comprendre le mécanisme qui permet la transition d'un régime classique vers un régime quantique dans ce composé. Etant donné que nous n'avions accès qu'à des échantillons poudre, il a fallu utiliser des moyens détournés pour mieux comprendre la nature des excitations mesurées initialement dans β-$CaCr_2O_4$, information qui aurait été directement accessible sur un monocristal. L'idée a donc été de perturber l'ordre magnétique en diluant la structure magnétique avec une substitution non-magnétique sur le site des ions chrome et d'étudier ainsi la série de composés β-$CaCr_{1-x}Sc_xO_4$. Ce travail a permis d'une part de mettre en évidence l'importance du rôle de la topologie triangulaire dans ces chaînes qui permet d'être robuste face à l'effet de dilution et d'autre part de faire ressortir en partie le caractère quantique du système en affaiblissant l'ordre magnétique. Malheureusement, le fait d'introduire des sites non-magnétiques dans la structure finit aussi par détruire le caractère uni-dimensionnel du système. Cette approche est donc limitée par la robustesse de l'ordre magnétique face à la substitution. La deuxième manière de perturber l'ordre magnétique est d'appliquer une contrainte sur le réseau. Nous avons donc initié une étude sous pression externe et chimique du composé β-$CaCr_2O_4$. Les premiers résultats ont montré que l'application d'une pression externe même faible sur le système (jusqu'à 10 kbar) affaiblit l'ordre magnétique et ont confirmé le renforcement du caractère 1D au détriment du régime classique associé aux corrélations 3D. Ces résultats permettent notamment de prédire un effondrement de l'ordre magnétique pour une pression de l'ordre de 5 GPa. De plus, des premiers tests de diffraction des rayons-X sous pression confirment l'absence de toute transition structurale jusqu'à 20 GPa. Nous planifions donc prochainement d'étudier l'évolution de la structure cristallographique et magnétique, ainsi que de la dynamique de spin jusqu'à 5 GPa, valeur à laquelle nous espérons stabiliser le régime quantique 1D à basse température.

Parallèlement à cela, les chaînes de spins S=3/2 ayant été peu étudiées expérimentalement et théoriquement, nous avons travaillé en collaboration avec Guillaume Roux, théoricien au LPTMS à Orsay, pour appuyer nos résultats expérimentaux avec des calculs exacts et ainsi extraire des paramètres quantitatifs sur les chaînes frustrées de spins S=3/2 dans le régime 1D. En effet, les spins S=3/2 étant généralement considérés comme des objets classiques, il

a été intéressant de comparer nos résultats et calculs effectués dans le cadre de la théorie classique des ondes de spin, aux résultats obtenus en diagonalisation exacte. Ce travail nous a aussi permis de comparer le cas S=3/2 au cas purement quantique S=1/2 qui a été très étudié expérimentalement et théoriquement, et dont les principales caractéristiques sont bien connues. Ceci a mis en évidence des résultats obtenus en traitement quantique pour le cas S=3/2, assez similaires aux résultats obtenus par les calculs d'ondes de spin et assez éloignés du cas S=1/2. Notamment, les premières comparaisons entre ondes de spin et diagonalisation exacte dans le cas S=3/2 ont fait ressortir un facteur de renormalisation systématique entre traitement classique et quantique de l'ordre de 20%.

La seconde étude a porté sur l'étude du composé α-$SrCr_2O_4$ par diffraction et diffusion inélastique des neutrons. Nos résultats ont été mis en parallèle avec les résultats publiés sur les autres composés de la famille : α-$CaCr_2O_4$ et α-$BaCr_2O_4$. En particulier, l'analyse des structures cristallographique et magnétique dans ces trois composés a mis en évidence une distorsion complexe du réseau triangulaire formé par les ions chrome qui influence fortement le vecteur de propagation de la structure magnétique. L'étude par diffraction et diffusion inélastique des neutrons de α-$SrCr_2O_4$ a notamment mis en lumière un Hamiltonien d'échange complexe faisant intervenir quatre paramètres d'échange premiers voisins. Notamment, l'étude du diagramme de phase donnant le vecteur de propagation en fonction de la distorsion du réseau montre qu'il est possible de modifier continument la structure magnétique en appliquant une contrainte sur le réseau (comme la pression). D'autre part, les mesures de la dispersion des ondes de spin dans plusieurs directions de l'espace réciproque ont été confrontés aux calculs d'ondes de spin, ce qui a permis de déterminer ces paramètres d'échange. Finalement, la comparaison entre les propriétés macroscopiques et les mesures microscopiques dans ce composé ont mis en évidence un comportement dans l'état fondamental fortement affecté par les fluctuations quantiques. Allant de paire avec une réduction du moment ordonné, les mesures inélastiques ont montré un signal provenant des ondes de spin très large, indiquant la présence de fluctuations longitudinales du moment et d'un continuum dans la partie inélastique liée à ces fluctuations. Des corrections aux ordres supérieurs dans les calculs d'ondes de spin ont donc été menées pour rendre compte des mesures inélastiques et ces corrections sont en cours d'implémentation dans le logiciel de calcul.

Finalement, ce travail a fait ressortir le rôle primordial des effets structuraux dans ce type d'oxydes (distorsions, évolution particulière des paramètres de maille en fonction de la température, etc.) sur les différentes propriétés statiques et dynamiques qui ont été observées. D'un point de vue plus global, le point commun entre ces deux études est finalement l'importance de la dimension du réseau par rapport à la valeur du spin dans nos deux composés : les spins S=3/2 sont des objets classiques mais lorsqu'ils forment une topologie de basse dimension, les effets quantiques deviennent non-négligeables. Tout l'intérêt de ce travail a donc été la compréhension et la manipulation de ce passage de la physique classique à trois dimensions imposée par la réalité expérimentale à la physique quantique à une ou deux dimensions.

ANNEXES

Annexe A

Calcul du diagramme de phase de α-$SrCr_2O_4$

Cette annexe a pour but de préciser l'algorithme permettant de calculer le diagramme de phase de α-$SrCr_2O_4$ qui donne la valeur du vecteur de propagation en fonction de J_{nnn}, Δ_1 et Δ_2.

- Partant de l'Hamiltonien décrit dans la partie 7 :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{nn} + \mathcal{H}_{nnn} + \mathcal{H}_{aniso}$$

Avec l'Hamiltonien d'échanges premiers voisins :

$$\begin{aligned} H_{nn} \quad = \quad & \sum_{i,j} J_{ch1}\mathbf{S^{1u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{1v}_{ij}} + \mathbf{S^{1v}_{(i-1)j}}) \\ & + J_{ch2}\mathbf{S^{2u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2v}_{ij}} + \mathbf{S^{2v}_{(i-1)j}}) \\ & + J_{zz1}\mathbf{S^{1u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{i(j-1)}} + \mathbf{S^{2v}_{i(j-1)}}) \\ & + J_{zz1}\mathbf{S^{1v}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{2v}_{ij}}) \\ & + J_{zz2}\mathbf{S^{1u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{ij}} + \mathbf{S^{2v}_{ij}}) \\ & + J_{zz2}\mathbf{S^{1v}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{(i+1)(j-1)}} + \mathbf{S^{2v}_{i(j-1)}}) \end{aligned} \tag{A.1}$$

et l'Hamiltonien d'échanges seconds voisins

$$\begin{aligned} H_{nnn} \quad = J_{nnn} \quad & \sum_{i,j} \mathbf{S^{2u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{1u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{1u}_{(i+1)(j-1)}}) \\ & + \mathbf{S^{2v}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2v}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{1v}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{1v}_{(i+1)(j-1)}}) \\ & + \mathbf{S^{1u}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{1u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{2v}_{i(j+1)}} + \mathbf{S^{2v}_{ij}}) \\ & + \mathbf{S^{1v}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{2u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{2v}_{ij}}) \\ & + \mathbf{S^{1v}_{ij}} \cdot (\mathbf{S^{1v}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{2u}_{(i+1)j}} + \mathbf{S^{2u}_{(i+1)(j+1)}}) \end{aligned} \tag{A.2}$$

L'idée est de construire la matrice qui décrit les interactions entre les spins dans l'espace de Fourier. Pour cela, le programme lit un fichier d'entrée dans lequel sont décrits les interactions entre chaque spin premiers et seconds voisins. L'interaction entre les plans

triangulaires n'influence pas le vecteur de propagation. Chaque terme de la matrice sera ainsi de la forme $S^2 \sum_{i,j} J_{ij} e^{2i\pi \mathbf{k}\cdot\mathbf{R_n}}$ où J_{ij} est l'interaction entre les atomes i et j, $\mathbf{k}$ est le vecteur de propagation et $\mathbf{R_n}$ le vecteur qui repère les atomes dans la maille.

- Le programme génère d'une part une liste de paramètres J_{ch1}, J_{ch2}, J_{zz1} et J_{zz2} que l'on peut faire varier pour construire le diagramme de phase et d'autre part une liste de vecteurs de propagation à tester.
- Pour chaque valeur de J_{ch1}, J_{ch2}, J_{zz1} et J_{zz2}, le programme teste tous les vecteurs de propagation en ne retenant que celui qui minimise l'énergie : on construit d'abord la matrice des interactions avec les paramètres d'échange donnés en entrée et le vecteur de propagation à tester puis on diagonalise la matrice. Cette étape est réitérée pour chaque vecteur de propagation et on compare les valeurs propres minimales issues de la diagonalisation de la matrice d'échange à chaque étape.
- Le processus est réitéré pour chaque jeu de valeurs de J_{ch1}, J_{ch2}, J_{zz1} et J_{zz2} défini en entrée du programme. Le fichier de sortie donne ainsi une liste des vecteurs de propagation stabilisés pour chaque jeu de valeurs de paramètres d'échange.

Annexe B

Facteur de structure dynamique pour le réseau triangulaire : interaction à deux magnons

B.1 Formalisme général

B.1.1 Expression du spin en mécanique quantique

Le spin est un opérateur vectoriel $\mathbf{S}$=(S^1, S^2, S^3) dont l'étal quantique est représenté par un ket $|\ell\rangle$ d'un espace de Hilbert à $2S+1$ dimensions. Le nombre quantique ℓ représente la projection du vecteur $\mathbf{S}$ sur l'axe de quantification z (noté e^3) :

$$S^3 |\ell\rangle = \ell |\ell\rangle , \ell = -S, -S+1, ..., S-1, S$$

On définit les opérateurs S^+ et S^- :

$$S^+ = S^1 + iS^2$$
$$S^- = S^1 - iS^2$$

Ces opérateurs respectent la relation de commutation :

$$[S^+, S^-] = 2S^3$$

S^+ et S^- sont ainsi des opérateurs "échelles" qui augmentent ou diminuent ℓ de une unité :

$$S^+ |\ell\rangle = \sqrt{S(S+1) - \ell(\ell+1)} |\ell+1\rangle$$
$$S^- |\ell\rangle = \sqrt{S(S+1) - \ell(\ell-1)} |\ell-1\rangle$$

B.1.2 Représentation de Holstein Primakov

En introduisant un opérateur de boson (dit de Holstein-Primakov), on élargit l'espace de Hilbert à $2S+1$ dimensions. L'espace de Fock associé à cet opérateur est sous-tendu par les kets $|n_b\rangle$ où $n_b = b^+b = 0, 1, 2, ..., \infty$ est le nombre d'occupation de ces bosons. En définissant

le vide $|0\rangle$ comme le ket où S^3 est maximum, on a $|\ell\rangle = |S - n_b\rangle$. On peut ainsi déterminer l'expression des composantes de spin dans l'espace de Fock :

$$\begin{aligned} S^3 &= S - n_b \\ S^+ &= \sqrt{2S - n_b}b \\ S^- &= b^+\sqrt{2S - n_b} \end{aligned}$$

Cette représentation, qui permet de décrire les déviations des spins autour de leur direction privilégiée, n'est valide que pour des petites valeurs de n_b ($n_b \leq 2S$), c'est-à-dire à basse température et/ou pour des grandes valeurs de S (spin classique).

B.1.3 Représentation finale du spin et hypothèses de calcul

Dans l'approximation des ondes de spin, on suppose que le champ moléculaire stabilise une structure magnétique ordonnée. Cette structure définit donc un réseau magnétique où chaque maille est constituée d'un motif comportant L ions. Pour chaque ion, on définit une base locale (e_i^1, e_i^2, e_i^3) où $e_i^3 = e_i^1 \times e_i^2$ et dans laquelle $\mathbf{S}_{m,i} = (S_{m,i}^1, S_{m,i}^2, S_{m,i}^3)$ avec $\langle S_{m,i}^1\rangle = \langle S_{m,i}^2\rangle = 0$, $\langle S_{m,i}^3\rangle \neq 0$. Ces bases locales sont reliées à la base de l'espace cartésien global (x, y, z) par une matrice de passage :

$$S_i^\alpha = \sum_{\mu=1,2,3} R_i^{\alpha,\mu} S_i^\mu$$

En utilisant la représentation de Holstein-Primakov avec un opérateur boson $b_{m,i}$ par maille m et par ion i, et en développant à l'ordre le plus bas dans l'hypothèse de faibles valeurs de n_b ($n_b \leq 2S$), on peut exprimer els composantes de spin ainsi :

$$\begin{aligned} S^+ &\approx \sqrt{2S_i}b_{m,i} \\ S^- &\approx b_{m,i}^+\sqrt{2S_i} \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} S_{m,i}^1 &\approx \frac{\sqrt{2S_i}}{2}(b_{m,i} + b_{m,i}^+) \\ S_{m,i}^2 &\approx \frac{\sqrt{2S_i}}{2i}(b_{m,i} - b_{m,i}^+) \\ S_{m,i}^3 &\approx S_i - (b_{m,i}^+ b_{m,i}) \end{aligned}$$

On définit les vecteurs $\mathbf{z}$ et η par leurs composantes :

$$\begin{aligned} z_i^\alpha &= R_i^{\alpha,1} + iR^{\alpha,2} \\ \eta_i^\alpha &= R_i^{\alpha,3} \end{aligned}$$

Et ainsi on peur exprimer les composantes du spin dans la base cartésienne :

$$S_{m,i}^{\alpha=x,y,z} = \frac{\sqrt{2S_i}}{2}\overline{z}_i^\alpha b_{m,i} + \frac{\sqrt{2S_i}}{2}z_i^\alpha b_{m,i}^+ + \eta_i^\alpha(S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i})$$

Remarque : Dans le cas où le réseau magnétique est incommensurable avec le réseau nucléaire, la matrice de changement de base R et les vecteurs $\mathbf{z}$ et η dépendent de l'indice m. Le cas incommensurable est développé dans la section B.2.3.

B.2 Fonction de diffusion S(Q,ω)

B.2.1 Forme générale

La section efficace de diffusion des neutrons est proportionnelle à la fonction de diffusion :

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \sum_{a,b}(\delta_{ab} - \frac{Q_a Q_b}{Q^2})S^{ab}(\mathbf{Q},\omega)$$

où $S^{ab}(\mathbf{Q},\omega)$ sont les fonctions de corrélation spin-spin :

$$S^{ab}(\mathbf{Q},\omega) = \int dt e^{-i\omega t} \sum_{m,n,i,j} e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{R_m}+\mathbf{u_i}-\mathbf{R_n}-\mathbf{u_j})} \langle S^{\alpha}_{m,i} S^{\beta}_{n,j}(t)\rangle$$

Avec l'expression des composantes du spin dans la base cartésienne donnée ci-dessus, le dernier terme de cette expression se décompose en plusieurs termes :

- Un terme du premier ordre relatif aux ondes de spin
- Un terme d'ordre 3 qui n'a pas d'analogue lorsque la structure magnétique est colinéaire. Il correspond notamment au couplage local entre les composantes S^x et S^z des moments
- Un terme d'ordre 4 qui traduit les interactions entre ondes de spin. On s'intéressera particulièrement à ce terme dans la suite.

B.2.2 Développement du terme d'ordre 4 : interactions des ondes de spin

En faisant intervenir les opérateurs de boson dans l'espace de Fourier, on peut réécrire le terme d'ordre 4 de la section efficace de diffusion sous la forme suivante :

$$S^{ab}(\mathbf{Q},\omega) = \int dt e^{-i\omega t} \sum_{m,n,i,j} e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})} e^{i\mathbf{R_m}(\mathbf{Q}+\mathbf{k_1}-\mathbf{k_2})} e^{i\mathbf{R_n}(-\mathbf{Q}+\mathbf{k_3}-\mathbf{k_4})} b^+_{\mathbf{k_1},i} b_{\mathbf{k_2},i} b^+_{\mathbf{k_3},j}(t) b_{\mathbf{k_4},j}(t)$$

où

$$b_{\mathbf{k_i}} = \sum_l U_{\mathbf{k},i,l} y_{\mathbf{k},l} + V^*_{-\mathbf{k},i,l} y^+_{-\mathbf{k},l}$$

$$b^+_{\mathbf{k_i}} = \sum_l V_{\mathbf{k},i,l} y_{\mathbf{k},l} + U^*_{-\mathbf{k},i,l} y^+_{-\mathbf{k},l}$$

$U, V, U*$ et $V*$ sont des matrices de passage des opérateurs de boson $b_{\mathbf{k_i}}$ vers les opérateurs de boson $y_{k,l}$ exprimés dans une autre base (pour plus de détail, se référer à [Pet10]. Les indices $\mathbf{k_1}, \mathbf{k_2}, \mathbf{k_3}, \mathbf{k_4}$ indiquent que les quatre opérateurs sont a priori indépendants. Le développement du produit des quatre opérateurs de boson donne ainsi dans l'espace de Fourier :

$$b^+_{\mathbf{k_1},i} b_{\mathbf{k_2},i} b^+_{\mathbf{k_3},j}(t) b_{\mathbf{k_4},j}(t) = \sum_{l_1,l_2,l_3,l_4} (V_{-\mathbf{k_1},i,l_1} y_{-\mathbf{k_1},l_1} + U^*_{\mathbf{k_1},i,l_1} y^+_{\mathbf{k_1},l_1})(U_{\mathbf{k_2},i,l_2} y_{\mathbf{k_2},l_2} + V^*_{-\mathbf{k_2},i,l_2} y^+_{-\mathbf{k_2},l_2}) \times$$
$$(V_{-\mathbf{k_3},j,l_1} y_{-\mathbf{k_3},l_3}(t) + U^*_{\mathbf{k_3},j,l_3} y^+_{\mathbf{k_3},l_3}(t))(U_{\mathbf{k_4},j,l_4} y_{\mathbf{k_4},l_4}(t) + V^*_{-\mathbf{k_4},j,l_4} y^+_{-\mathbf{k_4},l_4}(t)) \quad \text{(B.1)}$$

En développant le produit, on s'aperçoit qu'il y a des termes qui font intervenir le produit d'un nombre non équivalent d'opérateurs création et annihilation (respectivement y^+ et y).

Ces termes ont une valeur moyenne nulle et il reste donc :

$$
\begin{aligned}
b^+_{\mathbf{k_1},i} b_{\mathbf{k_2},i} b^+_{\mathbf{k_3},j}(t) b_{k_4,j}(t) = \sum_{l_1,l_2,l_3,l_4} & V_{-\mathbf{k_1},i,l_1} U_{\mathbf{k_2},i,l_2} U^*_{\mathbf{k_3},j,l_3} V^*_{-\mathbf{k_4},j,l_4} y_{-\mathbf{k_1},l_1} y_{\mathbf{k_2},l_2} y^+_{\mathbf{k_3},l_3}(t) y^+_{-\mathbf{k_4},l_4}(t) \\
& + V_{-\mathbf{k_1},i,l_1} V^*_{-\mathbf{k_2},i,l_2} V_{-\mathbf{k_3},j,l_3} V^*_{-\mathbf{k_4},j,l_4} y_{-\mathbf{k_1},l_1} y^+_{-\mathbf{k_2},l_2} y_{-\mathbf{k_3},l_3}(t) y^+_{-\mathbf{k_4},l_4}(t) \\
& + V_{-\mathbf{k_1},i,l_1} V^*_{-\mathbf{k_2},i,l_2} U^*_{\mathbf{k_3},j,l_3} U_{\mathbf{k_4},j,l_4} y_{-\mathbf{k_1},l_1} y^+_{-\mathbf{k_2},l_2} y^+_{\mathbf{k_3},l_3}(t) y_{\mathbf{k_4},l_4}(t) \\
& + U^*_{\mathbf{k_1},i,l_1} U_{\mathbf{k_2},i,l_2} V_{-\mathbf{k_3},j,l_3} V^*_{-\mathbf{k_4},j,l_4} y^+_{\mathbf{k_1},l_1} y_{\mathbf{k_2},l_2} y_{-\mathbf{k_3},l_3}(t) y^+_{-\mathbf{k_4},l_4}(t) \\
& + U^*_{\mathbf{k_1},i,l_1} U_{\mathbf{k_2},i,l_2} U^*_{\mathbf{k_3},j,l_3} U_{\mathbf{k_4},j,l_4} y^+_{\mathbf{k_1},l_1} y_{\mathbf{k_2},l_2} y^+_{\mathbf{k_3},l_3}(t) y_{\mathbf{k_4},l_4}(t) \\
& + U^*_{\mathbf{k_1},i,l_1} V^*_{-\mathbf{k_2},i,l_2} V_{-\mathbf{k_3},j,l_3} U_{\mathbf{k_4},j,l_4} y^+_{\mathbf{k_1},l_1} y^+_{-\mathbf{k_2},l_2} y_{-\mathbf{k_3},l_3}(t) y_{\mathbf{k_4},l_4}(t)
\end{aligned}
$$

Il s'agit ensuite d'évaluer la valeur moyenne de chaque terme de la somme afin d'éliminer les termes nuls. En tenant compte du fait que : $\langle y^+_{\mathbf{k},l} y_{\mathbf{k}',l'}(t)\rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\delta_{l,l'} n(E_{\mathbf{k},l}) e^{-iE_{\mathbf{k},l}t}$ on a par exemple :

$$
\begin{aligned}
& \langle y_{-\mathbf{k_1},l_1} y_{\mathbf{k_2},l_2} y^+_{\mathbf{k_3},l_3}(t) y^+_{-\mathbf{k_4},l_4}(t)\rangle \\
& = \langle y_{-\mathbf{k_1},l_1} y_{\mathbf{k_2},l_2} y^+_{\mathbf{k_3},l_3} y^+_{-\mathbf{k_4},l_4}\rangle e^{iE_{\mathbf{k_3},l_3}t} e^{iE_{-\mathbf{k_4},l_4}t} \\
& = (\langle y_{-\mathbf{k_1},l_1} y^+_{\mathbf{k_3},l_3}\rangle \langle y_{\mathbf{k_2},l_2} y^+_{-\mathbf{k_4},l_4}\rangle + \langle y_{-\mathbf{k_1},l_1} y^+_{-\mathbf{k_4},l_4}\rangle \langle y_{\mathbf{k_2},l_2} y^+_{\mathbf{k_3},l_3}\rangle) e^{iE_{\mathbf{k_3},l_3}t} e^{iE_{-\mathbf{k_4},l_4}t} \\
& = [(1+n(E_{-\mathbf{k_1},l_1}))(1+n(E_{\mathbf{k_2},l_2}))\delta_{-\mathbf{k_1},\mathbf{k_3}}\delta_{l_1,l_3}\delta_{\mathbf{k_2},-\mathbf{k_4}}\delta_{l_2,l_4} \\
& + (1+n(E_{-\mathbf{k_1},l_1}))(1+n(E_{\mathbf{k_2},l_2}))\delta_{-\mathbf{k_1},-\mathbf{k_4}}\delta_{l_1,l_4}\delta_{\mathbf{k_2},\mathbf{k_3}}\delta_{l_2,l_3}] e^{iE_{\mathbf{k_3},l_3}t} e^{iE_{-\mathbf{k_4},l_4}t}
\end{aligned}
$$

Ainsi ce terme est non nul pour les conditions suivantes : $-\mathbf{k_1} = \mathbf{k_3}, l_1 = l_3$ et $\mathbf{k_2} = -\mathbf{k_4}, l_2 = l_4$ ou $\mathbf{k_1} = \mathbf{k_4}, l_1 = l_4$ et $\mathbf{k_2} = \mathbf{k_3}, l_2 = l_3$.
En appliquant les conditions trouvées pour chaque terme à la somme ci-dessus, on peut la réécrire de la manière suivante :

$$
\begin{aligned}
b^+_{\mathbf{k_1},i} b_{\mathbf{k_2},i} b^+_{\mathbf{k_3},j}(t) b_{\mathbf{k_4},j}(t) = \sum_{l_1,l_2,l_3,l_4} & V_{-\mathbf{k_1},i,l_1} U_{\mathbf{k_2},i,l_2} U^*_{-\mathbf{k_1},j,l_1} V^*_{\mathbf{k_2},j,l_2} (1+n(E_{-\mathbf{k_1},l_1}))(1+n(E_{\mathbf{k_2},l_2})) e^{iE_{-\mathbf{k_1},l_1}t} e^{iE_{\mathbf{k_2},l_2}} \\
& + V_{-\mathbf{k_1},i,l_1} U_{\mathbf{k_2},i,l_2} U^*_{\mathbf{k_2},j,l_2} V^*_{-\mathbf{k_1},j,l_1} (1+n(E_{-\mathbf{k_1},l_1}))(1+n(E_{\mathbf{k_2},l_2})) e^{iE_{-\mathbf{k_1},l_1}t} e^{iE_{\mathbf{k_2},l_2}t} \\
& + V_{-\mathbf{k_1},i,l_1} V^*_{-\mathbf{k_1},i,l_1} V_{-\mathbf{k_3},j,l_3} V^*_{-\mathbf{k_3},j,l_3} (1+n(E_{-\mathbf{k_1},l_1}))(1+n(E_{-\mathbf{k_3},l_3})) \\
& + V_{-\mathbf{k_1},i,l_1} V^*_{-\mathbf{k_2},i,l_2} V_{-\mathbf{k_2},j,l_2} V^*_{-\mathbf{k_1},j,l_1} (1+n(E_{-\mathbf{k_1},l_1})) n(E_{-\mathbf{k_2},l_2}) e^{iE_{-\mathbf{k_1},l_1}t} e^{-iE_{-\mathbf{k_2},l_2}t} \\
& + V_{-\mathbf{k_1},i,l_1} V^*_{-\mathbf{k_1},i,l_1} U^*_{\mathbf{k_3},j,l_3} U_{\mathbf{k_3},j,l_3} (1+n(E_{-\mathbf{k_1},l_1})) n(E_{\mathbf{k_3},l_3}) \\
& + V_{-\mathbf{k_1},i,l_1} V^*_{-\mathbf{k_2},i,l_2} U^*_{-\mathbf{k_1},j,l_1} U_{-\mathbf{k_2},j,l_2} (1+n(E_{-\mathbf{k_1},l_1})) n(E_{-\mathbf{k_2},l_2}) e^{iE_{-\mathbf{k_1},l_1}t} e^{-iE_{-\mathbf{k_2},l_2}t} \\
& + U^*_{\mathbf{k_1},i,l_1} U_{\mathbf{k_1},i,l_1} V_{-\mathbf{k_3},j,l_3} V^*_{-\mathbf{k_3},j,l_3} (1+n(E_{-\mathbf{k_3},l_3})) n(E_{\mathbf{k_1},l_1}) \\
& + U^*_{\mathbf{k_1},i,l_1} U_{\mathbf{k_2},i,l_2} V_{\mathbf{k_1},j,l_1} V^*_{\mathbf{k_2},j,l_2} (1+n(E_{\mathbf{k_2},l_2})) n(E_{\mathbf{k_1},l_1}) e^{-iE_{\mathbf{k_1},l_1}t} e^{-iE_{\mathbf{k_2},l_2}t} \\
& + U^*_{\mathbf{k_1},i,l_1} U_{\mathbf{k_1},i,l_1} U^*_{\mathbf{k_3},j,l_3} U_{\mathbf{k_3},j,l_3} n(E_{\mathbf{k_1},l_1}) n(E_{\mathbf{k_3},l_3}) \\
& + U^*_{\mathbf{k_1},i,l_1} U_{\mathbf{k_2},i,l_2} U^*_{\mathbf{k_2},j,l_2} U_{\mathbf{k_1},j,l_1} (1+n(E_{\mathbf{k_2},l_2})) n(E_{\mathbf{k_1},l_1}) e^{-iE_{\mathbf{k_1},l_1}t} e^{-iE_{\mathbf{k_2},l_2}t} \\
& + U^*_{\mathbf{k_1},i,l_1} V^*_{-\mathbf{k_2},i,l_2} V_{\mathbf{k_1},j,l_1} U_{-\mathbf{k_2},j,l_2} n(E_{\mathbf{k_1},l_1}) n(E_{-\mathbf{k_2},l_2}) e^{-iE_{\mathbf{k_1},l_1}t} e^{-iE_{-\mathbf{k_2},l_2}t} \\
& + U^*_{\mathbf{k_1},i,l_1} V^*_{-\mathbf{k_2},i,l_2} V_{-\mathbf{k_2},j,l_2} U_{\mathbf{k_1},j,l_1} n(E_{\mathbf{k_1},l_1}) n(E_{-\mathbf{k_2},l_2}) e^{-iE_{\mathbf{k_1},l_1}t} e^{-iE_{-\mathbf{k_2},l_2}t}
\end{aligned}
$$

On peut réinjecter cette somme dans l'expression du facteur de structure en prenant en compte les deux propriétés suivantes :

$$\int dt e^{-i\omega t} e^{iEt} = \delta(\omega - E) \tag{B.2}$$

$$\sum_{m,n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R_m}-\mathbf{R_n})} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R_m}-\mathbf{R_n})} = \sum_{\mathbf{k},\tau} \delta(\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau) \tag{B.3}$$

Et on obtient donc :

$$\begin{aligned}
S^{\alpha,\beta}(\mathbf{Q},\omega) = &\sum_{\mathbf{k}} \delta(\mathbf{Q}+\mathbf{k_1}-\mathbf{k_2})\delta(-\mathbf{Q}+\mathbf{k_3}-\mathbf{k_4}) \sum_{l,l'} (1+n(E_{\mathbf{k},l}))(1+n(E_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},l'}))\delta(\omega - E_{\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},l'}) \\
&\times \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})} (V_{\mathbf{k},i,l} U_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},i,l'} U^*_{\mathbf{k},j,l} V^*_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},j,l'} + V_{\mathbf{k},i,l} U_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},i,l'} U^*_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},j,l'} V^*_{\mathbf{k},j,l}) \\
&+ (1+n(E_{\mathbf{k},l}))n(E_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},l'})\delta(\omega - E_{\mathbf{k},l} + E_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},l'}) \\
&\times \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})} (V_{\mathbf{k},i,l} V^*_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},i,l'} V_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},j,l'} V^*_{\mathbf{k},j,l} + V_{\mathbf{k},i,l} V^*_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},i,l'} U^*_{\mathbf{k},j,l} U_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},j,l'}) \\
&+ (1+n(E_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},l'}))n(E_{-\mathbf{k},l})\delta(\omega + E_{-\mathbf{k},l} - E_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},l'}) \\
&\times \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})} (U^*_{-\mathbf{k},i,l} U_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},i,l'} V_{-\mathbf{k},j,l} V^*_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},j,l'} + U^*_{-\mathbf{k},i,l} U_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},i,l'} U^*_{\mathbf{Q}-\mathbf{k},j,l'} U_{-\mathbf{k},j,l}) \\
&+ n(E_{-\mathbf{k},l}))n(E_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},l'})\delta(\omega + E_{-\mathbf{k},l} + E_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},l'}) \\
&\times \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})} (U^*_{-\mathbf{k},i,l} V^*_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},i,l'} V_{-\mathbf{k},j,l} U_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},j,l'} + U^*_{-\mathbf{k},i,l} V^*_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},i,l'} V_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k},j,l'} U_{-\mathbf{k},j,l}) \\
&+ (1+n(E_{\mathbf{k},l}))n(E_{\mathbf{k}',l'})\delta(\omega) \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})} V_{\mathbf{k},i,l} V^*_{\mathbf{k},i,l} U^*_{\mathbf{k}',j,l'} U_{\mathbf{k}',j,l'} \\
&+ (1+n(E_{-\mathbf{k}',l'}))n(E_{-\mathbf{k},l})\delta(\omega) \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})} U^*_{-\mathbf{k},i,l} U_{-\mathbf{k},i,l} V_{-\mathbf{k}',j,l'} V^*_{-\mathbf{k}',j,l'} \\
&+ (1+n(E_{\mathbf{k},l}))(1+n(E_{-\mathbf{k}',l'})\delta(\omega) \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})} V_{\mathbf{k},i,l} V^*_{\mathbf{k},i,l} V_{-\mathbf{k}',j,l'} V^*_{-\mathbf{k}',j,l'} \\
&+ n(E_{-\mathbf{k},l})n(E_{\mathbf{k}',l'})\delta(\omega) \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})} U^*_{-\mathbf{k},i,l} U_{-\mathbf{k},i,l} U^*_{\mathbf{k}',j,l'} U_{\mathbf{k}',j,l'}
\end{aligned}$$

B.2.3 Le cas incommensurable

Dans le cas incommensurable, les vecteurs **z** et η dépendent des indices de maille m et n car ils subissent une rotation d'un angle $\theta = \tau \cdot \mathbf{R_m}$ où τ est le vecteur de propagation. Ainsi, on obtient :

$$S^{\alpha,\beta}_{2D}(\mathbf{Q},\omega) = \int dt e^{-i\omega t} \sum_{m,n,i,j} \frac{1}{N^2} e^{i(\mathbf{Q}+\mathbf{k_1}-\mathbf{k_2}+\tau)\mathbf{R_m}} e^{i(-\mathbf{Q}+\mathbf{k_3}-\mathbf{k_4}+\tau)\mathbf{R_n}} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta b^+_{m,i} b_{m,i} b^+_{n,j} b_{n,j}$$

En tenant compte de la propriété A.3, on obtient :

$$
\begin{aligned}
S_{2D}^{\alpha,\beta}(\mathbf{Q},\omega) = & \sum_{\mathbf{k}} \delta(\mathbf{Q}+\mathbf{k_1}-\mathbf{k_2}+\tau)\delta(-\mathbf{Q}+\mathbf{k_3}-\mathbf{k_4}+\tau)\sum_{l,l'}(1+n(E_{\mathbf{k},l}))(1+n(E_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,l'}))\delta(\omega-E_{\mathbf{k},l}-E_{\mathbf{Q}} \\
& \times \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})}(V_{\mathbf{k},i,l}U_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,i,l'}U^*_{\mathbf{k},j,l}V^*_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,j,l'} + V_{\mathbf{k},i,l}U_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,i,l'}U^*_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,j,l'}V^*_{\mathbf{k},j,l}) \\
& + (1+n(E_{\mathbf{k},l}))n(E_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,l'})\delta(\omega-E_{\mathbf{k},l}+E_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,l'}) \\
& \times \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})}(V_{\mathbf{k},i,l}V^*_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,i,l'}V_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,j,l'}V^*_{\mathbf{k},j,l} + V_{\mathbf{k},i,l}V^*_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,i,l'}U^*_{\mathbf{k},j,l}U_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,j,l'}) \\
& + (1+n(E_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,l'}))n(E_{-\mathbf{k},l})\delta(\omega+E_{-\mathbf{k},l}-E_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,l'}) \\
& \times \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})}(U^*_{-\mathbf{k},i,l}U_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,i,l'}V_{-\mathbf{k},j,l}V^*_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,j,l'} + U^*_{-\mathbf{k},i,l}U_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,i,l'}U^*_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}+\tau,j,l'}U_{-\mathbf{k},j,l}) \\
& + n(E_{-\mathbf{k},l}))n(E_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,l'})\delta(\omega+E_{-\mathbf{k},l}+E_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,l'}) \\
& \times \sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})}(U^*_{-\mathbf{k},i,l}V^*_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,i,l'}V_{-\mathbf{k},j,l}U_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,j,l'} + U^*_{-\mathbf{k},i,l}V^*_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,i,l'}V_{-\mathbf{Q}+\mathbf{k}-\tau,j,l'}U_{-\mathbf{k},j,l}) \\
& + (1+n(E_{\mathbf{k},l}))n(E_{\mathbf{k}',l'})\delta(\omega)\sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})}V_{\mathbf{k},i,l}V^*_{\mathbf{k},i,l}U^*_{\mathbf{k}',j,l'}U_{\mathbf{k}',j,l'} \\
& + (1+n(E_{-\mathbf{k}',l'}))n(E_{-\mathbf{k},l})\delta(\omega)\sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})}U^*_{-\mathbf{k},i,l}U_{-\mathbf{k},i,l}V_{-\mathbf{k}',j,l'}V^*_{-\mathbf{k}',j,l'} \\
& + (1+n(E_{\mathbf{k},l}))(1+n(E_{-\mathbf{k}',l'})\delta(\omega)\sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})}V_{\mathbf{k},i,l}V^*_{\mathbf{k},i,l}V_{-\mathbf{k}',j,l'}V^*_{-\mathbf{k}',j,l'} \\
& + n(E_{-\mathbf{k},l})n(E_{\mathbf{k}',l'})\delta(\omega)\sum_{i,j} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{u_i}-\mathbf{u_j})}U^*_{-\mathbf{k},i,l}U_{-\mathbf{k},i,l}U^*_{\mathbf{k}',j,l'}U_{\mathbf{k}',j,l'}
\end{aligned}
$$

Liste des tableaux

4.1 *Paramètres de Curie-Weiss obtenus par affinement pour les régions à basse et haute température pour la série de composés $0 \leq x \leq 0.5$. La première colonne indique les intervalles de températures pour chaque affinement, les deuxième et troisième colonnes correspondent aux températures et constantes de Curie-Weiss extraites des affinements, la quatrième colonne correspond au pourcentage théorique d'ions isolés dans le système et la cinquième colonne donne la constante de Curie-Weiss théorique pour les ions isolés.* 55

4.2 *Positions atomiques et paramètres de maille affinés à partir des données de diffraction des neutrons mesurées sur G4.1 pour β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ à 300 K ($\lambda = 2.425$Å). Le groupe d'espace est Pbnm et les atomes sont situés sur le site de Wyckoff 4c(x,y,1/4).* 58

4.3 *Paramètres issus des données de diffraction des neutrons en fonction du taux de substitution (de gauche à droite : la température de Néel, le vecteur de propagation, la longueur de corrélation, la longueur de chaîne en nombre d'atomes tirée des données et théorique). Pour $x = 0$ et $x = 0.1$, la T_N a été extraite des données de chaleur spécifique (partie 4.1.1)* 60

7.1 *Positions atomiques et paramètres de maille affinés à partir des données de diffraction haute résolution des neutrons mesurées sur D2B (ILL) pour α-$SrCr_2O_4$ à 3 K. Le groupe d'espace est Pmmn.* 112

7.2 *Distances entre ions chrome affinées à partir des données de diffraction haute résolution des neutrons pour α-$SrCr_2O_4$ à 3 K et comparaison avec les composés au calcium et au barium, à 3K et 10K respectivement. Le rayon du cation A et les paramètres de mailles sont aussi indiqués pour les trois composés.* . . 115

7.3 *Paramètres de maille, position du site Cr(1) et distances inter-plan (voir figure 7.2) affinées à partir des données de diffraction haute résolution des neutrons pour α-$SrCr_2O_4$ à 100 K, 43 K et 3 K.* 115

7.4 *Propriétés magnétiques extraites des mesures de susceptibilité et chaleur spécifique pour les trois composés de la famille.* 117

7.5 *Représentations irréductibles associées au groupe d'espace Pmmn et au vecteur de propagation **k**=(0 0.32 0). $a = e^{i\pi q}$. La solution magnétique Γ_m contient 4 représentations irréductibles telles que : $\Gamma_m = 3\Gamma_1 \oplus 3\Gamma_2 \oplus 3\Gamma_3 \oplus 3\Gamma_4$.* 117

7.6 *Les deux fonctions de base appartenant aux représentation irréductibles décrivant le mieux la structure magnétique.* 118

7.7 *Valeur des couplages d'échanges tirés des paramètres ajustés Δ_1, $\Delta 2$ et J_{nnn} et associés aux distances inter-chrome pour α-$SrCr_2O_4$ et α-$CaCr_2O_4$ [TLH+12].* 125

7.8 *Résumé des propriétés magnétiques obtenues par diffraction des neutrons, mesures d'aimantation en fonction de la température pour les trois composés de la famille. Les valeurs moyennes des interactions extraites de la température de Curie-Weiss (J_{moy} (macro)) est comparée aux valeurs d'interactions moyennes obtenues par l'analyse de la dispersion des ondes de spin dans le cas du calcium et du strontium (dernière ligne).* 126

Table des figures

1.1 *(a) Exemple de chaîne de spins de type Ising où J représente le couplage intra-chaîne entre premiers voisins. Les spins représentés en ombre et en bleu représentent la dégénérescence de l'état fondamental. (b) Illustration de la propagation de deux spinons dans la chaîne. (c) Représentation schématique d'un spinon pour une chaîne de Heisenberg. (d) Illustration des ondes de spin dans le cas ferromagnétique. (extraits de [MEK+13]). (e) Dispersion des spinons (traits plein et en pointillés) et comparaison avec les ondes de spin (dispersion de plus basse énergie).* 16

1.2 *Spectres des excitations mesurés par diffusion inélastique des neutrons pour $KCuF_3$ [STC+91, LTFS05] à gauche et $CuSO_4 \bullet 5D_2O$ [MEK+13] à droite.* . . 17

1.3 *Illustration de la chaîne de spins S=1 dans le modèle AKLT : chaque spin S=1 se décompose en deux pseudo-spins S=1/2 (cercles gris) liés par une liaison de valence (traits noirs) entre premiers voisins.* 18

1.4 *Spectre des excitations pour une chaîne de Haldane.* 18

1.5 *(a) Schéma de la chaîne J_1-J_2 ; Les chaînes triangulaires peuvent être modélisées comme des chaînes J_1-J_2. (b) Cas de la chaîne de Majumdar-Ghosh ($J_2 = J_1/2$) et les deux états fondamentaux dégénérés. (c) Diagramme de phase de la chaîne J_1-J_2 en fonction du rapport J_2/J_1.* 19

1.6 *Spectre des excitations pour une chaîne de Majumdar-Ghosh calculé par la méthode de diagonalisation exacte (extrait de [LG14]).* 20

1.7 *Schéma représentant le confinement des spinons sous l'effet du champ effectif créé par la chaîne voisine, dans le cas de spins Ising.* 21

1.8 *Spectre des excitations mesuré en diffusion inélastique des neutrons pour le composé $KCuF_3$ [LTFS05]. Les traits noirs indiquent les échelles d'énergie correspondant d'une part aux états liés à deux spinons (basse énergie) et au continuum à deux spinons (hautes énergies).* 21

1.9 *(a)-(b) Spectre des excitations mesuré en diffusion inélastique des neutrons pour le composé $BaCo_2V_2O_8$ [GPS+15a, GPS+15b] et $CoNb_2O_6$ [CTW+10] montrant les modes discrétisés liés au confinement des spinons.* 22

1.10 *Diagramme de phase en fonction du champ magnétique et de la température de $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$ (extrait de [RKM+08]). A basse température, lorsque le champ magnétique augmente, le système passe d'une phase quantique désordonnée (QD) à un Liquide de Luttinger (LL) en traversant une phase critique quantique (QC).* 23

1.11 *(a) Schéma représentant l'ordre à 120° dans le réseau triangulaire de Heisenberg [CM09]. (b) Exemple de distorsion du réseau triangulaire qui a été proposé dans le composé $CuCrO_2$ [KON+09, PDM+10]. (c) Calcul du facteur de structure dynamique pour un réseau triangulaire isotrope de spins S=1/2. La relation de dispersion des ondes de spin liée à l'ordre magnétique correspond aux branches de plus forte intensité. La correction liée aux fluctuations quantiques fait apparaître un continuum à plus haute énergie qui élargit le signal associé aux ondes de spin [MFCZ13].* 24

2.1 *Processus de diffusion et définition des grandeurs en jeu.* 27

2.2 *Schéma du principe de la diffusion des neutrons par une cible. Extrait de [Loi11].* 28

2.3 *Exemple de monochromateurs en Si (gauche), PG et Cuivre (droite)* 33

2.4 *Courbe de transmission d'un filtre en graphite. On voit sur la courbe que la valeur k_f=2.662 Å^{-1} est bien transmise mais pas ses harmoniques. Extrait de [Hen10]* 33

2.5 *Vue schématique des diffractomètres G4.1 et 3T2 au LLB et D23 à l'ILL.* . . 35

2.6 *Vue schématique des spectromètres 3-axes 2T (à gauche) et IN8 (à droite).* . 36

2.7 *Effet de résolution sur la mesure de la dispersion d'un phonon dans CaF_2.* . . 36

2.8 *En haut à gauche : banc de pression permettant d'appliquer la pression dans la cellule. En haut à droite : Photo d'une cellule de pression 10 kbar en cuivre/béryllium développée au LLB. En bas : Schéma de fonctionnement du banc de pression et schéma d'une cellule 6 kbar en aluminium développée au LLB.* 37

2.9 *Schéma du système de détection du MPMS (à droite) et du mouvement d'extraction (à gauche) effectué par l'échantillon au sein de bobines supraconductrices.* 39

2.10 *En haut : Schéma d'assemblage des différents composants de la cellule de pression Easylab Mcell 10. En bas : Photo de la cellule et du montage de la cellule sur la canne de mesure du MPMS.* 40

3.1 *Structure cristallographique du composé β-$CaCr_2O_4$: projection dans le plan (a,b) (gauche) et représentation des chaînes zigzag de chrome dans le plan (a,c) (droite)* 44

3.2 *(a) Susceptibilité magnétique en fonction de la température mesurée sous un champ statique de 0.3 T. (b) Courbe de chaleur spécifique en fonction de la température. (c) Schéma de la structure magnétique cycloïdale de β-$CaCr_2O_4$ représentée dans le plan (a, c).* 46

3.3 *Evolution du spectre des excitations de β-$CaCr_2O_4$ mesuré sur le spectromètre 2T au LLB pour plusieurs températures. Le second cadrant montre la simulation à basse température du spectre des excitations sur poudre de β-$CaCr_2O_4$ par calcul d'ondes de spin* 47

4.1 *(a) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique dc mesurée sous 100 Oe pour les composés de la série β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$). (b) Inverse de la susceptibilité magnétique dc en fonction de la température. Les droites montrent les affinements par une loi de Curie-Weiss à basse température pour x=0.2, x=0.3 et x=0.5, et un exemple d'affinement par la loi de Curie-Weiss à haute température pour le composé x=0.5. (c) Dépendance en température de la chaleur spécifique pour ces mêmes composés. (d) Evolution de l'aimantation en fonction du champ pour x=0, x=0.2 et x=0.3.* 54

4.2 *Schéma montrant l'effet de la susbtitution des ions Cr^{3+} par des ions non-magnétiques de scandium sur la chaîne zigzag. Pour $x > 0$, le premier cas (à gauche) montre la possibilité pour une excitation de se propager dans la chaîne lorsqu'une lacune ne suffit pas à briser la chaîne. Le second cas (à droite) illustre le fait que deux lacunes consécutives brisent la chaîne en morceaux de tailles finies.* 56

4.3 *(a) : Courbes de susceptibilité dc du composé $x = 0.5$ mesurées sous un champ de 10 Oe après un processus ZFC et FC. (b) Dépendance en température de la contribution magnétique C_{mag}/T. (c) Courbes d'aimantation en fonction du champ à $T = 2$ K pour les composés β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ $x = 0$ et $x = 0.5$. d) Susceptibilité ac du composé β-$CaCr_{1.5}Sc_{0.5}O_4$ en fonction de la température sous un champ de 10 Oe, pour des fréquences de variation du champ allant de 10^1 à 10^4 Hz. L'insert montre la dépendance de la température de gel T_f en fonction de la fréquence de variation du champ.* 57

4.4 *(a) Paramètres de maille extraits des données de diffraction des rayons X en fonction du taux de substitution. (b) Distances moyennes inter-chromes en fonction du taux de substitution, le long des barreaux (d1 en vert sur le schéma de l'échelle triangulaire) et le long de l'axe c (d2 en rouge).* 59

4.5 *panneau gauche : Données de diffraction des neutrons sur poudre à $T = 1.8$ K pour $x = 0$, 0.3 et 0.5. Les pics de Bragg magnétiques sont indiqués par des flèches. L'insert montre la ligne élastique pour $x = 0.5$ à 4 et 150 K. panneau droit : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour les composés $x = 0$, 0.3 et 0.5. Pour $x = 0$, les paramètres de maille ont été extraits de données mesurées au synchrotron, tandis que pour les autres composés, les paramètres sont issus de données de diffraction des neutrons.* . 61

4.6 *haut : Affinement de la structure par la méthode de Rietveld et du vecteur de propagation par la méthode de Le Bail pour β-$CaCr_{1.8}Sc_{0.2}O_4$ à 1.8 K à partir des données de diffraction des neutrons. bas : Dépendance en température de l'intensité intégrée d'un pic de Bragg magnétique pour β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$. La courbe rouge montre l'ajustement effectué pour déterminer T_N.* 62

4.7 *Spectres des excitations mesurés en diffusion inélastique des neutrons pour les composés x =0, 0.3 et 0.5 à $T \leq 4$ K (gauche) et 90 K (droite). Les intensités représentées sur les cartes en fausses couleurs ont été normalisées par rapport au signal incohérent élastique de chaque composé. L'intensité a été multipliée par 1.5 pour $x = 0.3$ et par 4 pour $x = 0.5$ afin de représenter les cartes avec la même échelle de couleurs* 63

4.8 *Coupes à $Q = 1.25\text{Å}^{-1}$ constant (à gauche) et à $E = 4$ meV constant (à droite) pour différentes températures mesurées sur les composés $x = 0$, 0.3 et 0.5 sur le spectromètre 2T (LLB)* 64

4.9 *(a) Evolution en température de l'énergie caractéristique des excitations magnétiques au-dessus de T_N pour les composés $x = 0$, 0.2 et 0.3. (b) Evolution en température de la largeur du signal Γ (échelle de gauche) et de l'intensité magnétique élastique intégrée (échelle de droite) pour $x = 0.5$. (c) Données à Q constant pour x=0.3 à $T = 70$ K. La courbe rouge est un ajustement des données avec un modèle d'oscillateur amorti (décrit dans la texte).(d) Schéma montrant les effets de la substitution sur les échelles de spins. La courbe en-dessous illustre la forme du potentiel d'interaction que représentent ces morceaux de chaînes, dans lesquels les excitations sont confinées.* 66

4.10 *Diagramme de phase en fonction de la température et du taux de substitution x. échelle de gauche : Les cercles bleu clair et les étoiles bleu foncé représentent les températures de transition vers un ordre magnétique (extraites des données de diffraction et de chaleur spécifique respectivement). L'étoile blanche représente la température de gel pour le composé x=0.5 extraite des mesures macroscopiques. Les carrés oranges représentent les températures de gel mesurées par les neutrons pour le composé x=0.5 et x=1. échelle de droite : Evolution de la distance inter-chrome le long de l'axe c (cercles rouges) en fonction de la température, extraite des données de rayon-X et représentée par un trait rouge sur le schéma de l'insert. L'insert schématise l'effet de la substitution non-magnétique sur la propagation des excitations dans la chaîne.* 67

4.11 *Calculs d'ondes de spins pour une chaîne simple antiferromagnétique de 6 atomes où l'une des interactions est diminuée faisant apparaître des modes discrétisés.* 68

4.12 *(a) Calcul du spectre moyenné sur poudre pour une chaîne J_1-J_2 de taille finie (42 sites). (b) Données expérimentales pour β-$CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ à 4 K. (c) Calcul du spectre moyenné sur poudre pour une chaîne J_1-J_2 de taille finie (84 sites) en prenant en compte des sites aléatoires non-magnétiques. (d) Spectre des excitations à basse température (4 K) soustrait des données à 90 K.* . . . 69

4.13 *Evolution des paramètres de maille avec la température pour le composé $x = 0$. La zone surlignée en bleu correspond à la gamme en températures où on observe les excitations 1D en diffusion inélastique des neutrons. Ce régime coïncide avec une contraction particulière des paramètres a et b lorsque la température augmente.* 73

5.1 *Exemple de correction des données (soustraction du bruit de fond) et affinement de l'aimantation à partir des données d'extraction ($T = 20$ K).* 77

5.2 *à gauche : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de $CaCr_2O_4$ à pression ambiante (courbe noire) et sous une pression de 9 kbar (courbe bleue). à droite : zoom sur la région à basse température de la courbe de susceptibilité à 9 kbar(en haut) et de la courbe donnant la dérivée de la susceptibilité en fonction de T (en bas).* 78

5.3 *Comparaison des coupes à $Q = 1.3$ Å^{-1} pour $CaCr_2O_4$ à pression ambiante (en noir) et sous pression (en rouge pour 6 kbar et en orange pour 10 kbar) à 1.5 K et 60 K. Les courbes en trait plein représentent les ajustements par la fonction décrite dans le texte. Les flèches indiquent les énergies caractéristiques des excitations extraites de ces ajustements.* 79

5.4 *(a) Comparaison entre les diffractogrammes mesurés sous une pression de 10 kbar (en orange) sur le spectromètre froid 4F et à pression ambiante sur le diffractomètre G4.1 (λ = 2.43 Å) à basse température ; les flèches pointent vers les pics de Bragg magnétiques. (b) Effet de la pression sur le pic de Bragg magnétique principal à T = 1.5 K (4F1).* 80

5.5 *(a) Dépendance en température des pics de Bragg magnétiques sous une pression de 10 kbar. (b)-(c) Evolution de l'intensité intégrée d'un pic de Bragg magnétique avec la température pour une pression de 10 kbar et 6 kbar respectivement.* 81

5.6 *en haut : Photo du montage du dispositif de diffraction des rayons X sous pression. La cellule diamant se trouve au centre, à droite se trouve le détecteur. en bas à gauche : Diffractogrammes enregistrés pour plusieurs valeurs de pression (λ = 0.71 Å) ; Des premiers tests ont été réalisés avec un détecteur Pilatus (taille de pixels : 170 μm), puis des mesures avec un temps de comptage plus longs ont été effectuées sur plaque photo pour une meilleure résolution (taille de pixels : 100 μm). en bas à droite : Evolution des paramètres de maille en fonction de la pression, affinés par méthode de Rietveld à partir des diffractogrammes.* 82

5.7 *(a) Susceptibilité inverse en fonction de la température pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (sous un champ statique de 100 Oe) ; la droite rouge représente un ajustement de Curie-Weiss à haute température. (b) Mesures de chaleur spécifique pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bleu) et $CaCr_2O_4$ (en noir) ; les traits en pointillés repèrent l'anomalie correspondant à la première transition magnétique pour les deux composés.* 83

5.8 *(a) Diffractogramme de $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ mesuré aux rayons X. (b) Comparaison des diffractogrammes mesurés sur G4.1 pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en rouge) et $CaCr_2O_4$ (en noir) ; les flèches pointent vers les pics de Bragg magnétiques. (c) Evolution de l'intensité intégrée du pic magnétique le plus intense avec la température.* 84

5.9 *Spectres S(Q,ω) de $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bas) et $CaCr_2O_4$ (en haut) à 30 et 90 K mesurés respectivement sur 1T et 2T. Les lignes en pointillés indiquent les coupes à Q constants tracés en figure 5.11.* 85

5.10 *à gauche : Coupes à Q constant (Q = 1.2 Å^{-1}) pour plusieurs températures pour le composé $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$. (b) Evolution en température de l'énergie caractéristique des excitations extraites des coupes à Q constant pour $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bleu) et $CaCr_2O_4$ (en noir).* 86

5.11 *(a)-(d) Comparaison des coupes à Q = 1.3 Å^{-1} pour $CaCr_2O_4$ à pression ambiante (en noir) et sous pression (en rouge pour 6 kbar et en orange pour 10 kbar) et $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bleu) à 1.5 K et 60 K. (e) Evolution en température de l'énergie caractéristique des excitations pour $CaCr_2O_4$ à pression ambiante (en noir) et sous pression (en rouge pour 6 kbar et en orange pour 10 kbar) et $Sr_{0.1}Ca_{0.9}Cr_2O_4$ (en bleu), extraites à partir des coupes à Q constant. La zone en bleu souligne l'évolution du gap en énergie à une température donnée pour plusieurs valeurs de pression.* 87

5.12 *(a) Coupes à $Q = 1.25\text{Å}^{-1}$ constant mesurées dans $CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$ à 4 et 60 K (2T). (b) Coupes à $Q = 1.3\text{Å}^{-1}$ constant mesurées dans $CaCr_2O_4$ à pression ambiante et sous 6 kbar (2T) à T = 1.5 K. (c) et (d) Comparaison des calculs d'ondes de spin avec le spectre des exciations mesuré sur 2T pour le composé $CaCr_{1.7}Sc_{0.3}O_4$. Les lignes en pointillés marquent la frontière en énergie entre le régime des ondes de spin et le régime 1D.* 88

5.13 *Diagramme de phase en fonction de la température et de la pression du composé $CaCr_2O_4$. Les étoiles bleues représentent les températures de Néel extraites des mesures de chaleur spécifique et de diffraction des neutrons. La ligne en pointillés extrapole l'évolution de T_N vers les plus hautes pressions.* 89

6.1 *Schéma du principe de base de la DMRG [DCRRM09].* 95

6.2 *en haut : schéma d'une chaîne de spins J_1-J_2 dans le cas S=3/2 (dans l'espace de Fourier, la phase dans l'orientation des moments entre deux sites est donnée par $2q\pi$). en bas : Evolution de la composante non-nulle du vecteur de propagation incommensurable déterminée par le calcul en champ moyen classique en fonction de J_2/J_1.* 97

6.3 *(a) : Evolution de la composante non-nulle du vecteur d'onde décrivant les corrélations spin-spin dans le cas quantique (triangles rouges -la ligne bleue est un guide pour les yeux-) et classique (en vert) en fonction de J_2/J_1 ; la ligne en pointillés représente la valeur de la composante non-nulle du vecteur de propagation de β-$CaCr_2O_4$ ($q = 0.477$). (b) Evolution du gap en fonction de J_2/J_1. L'insert montre cette évolution pour de plus grandes valeurs de frustration en échelle log (extraits de [Kaw14]).* 99

6.4 *Schéma résumant les états de la chaîne frustrée en fonction du rapport J_2/J_1, pour les cas quantiques S=1/2 et S=3/2 et le cas traité en champ moyen S=3/2.* 100

6.5 *(a) Partie de basse énergie du spectre des excitations correspondant à la dispersion d'un spinon dans le cas d'une chaîne de Heisenberg simple S=3/2 (cas quantique). La courbe rouge est un ajustement de la dispersion avec la formule décrite dans le texte. (b) Données expérimentales représentant le spectre des excitations mesuré sur poudre pour le composé β-$CaCr_2O_4$. Les carrés noirs repèrent la partie gauche du spectre correspondant à la forme de la dispersion dans le cas d'un monocristal. La ligne noire est un ajustement de cette forme par la fonction décrite dans le texte pour les ondes de spin. (c) et (d) Partie de basse énergie du spectre des excitations correspondant à la dispersion d'un spinon dans le cas d'une chaîne frustrée pour plusieurs valeurs de J_2 où on considère que $J_1 = 1$ (traité en diagonalisation exacte).* 101

6.6 *(Figure sur deux pages) Spectre des excitations calculés pour les cas S=1/2 (colonne 1) et S=3/2 (colonne 3) en fonction de J_2/J_1= 0.1, 0.4, 0.5, 0.6, 1, 3. La colonne 2 correspond aux simulations des spectres sur poudre pour le cas S=1/2.* 104

6.7 *Spectre des excitations calculés sur poudre pour S=3/2 (colonne 1) et calculs de la dispersion des ondes de spin pour S=3/2 (colonne 2) en fonction de J_2/J_1= 0.1, 0.4, 0.5, 0.6, 1, 3. La colonne 3 correspond aux simulations des spectres sur poudre dans le cas des ondes de spin.* 105

7.1 *Structure cristallographique des composés de la famille α-ACr_2O_4 (A = Ca, Sr, Ba). Les deux sites non-équivalents de chrome sont représentés en bleu et vert, les cations A sont représentés en jaune. Les ions oxygène (en rouge) forment un environnement octaédrique autour des ions chrome.* 111

7.2 *(a) Diffractogramme haute résolution mesuré sur D2B (ILL) à T = 3 K. (b) Structure cristallographique de α-$SrCr_2O_4$ vue dans le plan (b,c). Le plan triangulaire est formé par deux octaèdres CrO_6 non-équivalents (Cr(1) en bleu et Cr(2) en vert). Les lignes en couleur désignent les quatre distances inter-chrome extraites de données des diffraction des neutrons sur D2B et résumées dans le tableau 7.2. (c) Deux couches d'ions chrome sont représentées (dans le plan (a,b)) pour illustrer le plissement des couches selon l'axe a. Les flèches bleues indiquent le décalage du site Cr(1) hors du plan et les flèches en pointillés indiquent les distances inter-plan reportées dans le tableau 7.3.* 113

7.3 *Evolution des paramètres de maille en fonction de la température.* 114

7.4 *(a) Partie basse température de la susceptibilité magnétique pour les trois composés de la famille α-ACr_2O_4 ; les flèches indiquent les points d'inflexion accompagnant la transition antiferromagnétique (extrait de [HMDA13]). (b) Courbes de chaleur spécifique en fonction de la température pour les trois composés (extrait de [HMDA13]). (c) Courbe de susceptibilité en fonction de la température pour α-$SrCr_2O_4$ mesurée sous un champ statique de 0.1T. Un ajustement de Curie-Weiss effectué sur la courbe inverse de la susceptibilité est indiqué par la droite en rouge (échelle de droite). (d) Dérivée de la susceptibilité en fonction de la température pour α-$SrCr_2O_4$. La ligne en pointillés indique la transition antiferromagnétique qui a lieu autour de 41 K.* 116

7.5 *(a) Diffractogramme poudre mesuré sur l'instrument G4.1 (LLB) à T = 3 K. Les flèches pointent vers les pics de Bragg magnétiques. (b) Représentation de la structure magnétique affinée à partir des données mesurées sur G4.1 à basse température. La direction du vecteur de propagation est représentée par la flèche noire. (c) Diffractogramme mesuré sur D2B (ILL) pour trois températures différentes. Les données montrées ici correspondent à la partie à bas angle (pic de Bragg magnétique le plus intense).* 119

7.6 *à gauche : Photo du cristal utilisé pour les mesures de diffusion inélastique des neutrons. Les flèches indiquent la direction des axes cristallograhiques. à droite : schéma du plan de l'espace réciproque (1 k l) tiré de [TLK+11]. Les trois couleurs représentent les trois mâcles, les rectangles illustrent la rotation de la maille orthorhombique autour de l'axe a. Les croix indiquent les réflexions nucléaires et les points indiquent la périodicité du vecteur de propagation de la structure magnétique. Enfin, la première zone de Brillouin est indiquée par les pointillés.* 120

7.7 *(a)-(c) Cartes en fausses couleurs représentant la dispersion des ondes de spin dans les directions (0 2/3 l), (0 k 0) et (0 k 1) mesurées sur le spectromètre 2T (LLB) à T = 4 K. Les schémas en haut à gauche de chaque carte indiquent ces directions dans la première zone de Brillouin (les étoiles noires sont la projection des pics de Bragg magnétiques dans le plan (0 k l). (d)-(f) Coupes à Q constant dans les trois directions indiquées par les pointillés gris sur les cartes. Les courbes rouges représentent les ajustements des données par des fonctions gaussiennes.* 121

7.8 *Carte en fausses couleurs représentant la dispersion des ondes de spin dans la direction (h 4/3 0) mesurée sur le spectromètre 4F2 (LLB) à T = 4 K. Les points noirs repèrent la position de la branche gappée due à l'anisotropie planaire et celle de la branche non gappée.* 122

7.9 *(a) Dépendance en température du signal à (0 1.2 0). Les losanges noirs (échelle de gauche) répèrent l'énergie caractéristique de l'excitation magnétique et les cercles blancs (échelle de droite) représentent la largeur du signal normalisée par l'énergie caractéristique. (b)-(c) Coupes à Q = (0 1.2 0) à* $T \sim T_N$ *et* $T > T_N$ 123

7.10 *Echanges premiers voisins (en couleur) associés aux quatre distances inter-chrome et échange second voisin (pointillés noirs) choisis pour construire l'Hamiltonien d'échange.* 124

7.11 *Dépendance de la composante* k_y *du vecteur de propagation en fonction du paramètre de distorsion global* Δ_3 *(tiré de [TLK+11]). Les lignes en pointillés rouges permettent de déterminer* Δ_3 *en fonction du vecteur de propagation de* α*-*$SrCr_2O_4$*.* 125

7.12 *Diagrammes de phase* (J_{nnn},Δ_1)*,* (J_{nnn},Δ_2) *et* (Δ_2,Δ_1)*. Les couleurs indiquent la valeur de la composante* k_y *du vecteur de propagation. Les zones en gris correspondent aux régions où* $\boldsymbol{k}$ *= (0 0 1/2) et les étoiles noires indiquent les valeurs de* J_{nn}*,* Δ_1 *et* Δ_2 *retenues pour les calculs d'ondes de spin.* 126

7.13 *Le panneau supérieur montre les simulations de la dispersion des ondes de spin correspondant aux trois directions mesurées dans le cas isotrope. Le panneau du milieu montre les simulations de la dispersion des ondes de spin correspondant aux trois directions mesurées dans le cas distordu avec 4 couplages différents. Les flèches oranges indiquent les branches provenant de la contribution des mâcles cristallographiques. Les flèches noires illustrent l'influence des différents paramètres ajustés lors des calculs sur la position des branches d'ondes de spin. Le panneau inférieur montre les données expérimentales mesurées sur le spectromètre 2T (LLB)* 127

7.14 *à droite : Simulation de la dispersion dans la direction (h 4/3 0). à gauche : données expérimentales mesurées dans la direction (h 4/3 0) sur le spectromètre 4F2 (LLB)* 128

7.15 *Simulation de la dispersion des ondes de spin dans la direction (0 k 0) avec la contribution des différentes mâcles, les directions équivalentes projetées dans le repère des trois mâcles sont schématisées à droite.* 129

7.16 *Dépendance des interactions premiers voisins avec la distance inter-chrome pour* α*-*$CaCr_2O_4$ *(triangles rouges),* α*-*$SrCr_2O_4$ *(cercles bleus) et* $CuCrO_2$ *(cercle gris). Les carrés rouge et bleu correspondent à la valeur moyenne des interactions pour* α*-*$CaCr_2O_4$ *et* α*-*$SrCr_2O_4$*, respectivement. La ligne en pointillés est un guide pour les yeux.* 130

7.17 *(a) et (c) Dispersions des ondes de spin mesurées dans les directions (0 k l) et (0 0 l) respectivement pour α-$CaCr_2O_4$ (extrait de [TLH+12]). La flèche noire indique la présence d'un minimum en forme de roton dans la direction (0 k l) et la présence d'un amollissement d'une branche de la dispersion dans la direction (0 0 l). (b) et (d) Dispersions des ondes de spin mesurées dans ces mêmes directions pour α-$SrCr_2O_4$; les flèches noires indiquent les positions en Q et E auxquelles les effets quantiques invoqués dans α-$CaCr_2O_4$ sont attendus. (e) Simulation des ondes de spin dans la direction (0 0 l) pour α-$SrCr_2O_4$; la flèche noire indique la branche à basse énergie observée aussi dans le cas de α-$CaCr_2O_4$.* 131

7.18 *à gauche et au centre : Effet du couplage second voisin sur l'état fondamental pour un réseau triangulaire isotrope (extrait de [WCW+09]) ; la simulation des ondes de spin montre l'effet du couplage second voisin sur la dispersion dans la direction (0 0 l) pour la structure orthorhombique considérée dans le cas de la famille de composés α-ACr_2O_4. à droite : effet de la distorsion zigzag du réseau triangulaire dans la famille α-ACr_2O_4 sur la dispersion des ondes de spin dans la direction (0 0 l).* 132

Bibliographie

[AKLT87] I. Affleck, T. Kennedy, E.H. Lieb et H. Tasaki : Rigorous results on valence-bond ground states in antiferromagnets. *Phys. Rev. Letters*, 59(7):799–802, 1987.

[And73] P.W. Anderson : Resonating valence bonds : a new kind of insulator ? *Mat. Res. Bull*, 8:153–160, 1973.

[Bet31] H. Bethe : Zur theorie des metalle. i. eigenwerte und eigenfunktionen des linearen atomkette. *Z. Phys. A*, 71:205–226, 1931.

[BF64] J.C. Bonner et M.E. Fisher : Linear magnetic chains with anisotropic coupling. *Phys. Rev.*, 135(3A):A640–A658, 1964.

[CJ92] A.V. Chubukov et Th. Jolicoeur : Order-from-disorder phenomena in heisenbegr antiferromagnets on a triangular lattice. *Phys. Rev. B*, 46(17):11137–11140, 1992.

[CM09] A.L. Chernyshev et Zhitomirsky M.E. : Spin waves in a triangular lattice antiferromagnet : Decays, spectrum renormalization, and singularities. *Phys. Rev. B*, 79(144416), 2009.

[CMD+11] L.C. Chapon, P. Manuel, F. Damay, P. Toledano, V. Hardy et C. Martin : Helical magnetic state in the distorted triangulare lattice of α-$cacr_2o_4$. *Phys. Rev. B*, 83(024409), 2011.

[CP97] M.F. Collins et O.A. Petrenko : Triangular antiferromagnets. *Can. J. Phys.*, 75:605–655, 1997.

[CTK+02] R. Coldea, D.A. Tennant, Habicht K., P. Smeibidl, C. Wolters et Z. Tylczynski : Direct measurement of the spin hamiltonian and observation of condensation of magnons in the 2d frustrated quantum magnet cs_2cucl_4. *Phys. Rev. Letters*, 88(13), 2002.

[CTW+10] R. Coldea, D.A. Tennant, E.M. Wheeler, E. Wawrzynska, D. Prabhakaran, K. Telling, M.A DN Habicht, P. Smeibidl et K. Kiefer : Quantum criticality in an ising chain : experimental evidence for emergent e_8 symmetry. *Science*, 327:177–180, 2010.

[CZ06] A.L. Chernyshev et M.E. Zhitomirsky : Magnon decay in noncollinear quantum antiferromagnet. *Phys. Rev. Letters*, 97(207202), 2006.

[DCP62] J. Des Cloizeaux et J.J. Pearson : Spin-wave spectrum of the antiferromagnetic linear chain. *Phys. Rev.*, 128(5):2131–2135, 1962.

[DCPS+11] S.E. Dutton, E. Climent-Pascual, S.W. Stephens, J.P. Hodges, A. Huq, C.L. Broholm et R.J. Cava : Helical magnetism and structural anomalies in triangular lattice α-$srcr_2o_4$. *J. Phys. : Condens. Matter*, 23(246005), 2011.

[DCRRM09] G. De Chiara, M. Rizzi, D. Rossini et S. Montangero : Density matrix renormalization group for dummies. *arXiv :cond-mat*, (0603842v2), 2009.

[DMH+10] F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, G. André et K. Knight : Zigzag ladders with staggered magnetic chirality in the s = 3/2 compound $\beta - cacr_2o_4$. *Phys. Rev. B*, 81(214405), 2010.

[DMH+11] F. Damay, C. Martin, V. Hardy, Maignan A., Stock C. et S. Petit : Quantum gapped excitations in the s = 3/2 zigzag ladder compound $\beta - cacr_2o_4$. *Phys. Rev. B*, 84(020402(R)), 2011.

[FA74] P. Fazekas et P.W. Anderson : On the ground state properties of the anisotropic triangular antiferromagnet. *Phis. Mag.*, 30(2), 1974.

[GPS+15a] B. Grenier, S. Petit, V. Simonet, E. Canévet, L.-P. Regnault, S. Raymond, B. Canals, C. Berthier et P. Lejay : Longitudinal and transverse zeeman ladders in the ising-like chain antiferromagnet $baco_2v_2o_8$. *Phys. Rev. Letters*, 114(017201), 2015.

[GPS+15b] B. Grenier, S. Petit, V. Simonet, E. Canevet, L.P. Regnault, S. Raymond, B. Canals, C. Berthier et P. Lejay : Longitudinal and transverse zeeman ladders in the ising-like chain antiferromagnet $baco_2v_2o_8$ (vol 114, 017201, 2015). *Phys. Rev. Letters*, 115(11), 2015.

[GTBB81] Müller G., H. Thomas, H. Beck et J.C. Bonner : Quantum spin dynamics of the antiferromagnetic linear chain in zero and nonzero magnetic field. *Phys. Rev. B*, 24(3):1429–1467, 1981.

[Hen10] B. Hennion : La diffusion inélastique des neutrons sur monocristal. le spectromètre 3-axes. *Collection SFN*, 10:357–378, 2010.

[HMDA13] V. Hardy, C. Martin, F. Damay et G. André : Magnetic couplings in the quasi-2d triangular heisenberg antiferromagnets α-acr_2o_4 (a=ca, sr, ba). *Journal of magnetism and magnetic Materials*, 330:111–118, 2013.

[HTC+08] T. Huberman, D.A. Tennant, R.A. Cowley, R. Coldea et C.D. Frost : A study of the quantum classical crossover in the spin dynamics of the 2d s=5/2 antiferromagnet rb_2mnf_4 : neutron scattering, computer simulations and analytic theories. *J. Stat. Mech.*, P05017, 2008.

[IYY+12] S. Itoh, T. Yokoo, S.-I. Yano, D. Kawana, H. Tanaka et Y. Endoh : Quantume renormalisation effect in one-dimensional heisenberg antiferromagnets. *J. Phys. Soc. Jpn*, 81(084706), 2012.

[JLG89] Th. Jolicoeur et J.C. Le Guillou : Spin-wave results for the triangular heisenberg antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 40(4), 1989.

[JS58] L. D. Jennings et C. A. Swenson : Effects of pressure on the superconducting transition temperatures of sn, in, ta, tl, and hg. *Phys. Rev.*, 112(1):31–43, 1958.

[Kaw90] H. Kawamura : Commensurate and incommensurate helical orderings in stacked-triangular antiferromagnets : $Csmnbr_3$ and $rbmnbr_3$. *Prog. Th. Phys. Sup.*, (101):545–556, 1990.

[Kaw14] E. Kawasaki : Frustration et anisotropie dans les chaînes de spin 3/2. Mémoire de D.E.A., Université Joseph Fourier, 2014.

[KON+09] K. Kimura, T. Otani, H. Nakamura, Y. Wakabayashi et T. Kimura : Lattice distortion coupled with magnetic ordering in a triangular lattice antiferromagnet $cucro_2$. *J. Phys. Soc. Jpn*, 78(11):1137101–1137104, 2009.

[KS15] K. Karmakar et S. Singh : Finite-size effects in the quasi-one-dimensional quantum magnets sr_2cuo_3, $sr_2cu_{0.99}m_{0.01}o_3$ (m=ni,zn), and $srcuo_2$. *Phys. Rev. B*, 91(224401), 2015.

[KXZ+03] M. Kenzelmann, G. Xu, I. A. Zaliznyak, C. Broholm, J.F. DiTusa, G. Aeppli, T. Ito, K. Oka et H. Takagi : Structure of end states for a haldane spin chain. *Phys. Rev. Letters*, 90(8):0872021–0872024, 2003.

[Lav13] Arthur Lavarelo : *De la frustration et du désordre dans les chaînes et les échelles de spins quantiques.* Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 2013.

[LBLP95] P. Lecheminant, B. Bernu, C. Lhuillier et L. Pierre : J_1-j_2 quantume heisenberg antiferromagnet on the triangular lattice : A group-symmetry analysis of order by disorder. *Phys. Rev. B*, 52(9):6647–6652, 1995.

[LG11] C. Lhuillier et Misguich G. : *Introduction to frustrated magnetism - chapter 2 : Introduction to quantum spin liquids.* Springer-Verlag, 2011.

[LG14] A. Lavarélo et Roux G. : Spinon excitation spectra of the $j_1 - j_2$ chain from analytical calculations in the dimer basis and exact diagonalization. *Eur. Phys. J. B*, 87(229), 2014.

[Loi11] M. Loire : *Etude de composés magnétoélectriques et multiferroïques - Langasites au fer et thiophosphate de manganèse MnPS3.* Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2011.

[Lov84a] S.W. Lovesey : *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, volume Volume 1. Oxford Science Publications, 1984.

[Lov84b] S.W. Lovesey : *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, volume Volume 2. Oxford Science Publications, 1984.

[L.P07] Regnault L.P. : Polarimétrie neutronique longitudinale et sphérique en diffusion inélastique. *Collection SFN*, 7:147–172, 2007.

[LR13] A. Lavarélo et G. Roux : Magnetic responses of randomly depleted spin ladders. *Phys. Rev. B*, 88(134420), 2013.

[LTFS05] B. Lake, D.A. Tennant, C.D. Frost et Nagler S.E. : Quantum criticality and universal scaling of a quantum antiferromagnet. *Nature Materials*, 4:329–334, 2005.

[LTN00] B. Lake, D.A. Tennant et S.E. Nagler : Novel longitudinal mode in the coupled quantum chain compound $kcuf_3$. *Phys. Rev. Letters*, 85(5):832–835, 2000.

[LTN05] B. Lake, D.A. Tennant et S.E. Nagler : Longitudinal magnetic dynamics and dimensional crossover in the quasi-one-dimensional spin-1/2 heisenberg antiferromagnet $kcuf_3$. *Phys. Rev. B*, 71(134412), 2005.

[LTN+10] B. Lake, A.M. Tsvelik, S. Notbohm, D.A. Tennant, T.G. Perring, M. Reehuis, C. Sekar, G. Krabbes et B. Büchner : Confinement of fractional quantum number particles in a condensed-matter system. *Nature Physics*, 6:50–55, 2010.

[MEK+13] M. Mourigal, M. Enderle, Klöpperpierper, J.S. Caux, A. Stunault et H.M. Rønnow : Fractional spinon excitations in the quantum heisenberg antiferromagnetic chain. *Nature Physics*, 9:435–441, 2013.

[MFCZ13] M. MOURIGAL, W.T. FUHRMAN, A.L. CHERNYSHEV et M.E. ZHITOMIRSKY : Dynamical structure factor of the triangular-lattice antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 88(094407), 2013.

[MNK+14] P. MERCHANT, B. NORMAND, K.W. KRÄMER, M. BOEHM, D.F. MCMORROW et Ch. RÜEGG : Quantum and classical criticality in a dimerized quantum antiferromagnet. *Nature Physics*, 2902, 2014.

[MPP95] Zhitomirsky M.E., O.A. PETRENKO et L.A. PROZOROVA : Magnetic transitions in triangular antiferromagnets with distorted exchange structure. *Phys. Rev. B*, 52(5):3511–3520, 1995.

[Myd93] *Spin glasses : an experimental introduction.* Taylor and Francis, 1993.

[NM05] R.M. NOACK et R. MANMANA : Diagonalization- and numerical renormalization-group-based methods for interacting quantum systems. *arXiv :cond-mat*, (050321v1), 2005.

[ODLJ+13] J. OH, M. DUC LE, J. JEONG, J.-H. LEE, H. WOO, W.-Y. SONG, T.G. PERRING, W.J.L. BUYERS, S.-W. CHEONG et J.-G. PARK : Magnon breakdown in a two dimensional triangular lattice heisenberg antiferromagnet of multiferroic $lumno_3$. *Phys. Rev. Letters*, 111(257202), 2013.

[PDM+10] M. POIENAR, F. DAMAY, C. MARTIN, J. ROBERT et S. PETIT : Spin dynamics in the geometrically frustrated multiferroic $cucro_2$. *Phys. Rev. B*, 81(104411), 2010.

[Pet10] S. PETIT : Les ondes de spin. *Collection SFN*, 10(449-463), 2010.

[PHM+09] S. PETIT, M. HENNION, F. MOUSSA, D. LAMAGO, A. IVANOV, Y. M. MUKOVSKII et D. SHULYATEV : Quantized spin waves in the metallic state of magnetoresistive manganite. *Phys. Rev. Letters*, 102(207201), 2009.

[RC93] Juan RODRÍGEZ-CARVAJAL : Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*, 192(55), 1993.

[RKM+08] Ch. RÜEGG, K. KIEFER, D.F. MCMORROW, V. ZAPF, M.B. NORMAND, B. ZVONAREV, P. BOUILLOT, C. KOLLATH, T. GIAMARCHI, S. CAPPONI, D. POILBLANC, D. BINER et K.W. KRÄMER : Thermodynamics of the spin luttinger liquid in a model ladder material. *Phys. Rev. Letters*, 101(247202), 2008.

[RNM+08] Ch. RÜEGG, B. NORMAND, M. MATSUMODO, A. FURRER, D.F. MCMORROW, K.W. KRÄMER, H.-U. GÜDEL, S.N. GVASALIYA, H. MUTKA et M. BOEHM : Quantum magnets under pressure : controlling elementary excitations in $tlcucl_3$. *Phys. Rev. Letters*, 100(205701), 2008.

[Rou07] Guillaume ROUX : *Echelles de spins dopées sous champ magnétique.* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2007.

[RSH04] J. RICHTER, J. SCHULENBURG et A. HONECKER : *Quantum magnetism in two dimensions : from semi-classical Néel order to magnetic disorder, Lect. Notes Phys.*, volume 645. Springer-Verlag, 2004.

[SGM+13] G. SIMUTIS, S. GVASALIYA, M. MÅNSSON, A.L. CHERNYSHEV, A. MOHAN, S. SINGH, C. HESS, A.T. SAVICI, A.I. KOLESNIKOV, A. PIOVANO, T. PERRING, I. ZALIZNYAK, B. BÜCHNER et A. ZHELUDEV : Spin pseudogap in ni-doped $srcuo_2$. *Phys. Rev. Letters*, 111(067204), 2013.

[Shu95] C.G. SHULL : Early development of neutron scattering. *Rev. Mod. Phys.*, 67(4):753–757, 1995.

[SPH+15] M. Songvilay, S. Petit, V. Hardy, J. P. Castellan, G. André, C. Martin et F. Damay : Random dilution effects in the frustrated spin chain β-$cacr_{2-x}sc_xo_4$. *Phys. Rev. B*, 91(054408), 2015.

[SRB+03] M.B. Stone, D.H. Reich, C. Broholm, K. Lefmann, C. Rischel, C.P. Landee et Turnbull M.M. : Extended quantum critical phase in a magnetized spin-1/2 antiferromagnetic chain. *Phys. Rev. Letters*, 91(3):0372051–0372054, 2003.

[SS81] B.S. Shastry et B. Sutherland : Excitation spectrum of a dimerized next-neighbor antiferromagnetic chain. *Phys. Rev. Letters*, 47(13):964–967, 1981.

[Sta15] O.A. Staryck : Unusual ordered phases of highly frustrated magnets : a review. *Rep. Prog. Phys.*, 78, 2015.

[STC+91] Nagler S.E., D.A. Tennant, R.A. Cowley, T.G. Perring et S.K. Satija : Spin dynamics in the quantum antiferromagnetic chain compound $kcuf_3$. *Phys. Rev. B*, 44(22):12361–12368, 1991.

[TLH+12] S. Toth, B. Lake, K. Hradil, T. Guidi, K.C. Rule, M.B. Stone et A.T.M.N. Islam : Magnetic soft modes in the distorted triangular antiferromagnet α-$cacr_2o_4$. *Phys. Rev. Letters*, 109(127203), 2012.

[TLK+11] S. Toth, B. Lake, S.A.J. Kimber, O. Pieper, M. Reehuis, A.T.M.N. Islam, C. Zaharko, O. AD Ritter, A.H. Hill, H. Ryll, K. Kiefer, D.N. Argyriou et A.J. Willimans : 120° helical magnetic order in the distorted triangular antiferromagnet α-$cacr_2o_4$. *Phys. Rev. B*, 84(054452), 2011.

[Tot12] S. Toth : *Magnetism of 3d frustrated magnetic insulators : α-$CaCr_2O_4$,β-$CaCr_2O_4$ and Sr_2VO_4.* Thèse de doctorat, Mathematik und Naturwissenschaften des Technischen Universität Berlin, 2012.

[TRR+09] B. Thielemann, Ch. Rüegg, H.M. Rønnow, A.M. Läuchli, J.-S. Caux, B. Normand, D. Biner, K.W. Krämer, H.-U. Güdel, J. Stahn, K. Habicht, K. Kiefer, M. Boehm, D.F. McMorrow et J. Mesot : Direct observation of magnon fractinalization in the quantum spin ladder. *Phys. Rev. Letters*, 102(107204), 2009.

[WCW+09] E.M. Wheeler, R. Coldea, E. Wawrzyńska, T. Sörgel, M. Jansen, M.M. Koza, J. Taylor, P. Adroguer et N. Shannon : Spin dynamics of the frustrated easy-axis triangular antiferromagnet $2h$-$agnio_2$ explored by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 79(104421), 2009.

[WH93] S.R. White et D.A. Huse : Numerical renormalization-group study of low-lying eigenstates of the antiferromagnetic s=1 heisenberg chain. *Phys. Rev. B*, 48(6):3844–3852, 1993.

[Zhe02] A. Zheludev : Interacting quantum spin chains. *Appl. Phys. A*, 74:S1–S5, 2002.

[ZKM+02] A. Zheludev, K. Kakurai, T. Masuda, K. Uchinokura et K. Nakajima : Dominance of the excitation continuum in the longitudinal spectrum of weakly coupled heisenberg s=1/2 chains. *Phys. Rev. Letters*, 89(19):1972051–1972054, 2002.

[ZKR+00] A. Zheludev, M. Kenzelmann, S. Raymond, E. Ressouche, T. Masuda, K. Kakurai, S. Maslov, I. Tsukada, K. Uchinokura et A. Wildes : Energy separation of single-particule and continuum states in an s=/2 weakly coupled chains antiferromagnet. *Phys. Rev. Letters*, 85(22), 2000.

[ZLW+12] L. ZHAO, T.-W. LAN, K.-J. WANG, C.-H. CHIEN, T.-L. HUNG, J.-Y. LUO et W.-H. CHAO : Multiferroicity in geometrically frustrated α-mcr$_2$o$_4$ systems (m=ca,sr,ba). *Phys. Rev. B*, 86(064408), 2012.

[ZRP94] I.A. ZALIZNYAK, L.-P. REGNAULT et D. PETITGRAND : Neutron-scattering study of the dynamic spin correlations in csnicl$_3$ above néel ordering. *Phys. Rev. B*, 50(21):15824–15833, 1994.

ÉCOLE DOCTORALE
Physique en île-de-France (EDPIF)

Titre : Structures et propriétés d'oxydes magnétiques à topologie frustrée et de basse dimension

Mots clés : oxydes, magnétisme, diffusion des neutrons, basse dimension, ondes de spin, chaînes de spins

Résumé : Ce manuscrit présente l'étude d'une famille d'oxydes de chrome dans laquelle les composés peuvent être synthétisés selon deux phases qui présentent deux topologies différentes : les phases α-ACr_2O_4 (A=Sr, Ca, Ba) et β-$CaCr_2O_4$. Dans cette famille, les ions chrome portent un spin S=3/2 et forment soit des chaînes triangulaires dans le cas de la phase β, soit des plans triangulaires pour la phase α. Notre étude a donc été menée en deux parties : l'étude d'un système magnétique quasi-unidimensionnel et l'étude d'un système quasi-bidimensionnel.
La première étude a été consacrée au composé β-$CaCr_2O_4$. Ce composé présente à basse température un comportement classique caractérisé par un ordre magnétique à longue portée associé à des corrélations 3D et au-dessus de la température d'ordre un comportement quantique caractéristique de chaînes de spins quasi-unidimensionnelles.
L'objet de notre étude a donc été de mieux comprendre le mécanisme qui permet la transition d'un régime classique vers un régime quantique dans ce composé. Dans ce contexte nous avons exploré les effets de topologie et de contrainte structurale sur les propriétés magnétiques du composé, à travers l'étude de la série de composés substitués β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$ ainsi qu'une étude sur les effets de la pression. Ce travail a été mis en parallèle avec des calculs théoriques sur les chaînes de spins J_1-J_2.
La seconde partie concerne le composé α-$SrCr_2O_4$. Notamment, l'étude par diffusion des neutrons de ce composé a mis en évidence l'influence de la dimension 2D ainsi que la distorsion du réseau triangulaire sur l'état fondamental du système et son comportement dynamique.

Title : Structures and properties of low dimensional frustrated magnetic oxides

Keywords : oxides, magnetism, neutron scattering, low dimension, spinwaves, spin chains

Abstract : This thesis focuses on the study of a chromium oxide family in which the samples are synthesized into two forms with two different topologies : α-ACr_2O_4 (A=Sr, Ca, Ba) and β-$CaCr_2O_4$. In these compounds, the chromium ions carry a spin 3/2 and either form triangular spin chains or two dimensional triangular lattices. Our study was hence divided in two parts : the study of a quasi one-dimensional and of a two-dimensional antiferromagnet.
The first part was dedicated to the β-$CaCr_2O_4$ compound. This system exhibits a classical behavior at low temperature associated to a three-dimensional long-range magnetic order and quantum properties typical of a spin chain above the Néel temperature.
The aim of our study was therefore to understand the mechanism involved in this classical to quantum physics crossover.
In this context, we explored the topological and structural effects on the magnetic properties of this system, through the study of the series of substituted compounds β-$CaCr_{2-x}Sc_xO_4$, as well as a study of β-$CaCr_2O_4$ under pressure. This work was also supported by theoretical calculations on frustrated J_1-J_2 spin chains.
The second part of this thesis focused on α-$SrCr_2O_4$. In particular, neutron scattering measurements on this compound highlighted the effects of the 2D character and the distortion of the triangular lattice on the ground state and dynamical properties in this system.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France