



**HAL**  
open science

# Etudes par RMN, $\mu$ SR et chaleur spécifique de liquides de spins quantiques dans des matériaux à géométrie kagome

Quentin Barthélemy

► **To cite this version:**

Quentin Barthélemy. Etudes par RMN,  $\mu$ SR et chaleur spécifique de liquides de spins quantiques dans des matériaux à géométrie kagome. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASP065 . tel-03119004

**HAL Id: tel-03119004**

**<https://theses.hal.science/tel-03119004v1>**

Submitted on 22 Jan 2021

**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.

# Études par RMN, $\mu$ SR et chaleur spécifique de liquides de spins quantiques dans des matériaux à géométrie kagome

**Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay**

École doctorale n° 564, Physique en Île-de-France (PIF)  
Spécialité de doctorat : Physique  
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS,  
Laboratoire de Physique des Solides, 91405, Orsay, France  
Référent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue en visioconférence totale,  
le 26 novembre 2020, par**

**Quentin BARTHÉLEMY**

## Composition du jury:

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| <b>Grégoire MISGUICH</b><br>Chercheur CEA<br>IPhT, CEA Saclay                         | Président                   |
| <b>Mladen HORVATÍĆ</b><br>Directeur de recherche CNRS<br>LNCMI-G                      | Rapporteur et examinateur   |
| <b>Roser VALENTÍ</b><br>Professeure<br>ITP, Goethe-Universität Frankfurt              | Rapporteuse et examinatrice |
| <b>Albin DE MUER</b><br>Maître de conférences<br>LNCMI-G, Université Grenoble Alpes   | Examinateur                 |
| <b>Jeffrey QUILLIAM</b><br>Professeur<br>IQ, Université de Sherbrooke                 | Examinateur                 |
| <b>Philippe MENDELS</b><br>Professeur des universités<br>LPS, Université Paris-Saclay | Directeur                   |
| <b>Fabrice BERT</b><br>Professeur des universités<br>LPS, Université Paris-Saclay     | Co-directeur                |



*A Patou, grand-père adoré,  
dans les yeux duquel je voudrais pouvoir encore allumer un feu de fierté.*



# Merci !

Kōshū Inume-tōge. C'est avec grand plaisir, et un soulagement certain, que je dépose ce pavé sur le pseudocairn des manuscrits de thèse. Quelques temps après l'effervescence finale, je me réjouis d'avoir franchi cette étape et de pouvoir m'engager sur de nouveaux sentiers avec un petit supplément d'assurance. L'aventure ne fait que commencer et je ne sais exactement où elle me mènera. Ceci dit, ses débuts ont été particulièrement enrichissants, parfois éprouvants mais souvent ponctués de moments d'émerveillement, ce que j'estime être de bon augure pour la suite. Ici, je marque une pause afin de remercier mes excellents guides et compagnons de route, sans lesquels je n'aurais pu m'extirper de cette situation Kanagawa-oki nami-ura [Réf. PAPA].



Deux des quarante-six estampes de la série des *Trente-six vues du mont Fuji*, réalisées par K. Hokusai. A gauche : *La grande vague de Kanagawa* (#1). A droite : *La passe d'Inume dans la province de Kai* (#9).

FABRICE BERT et PHILIPPE MENDELS, vous êtes ceux que je veux remercier en premier. Alors que je ne savais trop où m'hasarder au milieu de la houle, vous m'avez donné un cap et appris à mener ma barque. Avant tout, ce sont vos cours de master passionnants qui ont éveillé mon intérêt pour la physique des électrons dans les solides et c'est sur vos bons conseils que j'ai découvert la recherche expérimentale ainsi que le monde étrange des liquides de spins quantiques aux côtés de JEFFREY QUILLIAM, lors de mon stage de master 1 outre-Atlantique. Cet univers m'a rapidement fasciné et j'ai compris que je voulais continuer sur cette voie. En fin de master 2, vous m'avez proposé un superbe stage sur l'étude par RMN de la dynamique de spins dans l'herbertsmithite et, après quelques semaines de travail, j'ai été totalement séduit par le sujet et votre façon de diriger. Je crois que j'ai eu une chance immense en ayant cette opportunité de poursuivre en thèse avec vous et c'est sans hésitation que je vous ai confié la barre pour trois années dont je garderai un excellent souvenir. J'ai particulièrement apprécié votre forte implication, constante et équivalente, ainsi que votre extraordinaire disponibilité alors que vous deviez aussi vous acquitter d'une multitude d'autres tâches. C'est un honneur d'avoir été sous l'égide de deux chercheurs aussi rompus et, tout au long du doctorat, j'ai largement tiré parti du meilleur des deux mondes. J'ai tenté, au maximum, de m'imbiber de votre grand sens pratique. Merci pour m'avoir permis de scruter l'infiniment petit dans des matériaux exotiques, presque magiques, avec des techniques fascinantes. Merci pour votre pédagogie, votre patience et toutes les connaissances transmises. Merci pour votre bienveillance et vos conseils. Merci pour vos encouragements appuyés lorsque le besoin s'en faisait sentir. Merci

---

pour m'avoir fait bénéficier de vos excellentes relations avec la communauté française et internationale. Vous êtes deux modèles dont je vais chercher à m'inspirer toute ma vie.

Je veux aussi remercier sincèrement les membres du jury : GRÉGOIRE MISGUICH (président), ROSER VALENTÍ (rapportrice), MLADEN HORVATIĆ (rapporteur), ALBIN DE MUER (examineur) et JEFFREY QUILLIAM (examineur). Merci pour votre lecture attentive du manuscrit et pour l'intérêt que vous avez manifesté envers ces travaux. Merci pour vous être prêtés au jeu d'une soutenance en visioconférence totale. Merci pour les questions qui m'ont donné du grain à moudre et toutes les corrections suggérées. ALBIN DE MUER, au-delà de ta participation au jury, j'ai vraiment apprécié les moments que nous avons partagés à Grenoble et nos différents échanges, pendant lesquels tu as fait ton possible (étant donné le temps limité dont nous disposions) pour m'initier aux mesures de chaleur spécifique sous champs intenses et répondre à mes questions de néophyte, souvent répétitives. JEFFREY QUILLIAM, je suis convaincu que ce post-doctorat à Sherbrooke sera très formateur et je suis particulièrement excité à l'idée de travailler sur les projets que vous m'avez proposés, avec LOUIS TAILLEFER et NICOLAS DOIRON-LEYRAUD. Je me sens privilégié, en tant que jeune docteur, de pouvoir faire mes premières armes à vos côtés. *See you soon!*

Sans échantillon et sans soutien technique, pas de mesure possible. Sans modèle, pas d'interprétation possible. J'adresse donc de chaleureux remerciements à nos collaborateurs chimistes, expérimentateurs et théoriciens, sans qui cette thèse n'aurait pas eu la même teneur. FABIENNE DUC, JEAN-CHRISTIAN TROMBE, MATIAS VELÁZQUEZ, KATHARINA M. ZOCH, PASCAL PUPHAL, CORNELIUS KRELLNER, BOMMISSETTI KOTESWARA RAO, PANCHANAN KHUNTIA, TOMOHIRO TAKAYAMA, HIDENORI TAKAGI, merci pour les précieux résultats de vos synthèses. D'une certaine façon, vous êtes parvenus à faire mieux que la nature. JEAN-PIERRE DALAC, PASCALE SENZIER, GILLES GUILLIER, merci pour votre gestion des fluides cryogéniques au LPS. Bien souvent, vous vous êtes arrangés pour nous fournir un demi-Dewar salvateur. JEAN-CHRISTOPHE ORAIN, GEDIMINAS SIMUTIS, RUSTEM KHASANOV, CHRISTOPHER BAINES, HUBERTUS LUETKENS, PABITRA BISWAS, PETER BAKER, ADRIAN HILLIER, merci pour votre aide, votre disponibilité et votre bonne compagnie lors des expériences de  $\mu$ SR au PSI et à ISIS. OLIVER PORTUGALL, merci pour ces expériences MégaGauss de l'extrême et pour ta persévérance. Aux bobines détruites! CHRISTOPHE MARCENAT, THIERRY KLEIN, merci pour cette introduction aux mesures de chaleur spécifique par la technique de modulation et pour votre patience face à nos nombreuses questions. Sans avoir accès à votre dispositif, nous n'aurions peut-être pas pu isoler aussi distinctement la chaleur spécifique des plans *kagome* dans l'herbertsmithite. Merci pour votre implication sur ce problème. LAURA MESSIO, BERNARD BERNU, merci pour tous ces échanges durant lesquels nous avons essayé de déterminer la meilleure façon d'extrapoler les HTSE afin d'élucider la nature du spectre d'excitations de l'herbertsmithite. Inlassablement, vous nous avez expliqué et ré-expliqué les tenants et les aboutissants de votre méthode numérique et nous avons fini par faire avancer le Schmilblick!

Je tiens aussi à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont épaulé sur le plan de ma mission d'enseignement à l'IUT d'Orsay et sur le plan administratif. Ce sont deux aspects du doctorat qui sont souvent oubliés mais qui peuvent devenir très chronophages si l'on est mal entouré. SÉVERINE LE MOAL et CLOTILDE BERDIN, merci pour m'avoir intégré à votre équipe pédagogique et pour toutes les ressources que vous avez mises à ma disposition. J'ai eu beaucoup de plaisir à encadrer les étudiants de la voie « mesures

---

physiques » lors des travaux pratiques ayant trait au rayonnement X, à l'élasticité des matériaux et aux microstructures. CLAUDE PASQUIER (mon tuteur scientifique) et VÉRONIQUE TERRAS, directeur et directrice adjoints successifs de l'école doctorale PIF, merci pour votre suivi rigoureux. Par ailleurs, je remercie l'ensemble du comité de l'école doctorale pour le financement dont j'ai bénéficié. FRÉDÉRIC BOUQUET (mon parrain), tu as pris ton rôle très au sérieux. Merci pour ton attention, tes conseils et ta gentillesse. SYLVAIN RAVY, directeur du LPS, SOPHIE TOURLET, VÉRONIQUE THIEULART, SANDRINE ERMISSE, MARIE-FRANCE MARIOTTO, CIHAM ZAABOUL-ALIANE et POUNEH MILANIAN, merci pour votre accueil au laboratoire, votre réactivité et vos sourires complices face à ma lenteur d'esprit bureaucratique.

Pour tous les agréables moments de partage, nos discussions scientifiques ou non scientifiques variées, nos célébrations, nos cafés /thés régulièrement accompagnés de douceurs en provenance des quatre coins de la France et du monde, pour ces moments où nous avons dû affronter certaines difficultés ensemble, pour l'entraide générale et la bonne humeur permanente, je veux dire un grand merci à toutes celles et ceux avec qui j'ai partagé mon quotidien au LPS et qui ont contribué à rendre chaque journée intéressante et profitable : je pense notamment à tous les membres du groupe SQM et à tous mes amis thésards /post-doctorants. Je ne me lance pas dans un *listing* exhaustif, trop de risque de faire un oubli malvenu ! Je veux toutefois formuler quelques remerciements spéciaux. Merci EDWIN KERMARREC car tu as toujours pris le temps de répondre à mes questions, de donner ton regard avisé sur les résultats clés de cette thèse et de m'écouter « en avant-première » afin de m'aider à préparer des conférences. Merci pour ta participation à plusieurs campagnes de mesures. J'espère pouvoir bientôt découvrir la science des neutrons en ta compagnie. Merci HENRI ALLOUL pour tes présentations très claires sur la RMN et sur les cobaltates, pour nos (trop rares) échanges sur les *kagome* topologiques et pour toutes tes petites anecdotes sur l'âge d'or des cuprates. IREK MUKHAMEDSHIN, merci pour les quelques astuces de montage RMN que tu m'as données. J'ai passé trop peu de temps dans les salles expérimentales avec toi mais il fallait bien que je commence la rédaction de ce manuscrit ! VÉRONIQUE BROUET, merci pour tes encouragements et tes conseils quant à une prochaine candidature CNRS. ALEX LOUAT, BRENDAN LE PENNEC, j'ai adoré occuper le bureau N310 avec vous et travailler à vos côtés. A nos conversations plus ou moins intellectuelles et nos rigolades ! Il fallait bien décompresser quelques fois ! GEDIMINAS SIMUTIS, je te remercie beaucoup de m'avoir expliqué la richesse des phénomènes induits sous pression et de m'avoir aidé à interpréter certaines mesures de  $\mu$ SR. BRENDAN LE PENNEC, SUVAM BHATTACHARYA, PAUL FOULQUIER, DIPRANJAN CHATTERJEE, je vous souhaite bon courage et bonne chance pour la suite et fin de votre doctorat.

*Last but not least.* Famille, belle-famille, amis, je ne veux rien dire de trop personnel ici mais il m'aurait été impossible d'y arriver sans votre affection, vos encouragements, votre confiance et vos conseils. J'ai été particulièrement ému de vous savoir tous réunis derrière votre écran d'ordinateur lors de la soutenance, tout un après-midi pendant lequel vous avez dû endurer mon charabia. Cette satanée COVID-19 ne vous aura pas empêchés de me transmettre vos bonnes ondes, qui m'ont donné tout le courage nécessaire. Parmi ces ondes, il y en a une qui comptait encore plus que les autres et qui me fait résonner sans cesse. AURÉLIE, mon amour, merci de m'avoir choisi pour danser la vie. Régulus.





# Table des matières

|   |            |
|---|------------|
| <b>Introduction</b>   | <b>11</b>  |
| <b>I Contexte et méthodes expérimentales</b>  | <b>17</b>  |
| <b>1 Liquides de spins quantiques dans les systèmes <i>kagome</i></b>                         | <b>19</b>  |
| 1.1 Emergence dans des isolants de Mott sans aimantation sur site . . . . .                   | 19         |
| 1.2 Liquides de spins en dimension $D \geq 2$ : la voie <i>kagome</i> . . . . .               | 25         |
| 1.3 Matérialisations : herbertsmithite et nouvelles pistes . . . . .                          | 30         |
| <b>2 Méthodes expérimentales</b>  | <b>51</b>  |
| 2.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN) pulsée . . . . .                                     | 51         |
| 2.2 Rotation et relaxation de spins de muons ( $\mu$ SR) . . . . .                            | 64         |
| 2.3 Chaleur spécifique en champs intenses . . . . .   | 78         |
| <b>II Herbertsmithite : un spectre d'excitations sans gap</b>                                 | <b>85</b>  |
| <b>3 Echantillons étudiés et caractérisations</b>   | <b>89</b>  |
| <b>4 RMN de l'<math>^{17}\text{O}</math> : fin de la controverse sur la présence d'un gap</b> | <b>95</b>  |
| 4.1 Orientation du champ extérieur suivant l'axe $\mathbf{a}^*$ et contraste . . . . .        | 95         |
| 4.2 Mesures fines de temps de relaxation spin-réseau : absence de gap . . . . .               | 98         |
| 4.3 Des nœuds de Dirac à la formation de poches de spinons sous champ . . . . .               | 104        |
| 4.4 Transition de phase induite par le champ à très basse température . . . . .               | 107        |
| <b>5 Chaleur spécifique en champs intenses : étude des excitations</b>                        | <b>113</b> |
| 5.1 Une « fenêtre de tir » très réduite à basse température . . . . .                         | 113        |
| 5.2 Mesure directe de la contribution <i>kagome</i> aux plus forts champs . . . . .           | 115        |
| 5.3 Vers l'extraction de la contribution des impuretés à plus bas champ . . . . .             | 118        |
| 5.4 Comparaison à un modèle de cônes . . . . .  | 119        |
| 5.5 De fortes contraintes pour les simulations numériques . . . . .                           | 120        |
| 5.6 Un diagramme de phases complexe à très basse température . . . . .                        | 123        |
| <b>6 <math>\mu</math>SR sous pression : perturbations et robustesse de l'état fondamental</b> | <b>129</b> |
| <b>III De nouveaux composés <i>kagome</i> quantiques : Y-kapellasites</b>                     | <b>137</b> |
| <b>7 Echantillons étudiés et caractérisations</b>   | <b>141</b> |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>8</b> | <b><math>\mu</math>SR : dynamique de spins résiduelle dans les états fondamentaux</b>                                     | <b>151</b> |
| 8.1      | Sites de muons déterminés à haute température . . . . .   | 151        |
| 8.2      | Le cas de $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3$ ( $x = 0$ ) : gel magnétique . . . . .                                   | 153        |
| 8.3      | Le cas de $\text{Y}_3\text{Cu}_9(\text{OH})_{18}\text{OCl}_8$ ( $x = 1/3$ ) : un fondamental liquide de spins ? . . . . . | 156        |
| 8.4      | Ordre à longue portée dans un système <i>kagome</i> « parfait » . . . . .   | 158        |
| 8.5      | Etat fondamental dynamique pour un système <i>kagome</i> anisotrope . . . . .   | 161        |
| <b>9</b> | <b>RMN du <math>^{35}\text{Cl}</math> sur le composé <math>x = 1/3</math> : magnétisme statique</b>                       | <b>165</b> |
| 9.1      | Monocristal : spectre à haute température . . . . .   | 165        |
| 9.2      | Monocristal : signature d'une transition structurale . . . . .  | 166        |
| 9.3      | Monocristal : signature d'une transition magnétique . . . . .   | 167        |
| 9.4      | Comparaison du monocristal à l'échantillon polycristallin utilisé en $\mu$ SR . . . . .                                   | 169        |
|          | <b>Conclusions et perspectives</b>  | <b>173</b> |
|          | <b>Annexes</b>  | <b>179</b> |
| <b>A</b> | <b>Propriétés électroniques du réseau <i>kagome</i> : liaisons fortes</b>   | <b>181</b> |
| <b>B</b> | <b>Poches de spinons : petits calculs de magnéto-thermodynamique</b>  | <b>183</b> |
| <b>C</b> | <b>Anomalies de Schottky : impuretés magnétiques et noyaux</b>  | <b>189</b> |
|          | <b>Références bibliographiques</b>  | <b>191</b> |

# Introduction



# Introduction

L'image la plus simple d'un liquide de spins quantique est celle d'un isolant de Mott qui ne développe aucun ordre magnétique associé à une brisure spontanée de symétrie, à des températures très basses, c'est-à-dire lorsque les fluctuations thermiques sont très faibles devant les énergies d'interaction entre les spins. Pour être plus précis, un liquide de spins quantique est un état caractérisé (i) par une intrication macroscopique, ce qui signifie que la fonction d'onde associée ne peut être décomposée comme un produit de fonctions d'ondes décrivant des sous-systèmes de spins sur le réseau, (ii) par des excitations délocalisées qui peuvent porter un moment fractionnaire. Il est évidemment très difficile de vérifier ces deux aspects de façon expérimentale, et il faut combiner les informations données par diverses techniques complémentaires si l'on veut déterminer la classe du liquide de spins quantique. En effet, il y a potentiellement autant de classes que de façons de concevoir l'intrication de ces états. Dans une première approche, on distingue les liquides de spins qui ont un gap dans leur spectre d'excitations, et ceux qui n'en ont pas. La quête de matériaux pouvant réaliser un liquide de spins quantique et la confrontation des développements théoriques aux résultats expérimentaux constituent désormais un sujet de recherche fondamentale à part entière. Il puise néanmoins sa motivation dans les idées fondatrices de Philip Anderson qui a conçu l'état à liens de valence résonants (*resonating valence bond state* : *RVB state*), prototype de liquide de spins quantique, comme un intermédiaire naturel entre l'état de Néel et l'état supraconducteur des cuprates.

Dans les systèmes bi ou tri-dimensionnels, la voie privilégiée pour obtenir un liquide de spins quantique passe par la frustration des interactions entre spins de faible valeur ( $S = 1/2, 1, \dots$ ). La frustration magnétique correspond à la situation où toutes les interactions de paire ne peuvent être satisfaites simultanément et on parle de frustration géométrique lorsqu'elle est due uniquement à la géométrie du réseau. Ce travail de thèse explore le cas emblématique de spins  $1/2$  en interaction antiferromagnétique sur des réseaux bidimensionnels *kagome* de triangles à sommets partagés – le modèle de frustration géométrique le plus simple au-delà du cas des triangles à côtés partagés. Nous nous sommes concentrés sur l'étude du composé archétype, l'herbertsmithite  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , et de composés découverts plus récemment, les yttrium-kapellasites  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{O}_x\text{Cl}_{3-x}$  ( $x = 0, 1/3$ ). Au sein de la communauté, l'attention s'est aussi portée sur les systèmes hyper-*kagome* ( $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_3\text{Ir}_3\text{O}_8$ ,  $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ ), les sels organiques triangulaires ( $\kappa$ -ET et dmit), des matériaux pyrochlores à base de terres-rares ( $\text{YbTi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) et les matériaux de type Kitaev ( $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  et  $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$ ). Le modèle de Kitaev présente l'avantage d'être exactement soluble mais les réalisations expérimentales en sont encore assez éloignées. Dans ces derniers, les liquides de spins quantiques sont obtenus sous des conditions extrêmes (fort champ magnétique ou forte pression, en plus des très basses températures).

Le manuscrit est divisé en trois parties :

**Partie I — Contexte et méthodes expérimentales** Cette partie est divisée en deux chapitres. Le **Chapitre 1** est une mise en contexte. Les liquides de spins quantiques sont

introduits progressivement et nous tentons de les définir par ce qu'ils sont plutôt que par ce qu'ils ne sont pas. Nous nous servons notamment du cas des systèmes unidimensionnels pour introduire le concept clé d'émergence dans des isolants de Mott sans aimantation sur site. En dimensions supérieures, une coordinence réduite et la frustration des interactions magnétiques sont des ingrédients essentiels pour espérer déstabiliser les états de Néel. Nous nous concentrons rapidement sur le modèle d'Heisenberg antiferromagnétique quantique (pour des spins 1/2) sur le réseau *kagome*, que nous appelons modèle HAQK dans tout le manuscrit. Dans un premier temps, nous dressons une revue des principaux résultats théoriques sur les propriétés de son état fondamental. Dans un second temps, nous présentons des systèmes expérimentaux qui matérialisent un modèle proche du modèle HAQK. En particulier, nous détaillons les résultats majeurs obtenus sur l'herbertsmithite. Au **Chapitre 2**, nous présentons les trois techniques expérimentales principalement utilisées dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit : la résonance magnétique nucléaire (RMN) pulsée, la rotation, relaxation et résonance de spins de muons ( $\mu$ SR) et la mesure de chaleur spécifique en champs intenses.

**Partie II — Herbertsmithite : un spectre d'excitations sans gap** Cette partie, divisée en quatre chapitres, est dédiée à l'étude du composé *kagome* archétype : l'herbertsmithite. Dans ce matériau presque idéal, les spins 1/2 des ions cuivre décorent des plans *kagome* géométriquement parfaits (triangles équilatéraux) et bien découplés. En bonne approximation, la physique intrinsèque aux plans est modélisée par un Hamiltonien d'Heisenberg d'interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins ( $J \sim 180$  K), mais elle échappe aux mesures thermodynamiques à basse température dominées par la contribution d'ions cuivre sur les sites de zinc inter-plans (spins quasi-libres). L'intérêt des mesures locales ( $\mu$ SR, RMN) pour l'étude des propriétés *kagome* devient donc évident. Leur utilisation sur poudre a permis de suggérer la stabilisation d'un liquide de spins quantique comme état fondamental, ce qui a ensuite été conforté par l'observation d'un continuum d'excitations (caractéristique de la fractionnalisation) en diffusion inélastique de neutrons quand les premiers cristaux ont été disponibles. Depuis, la nature exacte de cet état fondamental est restée très débattue. Les nouveaux résultats expérimentaux décrits dans cette partie permettent de réduire significativement l'éventail des états possibles. Les échantillons utilisés lors de nos études et leurs caractérisations macroscopiques sont exposés au **Chapitre 3**. Au **Chapitre 4**, nous présentons des mesures de RMN de l' $^{17}\text{O}$  sur un monocristal. Nos mesures de temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  montrent l'absence de gap dans le spectre d'excitations et l'interprétation des données de susceptibilité statique (déplacement RMN) semble corroborer la stabilisation d'un liquide de spins quantique avec des excitations fermioniques qui dispersent suivant des cônes de Dirac. Au **Chapitre 5**, nous présentons des mesures de chaleur spécifique sur deux monocristaux, en champs intenses (jusqu'à 34 T) pour éradiquer la contribution des impuretés magnétiques. A basse température, nous parvenons à isoler la chaleur spécifique intrinsèque, qui est reliée à la densité d'états à basse énergie et que nous trouvons indépendante du champ entre 28 et 34 T. A l'aide de méthodes numériques, nous montrons qu'elle est aussi quasiment indépendante du champ entre 0 et 34 T, ce qui entre en contradiction avec la possibilité d'excitations fermioniques. Grâce aux mesures de RMN et de chaleur spécifique nous avons également pu identifier des transitions induites par le champ à très basse température, ce qui nous conduit à proposer un diagramme de phases champs *vs.* basses températures. Enfin, au **Chapitre 6**, nous étudions par  $\mu$ SR la robustesse de l'état liquide de spins sous l'effet de la pression sur un échantillon polycristallin.

**Partie III — De nouveaux composés *kagome* quantiques : Y-kapellasites** Cette partie, divisée en trois chapitres, est consacrée à l'étude des nouveaux matériaux yttrium-kapellasites  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{O}_x\text{Cl}_{3-x}$  ( $x = 0, 1/3$ ) issus de diverses tentatives de dopage de l'herbertsmithite qui

se sont finalement révélées infructueuses. Ce sont également des composés où les spins  $1/2$  des ions cuivre décorent des plans *kagome* a priori bien modélisés par un Hamiltonien d’Heisenberg d’interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins ( $J \sim 100$  K). Ils sont présentés comme étant exempts d’impuretés magnétiques. Les triangles sont équilatéraux dans le cas  $x = 0$  tandis que le réseau est légèrement distordu dans le cas  $x = 1/3$ . Les échantillons utilisés lors de nos études et leurs caractérisations macroscopiques sont exposés au **Chapitre 7**. Au **Chapitre 8**, nous présentons des mesures de  $\mu$ SR sur des échantillons polycristallins. Elles mettent en évidence un gel magnétique, attribué plus tard à une forte interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, dans le cas du composé  $x = 0$  et l’absence de gel dans le cas du composé  $x = 1/3$  dont l’état fondamental affiche les principales caractéristiques d’un liquide de spins quantique, suggérant un schéma d’interactions plus complexe. Cependant, l’étude comparative de RMN du  $^{35}\text{Cl}$  sur un échantillon polycristallin et sur un monocristal du composé  $x = 1/3$ , développée au **Chapitre 9**, montre que le magnétisme de ce matériau est bel et bien statique à basse température.

Le manuscrit s’achève par une conclusion dans laquelle nous résumons les principaux résultats du doctorat et donnons des perspectives d’études futures.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s’appuient sur de fructueuses collaborations :

- Synthèses des échantillons d’herbertsmithite :  
Fabienne Duc, Jean-Christian Trombe (CEMES)  
Matias Velázquez (ICMCB puis SIMAP)
- Synthèses des échantillons d’yttrium-kapellasites :  
Pascal Puphal (PSI puis MPG), Katharina. M. Zoch, Cornelius Krellner (Goethe-Universität)
- Mesures de chaleur spécifique en champs intenses :  
Albin De Muer (LNCMI Grenoble)  
Christophe Marcenat (CEA Grenoble), Thierry Klein (Institut Néel)
- Théorie, dont les développements en séries :  
Laura Messio, Bernard Bernu (LPTMC)
- Expériences de  $\mu$ SR :  
Hubertus Luetkens, Christopher Baines, Rustem Khasanov, Gediminas Simutis (PSI)

Les études effectuées dans le cadre du doctorat ont mené à des publications et des manuscrits sont en préparation :

1. *Local Study of the Insulating Quantum Kagome Antiferromagnets  $YCu_3(OH)_6O_xCl_{3-x}$  ( $x = 0, 1/3$ )*, Q. Barthélemy, P. Puphal, K. M. Zoch, C. Krellner, H. Luetkens, C. Baines, D. Sheptyakov, E. Kermarrec, P. Mendels et F. Bert, **Phys. Rev. Materials** **3**, 074401 (2019)
2. *Gapless Ground State in the Archetypal Quantum Kagome Antiferromagnet  $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$* , P. Khuntia, M. Velázquez, Q. Barthélemy, F. Bert, E. Kermarrec, A. Legros, B. Bernu, L. Messio, A. Zorko et P. Mendels, **Nat. Phys.** **16**, 469-474 (2020)
3. *Specific Heat of the Kagome Antiferromagnet Herbertsmithite in High Magnetic Fields*, Q. Barthélemy, A. De Muer, C. Marcenat, T. Klein, L. Messio, B. Bernu, M. Velázquez, E. Kermarrec, F. Bert et P. Mendels, En phase de finalisation pour soumission à Phys. Rev. X
4. *Semimetal Behavior and Magnetic Correlations in the Doped Hyper-Kagome  $Na_3Ir_3O_8$* , G. Simutis, T. Takayama, Q. Barthélemy, F. Bert, H. Takagi et P. Mendels, Soumis à Phys. Rev. Lett. : [arXiv](#)





---

## Partie I

---

### Contexte et méthodes expérimentales



# Chapitre 1

## Liquides de spins quantiques dans les systèmes *kagome*

### 1.1 Emergence dans des isolants de Mott sans aimantation sur site

Le premier contact avec la physique du solide – dont l’objet principal est de déterminer les propriétés observables d’un gigantesque ensemble d’atomes organisés de façon périodique – donne traditionnellement lieu à l’écriture de l’Hamiltonien général pour un cristal quelconque. On se rend rapidement compte que, même si les interactions entre et parmi les électrons et les ions sont connues, l’équation de Schrödinger est absolument insoluble sans avoir recours à certaines approximations. Après avoir effectué l’approximation de Born-Oppenheimer, consistant à séparer le mouvement ionique lent du mouvement électronique rapide, les interactions électron-électron sont d’abord négligées pour progresser dans la base des états à un électron, puis traitées de façon perturbative. La théorie des liquides de Fermi, initialement développée dans ce contexte de couplage faible, suffit généralement à expliquer de façon très satisfaisante les comportements isolant, semi-conducteur, métallique voire supraconducteur de nombreux systèmes. Néanmoins, une large classe de systèmes échappe à cette description, soit parce qu’ils mettent en jeu de très fortes interactions électron-électron, soit parce que leur basse dimensionnalité implique nécessairement une compréhension en termes d’états collectifs quelle que soit la force des interactions. Ces systèmes sont dits *fortement corrélés*.

Les *isolants de Mott* sont des exemples de systèmes fortement corrélés. En se limitant à la théorie des bandes (niveaux d’énergie pour les états à un électron), un réseau avec un nombre pair /impair d’électrons par cellule unité est isolant /métallique. Mott a introduit la situation pour laquelle un réseau avec un nombre impair d’électrons par cellule unité est en fait isolant, quand prévaut une forte interaction répulsive entre les électrons [Mott, 1949]. Si l’on considère par simplicité un réseau avec une orbitale par site et des termes de saut uniformes entre sites adjacents, le système est décrit par l’Hamiltonien de Hubbard :

$$\mathcal{H}^{\text{Hubbard}} = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\alpha} \left( c_{i\alpha}^{\dagger} c_{j\alpha} + c_{j\alpha}^{\dagger} c_{i\alpha} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (1.1)$$

Les  $c_{i\alpha}^{\dagger} / c_{i\alpha}$  sont les opérateurs de création /annihilation au site  $i$  avec le spin  $\alpha$ , obéissant aux règles fermioniques d’anticommutation  $\{c_{i\alpha}, c_{j\beta}^{\dagger}\} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$  et  $\{c_{i\alpha}^{\dagger}, c_{j\beta}^{\dagger}\} = \{c_{i\alpha}, c_{j\beta}\} = 0$ . Les  $n_{i\alpha} = c_{i\alpha}^{\dagger} c_{i\alpha}$  sont les opérateurs nombre.  $t$  est le paramètre de saut dans l’approximation des liaisons fortes, où la fonction d’onde électronique s’écrit en termes de combinaisons linéaires d’orbitales, la fonction d’onde des électrons de valence diminuant exponentiellement avec la distance au noyau.  $U$  est l’intensité de la répulsion coulombienne. Lorsque  $|t/U| \ll 1$  et que les états de basse énergie ( $\ll |U|$ ) sont ceux où aucun site n’est doublement occupé, un développement

au deuxième ordre en  $t/U$  [Auerbach, 1998] permet d'aboutir à l'Hamiltonien  $t - J$  :

$$\mathcal{H}^{t-J} \simeq \sum_{\langle ij \rangle} \mathcal{P} \left[ J \left( \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) - t \sum_{\alpha} \left( c_{i\alpha}^{\dagger} c_{j\alpha} + c_{j\alpha}^{\dagger} c_{i\alpha} \right) \right] \mathcal{P}. \quad (1.2)$$

$\mathcal{P}$  est l'opérateur de projection qui garantit une occupation moyenne sur site inférieure ou égale à 1.  $J = 2t^2/U$  est un terme d'échange effectif *antiferromagnétique* ( $J > 0$ ) ou *ferromagnétique* ( $J < 0$ ). Les  $\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} c_{i\alpha}^{\dagger} \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} c_{i\beta}$  sont les opérateurs de spin 1/2, où  $\boldsymbol{\sigma}$  rassemble les matrices de Pauli, et les opérateurs nombre  $n_i$  sont définis par  $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$ . A demi-remplissage,  $\forall i, n_i = 1$ , et  $\mathcal{P}$  annihile le terme de saut. En laissant de côté le terme constant,  $\mathcal{H}^{t-J}$  devient l'Hamiltonien d'Heisenberg quantique :

$$\mathcal{H}^{\text{Heisenberg}} = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (1.3)$$

Dans cette limite où les fluctuations de charge coûtent très cher (le gap de Mott est donné par  $\Delta = |U| - 2z|t|$  pour les réseaux hypercubiques, où  $z$  est la coordinance), seule la dynamique de spin survit. Notons que si l'on prenait en considération plusieurs orbitales par site, les règles de Hund et les effets de champ cristallin pour la détermination des niveaux spectroscopiques [White, 1983], il serait aussi possible d'aboutir à l'Hamiltonien 1.3 avec des termes d'échange et des opérateurs de spin adaptés en conséquence.

Dans la limite classique ( $S \rightarrow \infty$ ), les spins sont assimilés à des vecteurs. Sur un réseau bipartite avec un échange antiferromagnétique entre sites premiers voisins, ils tendent donc à s'ordonner à longue portée en un arrangement antiparallèle, de moment résultant nul. C'est l'état de Néel, avec une énergie  $-zNJS^2/2$  pour  $N$  sites. Même si l'état de Néel n'est pas un état propre de l'Hamiltonien 1.3 et ne peut donc pas en être le fondamental, les fluctuations quantiques ne sont en général pas suffisamment fortes pour bouleverser la mise en ordre. La signature expérimentale la plus évidente est celle associée au doublement de la cellule unité pour convenir à l'arrangement antiparallèle, que l'on peut observer en diffraction neutronique pour de nombreux matériaux ; le célèbre cas de MnO [Shull et al., 1951] est présenté en Figure 1.1. Selon la théorie des transitions de phases développée par Landau, deux phases distinctes ont une symétrie différente. L'établissement de l'état de Néel ( $k_B T \ll J$ ) à partir de l'état paramagnétique ( $k_B T \gg J$ ), où tous les spins sont désorientés du fait des fluctuations thermiques, correspond donc à une transition de phase puisqu'il brise la symétrie de rotation SU(2) du spin et la symétrie de translation du réseau.

Les ondes de spin désignent les fluctuations élémentaires autour de l'état de Néel. Elles sont quantifiées et sont appelées *magnons* dans leur forme particulière. Ces magnons sont des bosons puisqu'ils correspondent aux premières excitations autorisées, de quanta  $|\Delta S_{\text{tot}}^z| = 1$  (où  $\mathbf{S}_{\text{tot}}$  est le spin total d'un des deux sous-réseaux). Afin d'obtenir leur relation de dispersion, il est habituel de transformer l'Hamiltonien 1.3 grâce aux opérateurs d'Holstein et Primakoff  $S_i^z = S - n_i$ ,  $S_i^+ = \sqrt{2S - n_i} b_i$ ,  $S_i^- = b_i^{\dagger} \sqrt{2S - n_i}$  pour les spins d'un des deux sous-réseaux et  $\tilde{S}_i^z = -S_i^z$ ,  $\tilde{S}_i^x = S_i^x$ ,  $\tilde{S}_i^y = -S_i^y$  pour les spins de l'autre sous-réseau. Les  $b_i^{\dagger} / b_i$  sont les opérateurs de création /annihilation au site  $i$ , obéissant aux règles bosoniques de commutation  $[b_i, b_j^{\dagger}] = \delta_{ij}$  et  $[b_i^{\dagger}, b_j^{\dagger}] = [b_i, b_j] = 0$ . Les  $n_i = b_i^{\dagger} b_i$  sont les opérateurs nombre, et  $S_i^{\pm} = S_i^x \pm i S_i^y$ . Pour le sous-réseau dont les spins sont orientés dans la direction  $\mathbf{z}$ , l'état vide est un spin  $S$  dans la direction  $\mathbf{z}$ , et chaque boson (magnon) représente un spin 1 dans la direction  $-\mathbf{z}$ . On introduit les représentations dans l'espace de Fourier et le terme de voisinage  $\gamma_{\mathbf{k}}$  (les  $\boldsymbol{\delta}$  sont les positions

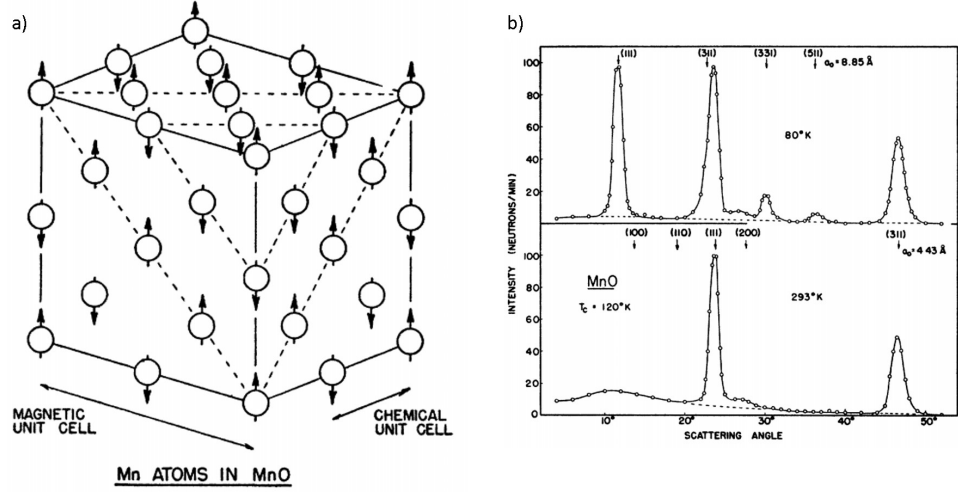


FIGURE 1.1 – a) Etat de Néel dans MnO : la cellule unitaire est doublée pour convenir à l'arrangement antiparallèle des spins. b) Signature en diffraction neutronique : quatre pics de Bragg supplémentaires apparaissent à basse température. — D'après [Shull et al., 1951].

voisines de chaque site) :

$$\begin{aligned}
 b_{\mathbf{k}}^{\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} b_i^{\dagger}, \quad b_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} b_i \\
 \text{avec } \sum_i e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_i} &= N\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\
 \text{et } \gamma_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{z} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta}.
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

En utilisant l'approximation binomiale  $\sqrt{2S - n_i} \simeq \sqrt{2S}(1 - n_i/4S)$  dans la limite d'un faible nombre de magnons  $\langle n \rangle \ll 2S$ , et sans tenir compte des interactions entre magnons, l'Hamiltonien 1.3 devient [Auerbach, 1998] :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}^{\text{HP}} &= -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z \tilde{S}_j^z + \frac{J}{2} \sum_{\langle ij \rangle} (S_i^+ \tilde{S}_j^+ + S_i^- \tilde{S}_j^-) \\
 &\simeq \frac{-zNJS^2}{2} + zJS \sum_{\mathbf{k}} \left[ b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + \frac{\gamma_{\mathbf{k}}}{2} (b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + b_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}}) \right].
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

Le deuxième terme est diagonalisable grâce à une transformation de Bogoliubov, qui introduit les opérateurs bosoniques  $\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger}/\alpha_{\mathbf{k}}$  et les paramètres  $\theta_{\mathbf{k}} = \theta_{-\mathbf{k}} \in \mathbb{R}$ , ces derniers étant judicieusement choisis pour s'affranchir des termes  $b^{\dagger}b^{\dagger}$  et  $bb$  :

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\mathbf{k}} &= \cosh \theta_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} - \sinh \theta_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}}^{\dagger}, \quad b_{\mathbf{k}} = \cosh \theta_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} + \sinh \theta_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}}^{\dagger} \\
 \text{avec } \tanh 2\theta_{\mathbf{k}} &= -\gamma_{\mathbf{k}}.
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

L'Hamiltonien 1.5 devient [Auerbach, 1998] :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}^{\text{HP}} &\simeq \underbrace{\frac{-zNJS^2}{2}}_{\text{état de Néel}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \left( \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right)}_{\text{fluctuations quantiques (magnons)}} - \frac{zNJS}{2} \\
 \text{avec } \omega_{\mathbf{k}} &= zJS \sqrt{1 - \gamma_{\mathbf{k}}^2}.
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

Il apparaît clairement que les fluctuations quantiques abaissent l'énergie classique. Au point zéro, cette correction vaut :

$$E_0^{\text{Magnons}} \simeq \frac{zJS}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left( \sqrt{1 - \gamma_{\mathbf{k}}^2} - 1 \right) < 0. \quad (1.8)$$

La relation de dispersion des magnons  $\omega_{\mathbf{k}}$  est linéaire en  $k$  dans la limite des grandes longueurs d'onde (petits  $k$ ) : par exemple, pour un système unidimensionnel avec un paramètre de maille  $a$ ,  $\omega_{\mathbf{k}} = 2JS|\sin(ak)| \sim 2JSak$ , voir Figure 1.2. Les deux modes de grande longueur d'onde sont appelés *modes de Goldstone*. L'absence de gap pour ces modes (théorème de Goldstone) est une conséquence de la brisure de la symétrie de rotation du spin, de  $SU(2)$  à  $U(1)$  (rotations autour de  $\mathbf{z}$ ). Ainsi, un état de Néel est toujours « habillé » de fluctuations quantiques, plus ou moins notables selon la taille du spin et la dimensionnalité du système (coordinaance  $z$ , et dimension  $D$ ). La diminution de l'aimantation moyenne des sous-réseaux s'écrit [Auerbach, 1998] :

$$\Delta m \propto \int \frac{d^D \mathbf{k}}{(2\pi)^D \sqrt{1 - \gamma_{\mathbf{k}}^2}} - 1. \quad (1.9)$$

Cette diminution reste marginale lorsque  $S$ ,  $z$  et  $D$  sont grands, mais on remarque facilement que  $\Delta m$  diverge logarithmiquement aux grandes longueurs d'onde dans le cas précis  $D = 1$  ( $\Delta m \sim \int \frac{dk}{k}$ ). Ceci montre que la description des systèmes unidimensionnels n'est pas fondée avec cette approche où, quelle que soit la taille du spin, les modes de Goldstone détruisent l'état de Néel qui les supporte ! C'est une première indication de l'existence d'états fondamentaux alternatifs, sans aimantation sur site et avec des excitations originales, dans des systèmes où les fortes corrélations sont réhaussées d'un ingrédient supplémentaire (ici, la plus basse dimensionnalité possible).

Le cas de la chaîne de spins  $1/2$  est particulièrement instructif, parce qu'il s'agit de la limite quantique extrême et que plusieurs résultats sur les propriétés de l'état fondamental et le spectre d'excitations ont été obtenus exactement grâce aux techniques introduites par Bethe [Bethe, 1931]. Puisque l'état fondamental n'a pas d'aimantation sur site ( $\Delta m \rightarrow \infty$ ), il est naturel de considérer un état à base de singulets :  $|S_{i,j}\rangle = 2^{-1/2}(|\uparrow_i \downarrow_j\rangle - |\downarrow_i \uparrow_j\rangle)$ . Avec des conditions aux limites périodiques et  $N$  pair, il y a deux pavages de singulets possibles pour des singulets s'établissant entre sites premiers voisins :  $|S_{1,2} \dots S_{N-1,N}\rangle$  et  $|S_{2,3} \dots S_{N,1}\rangle$ . De même, il y a deux états de Néel possibles :  $|\uparrow_1 \downarrow_2 \dots \downarrow_N\rangle$  et  $|\downarrow_1 \uparrow_2 \dots \uparrow_N\rangle$ . Les deux états à base de singulets ont une énergie  $-3NJ/8$ . Ce sont des états de type VBC (*valence bonds crystal*) qui brisent la symétrie de translation du réseau mais préservent la symétrie de rotation du spin. Les états de Néel ont une énergie  $-NJ/4$ , moins favorable. Pour un tel système, avec un nombre pair de sites, un spin demi-entier par cellule unité et des interactions à courte portée, le théorème de Lieb-Schultz-Mattis-Hastings exclut la possibilité d'un état fondamental unique avec un gap qui resterait fini à la limite thermodynamique [Lieb et al., 1961]. Pour satisfaire à cette condition, l'état fondamental est construit comme une superposition d'états de type VBC. Il « résonne » entre les configurations de singulets : c'est un état de type RVB (*resonating valence bonds*). Son énergie vaut exactement  $NJ(2 - 4 \ln 2)/4$  [Hulthén, 1938]. Comme les corrélations spatiales entre molécules dans un liquide, les corrélations spin-spin et toutes les corrélations d'ordre supérieur (dimère-dimère, ...) s'annulent aux grandes distances (par exemple, suivant  $S_{ij}(r) = \langle \mathbf{S}_{i0} \cdot \mathbf{S}_{jr} \rangle \propto (-1)^r \sqrt{\ln r}/r$  dans la limite isotrope [Lukyanov and Terras, 2003]). Pour un état de type VBC, seules les corrélations spin-spin s'annulent aux grandes distances et les corrélations d'ordre supérieur restent finies. Cet état de type RVB, que l'on peut donc qualifier de *liquide de spins*, ne brise ni la symétrie de rotation du spin, ni la symétrie de translation du réseau. Le théorème de Lieb-Schultz-Mattis-Hastings implique également l'absence d'un gap d'énergie entre cet état fondamental et les premiers états singulet ( $|\Delta S_{\text{tot}}^z| = 0$ ) et triplet ( $|\Delta S_{\text{tot}}^z| = 1$ )

excités [Lieb et al., 1961]. Comme la symétrie de rotation du spin n'est pas brisée, les excitations de basse énergie ne sont pas des ondes de spin conventionnelles. Elles ont une nature totalement exotique. Dans la limite Ising ( $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \sim S_i^z S_{i+1}^z$ ), l'excitation singulet-triplet peut être comprise comme le retournement d'un spin et la création de deux parois de domaines, voir Figure 1.2. Ces parois peuvent se propager librement sur la chaîne, puisqu'une réorientation des spins ne coûte aucune énergie. L'excitation est alors *déconfinée* et chaque paroi de domaine peut être assimilée à une excitation fractionnaire de spin  $|\Delta S_{\text{tot}}^z| = 1/2$ , appelée *spinon* [Faddeev and Takhtajan, 1981]. Ce sont des quasiparticules qui transportent le spin électronique, mais pas sa charge : on parle de séparation spin-charge. L'effet Hall quantique fractionnaire [Tsui et al., 1982, Laughlin, 1983] donne aussi lieu à l'émergence d'excitations fractionnaires par exemple. Dans la limite Ising, le déconfinement d'une excitation singulet-triplet laisse donc *émerger* une *paire* de spinons. De façon analogue, le déconfinement d'une excitation singulet-triplet dans une situation plus isotrope donne lieu à la combinaison d'états à deux, quatre, *etc.* spinons. Le spectre des états à deux spinons (de moments  $\mathbf{k}_1$  et  $\mathbf{k}_2$  restreints à la moitié de la première zone de Brillouin), qui représente environ 70 % du spectre total [Karbach et al., 1997], est donné par le continuum  $\omega_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2} = \pi J \sin q \cos \bar{q}$  où  $q = k/2$  et  $\bar{q} = (k_1 - k_2)/2$  [Faddeev and Takhtajan, 1981]. Le spectre continu des spinons est en contraste total avec le spectre des magnons, voir Figure 1.2. Les deux situations peuvent être observées expérimentalement par diffusion inélastique de neutrons : les cas de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (état de Néel, magnons) et de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$  (état liquide de spins, spinons) sont présentés en Figure 1.2.

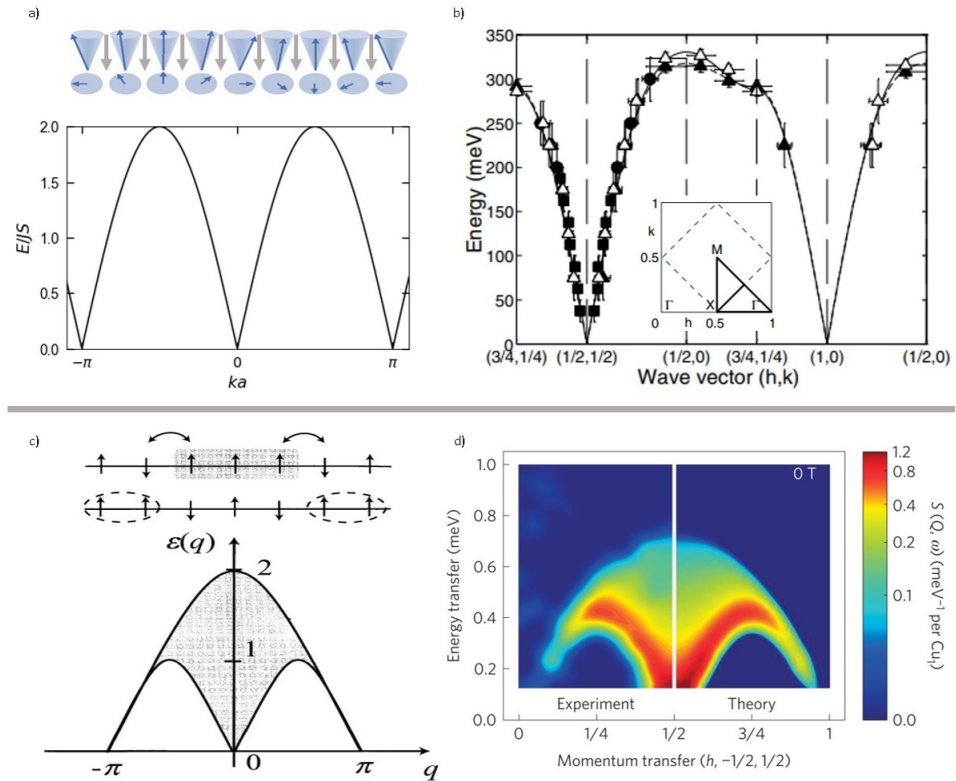


FIGURE 1.2 – a) Dispersion des magnons pour un système unidimensionnel. b) Dispersion des magnons observée par diffusion inélastique de neutrons sur le cuprate  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . c) Dispersion des spinons pour un système unidimensionnel. d) Dispersion des spinons observée par diffusion inélastique de neutrons sur  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ . — D'après [Coldea et al., 2001, Giamarchi, 2003, Mourigal et al., 2013].

Devant l'exemple des systèmes unidimensionnels, il est naturel de se demander si des systèmes de dimension supérieure peuvent également stabiliser des états aussi exotiques. En dimension



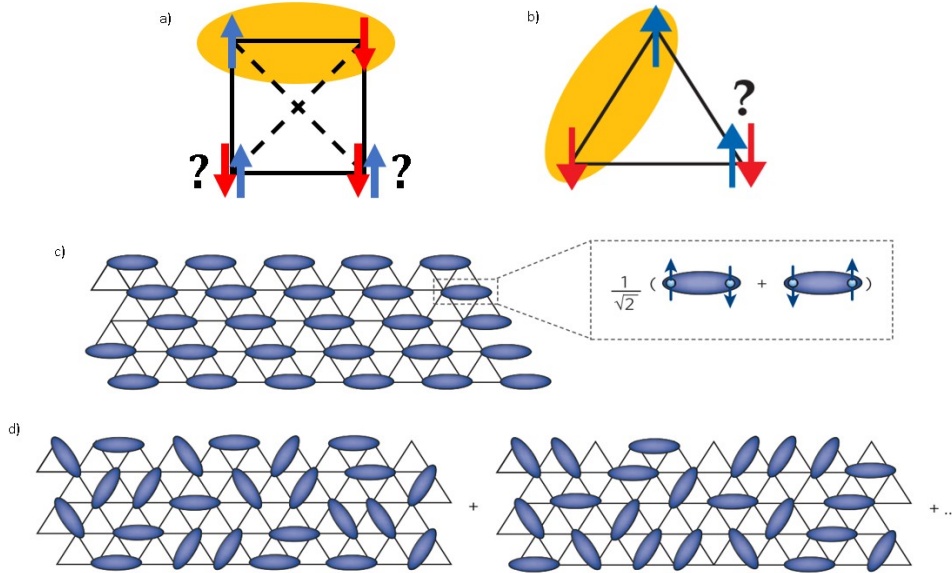


FIGURE 1.3 – a) Sur le réseau carré, la compétition d’une interaction  $J_1$  entre spins premiers voisins avec une interaction  $J_2$  entre spins seconds voisins génère de la frustration dans les cas suivants :  $J_1 > 0$  vs.  $J_2 > 0$ ,  $J_1 > 0$  vs.  $J_2 < 0$  et  $J_1 < 0$  vs.  $J_2 > 0$ . b) La seule géométrie d’un réseau tripartite, comme le réseau triangulaire, suffit à frustrer les interactions antiferromagnétiques entre spins premiers voisins. c) Un état de type VBC sur le réseau triangulaire. d) Un état de type RVB sur le réseau triangulaire, avec des singulets entre sites premiers voisins. — D’après [Balents, 2010, Imai and Lee, 2016].

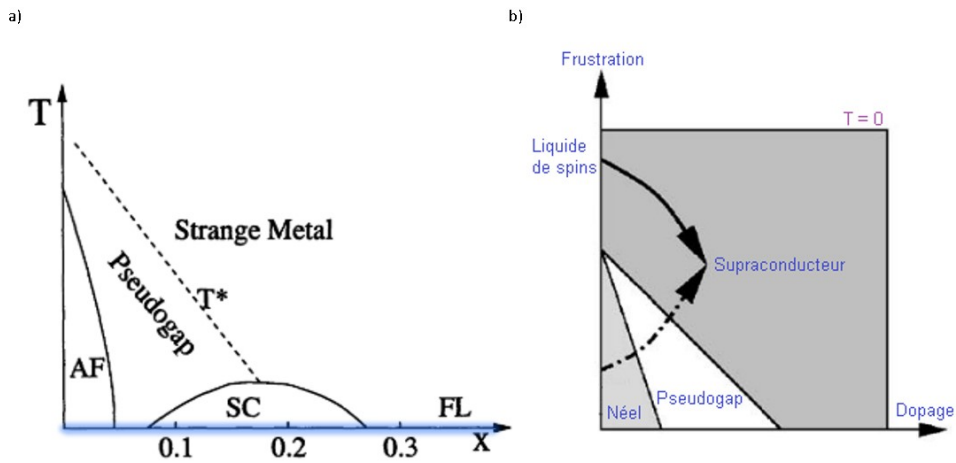


FIGURE 1.4 – a) Diagramme de phase schématique des cuprates. b) Doper un liquide de spins : une route vers la supraconductivité. — D’après [Lee et al., 2006].

$D \geq 3$ , pour le modèle d’Heisenberg antiferromagnétique, il est établi que les réseaux bipartites décorés de spins  $S \geq 1/2$  stabilisent l’état de Néel [Dyson et al., 1978, Kennedy et al., 1988]. En dimension  $D = 2$ , la situation est plus subtile : le théorème de Mermin-Wagner-Hohenberg [Mermin and Wagner, 1966] interdit l’état de Néel à température finie (interdit la brisure de toute symétrie continue pour des interactions de portée finie à température finie), mais ce dernier peut être stabilisé à température nulle si les fluctuations quantiques ne sont pas trop importantes. C’est par exemple le cas pour le réseau carré avec  $S \geq 1/2$  [Chakravarty et al., 1989, Löw, 2007, White and Chernyshev, 2007]. Pour  $D \geq 2$ , la *frustration* des interactions est l’ingrédient supplémentaire qui a le potentiel d’empêcher la mise en ordre. C’est le terme introduit par Anderson et Toulouse pour désigner la situation où toutes les interactions ne peuvent être satisfaites simultanément [Anderson,

1978]. Ceci peut par exemple se produire sous l'effet d'une compétition entre plusieurs interactions, voir Figure 1.3. Plus simplement, la géométrie des réseaux non bipartites offre une frustration « naturelle ». C'est en suivant cette piste qu'Anderson proposa un état de type RVB comme alternative à l'état de Néel pour le réseau triangulaire [Anderson, 1973], voir Figure 1.3. Un raisonnement énergétique simple suffit à étayer cette idée. L'état de Néel sur le réseau triangulaire n'a pas une énergie aussi basse que l'état de Néel sur le réseau carré, car les spins ne peuvent plus s'arranger de façon totalement antiparallèle : le meilleur compromis pour des spins classiques est un arrangement des spins à  $120^\circ$  les uns des autres. De fait, pour des spins  $1/2$ , l'énergie de l'état de Néel sur le réseau triangulaire vaut  $zNJ \cos(2\pi/3)/8 = -3NJ/8$ , contre  $-zNJ/8 = -NJ/2$  pour l'état de Néel sur le réseau carré. L'énergie d'un état de type VBC est  $-3NJ/8$ , quel que soit le réseau considéré. Pour le réseau triangulaire, une superposition de tous les états de type VBC pourrait donc être préférable à l'état de Néel. C'est le premier prototype de liquide de spins en dimension  $D = 2$ . Par analogie avec le cas de la chaîne de spins  $1/2$  et si le déconfinement des excitations singulet-triplet est possible au moyen d'un réarrangement des singulets, cet état de type RVB pourrait arborer des excitations fractionnaires. Notons que si les états de type RVB ont été initialement pensés comme une superposition de tous les pavages de singulets entre sites premiers voisins (singulets de courte portée), on peut en fait imaginer une superposition de tous les pavages de singulets de toutes portées. Selon la nature du liquide de spins, les corrélations peuvent s'annuler plus ou moins rapidement aux grandes distances (exponentiellement, en loi de puissance . . .), ce qui confère une probabilité plus ou moins importante aux configurations de longue portée. Ainsi, il y a potentiellement une infinité d'états de type RVB.

Anderson fut également le premier à signaler que les états de type RVB pourraient donner naissance à des états supraconducteurs [Anderson, 1987, Baskaran et al., 1987]. Par exemple, le diagramme de phase des cuprates indique que le dopage en trous provoque la disparition de l'état de Néel au profit d'un état *pseudogap* avant l'établissement de l'état supraconducteur, voir Figure 1.4. L'état pseudogap serait alors identifié à un état de type RVB, pour lequel les singulets favoriseraient la formation progressive de paires de Cooper sous l'influence du dopage. Plusieurs développements théoriques ont permis de montrer la validité de ces idées pour différents prototypes de liquides de spins [Lee et al., 2006].

## 1.2 Liquides de spins en dimension $D \geq 2$ : la voie *kagome*

Contrairement à ce qu'avait prédit Anderson, plusieurs études numériques ont démontré que l'état fondamental du modèle d'Heisenberg antiferromagnétique sur le réseau triangulaire décoré de spins  $1/2$  est l'état de Néel, et non un état de type RVB [Fazekas and Anderson, 1974, Bernu et al., 1992, White and Chernyshev, 2007]. La recherche d'états liquides de spins en dimension  $D \geq 2$  s'est alors concentrée sur d'autres réseaux à géométrie frustrante : en particulier, le réseau *kagome* (nommé d'après un motif japonais en forme d'étoile de David) en dimension  $D = 2$ , et les réseaux pyrochlore et hyper-*kagome* en dimension  $D = 3$ , voir Figure 1.5. Le réseau *kagome* est un réseau formé de triangles qui partagent leurs sommets plutôt que leurs côtés. La coordinance  $z$  est donc réduite de 6 à 4. Ainsi, l'énergie d'un état de Néel (en orientant les spins à  $120^\circ$  les uns des autres) devient moins favorable que celle d'un état VBC :  $-NJ/4$  contre  $-3NJ/8$ . Notons également que l'état de Néel est macroscopiquement dégénéré sur le réseau *kagome* : l'orientation des spins sur les sommets d'un triangle ne contraint pas l'orientation des spins sur tout le réseau, contrairement au cas du réseau triangulaire, voir Figure 1.5. De fait, en dimension  $D = 2$ , le modèle d'Heisenberg antiferromagnétique sur le réseau *kagome* décoré de spins  $1/2$  (que nous appelons modèle HAQK dans la suite du manuscrit) apparaît comme le modèle le plus simple pour la stabilisation d'un état fondamental de type liquide de spins. Par ailleurs, le

réseau *kagome* est une plateforme idéale pour étudier les effets du dopage sur un état de type RVB qui serait obtenu à demi-remplissage : la structure de bandes dans l’approche des liaisons fortes avec une orbitale par site présente des nœuds de Dirac pour un remplissage de  $n = 4/3$  électrons par sites (dopage en électrons) et une bande plate pour un remplissage de  $n = 2/3$  électrons par sites (dopage en trous), voir Figure 1.6 et Annexe A. Sous l’influence du dopage, le liquide de spins pourrait se transformer en métal fortement corrélé, en supraconducteur ou en isolant topologique (avec des états de surface métalliques) [Mazin et al., 2014, Guterding et al., 2016a].

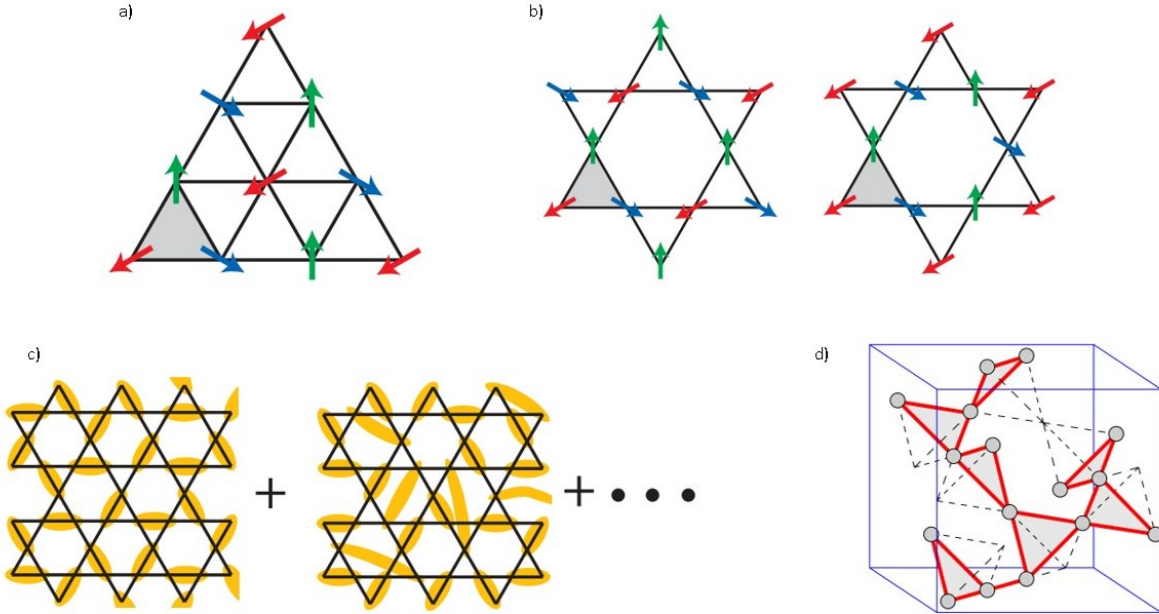


FIGURE 1.5 – a) Etat de Néel sur le réseau triangulaire, avec les spins à  $120^\circ$  les uns des autres. L’orientation des spins sur les sommets du triangle gris contraint l’orientation des spins sur tout le réseau. b) Deux états de Néel possibles sur le réseau *kagome* (triangles à sommets partagés), avec les spins à  $120^\circ$  les uns des autres. L’orientation des spins sur les sommets du triangle gris ne contraint pas l’orientation des spins sur tout le réseau, il y a une multitude d’états de Néel possibles. On parle de dégénérescence macroscopique. c) Un état de type RVB sur le réseau *kagome*, avec des singulets de toutes portées. d) En pointillés, le réseau pyrochlore (tétraèdres à sommets partagés). En rouge, le réseau hyper-*kagome* (analogue du réseau *kagome* en dimension  $D = 3$ ), qui peut être vu comme un réseau pyrochlore dépourvu d’un quart de ses sites. — D’après [Imai and Lee, 2016, Zhitomirsky, 2008].

Déterminer la nature précise de l’état fondamental et du spectre d’excitations du modèle HAQK est un problème qui reste ouvert, et qui est très débattu, malgré une activité intense sur le sujet depuis une trentaine d’années. Faute d’un composé qui soit une matérialisation parfaite du modèle, et faute d’une technique expérimentale qui permette de discriminer sans ambiguïté tous les états « paramagnétiques quantiques » (sans aimantation sur site) imaginables, les allers-retours entre théorie, simulations numériques et mesures variées sur un large panel d’échantillons « voisins » du modèle deviennent indispensables pour conclure définitivement. Si le problème n’est pas facile à résoudre sur les seuls plans théorique et numérique, c’est parce qu’il existe une multitude d’états fondamentaux possibles, qu’ils sont concentrés dans une gamme d’énergie très réduite, et qu’ils peuvent être déstabilisés au profit d’un autre lorsqu’une petite perturbation est ajoutée au modèle pour se rapprocher de l’Hamiltonien d’un système réel. Certains de ces états sont très robustes, d’autres le sont moins. La complexité résultant de l’ajustement subtil de l’Hamiltonien initial a forcé le développement de méthodes théoriques et numériques de plus en plus raffinées. Chaque méthode part d’une approche différente et comporte donc un biais, dont il est souvent

difficile d'estimer l'influence sur le résultat obtenu. Par exemple, la méthode de diagonalisation exacte est actuellement limitée à l'étude d'un petit système (fini) de 48 sites (l'espace de Hilbert, conséquent, comporte déjà  $\sim 2.815 \times 10^{14}$  états propres), qui n'est pas forcément représentatif d'un système macroscopique. Jusque récemment, chaque méthode avait tendance à favoriser un type précis d'état fondamental, sans qu'il y ait d'accord général. L'étalonnage des techniques sur un nombre croissant de problèmes plus abordables, du fait de l'existence de solutions exactes ou de résultats expérimentaux indiscutables, a récemment permis le contournement de certains biais et un début de recoupement pour le modèle HAQK, sans qu'il y ait pour autant un état fondamental proposé unanimement.

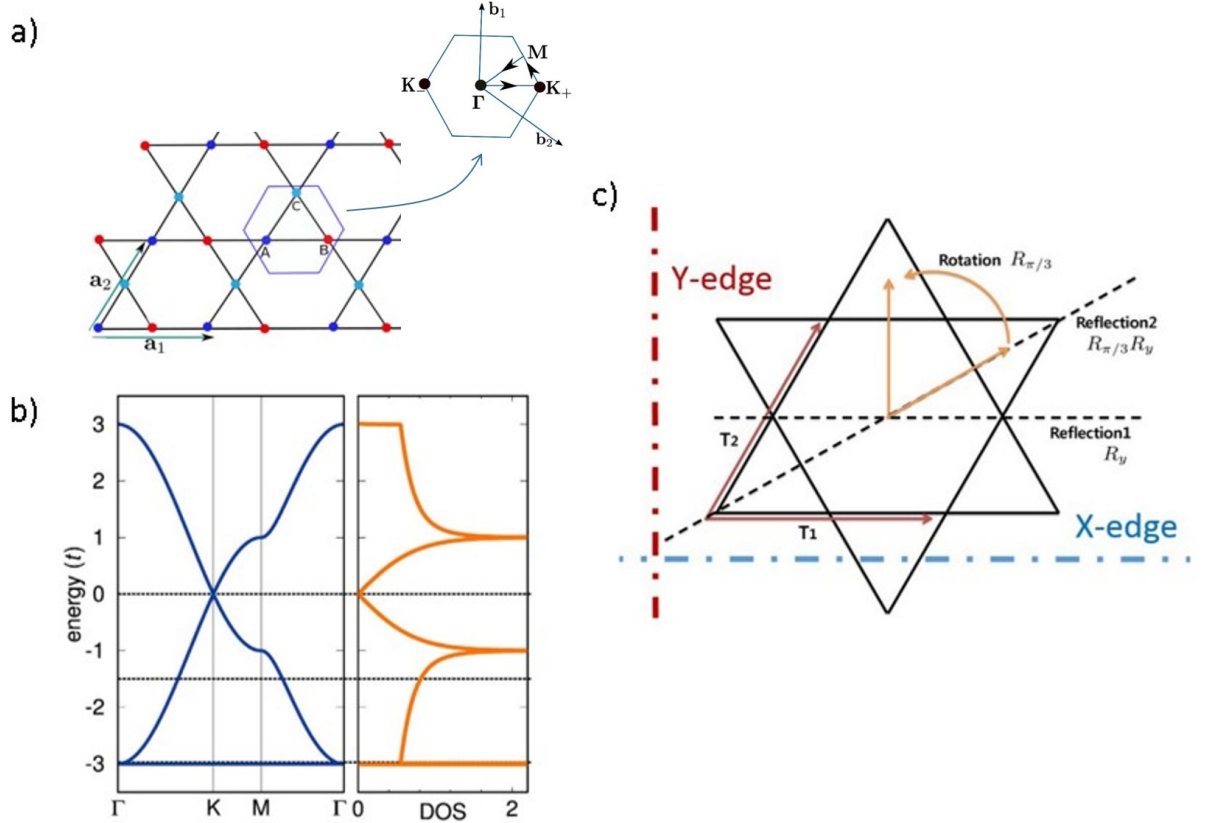


FIGURE 1.6 – a) Cellule unité du réseau *kagome*, définie par les vecteurs  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ , et première zone de Brillouin, où le chemin de haute symétrie  $\Gamma$ -K-M- $\Gamma$  est indiqué. Le réseau est tripartite, les trois sous-réseaux A, B et C sont indiqués par trois couleurs différentes. b) Structure de bandes, avec des nœuds de Dirac aux points K ( $n = 4/3$ ) et une bande plate ( $n = 2/3$ ), et densité d'états dans l'approche des liaisons fortes avec une orbitale par site. c) Le groupe de symétries du réseau est généré à partir des opérateurs de translation  $T_1$  et  $T_2$ , de l'opérateur de rotation  $R_{\pi/3}$  et de l'opérateur de réflexion  $R_y$ . — D'après [Guterding et al., 2016a, Lu et al., 2017, Owerre et al., 2016].

Afin d'exhiber les propriétés essentielles de l'état fondamental d'un système de spins décrit par l'Hamiltonien 1.3, il est commun de procéder à un découplage en champ moyen : l'ensemble des interactions ressenties par chaque spin est approximé par une interaction effective moyenne. Pour la description d'un état ordonné, cette interaction effective s'écrit simplement en fonction de l'aimantation sur site. Pour la description des liquides de spins quantiques, et plus largement des états « paramagnétiques quantiques », le choix d'un paramètre de champ moyen est moins trivial puisqu'il n'y a pas d'aimantation sur site. Comme ces états sont caractérisés par l'émergence de particules fractionnaires à basse énergie, totalement « invisibles » dans l'Hamiltonien 1.3, il est usuel d'introduire une représentation des spins en termes de *partons*. Ces partons sont

des particules canoniques qui obéissent à une statistique donnée (fermions d'Abrikosov, bosons de Schwinger, fermions de Majorana, anyons) : ils sont utilisés pour incarner les spinons. La représentation en termes de fermions d'Abrikosov est la plus commune pour les systèmes de spins 1/2. Elle permet, entre autres, de décrire des liquides de spins avec ou sans gap dans le spectre d'excitations. La représentation en termes de bosons de Schwinger permet, entre autres, de décrire des liquides de spins avec un gap dans le spectre d'excitations ou des états ordonnés quand les bosons condensent. Avec la représentation fermionique, l'opérateur de spin au site  $i$  s'écrit :  $\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} f_{i\alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} f_{i\beta}$ . Les  $f_{i\alpha}^\dagger / f_{i\alpha}$  sont les opérateurs de création /annihilation d'un spinon au site  $i$  avec le spin  $\alpha$ , obéissant aux règles fermioniques d'anticommutation  $\{f_{i\alpha}, f_{j\beta}^\dagger\} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$  et  $\{f_{i\alpha}^\dagger, f_{j\beta}^\dagger\} = \{f_{i\alpha}, f_{j\beta}\} = 0$ . Suivant cette représentation, l'Hamiltonien 1.3 s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^P &= J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{J}{8} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{\mu} f_{i\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta}^\mu f_{i\beta} f_{j\gamma}^\dagger \sigma_{\gamma\delta}^\mu f_{j\delta} \\ &= \frac{J}{8} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} f_{i\alpha}^\dagger f_{i\beta} f_{j\gamma}^\dagger f_{j\delta} (2\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) \\ &= -\frac{J}{4} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \left( f_{i\alpha}^\dagger f_{j\alpha} f_{j\beta}^\dagger f_{i\beta} + \frac{1}{2} f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} f_{j\beta}^\dagger f_{j\beta} \right) + \text{cst.} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Il faut noter que cette construction élargit l'espace de Hilbert. Au site  $i$ , il y a quatre états possibles :  $\{|0\rangle_i, f_{i\uparrow}^\dagger |0\rangle_i = |\uparrow\rangle_i, f_{i\downarrow}^\dagger |0\rangle_i = |\downarrow\rangle_i, f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\downarrow}^\dagger |0\rangle_i = |\uparrow\downarrow\rangle_i\}$ , mais seulement deux sont physiques :  $\{|\uparrow\rangle_i, |\downarrow\rangle_i\}$ . On peut donc imposer « à la main » la contrainte de demi-remplissage, au moyen d'une projection de Gutzwiller sur les états propres :  $|\psi\rangle \leftarrow \mathcal{P}_G |\psi\rangle$ , où  $\mathcal{P}_G = \prod_i n_i (2 - n_i)$  avec  $n_i = f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\uparrow} + f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow}$ . Le découplage en champ moyen peut s'effectuer avec les paramètres  $\chi_{ij}$  (saut des spinons) et  $\Delta_{ij}$  (appariement des spinons), définis selon :  $\chi_{ij} \delta_{\alpha\beta} = 2J \langle f_{i\alpha}^\dagger f_{j\beta} \rangle$  et  $\Delta_{ij} \epsilon_{\alpha\beta} = -2J \langle f_{i\alpha} f_{j\beta} \rangle$ , avec  $\chi_{ij}^\dagger = \chi_{ji}$  et  $\Delta_{ij} = \Delta_{ji}$ . En laissant de côté le terme constant, l'Hamiltonien 1.10 devient :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{PCM}} &= \frac{-1}{4} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \left( \frac{1}{2} \chi_{ij} f_{j\beta}^\dagger f_{i\beta} \delta_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} \chi_{ji} f_{i\alpha}^\dagger f_{j\alpha} \delta_{\beta\beta} + \frac{1}{2} \Delta_{ji}^\dagger f_{j\alpha} f_{i\beta} \epsilon_{\beta\alpha} + \frac{1}{2} \Delta_{ji} f_{i\alpha}^\dagger f_{j\beta}^\dagger \epsilon_{\alpha\beta} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \chi_{ij} f_{i\alpha} f_{j\beta}^\dagger \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{4} \chi_{ji} f_{j\beta} f_{i\alpha}^\dagger \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{4} \Delta_{ji}^\dagger f_{i\alpha} f_{j\beta} \epsilon_{\beta\alpha} + \frac{1}{4} \Delta_{ij} f_{i\alpha}^\dagger f_{j\beta}^\dagger \delta_{\alpha\beta} \right) \\ &= \frac{-3}{16} \sum_{ij} \sum_{\alpha} \left[ \chi_{ij} f_{j\alpha}^\dagger f_{i\alpha} + \chi_{ij}^\dagger f_{i\alpha}^\dagger f_{j\alpha} + \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \left( \Delta_{ij}^\dagger f_{i\beta} f_{j\alpha} + \Delta_{ij} f_{i\alpha}^\dagger f_{j\beta}^\dagger \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.11)$$

En introduisant les spineurs de Nambu  $\psi_i \equiv (f_{i\uparrow}, f_{i\downarrow}^\dagger)^\text{T}$ , l'Hamiltonien 1.11 devient :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{PCM}} &= \frac{-3}{16} \sum_{ij} \left[ \psi_i^\dagger \begin{pmatrix} \chi_{ij}^\dagger & \Delta_{ij} \\ \Delta_{ij}^\dagger & -\chi_{ij} \end{pmatrix} \psi_j + \psi_j^\dagger \begin{pmatrix} \chi_{ij} & \Delta_{ij} \\ \Delta_{ij}^\dagger & -\chi_{ij}^\dagger \end{pmatrix} \psi_i \right] \\ &= \sum_{\langle ij \rangle} \psi_i^\dagger u_{ij} \psi_j \quad \text{avec } u_{ij} = \frac{-3}{4} \begin{pmatrix} \chi_{ij}^\dagger & \Delta_{ij} \\ \Delta_{ij}^\dagger & -\chi_{ij} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Chaque collection  $\{u_{ij}\}_{\langle ij \rangle}$  définit un *ansatz* de champ moyen. Après projection de Gutzwiller, les états obtenus doivent préserver la symétrie de rotation du spin, et certaines symétries du système. Par exemple, pour décrire des liquides de spins complètement symétriques sur le réseau *kagome*, le groupe  $SG$  des symétries à considérer est généré à partir de l'opérateur de renversement du temps

$\mathcal{T}$ , des opérateurs de translation  $T_1$  et  $T_2$ , de l'opérateur de rotation  $R_{\pi/3}$  et de l'opérateur de réflexion  $R_y$ , voir Figure 1.6. Pour un *ansatz*  $\{u_{ij}\}_{\langle ij \rangle}$  donné, les compositions d'une rotation de  $SU(2)$  et d'une opération de  $SG$  qui laissent invariant  $\{u_{ij}\}_{\langle ij \rangle}$  forment le groupe  $PSG$  (*projective symmetry group*). Deux *ansätze* différents peuvent avoir le même  $PSG$ . Ils décrivent alors le même liquide de spins. Au-delà du champ moyen, les paramètres de saut et d'appariement deviennent des quantités dynamiques. Leurs fluctuations, appelées « fluctuations de jauge », correspondent à des excitations singulet (réarrangements des singulets dans l'état de type RVB). En d'autres termes, ces fluctuations génèrent des interactions effectives entre spinons. Le sous-groupe  $IGG$  (*invariant gauge group*) de  $PSG$  est formé par les compositions d'une rotation de  $SU(2)$  et de l'élément neutre de  $SG$  qui laissent invariant  $\{u_{ij}\}_{\langle ij \rangle}$  :  $IGG \equiv \{R_i \in SU(2) \text{ tq. } \forall \langle ij \rangle, R_i u_{ij} R_j^\dagger = u_{ij}\}$ . Selon la nature précise des paramètres  $\chi_{ij}$  et  $\Delta_{ij}$  définissant  $\{u_{ij}\}_{\langle ij \rangle}$ ,  $IGG$  peut être réduit aux rotations de  $U_1$  ( $\{e^{i\theta\sigma^z}, \theta \in [0, 2\pi[)\}$ ) ou aux rotations de  $\mathbb{Z}_2$  ( $\{-\mathbb{I}, \mathbb{I}\}$ ).  $IGG$  décrit les symétries des « champs de jauge » émergents, médiateurs des interactions entre spinons, et détermine la stabilité de l'état de champ moyen sous l'effet des fluctuations. Les liquides de spins de type  $SU(2)$  et  $U(1)$  sont rarement stables car les fluctuations de jauge sont sans gap. Les liquides de spins de type  $\mathbb{Z}_2$  sont les plus stables car les fluctuations de jauge ont un gap. Indépendamment, le spectre des spinons présente ou ne présente pas de gap. Les fluctuations de jauge peuvent avoir un effet important sur le liquide de spins, et sur les observables déterminées à partir du spectre des spinons.

Dans le cadre de ce formalisme partonique, où l'on décompose les opérateurs de spin en termes de fermions d'Abrikosov ou de bosons de Schwinger ou d'autres particules canoniques, les fonctions d'ondes obtenues pour des *ansätze* donnés peuvent être optimisées par des méthodes variationnelles après projection de Gutzwiller, avec un algorithme de Monte-Carlo par exemple : il s'agit de déterminer les paramètres de champ moyen qui permettent de minimiser l'énergie. Ceci peut être effectué pour un système avec un nombre de sites conséquent (typiquement 432 sites). En utilisant les représentations fermionique et bosonique, plusieurs états fondamentaux ont été proposés : des liquides de spins complètement symétriques (avec ou sans gap), des liquides de spins chiraux qui brisent la symétrie par renversement du temps (avec gap), des états de type VBC (avec gap). Les principaux états fondamentaux retenus sont des liquides de spins complètement symétriques sans gap obtenus avec la représentation fermionique :

- (i) Le liquide de spins  $U(1)[0, \pi]$ , généralement nommé liquide de spins  $U(1)$ -Dirac ou liquide de spins *algébrique*. Il correspond à l'*ansatz* de type  $U(1)$  où les paramètres de saut sont uniformes ( $\forall (i, j), |\chi_{ij}| = \chi \in \mathbb{R}, \Delta_{i,j} = 0$ , pas de paramètre variationnel) et produisent des flux 0 à travers les triangles et des flux  $\pi$  à travers les hexagones [Hastings, 2000], voir Figure 1.7. La structure de bandes en champ moyen (spectre des spinons) présente deux nœuds de Dirac au niveau de Fermi (un spinon par site), voir Figure 1.7. Elle est reproduite par la structure de bandes projetée lorsque  $\chi = \chi_p = 0.40(4)J$  [Hermele et al., 2008]. Après projection, l'énergie par site pour un système de 432 sites est  $-0.42863(2)J$  [Ran et al., 2007] et peut être extrapolée à  $-0.4365(2)J$  pour un système de taille infinie [Iqbal et al., 2013]. Les corrélations spin-spin décroissent en loi de puissance, selon  $S_{ij}(r) \propto r^{-4}$  [Hermele et al., 2008]. Ce liquide de spins est symétrique, de type RVB à longue portée, sans gap.
- (ii) Le liquide de spins  $U(1)[0, 0]$ , que l'on peut appeler liquide de spins  $U(1)$ -Métal. Il correspond à l'*ansatz* de type  $U(1)$  où les paramètres de saut sont uniformes ( $\forall (i, j), |\chi_{ij}| = \chi \in \mathbb{R}, \Delta_{i,j} = 0$ , pas de paramètre variationnel) et produisent des flux 0 à travers les triangles et les hexagones [Ran et al., 2007], voir Figure 1.7. La structure de bandes présente une large surface de Fermi à demi-remplissage, presque circulaire, voir Figure 1.7. Après projection, l'énergie par site pour un système de 432 sites est  $-0.4121(1)J$  [Ran et al., 2007] : elle est plus élevée que dans le cas du liquide de spins  $U(1)$ -Dirac. Il suffit toutefois d'une petite

interaction ferromagnétique entre spins seconds voisins pour inverser la tendance [Ma and Marston, 2008]. Ce liquide de spins est symétrique, de type RVB à longue portée, sans gap.

- (iii) Le liquide de spins  $\mathbb{Z}_2[0, \pi]\alpha$ , que l'on peut appeler liquide de spins  $\mathbb{Z}_2$ -*Métal*. Il est issu du liquide de spins  $U(1)$ -Dirac sous l'effet d'un faible appariement des spinons (l'appariement abaisse la symétrie de jauge de  $U(1)$  à  $\mathbb{Z}_2$ ). Il correspond à l'*ansatz* de type  $\mathbb{Z}_2$  où les paramètres de saut et les paramètres d'appariement sont uniformes ( $\forall(i, j), |\chi_{ij}| = \chi \in \mathbb{R}, \Delta_{i,j} = \Delta \in \mathbb{R}$ , avec  $\chi/\Delta \sim 2.48$ ) et produisent des flux 0 à travers les triangles et des flux  $\pi$  à travers les hexagones [Lu et al., 2011], voir Figure 1.7. Quand les fluctuations de jauge sont prises en compte dans les calculs numériques, c'est le seul liquide de spins symétrique de type  $\mathbb{Z}_2$  qui soit stable pour des interactions limitées aux spins proches voisins, et qui devient préférable au liquide de spins  $U(1)$ -Dirac [Iqbal et al., 2011, Clark et al., 2013a, Hering et al., 2019]. La structure de bandes présente deux petites surfaces de Fermi circulaires, aux extrémités de deux quasi-cônes, voir Figure 1.7. Ce liquide de spins est symétrique, de type RVB à longue portée, sans gap.

A l'inverse, les autres méthodes numériques comme les développements en séries, la DMRG (*density matrix renormalization group*) et les TN (*tensor networks*) ont très souvent convergé vers des états de type VBC ou des états liquides de spins de type  $\mathbb{Z}_2$  avec un petit gap singulet de l'ordre  $0.02J$  et un gap triplet de l'ordre de  $0.09J$ . Nous présentons dans le Tableau 1.1 un résumé chronologique (non exhaustif) des états fondamentaux proposés pour le modèle HAQK avec différentes techniques. Les énergies de ces états variés sont très proches (elles ne varient que de quelques pour mille), rendant toute conclusion impossible. Nous pouvons noter cependant que les résultats les plus récents semblent s'accorder sur la stabilisation d'un liquide de spins sans gap. De plus, les calculs de longueurs de corrélations et d'entropie d'intrication semblent indiquer une dispersion des spinons suivant des cônes de Dirac.

### 1.3 Matérialisations : herbertsmithite et nouvelles pistes

Les liquides de spins en dimension  $D \geq 2$  existent-ils réellement ? C'est une question qui peut sembler naïve, mais il faut rappeler que la majorité des systèmes expérimentaux montre rarement autant d'exotisme et qu'il est vraiment difficile, de toutes façons, de mesurer directement les propriétés non locales et la forte intrication qui sont caractéristiques de ces états. La plupart des techniques utilisées en physique du solide sondent les fonctions de corrélation d'opérateurs locaux. De fait, l'identification expérimentale d'un liquide de spins quantique n'est possible que si de nombreux indicateurs *indirects* sont réunis et qu'ils s'accordent avec les prédictions théoriques pour un modèle défini.

#### 1.3.1 Herbertsmithite : le composé *kagome* quantique archétype

En 1899, un ingénieur du nom de Anabalón y Uryúa collecte plusieurs petits cristaux de couleur bleu-verte dans les mines de *Herminia* et *Generosa* au Chili, situées au milieu de l'Atacama. Ils parviennent quelques années plus tard entre les mains d'Herbert Smith et Prior, assistants minéralogistes au British Museum à Londres, qui les identifient en 1906 comme étant des cristaux d'une nouvelle phase, polymorphe (rhomboédrique) de l'atacamite  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  (orthorhombique), qui venait d'être découverte dans la même région désertique [Herbert Smith and Prior, 1906]. Ils la nomment alors paratacamite. Après un siècle de progrès techniques en matière de cristallographie et d'analyse chimique, et la découverte de deux autres phases polymorphes (monocliniques) de l'atacamite – la botallackite et la clinoatacamite, Braithwaite *et al.* perfectionnent en 2004 la définition de paratacamite et rectifient sa formule [Braithwaite et al., 2004]. De

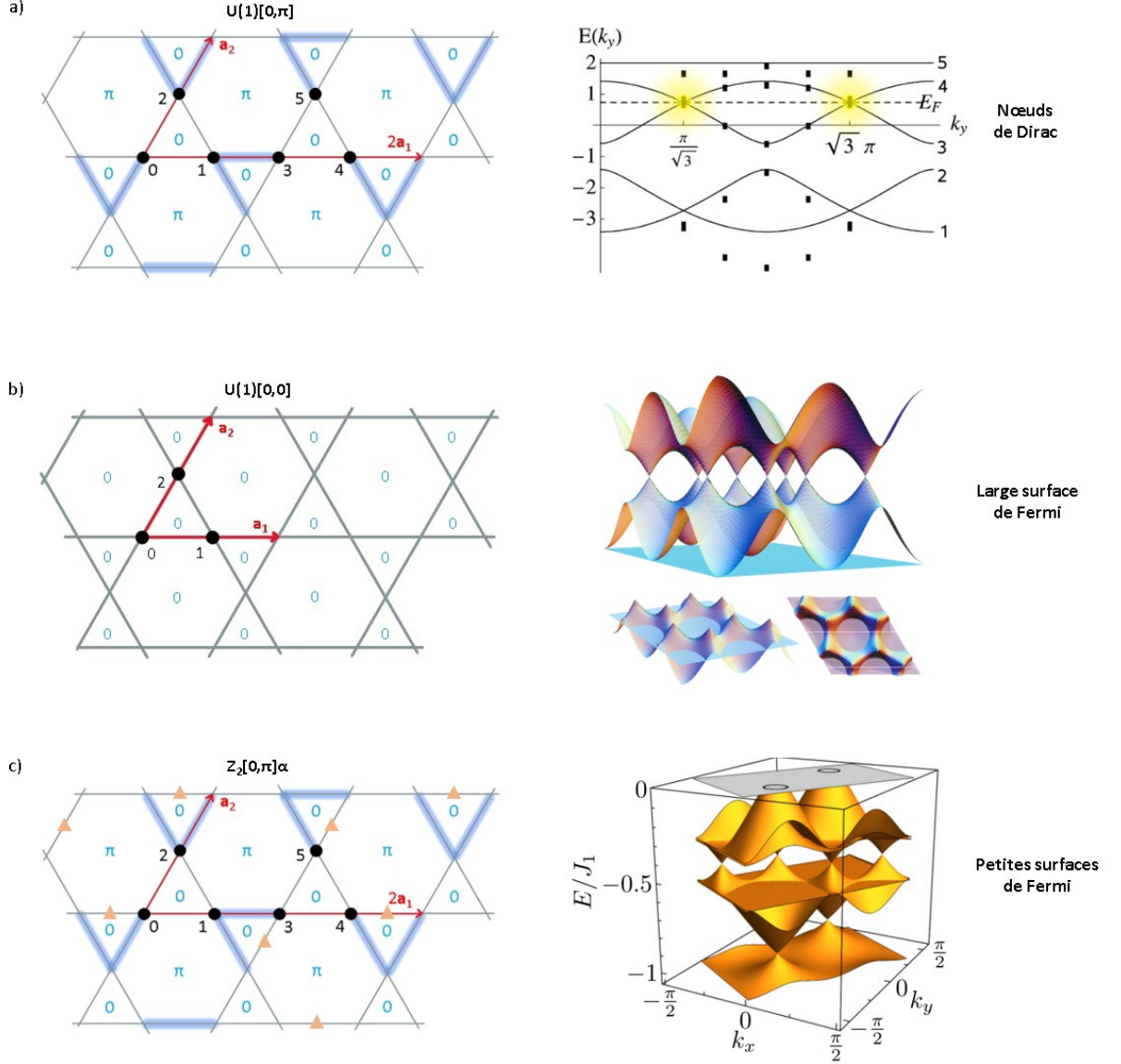


FIGURE 1.7 – *Ansatz* et structure de bandes associés au a) liquide de spins  $U(1)$ -Dirac, b) liquide de spins  $U(1)$ -Métal, c) liquide de spins  $Z_2$ -Métal. Tous les liens entre sites premiers voisins impliquent un paramètre de saut et un paramètre d'appariement réels. Tous les paramètres de saut  $\{\chi_{ij}\}_{\langle ij \rangle}$  ont la même valeur absolue  $\chi$ . Tous les paramètres d'appariement  $\{\Delta_{ij}\}_{\langle ij \rangle}$  ont la même valeur absolue  $\Delta$ . Les traits bleus /triangles orange indiquent des paramètres de saut /d'appariement négatifs (ils sont positifs sur tous les autres liens). Les flux  $U(1)$   $\varphi$  tels que  $\exp(i\varphi) = \prod_{\langle ij \rangle \in \text{plaquette}} \chi_{ij}$  sont indiqués sur chaque plaquette. — D'après [Hering et al., 2019, Hermele et al., 2008, Ma and Marston, 2008].



TABLE 1.1 – Résumé des états fondamentaux proposés pour le modèle HAQK, par ordre chronologique. Les énergies ( $e_0$ ), gaps singulet ( $\Delta_0$ ) et gaps triplet ( $\Delta_1$ ) sont indiqués autant que possible. LS et VBC désignent respectivement liquide de spins et *valence bond crystal* et sont indiqués autant que possible selon la nature des corrélations.  $U(1)$ -Dirac, C-Gap cubocl,  $\mathbb{Z}_2$ -Gap et  $\mathbb{Z}_2$ -Métal sont indiqués autant que possible selon la nature de l'ansatz considéré ou selon les estimations d'EE (*entanglement entropy*). Toutes les énergies sont extrêmement proches :  $\bar{e}_0 = -0.4358(34)J$ . Si les gaps singulet et triplet sont non nuls, il sont respectivement de l'ordre de  $\Delta_0 \sim 0.02J$  et  $\Delta_1 \sim 0.09J$ . Acronymes utilisés pour désigner les méthodes : LD pour *Lanczos diagonalization*, CORE pour *contractor renormalization*, VMC pour *variational Monte-Carlo*, DSE pour *dimer series expansions*, DMRG pour *density matrix renormalization group*, MERA pour *multi scale entanglement renormalization ansatz*, QDM pour *quantum dimer models*, SSF pour *sine-square deformation*, PFFRG pour *Schwinger boson mean-field theory*, FNMC pour *fixed-node Monte-Carlo*, TN pour *tensor networks*, SSD pour *sine-square deformation*, PFFRG pour *pseudofermion functional renormalization group*, FMF pour *Fock-like mean-field*.

| Références, méthodes employées  | Etats fondamentaux proposés   |
|---|---|
| [Waldmann et al., 1998], LD   | LS, $e_0 = -0.43J$ , $\Delta_0 \leq 0.01J$ , $\Delta_1 = 0.164J$          |
| [Budnik and Auerbach, 2004], CORE   | VBC à 6 sites, $\Delta_1 = 0.06J$   |
| [Ran et al., 2007], VMC   | LS $U(1)$ -Dirac, $e_0 = -0.42863(2)J$                                    |
| [Singh and Huse, 2007, Singh and Huse, 2008], DSE                             | VBC à 36 sites, $e_0 = -0.433(1)J$ , $\Delta_1 = 0.08(2)J$                |
| [Jiang et al., 2008], DMRG  | LS, $e_0 = -0.43663J$ , $\Delta_0 = 0$ , $\Delta_1 = 0.055(5)J$           |
| [Evenbly and Vidal, 2010], MERA   | VBC à 36 sites, $e_0 = -0.43221J$   |
| [Yan et al., 2011], DMRG  | LS, $e_0 = -0.4379(3)J$ , $\Delta_0 = 0.054(9)J$ , $\Delta_1 = 0.125(9)J$ |
| [Poilblanc and Misguich, 2011], QDM   | VBC à 36, 12 ou 6 sites   |
| [Götze et al., 2011], CC  | Néel $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ , $e_0 = -0.4372J$                         |
| [Messio et al., 2012], SBMFT  | LS C-Gap cubocl, $e_0 = -0.4717J$   |
| [Dephenbrock et al., 2012], DMRG  | LS, $e_0 = -0.4386(5)J$ , $\Delta_1 = 0.13(1)J$                           |
| [Iqbal et al., 2011, Iqbal et al., 2013, Iqbal et al., 2014], VMC & LD & FNMC | LS $U(1)$ -Dirac, $e_0 = -0.4365(2)J$                                     |
| [Nishimoto et al., 2013], DMRG  | LS $\mathbb{Z}_2$ -Gap, $e_0 = -0.43921J$ , $\Delta_1 = 0.05(2)J$         |
| [Mei et al., 2017], TN  | LS $\mathbb{Z}_2$ -Gap, $e_0 = -0.4369J$                                  |
| [Liao et al., 2017], TN   | LS sans gap, $e_0 = -0.43752(6)J$   |
| [He et al., 2017], DMRG   | LS $U(1)$ -Dirac  |
| [Schnack et al., 2018], LD  | avec gap  |
| [Hotta and Asano, 2018], SSD  | $\Delta_1 \leq 0.02J$   |
| [Zhu et al., 2018], DMRG  | LS $U(1)$ -Dirac  |
| [Chen et al., 2018], TN   | LS sans gap, $e_0 = -0.43837J$  |
| [Hering et al., 2019], PFFRG & FMF  | LS $\mathbb{Z}_2$ -Métal  |
| [Lüchli et al., 2019], LD   | $e_0 = -0.43870J$ , $\Delta_0 = 0.021J$ , $\Delta_1 = 0.168J$             |

fait, clinoatacamite et paratacamite n'ont pas la même composition chimique. La clinoatacamite a pour groupe d'espace  $P2_1/n$  et le réseau magnétique (formé par les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+} : 3d^9$ ,  $S = 1/2$ ) est du type pyrochlore distordu, avec trois sites distincts : deux sites sur les plaquettes triangulaires à la base des tétraèdres (Cu I et Cu II) et un site apical (Cu III), voir Figure 1.8. Les ions cuivre aux sites I et II, associés aux octaèdres  $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ , permettent une diminution de l'énergie du complexe en produisant une distorsion Jahn-Teller ; cet effet est moins important au site III, associé aux octaèdres  $\text{Cu}(\text{OH})_6$ . La paratacamite est en fait obtenue quand du zinc, non détecté initialement, se substitue au cuivre dans la clinoatacamite. Comme les ions zinc ( $\text{Zn}^{2+} : 3d^{10}$ , non magnétiques) ne peuvent pas produire de distorsion Jahn-Teller, cette substitution se produit préférentiellement au site III. Lorsque le ratio cuivre/zinc dans la formule  $((4-x)/x)$ , où  $x$  est la teneur en zinc) devient inférieur à 11, une transition structurale mène à la symétrie  $R\bar{3}$  : les plaquettes triangulaires à la base des tétraèdres deviennent équilatérales et les sites I et II deviennent équivalents, formant alors des plans *kagome* géométriquement parfaits, voir Figure 1.8. Parmi les exemplaires collectés, la limite inférieure du ratio cuivre/zinc semble être 3, atteinte pour un échantillon vert sombre provenant de la mine de *Los Tres Presidentes* (même région du Chili). Les *zinc-paratacamites* désignent donc les composés de formule  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $1/3 < x \leq 1$ ). La transparence et la teinte de ces cristaux indiquent que ce sont des isolants.

Le membre final de la famille des zinc-paratacamites,  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $x = 1$ ), est nommé *herbertsmithite* en l'honneur d'Herbert Smith. En 2005, Shores *et al.* parviennent à en maîtriser la synthèse sous forme polycristalline, et l'introduisent à la communauté des physiciens pour son immense potentiel quant à la réalisation d'un liquide de spins [Shores *et al.*, 2005]. L'engouement pour ce matériau fut immédiat, nous en donnons les raisons dans ce qui suit. Des monocristaux de grande qualité sont synthétisés depuis 2010 [Freedman *et al.*, 2010, Han *et al.*, 2011, Velázquez *et al.*, 2020]. Ils ont permis de multiplier les caractérisations au moyen de techniques de plus en plus fines et d'exploiter leur complémentarité. Une large part du travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans cette voie, voir Chapitre 3, Chapitre 4, Chapitre 5 et Chapitre 6.

Pour  $x = 1$ , on peut s'attendre à ce que tous les sites apicaux (et uniquement les sites apicaux) soient peuplés de zinc. Le réseau magnétique est alors réduit à l'ensemble des plans *kagome*. Le matériau ainsi idéalisé a pour groupe d'espace  $R\bar{3}m$  et les paramètres de maille sont  $a = b = 6.83 \text{ \AA}$  et  $c = 14.03 \text{ \AA}$  (avec  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ ). Il y a trois formules par maille. L'herbertsmithite est donc un isolant de Mott. Les plans sont séparés de  $7.02 \text{ \AA}$  et forment un empilement de type ABC. La plus courte distance  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ , soit le côté d'un triangle élémentaire du réseau *kagome*, mesure  $3.42 \text{ \AA}$ . Les ions zinc et chlore alternent au dessus et en dessous des triangles, voir Figure 1.8. Les ions cuivre premiers voisins interagissent principalement via un mécanisme de superéchange [Kramers, 1934, Anderson, 1950, Geertsma, 1990] médié par les groupes hydroxyle  $\text{OH}^-$ . Les règles établies par Goodenough et Kanamori [Goodenough, 1955, Goodenough, 1958, Kanamori, 1959] permettent de montrer que la nature et l'intensité de l'échange entre deux ions magnétiques via un ion non magnétique dépendent largement de l'angle de liaison et du degré de remplissage des orbitales. Pour des orbitales à demi-remplies, un angle proche de  $180^\circ$  donne lieu à un échange de nature antiferromagnétique, alors qu'un angle proche de  $90^\circ$  donne lieu à un échange de nature ferromagnétique. Dans les plans  $\text{CuO}_2$  des cuprates par exemple, les liaisons quasi-linéaires  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$  engendrent une forte interaction antiferromagnétique  $J \sim 1000 - 2000 \text{ K}$  entre sites de cuivre premiers voisins [Aeppli *et al.*, 1989, Sulewski *et al.*, 1990, Coldea *et al.*, 2001]. Pour des valeurs d'angle intermédiaires et des liaisons plus complexes, la prédiction de la nature de l'échange devient ardue [Geertsma and Khomskii, 1996, Wills and Henry, 2008]. Une étude détaillée de la famille des dimères  $(\text{CuLOH})_2^{2+}$ , où l'angle  $\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^- - \text{Cu}^{2+}$  varie entre  $95^\circ$  et  $105^\circ$  selon le composé, révèle un basculement de

la nature des interactions pour un angle de l'ordre de  $98^\circ$  [Crawford et al., 1976]. Des études similaires sur des cluster cubane, où l'angle  $\text{Cu}^{2+}\text{-OH}^-\text{-Cu}^{2+}$  varie entre  $100^\circ$  et  $135^\circ$  selon le composé, révèlent un basculement de la nature des interactions pour un angle de l'ordre de  $115^\circ$  [Gutierrez et al., 2002, Jones et al., 2007, Sarkar et al., 2007]. Dans l'herbertsmithite, l'angle  $\text{Cu}^{2+}\text{-OH}^-\text{-Cu}^{2+}$  mesure  $119.1^\circ$ . La large température de Weiss extraite des mesures de susceptibilité à haute température (pour  $T \geq 150$  K,  $\chi^{-1}(T) \propto T + \theta$  avec  $\theta \sim 300$  K) [Shores et al., 2005, Helton et al., 2007, Bert et al., 2007] suggère une forte interaction antiferromagnétique entre sites de cuivre premiers voisins, voir Figure 1.10. Une étude par DFT (*density functional theory*) de la structure idéalisée a permis d'évaluer les rapports des huit premières interactions [Jeschke et al., 2013]. L'interaction entre premiers voisins est effectivement antiferromagnétique (de l'ordre de 180 K) et surpasse toutes les autres interactions intra- et inter-plans d'un facteur 30 au moins, voir Figure 1.8. De ce point de vue, les plans *kagome* sont largement découplés et l'herbertsmithite apparaît comme une excellente matérialisation du modèle HAQK.

Par opposition avec la clinoatacamite, pour laquelle des pics de Bragg magnétiques et une aimantation spontanée se manifestent à des températures inférieures à 18 K, aucun signe de gel magnétique n'est détecté à basse température ( $0.05 \leq T \ll 180$  K) pour l'herbertsmithite, ni dans les clichés de diffraction neutronique, ni dans la susceptibilité [Shores et al., 2005, Helton et al., 2007, Bert et al., 2007]. La technique de  $\mu\text{SR}$  (*muon spin rotation and relaxation*), dont nous donnerons une description détaillée dans la suite du manuscrit, est extrêmement efficace pour détecter de petits champs magnétiques locaux (dans l'environnement des muons implantés). C'est donc un outil de choix pour révéler le développement d'un état de Néel, ou plus largement d'un champ interne statique, si tenu soit-il. Les composés  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $0 \leq x < 1.2$ ) ont été étudiés par  $\mu\text{SR}$  dans leur forme polycristalline [Mendels et al., 2007, de Vries et al., 2012]. Pour  $1/3 < x < 2/3$ , le signal  $\mu\text{SR}$  présente deux composantes à basse température, ce qui indique que l'état stabilisé est inhomogène du point de vue local. Il y a d'une part une composante statique que l'on peut interpréter en terme de « fraction gelée », qui est réminiscente de l'état de Néel stabilisé dans la clinoatacamite ( $x = 0$ ), et qui s'amenuise au fur et à mesure que  $x$  augmente. Il y a d'autre part une composante dynamique, qui dévoile une diminution du taux de fluctuations au fur et à mesure que  $x$  augmente, sans qu'il devienne nul cependant. Pour  $x > 2/3$ , la fraction gelée n'est plus détectée (l'erreur expérimentale sur ce paramètre est de 5 % au maximum) : le signal  $\mu\text{SR}$  est d'origine purement dynamique. Même aux plus basse température atteignables (20 mK, de l'ordre de  $J/9000$ ), l'état stabilisé dans l'herbertsmithite reste désordonné (une borne supérieure du moment gelé serait environ  $6 \times 10^{-4} \mu_B$ ) et faiblement dynamique [Mendels and Bert, 2016], voir Figure 1.9! Ceci confirme la frustration extrême du composé et suggère la réalisation d'un état liquide de spins comme état fondamental.

La susceptibilité exhibe toutefois un comportement de type loi de Curie aux plus basses températures (diverge pour  $T < 20$  K), qui témoigne d'une contribution de spins « presque libres » en plus de celle des plans *kagome*, voir Figure 1.10. Cette contribution est attribuée à la présence d'un faible nombre d'ions cuivre sur les sites apicaux. Dans cette gamme de températures, l'ajustement de la susceptibilité avec une loi de type Curie-Weiss est compatible avec une occupation d'environ 15 % des sites apicaux par des ions cuivre en faible interaction antiferromagnétique ( $\theta \sim 2$  K) [Bert et al., 2007, Misguich and Sindzingre, 2007]. La contribution de ces impuretés domine toutes les quantités thermodynamiques à basse température. Elle prend par exemple la forme d'une anomalie de type Schottky dans les mesures de chaleur spécifique [Helton et al., 2007, de Vries et al., 2008, Han et al., 2011, Han et al., 2012a], voir Figure 1.10. Dans la plupart des mesures moyennes, les comportements intrinsèques aux plans *kagome* sont donc masqués à basse température. Pour obtenir des informations sur la nature de l'état fondamental stabilisé

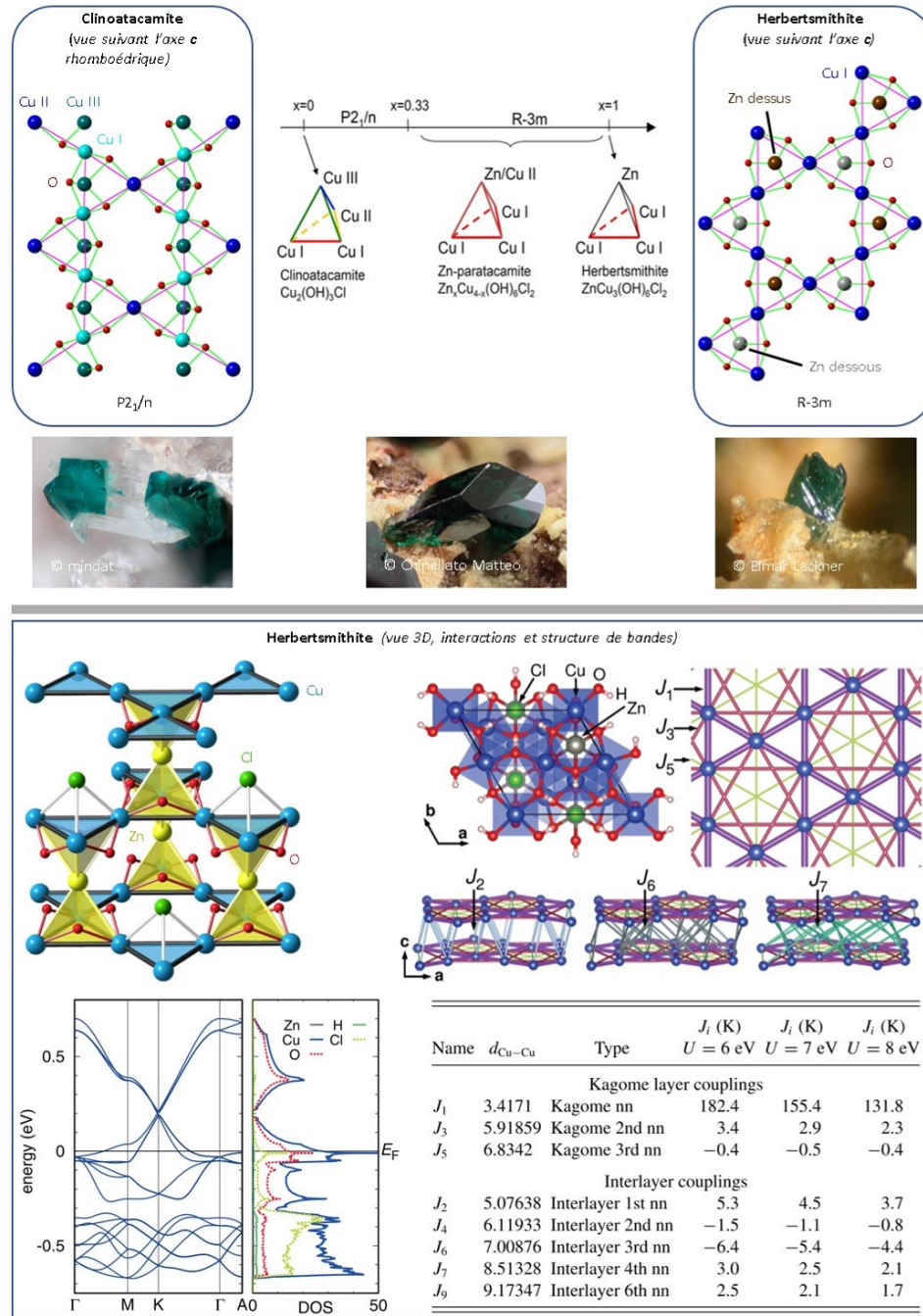


FIGURE 1.8 – De la clinoatacamite à l’herbertsmithite idéalisée, évolution structurale et photographies de cristaux naturels. Calculs DFT pour l’herbertsmithite idéalisée. — D’après [Jeschke et al., 2013, Kermarrec, 2012, Mendels and Bert, 2016, Norman, 2016].

dans l’herbertsmithite, les mesures locales sont incontournables.

Si les ions cuivre inter-plans sont relativement peu couplés aux ions cuivre *kagome*, ils peuvent toutefois induire des défauts dans les plans. C’est une perturbation du modèle HAQK à prendre en compte. Deux types de défauts sont facilement imaginables, voir Figure 1.10. Premièrement, les ions cuivre aux sites apicaux peuvent produire une distorsion Jahn-Teller suffisamment forte pour déformer localement les plans *kagome* et modifier l’intensité de certaines interactions. Deuxièmement, si la stoechiométrie des échantillons d’herbertsmithite synthétisés respecte effectivement le ratio cuivre/zinc égal à 3 annoncé par analyse chimique ICP (*inductively coupled plasma*) et AES (*atomic emission spectroscopy*), il semble naturel de considérer un échange entre sites apicaux et

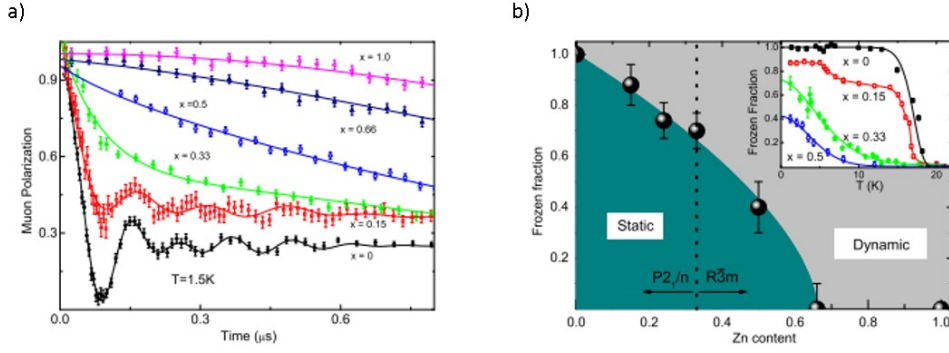


FIGURE 1.9 – a) Dépolarisation du spin du muon à 1.5 K pour les compositions  $x = 0, 0.15, 0.33, 0.5, 0.66, 1$ . Les mesures sont effectuées sur des échantillons polycristallins. Les oscillations sont le signe d'un champ local statique. Leur amplitude est liée à la « fraction gelée ». Pour l'herbertsmithite ( $x = 1$ ), le signal  $\mu$ SR n'oscille pas, même aux plus basses températures. L'état fondamental n'est pas un état de Néel. b) Diagramme de phase à température nulle déduit de l'évolution de la fraction gelée en fonction de la composition. — D'après [Mendels et al., 2007].

sites *kagome*. Ceci impliquerait une dilution du réseau magnétique, avec environ 5 % des sites *kagome* occupés par des ions zinc. Cette deuxième possibilité est très débattue car les facteurs de diffusion du cuivre et du zinc sont trop proches pour que l'on puisse les séparer en utilisant la diffraction de rayons X. Le recours à la technique d'AXRS (*anomalous X-ray scattering*) sur des monocristaux semble indiquer une occupation totale des sites *kagome* par des ions cuivre, ce qui impliquerait une formule avec un excès de cuivre :  $\text{Zn}_{0.85}\text{Cu}_{3.15}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  [Freedman et al., 2010]. D'un autre côté, plusieurs synthèses ont permis d'obtenir des composés avec un ratio cuivre/zinc annoncé inférieur à 3 par analyse chimique ( $x = 1.2$ ), ce qui impliquerait une occupation totale des sites apicaux par des ions zinc et un nombre significatif d'ions zinc sur les sites *kagome* [de Vries et al., 2012]. Comme en attestent les expériences de  $\mu$ SR, notons toutefois que l'établissement de l'état « paramagnétique quantique » à basse température semble remarquablement robuste à la présence d'une quantité substantielle d'ions cuivre sur les sites apicaux (dans le cas limite  $x = 2/3$ ,  $1/3$  des sites apicaux sont peuplés d'ions cuivre) et d'ions zinc sur les sites *kagome* si cette substitution est effective (dans le cas limite  $x = 1.2$ ,  $\sim 7$  % des sites *kagome* sont peuplés d'ions zinc).

L'absence de symétrie d'inversion dans la liaison entre deux ions cuivre *kagome* premiers voisins ( $i$  et  $j$ ), autorise un terme d'échange anisotrope antisymétrique issu du couplage spin-orbite : l'interaction de Dzyaloshinskii–Moriya  $\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ . Par symétrie, le vecteur de Dzyaloshinskii–Moriya  $\mathbf{D}$  doit appartenir au plan médian de la liaison. Sa composante intra-plans *kagome* est notée  $D_p$  et sa composante hors-plans *kagome* est notée  $D_z$ , voir Figure 1.11. Au même titre qu'une éventuelle anisotropie de l'échange symétrique (possible caractère Ising ou XXZ) ou qu'une éventuelle anisotropie de facteur de Landé, l'interaction de Dzyaloshinskii–Moriya est une perturbation supplémentaire du modèle HAQK à considérer. Son influence peut être importante sur les propriétés de l'état fondamental : elle peut induire une transition de phase quantique depuis un état liquide de spins vers un état de Néel pour  $D/J \gtrsim 0.1$  selon des résultats de diagonalisation exacte [Cépas et al., 2008], voir Figure 1.11, voire  $D/J > 0.012(2)$  selon d'autres résultats numériques (TN) [Lee et al., 2018]. La technique d'ESR (*electron spin resonance*) est particulièrement adaptée pour quantifier l'importance des anisotropies, puisqu'elles déterminent la largeur spectrale. Les premiers spectres d'ESR, obtenus pour un échantillon polycristallin, ont permis de donner une borne supérieure aux composantes de  $\mathbf{D}$ .  $D_p$  est négligeable et  $D_z$  peut être de l'ordre de  $0.06(2)J$ , soit 15 K environ au maximum [Zorko et al., 2008, El Shawish

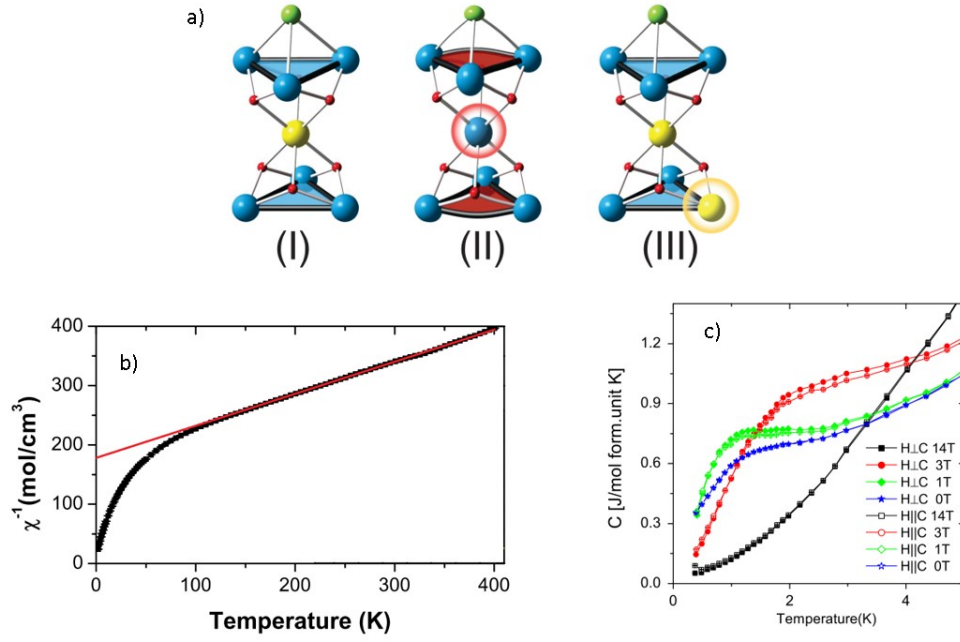


FIGURE 1.10 – a) Environ 15 % des sites apicaux sont occupés par des ions cuivre (configuration II). Il est alors possible qu’une distorsion Jahn-Teller se produise, qui déformerait localement les plans *kagome*. Les défauts miroirs, des ions zinc sur les sites *kagome* (configuration III), sont débattus. Ils produiraient une dilution du réseau magnétique. b) Inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour un échantillon polycristallin. Une large température de Weiss est extraite de la limite paramagnétique ( $\theta \sim 300$  K). A basse température, la contribution des impuretés (queue de Curie) masque la contribution intrinsèque aux plans *kagome*. c) Chaleur spécifique en fonction de la température à différents champs pour un monocristal. L’évolution en champ est caractéristique de l’évolution en champ d’une anomalie de type Schottky (contribution des impuretés). Le comportement intrinsèque aux plans *kagome* est masqué. — D’après [Han et al., 2012a, Helton et al., 2007, Khuntia et al., 2020].

et al., 2010], voir Figure 1.11. Cette valeur de  $D$  et l’absence de gel magnétique donnent de la crédibilité à l’estimation du point critique par diagonalisation exacte. Les mesures de  $\mu$ SR effectuées sur un échantillon polycristallin orienté, et les mesures de  $\mu$ SR, de susceptibilité, de chaleur spécifique, de couple et d’ESR effectuées sur des monocristaux pour différentes orientations du champ magnétique (parallèle ou perpendiculaire aux plans *kagome*), ont permis de donner une borne supérieure à la combinaison de l’anisotropie d’échange symétrique, de l’anisotropie de facteur de Landé et de l’interaction de Dzyaloshinskii–Moriya (qui, seule, ne suffit pas à expliquer tous les comportements observés) [Ofer and Keren, 2009, Ofer et al., 2011, Han et al., 2012a, Zorko et al., 2017], voir Figure 1.11. Cette borne supérieure reste de l’ordre de  $0.1J$ . Aux basses températures ( $T < 12$  K), où la contribution des impuretés inter-plans domine les quantités mesurées, l’axe de facile aimantation est parallèle aux plans. Aux hautes températures ( $T > 12$  K), où la contribution intrinsèque aux plans domine les quantités mesurées, l’axe de facile aimantation est perpendiculaire aux plans. On peut attribuer une anisotropie de facteur de Landé  $g_{\perp}/g_{\parallel} \sim 0.95$  aux impuretés inter-plans et  $g_{\perp}/g_{\parallel} \sim 1.05$  aux ions cuivre *kagome*.

Comme la contribution des ions cuivre inter-plans domine les mesures thermodynamiques moyennes à basse température, il est nécessaire d’utiliser une technique locale afin de mesurer la susceptibilité intrinsèque aux plans *kagome*. La technique de RMN (*résonance magnétique nucléaire*), dont nous donnerons une description détaillée dans la suite du manuscrit, est idéale. Avec cette technique, ce sont les spins nucléaires qui sont utilisés, plutôt que les spins de muons

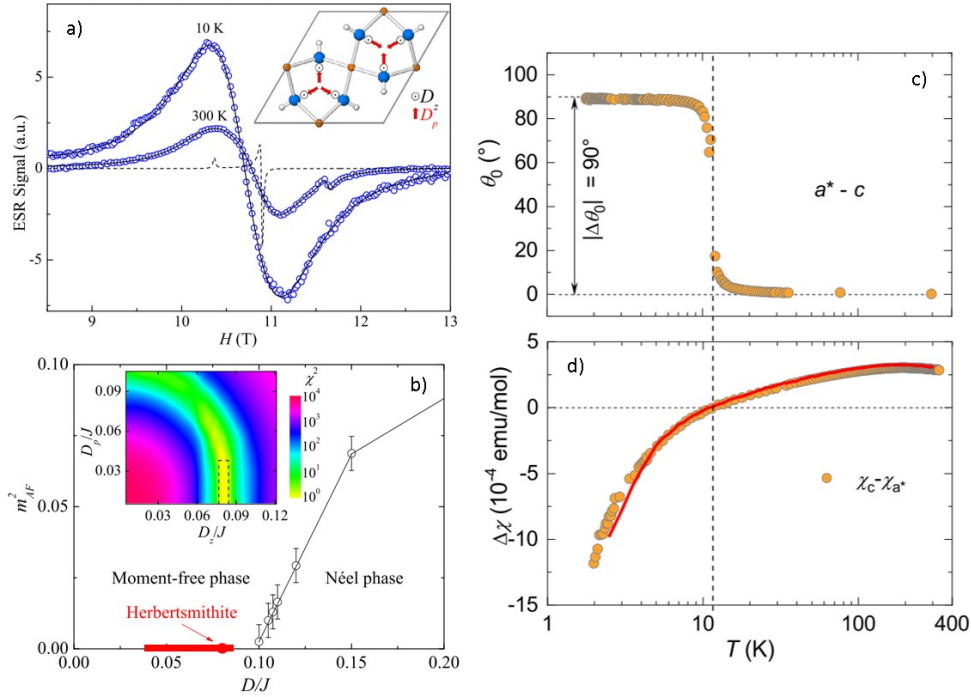


FIGURE 1.11 – a) Spectres ESR mesurés sur un échantillon polycristallin à 300 K et à 10 K. La largeur du signal est induite par les anisotropies. Les composantes intra- (en noir) et hors-plans (en rouge) *kagome* des vecteurs de Dzyaloshinskii–Moriya sont représentés en insert (ions cuivre en orange et ions oxygène en bleu). L'évolution de la largeur spectrale en fonction de la température permet d'estimer une borne supérieure pour ces composantes. La composante intra-plans est négligeable, mais la composante hors-plans peut être de l'ordre de 15 K au maximum. b) Il est démontré que l'interaction de Dzyaloshinskii–Moriya peut provoquer la transition entre un état sans aimantation sur site et un état de Néel. Le trait rouge à la proximité du point critique représente les estimations faites pour l'herbertsmithite. c) et d) Mesures de couple dans le plan  $\mathbf{a}^* - \mathbf{c}$ , où  $\theta_0$  décrit l'évolution de l'axe de facile aimantation et  $\Delta\chi$  décrit l'anisotropie de susceptibilité. Les quantités montrent un changement de comportement pour une température de l'ordre de 12 K. — D'après [Cépas et al., 2008, Zorko et al., 2008, Zorko et al., 2017].

implantés. En choisissant judicieusement le noyau sonde, il est possible d'étudier un environnement local mieux défini. Les noyaux d'hydrogène ou de chlore [Imai et al., 2008] ne sont pas de bons choix car ils ne sont pas bien couplés aux ions cuivre *kagome*. Les noyaux d'oxygène, en revanche, sont idéalement situés sur les chemins de superéchange. Comme le noyau de  $^{16}\text{O}$  (l'isotope d'oxygène le plus abondant) ne possède pas de spin, il faut enrichir les échantillons en  $^{17}\text{O}$  afin d'exploiter ce potentiel. Les premières mesures de la susceptibilité *kagome* par RMN de  $^{17}\text{O}$  ont été obtenues sur des échantillons polycristallins [Olariu et al., 2008]. A basse température ( $T < 150$  K), elle se distingue nettement de la susceptibilité macroscopique. Elle présente un maximum assez peu marqué entre 120 K et 50 K, puis chute considérablement au fur et à mesure que les corrélations antiferromagnétiques s'établissent, voir Figure 1.12. Aux plus basses températures ( $T < 10$  K), elle semble tendre vers une valeur finie, mais les incertitudes expérimentales sont conséquentes. Sur la base de cette observation, l'état fondamental pourrait être un liquide de spins sans gap, avec une surface de Fermi de spinons. Les incertitudes sont dues à l'élargissement du spectre RMN à basse température, dans lequel la réponse associée aux impuretés (ions cuivre inter-plans) et la réponse associée aux ions cuivre *kagome* deviennent difficilement séparables. Quand les premiers monocristaux ont été synthétisés, des mesures plus précises aux basses températures (grâce à l'affinement des détails spectraux) ont exhibé un comportement activé, avec un gap de l'ordre de 10 K se fermant sous champ [Fu et al., 2015]. Un des enjeux de ce doctorat fut de

montrer que ces dernières mesures étaient en fait biaisées : nous montrerons la stabilisation d'un état sans gap.

Par le biais du taux de relaxation spin-réseau, la technique de RMN permet également d'accéder à la partie dissipative de la susceptibilité à basse fréquence, c'est à dire de mesurer la densité d'états des excitations de basse énergie. Les premières mesures du taux de relaxation spin-réseau par RMN de  $^{17}\text{O}$  ont été obtenues sur des échantillons polycristallins [Olariu et al., 2008, Jeong et al., 2011]. Pour des températures dans la gamme  $1 < T < 30$  K, le comportement en loi de puissance suggère la stabilisation d'un état liquide de spins sans gap avec des corrélations algébriques. Curieusement, le taux de relaxation chute brutalement (sur 4 décades) aux très basses températures, en suivant un comportement activé, voir Figure 1.12. La température à laquelle la cassure se produit, augmente progressivement avec le champ mais semble se stabiliser autour de 0.7 K à partir de 12 T. Ces températures sont typiquement celles où l'on s'attend à observer un effet des perturbations. Le diagramme de phases construit sur la base de ces mesures laisse penser à une transition de phase quantique entre un état liquide de spins et un état gelé (les fluctuations diminuent exponentiellement dans la limite  $T \rightarrow 0$ ) pour un champ critique de l'ordre de 1.6 T, voir Figure 1.12. D'après l'élargissement du spectre RMN, le moment gelé est de l'ordre de  $0.1 \mu_{\text{B}}$  [Jeong et al., 2011]. Cette transition pourrait s'expliquer par l'influence de l'interaction de Dzyaloshinskii–Moriya, voir Figure 1.11.

Le spectre d'excitations de basse énergie fut également étudié avec des mesures de diffusion inélastique de neutrons, d'abord sur des échantillons polycristallins pour des températures aussi basses que 35 mK [Helton et al., 2007], puis sur des collections de monocristaux deutérés pour des températures aussi basses que 1.6 K [Han et al., 2012b, Han et al., 2016]. Pour des transferts d'énergie dans la gamme  $0.8 < \hbar\omega < 11$  meV (soit  $9 < \hbar\omega/k_{\text{B}} < 128$  K), l'intensité diffusée dans les plans  $(HK0)$  forme un continuum original qui s'étend au-delà de la première zone de Brillouin, de structure hexagonale, en forme de *donuts* centrés aux positions équivalentes à  $(000)$  et  $(200)$ , voir Figure 1.13. Ce continuum témoigne de la présence d'excitations fractionnaires déconfinées, caractéristiques des états de type liquide de spins, plutôt que de la présence d'excitations conventionnelles qui donneraient lieu à des singularités ponctuelles de l'intensité diffusée. L'intensité diffusée dans les plans  $(HLL)$  montre très peu de variations selon  $L$  : le signal décrit essentiellement des comportements intrinsèques aux plans *kagome*, voir Figure 1.13. La forme et l'intensité du continuum suggèrent la stabilisation d'un état de type RVB pour lequel les configurations à courte portée sont plus probables que les configurations à longue portée, avec une longueur de corrélation typique de l'ordre de 5 Å. Pour des transferts d'énergie dans la gamme  $0.4 < \hbar\omega < 0.8$  meV (soit  $5 < \hbar\omega/k_{\text{B}} < 9$  K), l'intensité diffusée dans les plans  $(HLL)$  dépend singulièrement de  $L$ , voir Figure 1.13. Les plus petites fluctuations impliquent donc des corrélations suivant les trois directions cristallographiques. L'intensité diffusée dans les plans  $(HK0)$  ne forme pas uniquement le continuum observé à plus haute énergie. De l'intensité supplémentaire est observée aux positions équivalentes à  $(100)$ , voir Figure 1.13. La métamorphose du signal de basse énergie est attribuée à la contribution des ions cuivre inter-plans. L'ensemble des sites apicaux forme un réseau de coordinance  $z = 6$ , de type cubique simple. Le seuil de percolation du réseau cubique simple est atteint pour une occupation de l'ordre de 31 %. Si 15 % des sites apicaux sont occupés de façon aléatoire par un ion cuivre (limite diluée), alors  $1 - (1 - 0.15)^6 \simeq 62$  % des sites occupés ont au moins un premier voisin occupé mais seulement  $0.15^2 \simeq 2$  % des ions cuivre *kagome* sont situés entre une paire de ces ions cuivre inter-plans. Une soustraction (approximative) de cette contribution permet d'estimer la part du signal intrinsèque à la physique *kagome*, et suggère l'existence d'un gap de l'ordre de 0.6 meV (soit 7 K), voir Figure 1.13. Par ailleurs, les simulations numériques de l'intensité diffusée pour différents *ansätze*



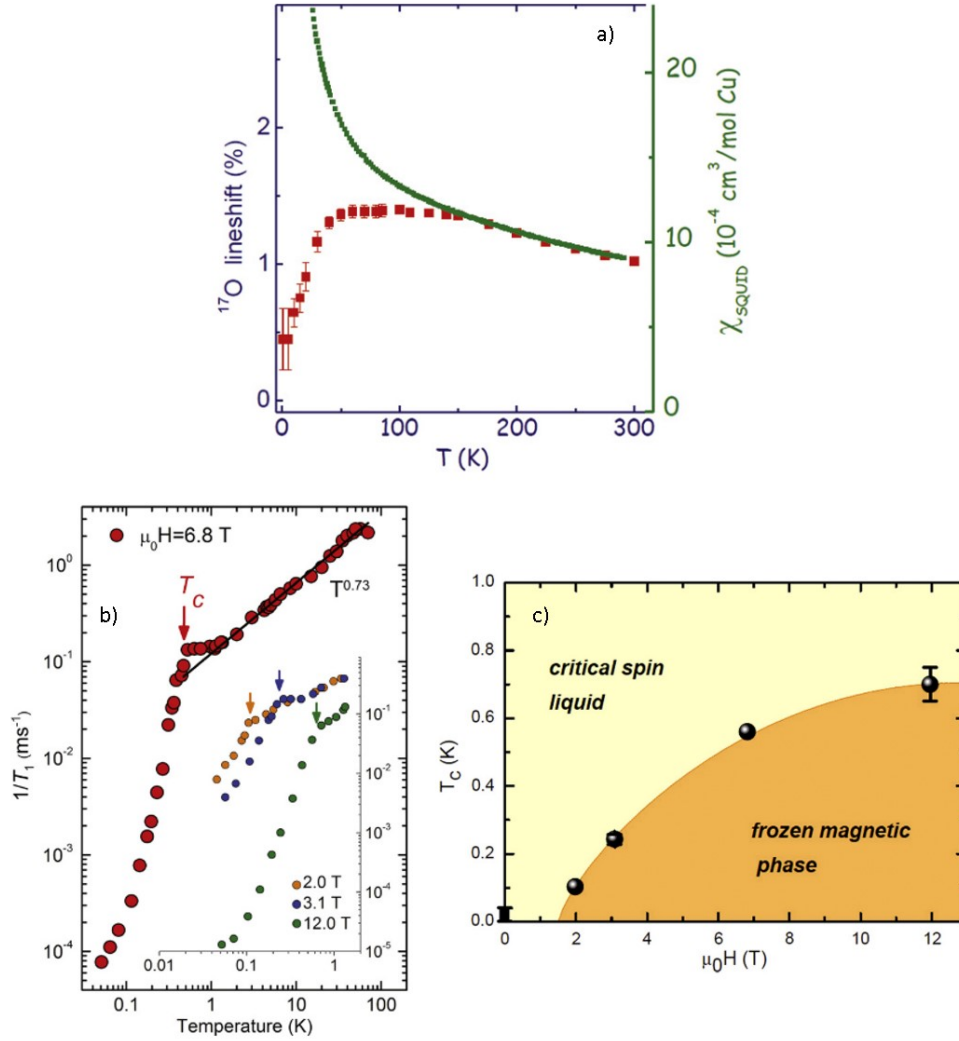


FIGURE 1.12 – a) Comparaison de la susceptibilité moyenne (en vert) avec la susceptibilité locale (en rouge), mesurée par RMN de l' $^{17}\text{O}$  sur un échantillon polycristallin. La queue de Curie attribuée aux impuretés magnétiques n'est plus présente dans la susceptibilité locale, qui est donc significative de la physique associée aux plans *kagome*. b) Evolution du taux de relaxation spin-réseau en fonction de la température et du champ, mesuré par RMN de l' $^{17}\text{O}$  sur un échantillon polycristallin. Le comportement en loi de puissance (linéaire en échelle log-log) s'achève à une température finie, à partir de laquelle le taux de relaxation chute brutalement de quatre ordres de grandeur en suivant une loi d'activation. Cette température augmente progressivement avec le champ puis semble se stabiliser autour de 0.7 K pour des champs supérieurs à 12 T. Le changement de comportement du taux de relaxation sous l'effet du champ semble indiquer une transition de phase quantique vers un état avec un gap. c) Diagramme de phases obtenu à partir des mesures présentées en b). A bas champ et à champ nul, les mesures de  $\mu\text{SR}$  n'ont révélé aucune transition. La transition observée sous champ pourrait être expliquée par l'influence de l'interaction de Dzyaloshinskii–Moriya. — D'après [Jeong et al., 2011, Olariu et al., 2008].

bosoniques de type  $\mathbb{Z}_2$  décrivant des liquides de spins avec gap reproduisent grossièrement les résultats expérimentaux lorsque les interactions entre excitations sont prises en compte [Punk et al., 2014, Messio et al., 2017].

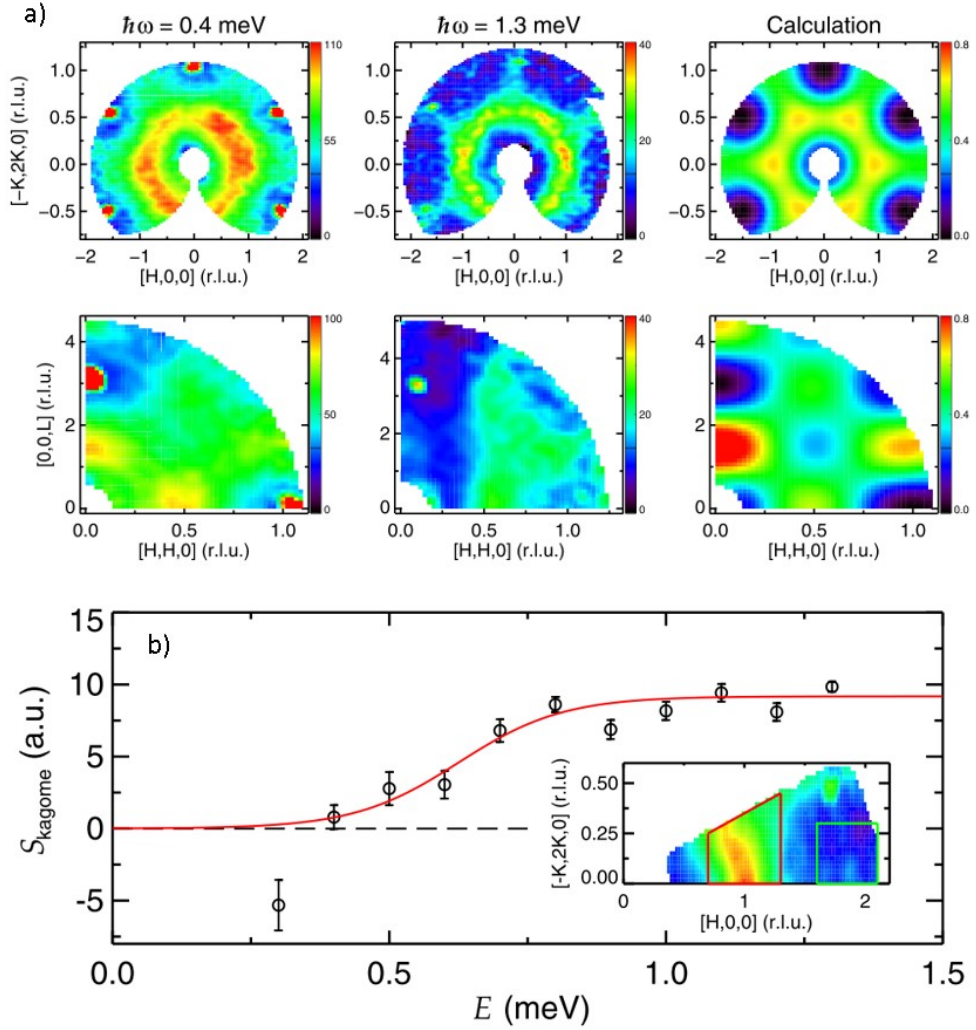


FIGURE 1.13 – Mesures de diffusion inélastique de neutrons sur une collection de monocristaux deutérés. a) Intensité diffusée dans les plans  $(HK0)$  et dans les plans  $(HHL)$  pour des transferts d'énergie  $\hbar\omega = 0.4$  meV (contribution *kagome* et contribution des impuretés) et  $\hbar\omega = 1.3$  meV (contribution *kagome* uniquement). La colonne « calcul » correspond à la simulation de la contribution des impuretés (ions cuivre en faible interaction antiferromagnétique dilués sur le réseau de type cubique des sites apicaux) et reproduit fidèlement certains traits de l'intensité diffusée aux plus basses énergies. b) Résultats de la soustraction de l'intégrale de l'intensité diffusée dans la zone verte (contribution des impuretés) à l'intégrale de l'intensité diffusée dans la zone rouge (contribution *kagome* et contribution des impuretés). Cette estimation (approximative) de la diffusion intrinsèque suggère l'existence d'un gap de l'ordre de 0.6 meV (soit 7 K). — D'après [Han et al., 2016].

### 1.3.2 D'autres composés *kagome* quantiques remarquables

Comme ce fut le cas pour l'herbertsmithite, d'autres oxydes de cuivre présentant un réseau magnétique de géométrie *kagome* ont d'abord été découverts sous forme minérale, puis synthétisés sous une forme plus pure pour l'étude de leurs propriétés magnétiques. Parmi ces composés naturels, les minéraux stabilisant un état fondamental de type liquide de spins (dynamique, sans aimantation sur site) se comptent sur les doigts d'une main, et l'herbertsmithite demeure à ce jour la meilleure matérialisation du modèle HAQK. Certains de ces composés sont décrits par un modèle très éloigné, et d'autres implémentent le modèle HAQK avec des perturbations (défauts magnétiques, anisotropies d'échange, ...) plus importantes que dans le cas de l'herbertsmithite. En outre, des matériaux *kagome* quantiques purement synthétiques,

dérivés de l’herbertsmithite ou totalement originaux, voient régulièrement le jour. L’étude de *tous* ces composés, dont le nombre croît de façon impressionnante, est essentielle pour (i) cerner l’origine des perturbations afin d’envisager un ajustement par voie de synthèse (ii) multiplier les comparaisons entre observations expérimentales et résultats numériques, et établir une hiérarchie des perturbations en fonction de leur impact sur l’état fondamental. Ces efforts mèneront peut-être à l’identification ou à la préparation d’une « herbertsmithite 2.0 », qui offrirait de sonder de façon plus directe les propriétés de l’état fondamental du modèle HAQK. Dans ce qui suit, nous présentons de façon succincte quelques représentants de cette grande famille de matériaux *kagome* quantiques, pour leur attrait historique ou pour l’engouement qu’ils suscitent actuellement.

Avant que la géométrie parfaite de l’herbertsmithite ne soit mise en avant, la volborthite  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avait déjà attiré l’attention avec son réseau *kagome* légèrement distordu [Hiroi et al., 2001]. Dans ce matériau, les ions cuivre peuplent deux sites inéquivalents et les triangles élémentaires du réseau magnétique ne sont pas équilatéraux, mais isocèles (les deux côtés diffèrent d’environ 3 %). Si la susceptibilité à haute température semble indiquer un modèle antiferromagnétique isotrope ( $\theta \sim 80$  K), la structure des liaisons  $\text{Cu}^{2+}\text{-OH}^-\text{-Cu}^{2+}$  et les calculs de DFT suggèrent plutôt la compétition d’une interaction ferromagnétique avec une interaction antiferromagnétique [Janson et al., 2010]. Alors que les mesures de  $\mu\text{SR}$  montrent un comportement majoritairement dynamique jusqu’aux plus basses températures atteintes [Fukaya et al., 2003], la RMN du  $^{51}\text{V}$  a révélé le développement d’un champ interne statique à bas champ pour des températures inférieures à  $\sim 1$  K [Bert et al., 2005], et a mis en évidence un riche diagramme de phases à plus fort champ [Yoshida et al., 2009, Yoshida et al., 2012]. Les multiples transitions observées dans la volborthite sont encore énigmatiques et confirment la matérialisation d’un modèle bien plus complexe que le modèle HAQK [Nilsen et al., 2011].

La Ba-vesignieite  $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  et la Sr-vesignieite  $\text{SrCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  (dérivé purement synthétique) réalisent également un réseau *kagome* légèrement distordu, avec deux sites de cuivre inéquivalents et des triangles isocèles, presque équilatéraux (les deux côtés ne diffèrent que d’environ 0.5 %) [Okamoto et al., 2009, Boldrin and Wills, 2015, Boldrin et al., 2016]. La susceptibilité à haute température suggère un modèle relativement isotrope avec une interaction antiferromagnétique  $J \sim 50$  K, moins intense que dans le cas de l’herbertsmithite. Des mesures complémentaires de  $\mu\text{SR}$ , RMN du  $^{51}\text{V}$ , RMN du  $^{63}\text{Cu}$ , RMN du  $^{65}\text{Cu}$  et d’ESR ont mis en évidence la transition vers un état de Néel pour des températures inférieures à  $\sim 10$  K [Colman et al., 2011, Quilliam et al., 2011, Yoshida et al., 2013, Zorko et al., 2013, Verrier et al., 2020]. Cette transition est en partie expliquée par la présence d’une forte interaction de Dzyaloshinskii–Moriya : contrairement au cas de l’herbertsmithite où la composante intra-plan du vecteur de Dzyaloshinskii–Moriya est négligeable, et où la composante hors-plan est petite devant  $J$  ( $D \sim 0.06(2)J < 0.1J$ ), la composante intra-plan excède la composante hors-plan pour les vesignieites et la faible valeur de  $J$  place ces composés au-delà du point critique discuté plus haut ( $D \gtrsim 0.1J$ ). Le modèle magnétique reste discuté, avec une éventuelle prédominance d’interactions antiferromagnétiques entre troisièmes voisins [Boldrin et al., 2018].

Afin d’avoir une meilleure compréhension – et peut-être aussi un meilleur contrôle – des défauts (impuretés magnétiques inter-plans et défauts induits dans les plans), il fut rapidement envisagé de synthétiser des homologues isostructuraux de l’herbertsmithite en remplaçant les ions zinc par des ions magnésium [Chu et al., 2010], cadmium [McQueen et al., 2011], nickel ou cobalt [Li and Zhang, 2013]. Ces ions présentent l’avantage d’offrir un meilleur contraste avec les ions cuivre que les ions zinc aux rayons X. La tonidiite  $\text{MgCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , que l’on peut trouver à l’état naturel, préserve effectivement la structure de l’herbertsmithite. Les mesures de

susceptibilité, de  $\mu\text{SR}$  et de RMN de l' $^{17}\text{O}$  sur ce composé suggèrent une physique extrêmement semblable à celle observée dans l'herbertsmithite, et la stabilisation d'un état fondamental de type liquide de spins [Kermarrec et al., 2011, Kermarrec, 2012]. La présence d'ions magnésium dans les plans *kagome* est confirmée par diffraction de rayons X. Le composé  $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  (purement synthétique) est distordu ( $P2_1/n$ ), ce qui est attribué au large rayon des ions cadmium ( $r(\text{Cd}^{2+}) \simeq 0.95 \text{ \AA}$ , à comparer à  $r(\text{Mg}^{2+}) \simeq 0.72 \text{ \AA}$  ou  $r(\text{Zn}^{2+}) \simeq 0.74 \text{ \AA}$  par exemple [Shannon, 1976]). Notons toutefois que les premières mesures de susceptibilité (pour des températures aussi basses que  $\sim 2 \text{ K}$ ) ne montrent aucun signe de gel magnétique, en dépit d'une température de Weiss de l'ordre de  $150 \text{ K}$ . Malgré leur structure identique à celle de l'herbertsmithite, les composés  $\text{NiCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  et  $\text{CoCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  (purement synthétiques) exhibent une transition de type verre de spins (gel d'une configuration désordonnée) à basse température. Cette transition est attribuée au renforcement du couplage inter-plans par le biais des ions nickel et cobalt, qui sont magnétiques.

La kapellasite et l'haydeite, voir Figure 1.14, sont des polymorphes (formule identique, structure différente) de l'herbertsmithite et de la tondiite, que l'on peut trouver à l'état naturel. Ces deux matériaux ont pour groupe d'espace  $P\bar{3}m1$ . Les plans *kagome* sont géométriquement parfaits et forment un empilement de type AA. Les ions zinc /magnésium sont situés dans les plans, au centre des hexagones, ce qui empêche en principe la présence d'impuretés magnétiques dans l'espace inter-plans, qui ne contient que des ions chlore. La géométrie des chemins de superéchange est largement modifiée par rapport aux cas de l'herbertsmithite /tondiite. Par exemple, la liaison  $\text{Cu}^{2+}-\text{(OH)}^--\text{Cu}^{2+}$  entre sites de cuivre premiers voisins forme un angle proche de  $105^\circ$ , suggérant une interaction ferromagnétique. D'après les mesures thermodynamiques, l'haydeite exhibe une transition vers un état gelé à  $T \sim 4 \text{ K}$  [Colman et al., 2010, Chu, 2011]. En revanche, pour la kapellasite, des mesures complémentaires de  $\mu\text{SR}$ , de diffusion inélastique de neutrons, de chaleur spécifique et de RMN du  $^{35}\text{Cl}$  ont permis de montrer l'absence de gel magnétique jusqu'aux plus basses températures atteintes (de l'ordre de  $20 \text{ mK}$ ) et la stabilisation d'un état de type liquide de spins sans gap avec des corrélations de type cuboc2 et un continuum d'excitations fractionnaires [Fåk et al., 2012, Kermarrec, 2012, Kermarrec et al., 2014]. Cet état fondamental est expliqué par la compétition d'une interaction ferromagnétique entre sites premiers voisins ( $J_1 \sim -12 \text{ K}$ ) avec une interaction ferromagnétique entre sites seconds voisins ( $J_2 \sim -4 \text{ K}$ ) et une interaction antiferromagnétique entre sites troisièmes voisins (suivant la diagonale des hexagones,  $J_d \sim 16 \text{ K}$ ) [Bernu et al., 2013]. Très éloigné du modèle HAQK, ce modèle original  $J_1$ - $J_2$ - $J_d$  n'est pas exactement réalisé dans la kapellasite puisque le matériau présente un taux de défauts important (environ 27% des sites *kagome* sont occupés par des ions zinc), et que les mesures d'ESR révèlent des anisotropies substantielles (ne pouvant être uniquement attribuées à l'interaction de Dzyaloshinskii–Moriya et plus marquées que dans le cas de l'herbertsmithite) [Kermarrec, 2012, Kermarrec et al., 2014].

Au regard de l'évolution des propriétés structurales et magnétiques quand des ions zinc se substituent aux ions cuivre dans la clinoatacamite  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , les minéraux brochantite  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ , barlowite  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$  et claringbullite  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FCl}$  ont inspiré les synthèses des matériaux  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4$  (zinc-brochantite) [Li et al., 2014],  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{FBr}$  (zinc-barlowite) [Feng et al., 2017] et  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{FCl}$  (zinc-claringbullite) [Feng et al., 2018]. La structure de la zinc-brochantite, voir Figure 1.15, est très différente de celle de l'herbertsmithite ou de la kapellasite. Le groupe d'espace est  $P2_1/a$  et les ions cuivre forment un réseau *kagome* très distordu, avec trois sites inéquivalents. Les ions zinc résident au sein des couches *kagome*, qui sont séparées par les groupes sulfate (non magnétiques). Le modèle décrivant ce matériau est de toute évidence très éloigné du modèle HAQK et met certainement en jeu plusieurs interactions en compétition. En dépit de cette complexité, le matériau fut largement étudié. Les mesures de chaleur spécifique,

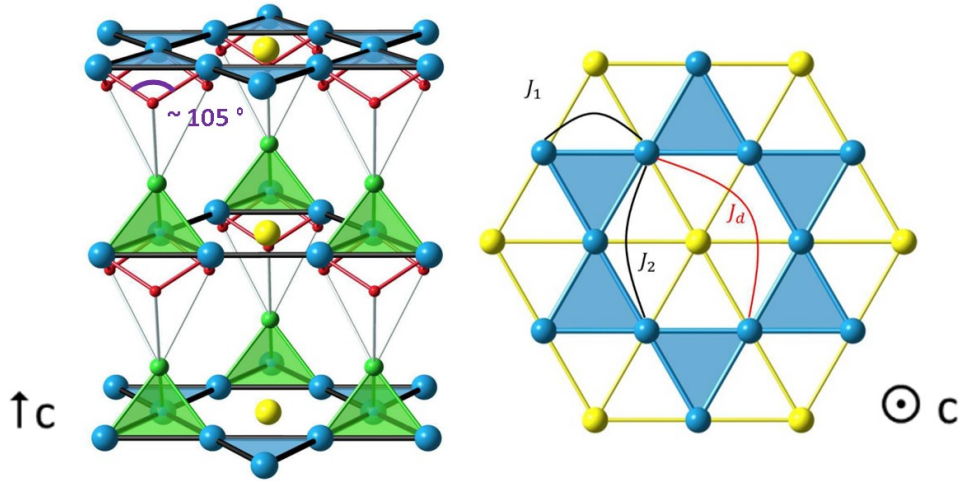


FIGURE 1.14 – Structure (partielle) de la kapellasite. La vue perpendiculaire à l’axe  $\mathbf{c}$  montre l’empilement de type AA des plans *kagome* formés par l’arrangement des ions cuivre (en bleu). Les ions zinc (en jaune) sont au centre des hexagones et forment un réseau triangulaire. En principe, il ne peut y avoir d’impureté magnétique dans l’espace inter-plans, occupé par les ions chlore (en vert). Le réseau *kagome* est géométriquement parfait, comme dans le cas de l’herbertsmithite, avec des plaquettes triangulaires équilatérales. Comme indiqué sur la vue parallèle à l’axe  $\mathbf{c}$ , la géométrie des chemins de superéchange induit la compétition entre des interactions ferromagnétiques entre sites premiers et seconds voisins ( $J_1 \sim 12$  K et  $J_2 \sim 4$  K) et une interaction antiferromagnétique entre sites troisièmes voisins (suivant la diagonale des hexagones,  $J_d \sim 16$  K). Sur la vue perpendiculaire à l’axe  $\mathbf{c}$ , nous indiquons l’angle de  $\sim 105^\circ$  formé par la liaison  $\text{Cu}^{2+}\text{-(OH)}^-\text{-Cu}^{2+}$  entre sites premiers voisins (groupes  $(\text{OH})^-$  en rouge). Dans le cas de l’herbertsmithite, cet angle vaut environ  $119^\circ$ . — D’après [Kermarrec, 2012].

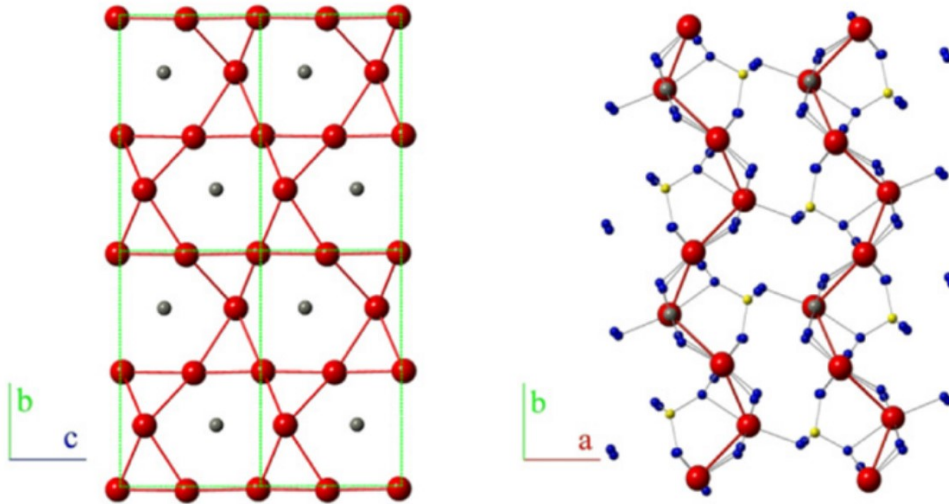


FIGURE 1.15 – Structure (partielle) de la zinc-brochantite. Comme le montre la vue parallèle à l’axe  $\mathbf{a}$ , les ions cuivre (en rouge) forment un réseau *kagome* très distordu, avec trois sites inéquivalents. Comme le montre la vue parallèle à l’axe  $\mathbf{c}$ , les ions zinc (en gris) sont positionnés au sein des couches *kagome*, qui sont efficacement séparées par les larges groupes non magnétiques  $(\text{SO}_4)^{2-}$  (ions soufre en jaune et groupes  $\text{OH}^-$  en bleu). En principe, il ne peut y avoir d’impureté magnétique dans l’espace inter-couches. Ce composé matérialise un modèle certainement très éloigné du modèle HAQK, avec plusieurs interactions en compétition. — D’après [Li et al., 2014].

de  $\mu\text{SR}$ , de diffusion inélastique de neutrons et de RMN du  $^2\text{D}$  (sur des échantillons deutérés) montrent la stabilisation d’un état liquide de spins sans gap avec une surface de Fermi de spinons (comme le liquide de spins  $U(1)$ -Métal) [Li et al., 2014, Gomilšek et al., 2016a]. Cet état est

atteint dans deux gammes de températures ( $0.02 \leq T < 5$  K et  $5 < T < 15$  K), caractérisées par des densités de spinons distinctes. Comme dans le cas de l’herbertsmithite, l’application d’un champ magnétique conduit à l’apparition d’un gap aux plus basses températures [Gomilšek et al., 2017]. Dans le cas de la zinc-brochantite, ce phénomène est attribué à un appariement des spinons. Notons finalement qu’un écrantage de type Kondo des impuretés magnétiques (environ 20% des sites de zinc sont occupés par des ions cuivre) par les spinons (qui ne sont pas chargés !) fut observé grâce aux mesures de  $\mu$ SR sur ce composé [Gomilšek et al., 2016b, Gomilšek et al., 2019]. La zinc-barlowite et la zinc-claringbullite ont la même structure, qui est une sorte d’intermédiaire entre la structure de l’herbertsmithite et la structure de la kapellasite. Le groupe d’espace est  $P6_3/mmc$ . Les plans *kagome* sont géométriquement parfaits, ils forment un empilement de type AA et sont séparés par les ions zinc, les ions fluor et les ions brome ou chlore. Les liaisons  $\text{Cu}^{2+}-(\text{OH})^- - \text{Cu}^{2+}$  entre sites de cuivre premiers voisins forment un angle de  $118^\circ$  environ, suggérant une interaction antiferromagnétique. A l’heure actuelle, la zinc-barlowite est la plus étudiée. Les mesures de susceptibilité à haute température sur ce composé indiquent une température de Weiss de l’ordre de 200 K [Feng et al., 2017]. Des calculs de DFT ont permis d’évaluer les rapports des sept premières interactions [Guterding et al., 2016b]. L’interaction antiferromagnétique entre premiers voisins (de l’ordre de 240 K) surpasse toutes les autres interactions, d’un facteur 15 au moins. Ce composé pourrait donc constituer une très bonne matérialisation du modèle HAQK. Des mesures de  $\mu$ SR montrent l’absence de gel magnétique jusqu’aux plus basses températures atteintes (de l’ordre de 50 mK) [Tustain et al., 2020] et des mesures de RMN du  $^{19}\text{F}$  suggèrent la stabilisation d’un état fondamental de type liquide de spins avec gap [Feng et al., 2017]. Des mesures de RMN de  $^{17}\text{O}$  devraient permettre de statuer définitivement sur la présence ou l’absence d’un gap.

Avec l’objectif d’atteindre de nouveaux états exotiques (métal fortement corrélé, supraconducteur, isolant topologique, ...), deux voies ont été explorées pour doper l’herbertsmithite : la substitution d’ions monovalents ou trivalents aux ions zinc divalents, voir Figure 1.16, et l’intercalation d’ions dans la structure par des techniques topo-chimiques. Les diverses tentatives de dopage ont toujours été infructueuses jusqu’à maintenant, mais les matériaux synthétisés restent très intéressants : ils présentent potentiellement moins de défauts que l’herbertsmithite et sont décrits par de nouveaux modèles. Parmi ces composés, nous pouvons citer les  $\text{ZnLi}_x\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $0 \leq x \leq 1.8$ ) [Kelly et al., 2016], les  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OD})_6\text{Cl}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) [Puphal et al., 2019], et les  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{O}_x\text{Cl}_{3-x}$  ( $x = 0, 1/3$ ) [Sun et al., 2016, Puphal et al., 2017]. L’étude de ces deux derniers matériaux représente une part importante du travail présenté dans ce manuscrit, voir Chapitre 7, Chapitre 8 et Chapitre 9.

Dans l’hybride DQVOF  $[\text{NH}_4]_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$  (pour *diammonium quinuclidinium vanadium oxyfluoride*), voir Figure 1.17, des couches *kagome* légèrement distordues à base d’ions vanadium IV ( $\text{V}^{4+} : 3d^1$ ,  $S = 1/2$ ) sont séparées par des plans triangulaires à base d’ions vanadium III ( $\text{V}^{3+} : 3d^2$ ,  $S = 1$ ) [Aidoudi et al., 2011]. Ces ions vanadium ne produisent pas de distorsion Jahn-Teller. Par conséquent, le matériau est moins sujet aux défauts de substitution que les composés à base d’ions cuivre. Les ions vanadium interagissent principalement via des mécanismes de superéchange médiés par les ions fluor. Les mesures de susceptibilité à haute température exhibent une température de Weiss de l’ordre de 60 K. Les mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique à basse température révèlent un comportement de type loi de Curie et une anomalie de type Schottky, suggérant une réponse paramagnétique des ions vanadium III. Des arguments fondés sur la géométrie des liaisons et les effets de champ cristallin permettent en effet de montrer que les interactions des ions vanadium III, entre eux et avec les ions vanadium IV, sont marginales. Les plans *kagome* sont donc largement découplés. Le modèle anisotrope décrivant les interactions entre les ions vanadium IV est très original, avec la compétition de deux

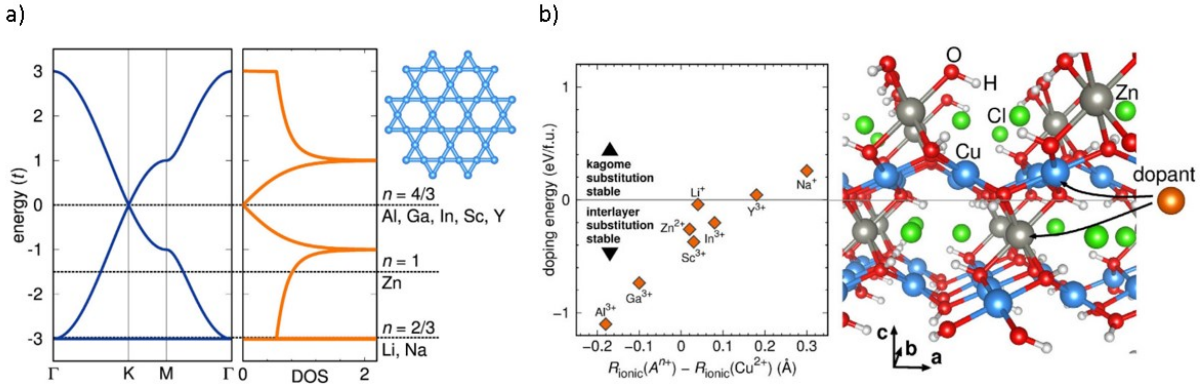


FIGURE 1.16 – a) Structure de bandes et densité d’états dans l’approche des liaisons fortes pour le réseau *kagome*. Pour le détail du calcul, voir Annexe A. En plus des nœuds de Dirac aux points  $K$ , caractéristiques des réseaux nid d’abeilles (graphène), la structure de bandes présente une bande plate. En principe, il est possible de doper l’herbertsmithite ( $n = 1$  électron par site) en substituant des ions monovalents (lithium, sodium, ...) ou trivalents (gallium, yttrium, ...) aux ions zinc divalents pour placer l’énergie de Fermi au niveau de la bande plate ( $n = 2/3$ ) ou au niveau des nœuds de Dirac ( $n = 4/3$ ). Le système pourrait alors se comporter comme un isolant topologique (avec des états de surface métalliques) ou comme un métal fortement corrélé. b) Dans la structure de l’herbertsmithite, si le rayon ionique du dopant est petit, il est plus probable qu’il occupe les sites apicaux plutôt que les sites *kagome*. — D’après [Guterding et al., 2016a].

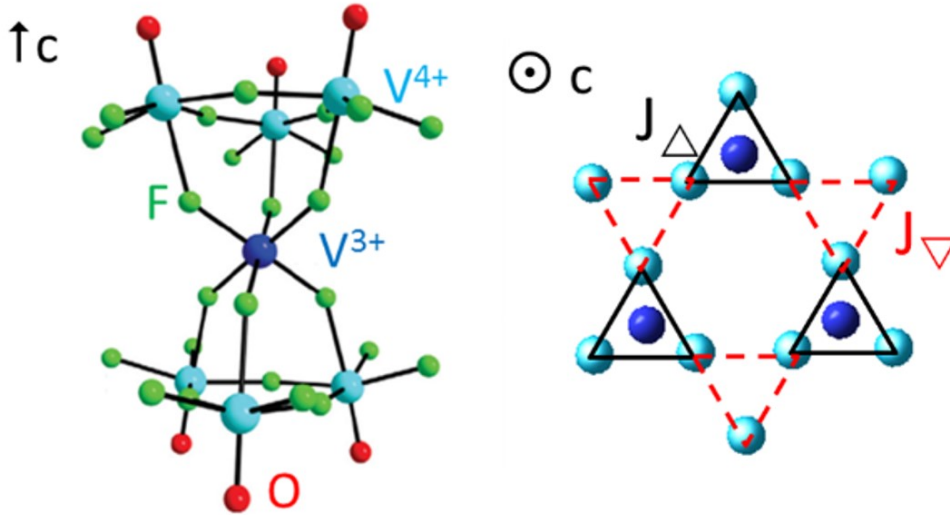


FIGURE 1.17 – Structure (partielle) de DQVOF. A gauche, la vue perpendiculaire à l’axe  $c$  permet de montrer l’empilement des couches magnétiques : les couches *kagome* formées par les ions vanadium IV ( $S = 1/2$ , en bleu clair) sont séparées par les couches triangulaires formées par les ions vanadium III ( $S = 1$ , en bleu foncé). Les couches *kagome* sont découplées puisque les ions vanadium III exhibent un comportement paramagnétique, même aux plus basses températures. A droite, la vue parallèle à l’axe  $c$  permet de montrer l’originalité du modèle magnétique réalisé dans les couches *kagome* (*breathing kagome*) : les couches ne sont pas parfaitement planes, et les deux types de plaquettes équilatérales ( $\nabla$  en pointillés rouges et  $\triangle$  en trait plein noir) sont caractérisées par deux interactions antiferromagnétiques distinctes ( $J_{\nabla}$  et  $J_{\triangle}$ , avec  $J_{\nabla}/J_{\triangle} \sim 0.55$ ). — D’après [Orain et al., 2017].

interactions antiferromagnétiques  $J_{\triangle}$  et  $J_{\nabla}$  associées aux deux types de plaquettes triangulaires ( $\triangle$  et  $\nabla$ ). Le ratio  $J_{\nabla}/J_{\triangle}$  étant de l’ordre de 0.55 [Orain et al., 2017], le modèle réalisé est une généralisation du modèle HAQK (*breathing kagome*). Des mesures complémentaires de  $\mu$ SR, de chaleur spécifique et de RMN de  $^{17}\text{O}$  démontrent l’absence de gel magnétique jusqu’aux plus

basses températures atteintes (de l'ordre de 40 mK) et la stabilisation d'un état de type liquide de spins sans gap [Clark et al., 2013b, Orain et al., 2014, Orain, 2015, Orain et al., 2017].

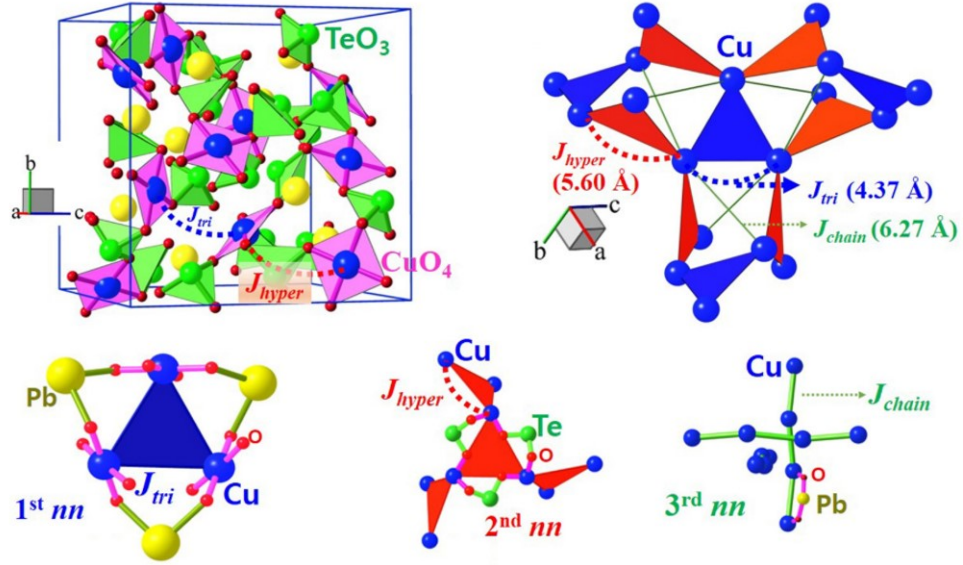


FIGURE 1.18 – Structure de  $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ . L'arrangement des ions cuivre, en bleu, forme un réseau magnétique original. Les premiers voisins peuplent les sommets de plaquettes triangulaires équilatérales isolées (plaquettes bleues), caractérisées par une interaction antiferromagnétique  $J_{\text{tri}}$  de l'ordre de 13 K. Les seconds voisins peuplent les sommets d'un réseau hyper-*kagome* (plaquettes triangulaires rouges équilatérales connectées par leurs sommets), caractérisé par une interaction antiferromagnétique  $J_{\text{hyper}}$  de l'ordre de 12 K. L'interaction entre troisièmes voisins  $J_{\text{chain}}$  (le long de chaînes) est aussi antiferromagnétique, de l'ordre de 7 K. On parle donc de réseau « hyper-hyper-*kagome* » puisque la compétition entre ces trois interactions augmente la connectivité. — D'après [Koteswararao et al., 2014].

Dans le composé (purement synthétique)  $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ , de groupe d'espace  $P4_132$ , les ions cuivre produisent un réseau magnétique tridimensionnel original où les sites premiers voisins forment des plaquettes triangulaires équilatérales isolées et les sites seconds voisins forment un réseau hyper-*kagome* géométriquement parfait [Koteswararao et al., 2014], voir Figure 1.18. Les mesures de susceptibilité à haute température indiquent une température de Weiss de l'ordre de 20 K, suggérant la présence d'interactions majoritairement antiferromagnétiques. Effectivement, les calculs de DFT révèlent la compétition de trois interactions antiferromagnétiques : les plaquettes triangulaires et le réseau hyper-*kagome* mettent en jeu des interactions sensiblement équivalentes, de l'ordre de 12 ou 13 K, qui s'ajoutent à une troisième interaction de l'ordre de 7 K le long de chaînes [Chillal et al., 2020]. Du fait de cette haute connectivité, le réseau magnétique est appelé « hyper-hyper-*kagome* ». Des mesures de  $\mu\text{SR}$  montrent l'absence de gel magnétique jusqu'aux plus basses températures atteintes (de l'ordre de 20 mK), et des mesures de RMN du  $^{207}\text{Pb}$  et de diffusion inélastique de neutrons suggèrent la stabilisation d'un état de type liquide de spins sans gap, avec un continuum d'excitations fractionnaires [Khuntia et al., 2016, Chillal et al., 2020]. Ce matériau a l'avantage de présenter un nombre négligeable de défauts magnétiques : la susceptibilité moyenne et la susceptibilité locale se superposent jusqu'aux plus basses températures [Khuntia et al., 2016]. Il est donc envisageable de substituer des ions zinc aux ions cuivre afin de diluer le réseau magnétique et d'observer l'impact sur l'état fondamental. Plusieurs composés substitués en zinc ont d'ailleurs été étudiés durant ce doctorat.





✓ **Chapitre 2 — Résumé**

En dimension  $D \geq 2$ , l'état fondamental d'un isolant de Mott (avec un nombre impair d'électrons par cellule unité) au sein duquel les interactions magnétiques sont frustrées peut être un liquide de spins. Un tel état est de type RVB, avec des singulets à plus ou moins longue portée selon la nature des corrélations, et préserve la symétrie de rotation du spin et les symétries du réseau. C'est un état alternatif à l'état de Néel, qui déroge au paradigme de Landau sur les transitions de phase. Par opposition avec les états de type VBC, les corrélations spin-spin et toutes les corrélations d'ordre supérieur s'annulent à grande distance dans un état liquide de spins. Les excitations supportées par un état liquide de spins ne sont pas des magnons : de nouveaux modes collectifs ou de nouvelles particules émergent. Elles peuvent être de nature fractionnaire si le déconfinement est possible : on les appelle alors spinons de façon générique. Les états liquides de spins pourraient être le substrat d'une supraconductivité non conventionnelle.

Le modèle d'Heisenberg antiferromagnétique sur le réseau *kagome* décoré de spins 1/2 (modèle HAQK) semble être un des meilleurs modèles à considérer dans la recherche d'états liquides de spins. La majorité des études numériques récentes sur ce modèle semble indiquer la stabilisation d'un liquide de spins sans gap, avec des spinons fermioniques dispersant suivant des cônes (ou quasi-cônes) de Dirac à basse énergie. En outre, les propriétés géométriques intrinsèques au réseau fournissent une motivation supplémentaire pour l'étude des systèmes *kagome*, en connectant la physique des liquides de spins à demi-remplissage avec la possible apparition d'états isolants topologiques et d'états supraconducteurs sous l'influence d'un dopage en électrons ou en trous.

L'herbertsmithite semble matérialiser presque parfaitement le modèle HAQK. Son état fondamental rassemble des attributs propres aux liquides de spins : il n'a pas d'aimantation sur site ( $\mu$ SR) et arbore des excitations fractionnaires déconfinées (diffusion inélastique de neutrons), dont la nature est encore énigmatique. En particulier, avec plusieurs résultats contradictoires, la question de la présence ou absence d'un gap dans le spectre d'excitations reste ouverte. Des informations supplémentaires sur la densité d'états dans la limite  $T \rightarrow 0$  sont essentielles pour bâtir un pont solide entre expérience et théorie, et espérer statuer définitivement sur l'état fondamental de ce matériau. C'est un des enjeux principaux de ce doctorat : nous avons cherché à clarifier la nature du spectre d'excitations de basse énergie et à déterminer à quel point les perturbations connues (impuretés, défauts induits, anisotropies) éloignent l'herbertsmithite du modèle HAQK pur. Nous nous sommes attaqués à ces problèmes en effectuant, en particulier, des mesures fines du taux de relaxation spin-réseau et des mesures de chaleur spécifique en champs intenses, voir Chapitre 4 et Chapitre 5.

De nouveaux composés *kagome* quantiques sont synthétisés régulièrement. Ils matérialisent souvent d'intéressantes variations du modèle de l'herbertsmithite et, par extension, du modèle HAQK. Il est donc particulièrement important de les examiner pour tenter de cerner l'influence des termes perturbateurs sur la nature de l'état fondamental. Dans cet esprit, nous avons étudié deux nouveaux composés de structures proches de celle de la kapellasite : les yttrium-kapellasites. Nous étudions les propriétés de leurs états fondamentaux par  $\mu$ SR et RMN, voir Chapitre 8 et Chapitre 9.



## Chapitre 2

### Méthodes expérimentales

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales afin d'étudier les propriétés électroniques de matériaux *kagome* quantiques. En particulier, nous avons mesuré des susceptibilités macroscopiques par SQUID, nous avons étudié des propriétés magnétiques statiques et dynamiques à l'échelle locale (quelques ångströms autour du noyau ou du muon sonde) avec la résonance magnétique nucléaire (RMN) pulsée et la rotation et relaxation de spins de muons ( $\mu$ SR) et nous avons effectué des mesures de chaleur spécifique en champs intenses. L'objectif de ce chapitre est d'introduire les techniques de RMN pulsée et de  $\mu$ SR qui sont des spécialités du groupe et de donner les informations essentielles pour comprendre les mesures de chaleur spécifique réalisées en utilisant une technique de modulation (collaboration Institut Néel et LNCMI Grenoble).

#### 2.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN) pulsée

##### 2.1.1 Effet Zeeman et phénomène de résonance magnétique nucléaire

Les noyaux qui possèdent un spin  $\mathbf{I}$  et caractérisés par un rapport gyromagnétique  $\gamma$  portent un moment magnétique  $\mathbf{m} = \hbar\gamma\mathbf{I}$ . Pour tous les éléments stables de la classification périodique, les rapports gyromagnétiques nucléaires sont connus avec une grande précision. Par exemple, le plus fort rapport gyromagnétique est observé pour le proton, avec  $\gamma_{\text{H}}/2\pi \simeq 42.575 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ , tandis que le noyau d'or en présente un des plus faibles, avec  $\gamma_{\text{Au}}/2\pi \simeq 0.729 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ . L'application d'un champ magnétique statique  $\mathbf{B}_0 = B_0\hat{\mathbf{z}}$  lève la dégénérescence des  $2I + 1$  niveaux d'énergie, quantifiés par le nombre  $m_z \in \{-I, -I + 1, \dots, I - 1, I\}$ , sous l'effet de l'Hamiltonien Zeeman  $-\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0 = -\hbar\gamma B_0 I^z$  et l'écart d'énergie entre deux niveaux consécutifs vaut  $\Delta E = \hbar\gamma B_0 \equiv h\nu_0$ . La fréquence de résonance de Larmor  $\nu_0 = \gamma B_0/2\pi$  se situe dans le domaine des radiofréquences pour des champs  $B_0 \sim 10 \text{ T}$  accessibles en laboratoire. En effet, lorsqu'un champ magnétique alternatif  $\mathbf{B}_1$  de fréquence  $\nu_0$  est appliqué dans une direction perpendiculaire à  $\mathbf{B}_0$ , tel que  $\mathbf{B}_1 = B_1 \cos(2\pi\nu_0 t)\hat{\mathbf{x}}$  par exemple, des transitions entre les différents niveaux se produisent. Le champ  $\mathbf{B}_1$  affecte chaque spin nucléaire via l'Hamiltonien perturbatif  $-\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_1 = -\hbar\gamma B_1 I^x$  ( $B_1 \ll B_0$ ) et les transitions adviennent entre niveaux consécutifs. L'absorption du champ radiofréquence est plus favorable que l'émission spontanée. Le système est ainsi mis hors-équilibre. Dans une approximation semi-classique, les spins étaient initialement distribués sur les niveaux Zeeman suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann, avec une majorité des spins sur les niveaux de basse énergie, générant ainsi une aimantation paramagnétique proportionnelle à  $\gamma^2$  suivant  $\mathbf{B}_0$  (loi de Curie). Le champ  $\mathbf{B}_1$  permet de déséquilibrer les populations des niveaux, ce qui fait basculer l'aimantation vers le plan  $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$ . Comme les rapports gyromagnétiques nucléaires sont au moins 650 fois plus faibles que le rapport gyromagnétique électronique, avec  $\gamma_{e^-}/2\pi \simeq 28024.952 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ , l'aimantation nucléaire est environ six ordres de grandeur plus faible que l'aimantation électronique mais nous expliquerons comment la mesurer. De fait, la résonance est détectable en suivant l'évolution de l'aimantation nucléaire sous l'effet du champ  $\mathbf{B}_1$ . Ce phénomène de résonance

magnétique nucléaire fut découvert en premier lieu sur un jet moléculaire par Isidor Rabi [Rabi et al., 1938], qui a reçu le prix Nobel en 1944. Dans le contexte de la seconde guerre mondiale, les physiciens développaient les technologies radar (*radio detection and ranging*) et étudiaient donc la réflexion et l'éventuelle absorption de puissance radiofréquence par de la matière condensée. Félix Bloch à Stanford et Edward Purcell à Harvard ne tardèrent pas à observer le phénomène dans l'eau liquide et dans la paraffine solide respectivement [Bloch et al., 1946, Purcell et al., 1946]. Ils partagèrent le prix Nobel en 1952.

### 2.1.2 Interactions avec l'environnement local : déplacement de la fréquence de résonance

Au sein d'un solide, les spins nucléaires ne sont pas seulement sensibles au champ extérieur  $\mathbf{B}_0$ . Ils sont aussi couplés à leur environnement local par le biais (i) d'interactions magnétiques avec les spins et moments orbitaux électroniques que nous allons rassembler au sein de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}^{\text{mag.}}$  et (ii) d'une interaction électrostatique avec les charges environnantes que nous allons décrire par l'Hamiltonien  $\mathcal{H}^{\text{quadru.}}$ . Ces interactions décalent les niveaux Zeeman et déplacent la fréquence de résonance. Nous détaillons ici leurs origines.

#### Interactions hyperfines

Les interactions hyperfines correspondent aux interactions entre un spin nucléaire  $\mathbf{I}$  et un spin  $\mathbf{S}$  /moment orbital  $\mathbf{L}$  électronique, séparés du vecteur  $\mathbf{r}$ . Au premier ordre, l'Hamiltonien magnétique s'exprime comme la somme de trois termes [Abragam, 1961] :

$$\mathcal{H}^{\text{mag.}} = -\hbar\gamma\mathbf{I} \cdot \left[ \underbrace{\hbar\gamma_{e^-} \frac{\mathbf{L}}{r^3}}_{\text{orbital}} - \underbrace{\hbar\gamma_{e^-} \frac{8\pi}{3} \mathbf{S}\delta(\mathbf{r})}_{\text{contact}} + \hbar\gamma_{e^-} \underbrace{\left[ \frac{\mathbf{S}}{r^3} - \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]}_{\text{dipolaire}} \right]. \quad (2.1)$$

Le premier terme fait apparaître un champ magnétique effectif issu d'un couplage spin nucléaire /orbite électronique. Ce champ effectif peut être induit par la rotation d'un électron non-apparié (notons que le moment orbital est cependant bloqué pour les ions de transition  $3d$  comme les ions cuivre). Il peut aussi être induit par la rotation d'un électron apparié du fait de la distorsion des orbitales électroniques sous l'effet du champ extérieur  $\mathbf{B}_0$ . Ce couplage est anisotrope, indépendant de la température et généralement faible. Le second terme fait apparaître un champ magnétique effectif issu d'un couplage relativiste (équation de Dirac) lorsque les fonctions d'onde électronique et nucléaire se recouvrent. Le recouvrement direct ne peut être réalisé que par les orbitales électroniques  $s$  mais il peut se produire un transfert de polarisation des orbitales  $p$ ,  $d$  et  $f$  aux orbitales  $s$  (polarisation de cœur). Ce couplage est isotrope et généralement dominant lorsqu'il se produit. Le troisième terme fait apparaître un champ magnétique issu d'un couplage dipolaire, qui diverge lorsque  $\mathbf{r} \rightarrow 0$  et qui est donc seulement valide pour les orbitales électroniques  $p$ ,  $d$  et  $f$ . Ce couplage est anisotrope et généralement faible.

L'Hamiltonien magnétique s'exprime donc en fonction d'un champ local  $\mathbf{B}_{\text{loc.}}$  :

$$\mathcal{H}^{\text{mag.}} = -\mathbf{m} \cdot (\underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{K}}) \cdot \mathbf{B}_0 \equiv -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_{\text{loc.}}, \quad (2.2)$$

que nous définissons en introduisant le tenseur de déplacement chimique  $\underline{\underline{\sigma}}$ , qui caractérise le déplacement de la fréquence de résonance du fait du terme orbital, et le tenseur de déplacement magnétique  $\underline{\underline{K}}$ , qui caractérise le déplacement de la fréquence de résonance du fait des termes de contact et dipolaire dans un milieu paramagnétique (les déplacements sont définis relativement à

$\nu_0 = \gamma B_0/2\pi$ ). Compte tenu des interactions hyperfines, l'Hamiltonien Zeeman s'exprime alors :

$$\mathcal{H}^{\text{Zeeman}} = -\mathbf{m} \cdot (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{loc.}}) = -\mathbf{m} \cdot (\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{K}}) \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.3)$$

et nous introduisons le tenseur hyperfin  $\underline{\underline{A}}$  qui caractérise les interactions entre spins :

$$-\mathbf{m} \cdot \underline{\underline{K}} \cdot \mathbf{B}_0 \equiv -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin}} = \mathbf{I} \cdot \underline{\underline{A}} \cdot \mathbf{S}. \quad (2.4)$$

Dans le cas simple d'un couplage scalaire, le déplacement magnétique  $K$  et la constante hyperfine  $A$  sont reliés par la susceptibilité électronique statique  $\chi^{\text{spin}} = -\hbar\gamma_e \langle S^z \rangle / B_0$  :

$$K = \frac{A\chi^{\text{spin}}}{\hbar^2\gamma\gamma_e}. \quad (2.5)$$

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire peut donc être exploité pour déterminer l'influence de l'environnement magnétique local sur le spin d'un noyau et mesurer la susceptibilité électronique statique à l'échelle microscopique (quelques ångströms autour du noyau sonde), que l'on peut opposer aux mesures macroscopiques obtenues par SQUID.

### Interaction quadrupolaire électrique

Suivant son extension spatiale, un noyau peut aussi être sensible à la distribution de charge environnante (électrons de valence, ions voisins, porteurs de charge délocalisés, etc.), comme illustré en Figure 2.1. L'énergie d'interaction électrostatique  $E_{\text{elec.}}$  entre le noyau et son environnement s'exprime à partir de la densité de charge nucléaire  $\rho(\mathbf{r})$  et du potentiel électrique généré par les charges avoisinantes  $V(\mathbf{r})$  :

$$E_{\text{elec.}} = \int_{\text{noy.}} \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (2.6)$$

En développant le potentiel  $V(\mathbf{r})$  au voisinage du centre de charge ( $\mathbf{r} = 0$ ), nous introduisons la charge nucléaire  $Ze$  (moment d'ordre 0, où  $Z$  est le numéro atomique et  $e$  la charge élémentaire), le tenseur dipolaire  $\underline{\underline{P}} = \{P_u\}_{u \in \{x,y,z\}}$  (moment d'ordre 1) tel que  $P_u = \int_{\text{noy.}} \rho(\mathbf{r}) u \, d\mathbf{r}$  et le tenseur quadrupolaire  $\underline{\underline{Q}} = \{Q_{uv}\}_{u,v \in \{x,y,z\}}$  (moment d'ordre 2) tel que  $Q_{uv} = \int_{\text{noy.}} \rho(\mathbf{r}) uv \, d\mathbf{r}$  :

$$E_{\text{elec.}} = ZeV(\mathbf{r} = 0) + \sum_{u \in \{x,y,z\}} P_u \left[ \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial u} \right]_{\mathbf{r}=0} + \frac{1}{2} \sum_{u,v \in \{x,y,z\}} Q_{uv} \left[ \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial u \partial v} \right]_{\mathbf{r}=0}. \quad (2.7)$$

Dans le cas d'un noyau de spin 1/2, de forme sphérique, les termes dipolaire et quadrupolaire s'annulent par symétrie. Pour les noyaux de spin supérieur, que nous supposons de forme ellipsoïdale, seul le terme dipolaire  $P_u$  s'annule par symétrie et les interactions avec l'environnement sont décrites par le terme quadrupolaire. L'Hamiltonien en jeu, que nous appelons donc Hamiltonien quadrupolaire, fait intervenir le tenseur de gradient de champ électrique  $\underline{\underline{V}} = \{V_{uv}\}_{u,v \in \{x,y,z\}}$  :

$$\mathcal{H}^{\text{quadru.}} = \frac{1}{2} \sum_{u,v \in \{x,y,z\}} Q_{uv} V_{uv}, \text{ avec } V_{uv} = \left[ \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial u \partial v} \right]_{\mathbf{r}=0}. \quad (2.8)$$

Nous notons ( $\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{Y}}, \hat{\mathbf{Z}}$ ) le repère dans lequel le tenseur de gradient de champ électrique est diagonal, avec les valeurs propres  $V^X$ ,  $V^Y$  et  $V^Z$  telles que  $|V^X| \leq |V^Y| \leq |V^Z|$ . Comme le potentiel électrique  $V(\mathbf{r})$  obéit à l'équation de Poisson  $V^X + V^Y + V^Z = 0$ , nous introduisons l'asymétrie du tenseur de gradient de champ électrique  $0 \leq \eta \leq 1$  (déviation à la symétrie axiale) et la fréquence quadrupolaire  $\nu_Q$  afin d'exprimer simplement les trois valeurs propres les unes en

fonction des autres :

$$\begin{cases} \eta = \frac{V^X - V^Y}{V^Z}, \\ \nu_Q = \frac{3eQV^Z}{2hI(2I-1)}, \text{ avec } eQ = \int_{\text{noy.}} \rho(\mathbf{r})(3z^2 - r^2) d\mathbf{r}. \end{cases} \quad (2.9)$$

Dans ce repère, l'Hamiltonien quadrupolaire s'exprime [Cohen and Reif, 1957, Slichter, 1963] :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{quadr.}} &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[ V^Z \left[ 3(\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{Z}})^2 - I^2 \right] + (V^X - V^Y) \left[ (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{X}})^2 - (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{Y}})^2 \right] \right] \\ &= \frac{h\nu_Q}{2} \left[ (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{Z}})^2 - \frac{I(I+1)}{3} + \frac{\eta}{6} (I_+^2 + I_-^2) \right], \text{ avec } I_{\pm} = I^X \pm iI^Y. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Notons qu'il n'y a pas d'interaction quadrupolaire lorsque le potentiel électrique  $V(\mathbf{r})$  a une symétrie sphérique ou cubique ( $V^X = V^Y = V^Z \equiv V \Rightarrow V = 0$  d'après l'équation de Poisson). Pour une structure cristalline donnée, il est possible de prédire l'asymétrie du tenseur de gradient de champ électrique en utilisant un modèle de charges ponctuelles, voire les valeurs des composantes avec des calculs plus complexes de DFT.

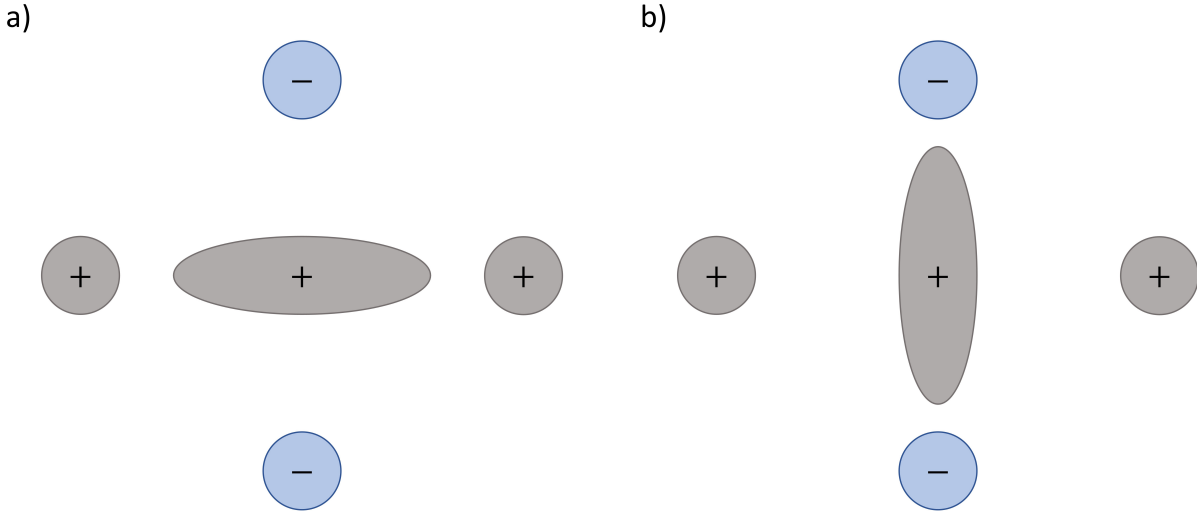


FIGURE 2.1 – Noyau de forme ellipsoïdale, chargé positivement, entouré de deux charges positives et deux charges négatives. La configuration a) est énergétiquement moins favorable que la configuration b). Cet effet n'existe pas si le noyau est de forme sphérique.

### 2.1.3 RMN pulsée et relaxation de l'aimantation nucléaire

Le traitement quantique de l'évolution de l'aimantation nucléaire sous l'effet du champ perturbateur  $\mathbf{B}_1$  et de son retour à l'équilibre est développé dans les ouvrages de référence [Abragam, 1961, Slichter, 1963]. Ici, nous utilisons une description semi-classique, où l'aimantation nucléaire  $\mathbf{M}$  est traitée comme un simple vecteur. Afin d'introduire simplement la technique de RMN pulsée, nous supposons dans un premier temps qu'il n'y a ni effets hyperfins ni effets quadrupolaires : la polarisation initiale de l'aimantation nucléaire est suivant  $\hat{\mathbf{z}}$  et la fréquence de résonance est  $\nu_0$ . Sous l'effet conjoint des champs  $\mathbf{B}_0$  et  $\mathbf{B}_1$ , l'aimantation nucléaire suit l'équation du mouvement suivante dans le référentiel du laboratoire  $\mathcal{R} = (\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$  :

$$\left[ \frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} \right]_{\mathcal{R}} = \gamma \mathbf{M} \times [\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)]. \quad (2.11)$$

Dans le référentiel  $\mathcal{R}' = (\hat{\mathbf{x}}', \hat{\mathbf{y}}', \hat{\mathbf{z}})$  tournant autour de  $\hat{\mathbf{z}}$  à la fréquence de Larmor  $\nu_0$ , le champ effectif est  $\mathbf{B}_1$  (statique), et l'équation du mouvement s'exprime simplement :

$$\left[ \frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} \right]_{\mathcal{R}'} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_1. \quad (2.12)$$

L'aimantation nucléaire précesse autour du champ  $\mathbf{B}_1$  à la fréquence  $\nu_1 = \gamma B_1 / 2\pi$ . Par conséquent, si le champ  $\mathbf{B}_1$  est appliqué pendant une durée  $t$ , l'aimantation nucléaire qui était initialement suivant  $\hat{\mathbf{z}}$  bascule vers le plan  $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$ , voire s'inverse, en formant un angle  $\theta \equiv \angle(\mathbf{M}, \hat{\mathbf{z}}) = \gamma B_1 t$ . C'est le principe de la RMN pulsée. L'échantillon étudié est placé dans une petite bobine dont l'axe long est suivant  $\hat{\mathbf{x}}$  et plongée dans le champ magnétique  $\mathbf{B}_0$ . Un courant alternatif pulsé de fréquence  $\nu_0$  parcourt cette bobine et génère le champ  $\mathbf{B}_1$  de façon séquentielle avec des amplitudes et des durées données. Par exemple, si l'on applique un « pulse  $\pi/2$  » de durée  $t_a$  (typiquement de l'ordre de quelques microsecondes) telle que  $\theta = \gamma B_1 t_a = \pi/2$ , l'aimantation nucléaire bascule dans le plan  $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$  selon  $\hat{\mathbf{y}}'$ . Après l'application du pulse, en présence de  $\mathbf{B}_0$  seul, l'aimantation nucléaire précesse autour de  $\hat{\mathbf{z}}$ . Les composantes transverses, dans le plan  $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$ , oscillent à la fréquence  $\nu_0$  et sont progressivement amorties jusqu'au retour à l'équilibre, où l'aimantation nucléaire est suivant  $\hat{\mathbf{z}}$ . Ces oscillations produisent un flux d'induction magnétique variable dans la bobine (loi de Lenz) et on mesure la force électromotrice qui en résulte. Ce signal est appelé FID, pour *free induction decay*.

Les mécanismes de relaxation de l'aimantation nucléaire (retour à l'équilibre) sont dus aux interactions entre les spins nucléaires et leur environnement. On distingue les processus de relaxation longitudinale, ou spin-réseau, pour lesquels on observe une augmentation de la composante longitudinale de l'aimantation (parallèle à  $\hat{\mathbf{z}}$ ) à l'échelle du temps caractéristique  $T_1$ , des processus de relaxation transverse, ou spin-spin, pour lesquels on observe une diminution des composantes transverses de l'aimantation (perpendiculaires à  $\hat{\mathbf{z}}$ ) à l'échelle du temps caractéristique  $T_2$ . L'évolution des composantes de l'aimantation nucléaire est décrite par les équations de Bloch :

$$\begin{cases} \frac{dM^x(t)}{dt} = \gamma B_0 M^y(t) - \frac{M^x(t)}{T_2}, \\ \frac{dM^y(t)}{dt} = -\gamma B_0 M^x(t) - \frac{M^y(t)}{T_2}, \\ \frac{dM^z(t)}{dt} = \frac{M^z(t \rightarrow \infty) - M^z}{T_1} \equiv \frac{M_{\text{sat.}} - M^z}{T_1}. \end{cases} \quad (2.13)$$

Les processus de relaxation longitudinale concernent le dépôt d'énergie dans les différents canaux d'excitations du réseau : excitations magnétiques, phonons, etc. Les populations sur les niveaux Zeeman tendent donc vers les populations définies par l'équilibre thermodynamique. Par simplicité, nous faisons l'hypothèse d'un dépôt d'énergie dans les canaux d'excitations magnétiques, que nous supposons d'origine électronique. Comme expliqué plus haut, le couplage entre un spin nucléaire et un champ local interne  $\mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin}}(t)$  associé au spin électronique fluctuant  $\mathbf{S}(t)$  s'effectue au moyen du tenseur hyperfin  $\underline{A}$ , voir Equation 2.4. La règle d'or de Fermi permet d'exprimer les taux de transitions  $W_{m_z \rightarrow m_z \pm 1}$  entre niveaux Zeeman consécutifs  $\{|m_z\rangle, |m_z \pm 1\rangle\}$  :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= 2W_{m_z \rightarrow m_z \pm 1} \\ &= \frac{2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle m_z | -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin}}(0) | m_z \pm 1 \rangle \langle m_z \pm 1 | -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin}}(t) | m_z \rangle \exp(-2i\pi\nu t) dt, \end{aligned} \quad (2.14)$$



où  $\overline{(\dots)}$  représente la moyenne statistique et  $\nu$  est la fréquence de travail. Il apparaît que seules les fluctuations transverses du champ local interne contribuent :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin,+}}(t) \mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin,-}}(0) \rangle \exp(-2i\pi\nu t) dt, \text{ avec } \mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin,\pm}} = \mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin,x}} \pm i\mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin,y}}. \quad (2.15)$$

Le champ local interne s'exprime en fonction du tenseur hyperfin :

$$\mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin}} = \frac{1}{\hbar\gamma} \sum_{\mathbf{r}} \underline{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, t). \quad (2.16)$$

En supposant des couplages scalaires, le théorème fluctuation-dissipation nous permet d'écrire :

$$\frac{1}{T_1}(T) = \frac{k_B T}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} |A(\mathbf{q})|^2 \frac{\chi_{\perp}^{\prime\prime, \text{spin}}(\mathbf{q}, 2\pi\nu)}{2\pi\nu}. \quad (2.17)$$

Cette expression permet de relier le temps de relaxation  $T_1$  à la partie imaginaire de la susceptibilité  $\chi^{\prime\prime, \text{spin}}(\mathbf{q}, \omega)$ , qui est mesurée par le biais du facteur de structure dynamique dans une expérience de diffusion inélastique de neutrons par exemple. Contrairement à la diffusion inélastique de neutrons, la RMN n'est pas une technique résolue dans l'espace réciproque (somme sur les  $\mathbf{q}$ ) mais elle permet de sonder des excitations de très basses énergies, avec  $\hbar\nu$  de l'ordre de quelques microélectronvolts. La mesure de l'évolution du temps de relaxation  $T_1$  en fonction de la température peut donc permettre de statuer sur la présence ou l'absence d'un gap d'énergie dans le spectre d'excitations. En présence d'un gap  $\Delta$ , il n'y a plus d'excitations pour permettre de relaxer l'aimantation nucléaire à des températures  $T \ll \Delta/k_B$ . L'évolution du taux de relaxation suit alors une loi d'activation :  $T_1^{-1}(T) = a(T) \exp(-\Delta/k_B T)$ , où  $a(T)$  est une loi de puissance qui dépend du problème considéré.

Les processus de relaxation transverse conservent quant à eux les populations sur les niveaux Zeeman. L'interaction entre spins nucléaires provoque des renversements mutuels de type *flip-flop*, qui introduisent des déphasages dans les composantes transverses de chaque spin renversé. Ce phénomène est aléatoire dans le temps et donc irréversible. La combinaison de tous ces déphasages provoque la disparition de l'aimantation nucléaire transverse au bout d'un temps caractéristique  $T_2$ . Habituellement, pour les matériaux magnétiques auxquels nous sommes intéressés,  $T_2 \ll T_1$ . Un troisième phénomène de relaxation provoque la disparition de l'aimantation transverse à l'échelle d'un autre temps caractéristique  $T_2^*$ , généralement plus court que  $T_2$ . Ce sont les déphasages induits par des inhomogénéités de champs, qu'elles soient intrinsèques (distributions de champs locaux) ou extrinsèques à l'échantillon (inhomogénéité du champ extérieur). Contrairement aux déphasages induits par les renversements de type *flip-flop*, ces déphasages peuvent être déterminés. En principe, le processus est donc réversible.

#### 2.1.4 Echo de spins et spectre RMN

Comme expliqué plus haut, l'application d'un pulse  $\pi/2$  mène à l'obtention d'un signal de FID. En pratique, l'application d'un pulse de forte puissance provoque une saturation de l'électronique de la chaîne de mesure pendant un temps mort  $\tau_m$  de l'ordre de  $10 \mu s$ . Durant ce temps mort, aucune mesure n'est possible. Lorsque le temps de relaxation  $T_2^*$  est plus court que  $\tau_m$  (ce qui est généralement le cas), il est impossible d'observer le signal de FID. Toutefois, le déphasage des spins nucléaires induit par les effets d'inhomogénéité de champs est un processus réversible : on peut utiliser une séquence de Hahn [Hahn, 1950, Carr and Purcell, 1954] pour obtenir le signal RMN sous forme d'écho de spins, voir Figure 2.2. Il s'agit d'attendre un délai  $\tau > \tau_m$  après le

pulse  $\pi/2$  puis d'appliquer un pulse  $\pi$ , de durée  $t_b$  telle que  $\theta = \gamma B_1 t_b = \pi$ , pour permettre aux spins de se refocaliser : (i) sous l'effet du pulse  $\pi/2$ , l'aimantation nucléaire bascule dans le plan  $(\hat{x}, \hat{y})$  selon  $\hat{y}'$ , (ii) les spins nucléaires précessent autour de  $\hat{z}$  en se déphasant pendant le délai  $\tau$ , (iii) sous l'effet du pulse  $\pi$ , ils subissent une réflexion par rapport au plan  $(\hat{x}', \hat{z})$  : les spins qui étaient en retard de phase sont maintenant en avance, (iv) les spins se refocalisent au bout du délai  $\tau$ , au moment de l'écho de spins. Plus le délai  $\tau$  est long, plus l'amplitude de l'écho est faible, du fait de la relaxation transverse intrinsèque.

Le spectre RMN est généralement obtenu en mesurant cet écho à champ extérieur fixe en faisant varier la fréquence d'irradiation ou à fréquence d'irradiation fixe en faisant varier le champ extérieur. Il correspond à l'histogramme des noyaux qui résonnent à une fréquence d'irradiation et un champ extérieur donnés : c'est le spectre d'absorption  $\chi''(\nu)$  du système. En pratique, comme nous appliquons des pulses rectangulaires à la fréquence d'irradiation  $\nu_{\text{irrad.}}$  sur des durées finies  $\Delta t$ , nous n'irradiions pas seulement les noyaux à la fréquence  $\nu_{\text{irrad.}}$  mais nous les irradiions sur toute une plage fréquentielle  $\Delta\nu$  donnée par la largeur à mi-hauteur de la distribution  $f(\nu) = \text{sinc}[\pi\Delta t(\nu - \nu_{\text{irrad.}})]$ , soit  $\Delta\nu \sim 1/\Delta t$ . D'après la théorie de la réponse linéaire, l'évolution temporelle de l'aimantation transverse  $M_{\text{tr.}}(t)$  s'exprime :

$$M_{\text{tr.}}(t) \propto \int_0^\infty B_1(\tau) \chi(t - \tau) d\tau, \quad (2.18)$$

où  $\chi(t - \tau)$  est la fonction de réponse du système à  $B_1(\tau)$ , dont la transformée de Fourier est proportionnelle à  $\chi''(\nu)$ . Le spectre  $\chi''(\nu)$  est donc obtenu avec la transformée de Fourier de l'évolution temporelle de l'aimantation transverse  $M_{\text{tr.}}(t)$  :

$$\text{TF}[M_{\text{tr.}}(t)] \propto \chi''(\nu) f(\nu). \quad (2.19)$$

Dans le cas de spectres fins, dont la largeur est inférieure à celle définie par filtre  $f(\nu)$ , la totalité du signal peut être obtenue avec une seule transformée de Fourier. On peut sinon recombinaison plusieurs transformées de Fourier, en faisant évoluer la fréquence d'irradiation ou le champ extérieur.

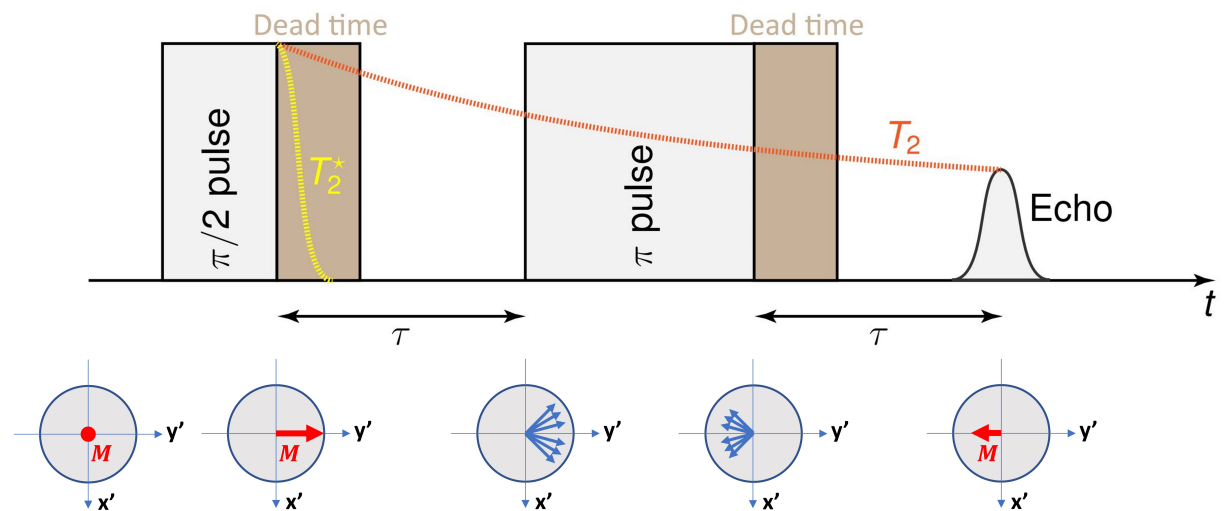


FIGURE 2.2 – Séquence de Hahn  $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$ , où  $\tau$  est un délai plus ou moins long, permettant la mesure d'un écho de spins dont l'amplitude est affectée par la relaxation transverse, de temps caractéristique  $T_2$  (tel que  $T_2 \ll T_1$ ). Les coupes de la sphère de Bloch dans le plan  $(\hat{x}, \hat{y})$  montrent l'évolution de l'aimantation nucléaire.

## 2.1.5 Déplacements magnétique et quadrupolaire, spectres de monocristal et de poudre

Nous notons  $(\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{Y}}, \hat{\mathbf{Z}})$  le repère dans lequel le tenseur  $\underline{\underline{K}}$  est diagonal, avec les valeurs propres  $K^X$ ,  $K^Y$  et  $K^Z$  et nous supposons par commodité que les axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique  $\underline{\underline{V}}$  et du tenseur  $\underline{\underline{K}}$  sont confondus. Dans un cas plus général, il faudrait considérer les transformations géométriques de changement de repère [France, 1991]. Sous la seule influence des interactions magnétiques, la fréquence de résonance est déplacée de  $\nu_0$  à  $\nu_0 + \Delta\nu_{\text{mag.}}$ , avec [Abragam, 1961] :

$$\Delta\nu_{\text{mag.}} = \nu_0 \left[ K^X (\hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{X}})^2 + K^Y (\hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{Y}})^2 + K^Z (\hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{Z}})^2 \right]. \quad (2.20)$$

En utilisant les angles d'Euler  $\theta$  et  $\phi$  qui définissent l'orientation de l'axe  $\hat{\mathbf{Z}}$  par rapport à l'axe  $\hat{\mathbf{z}}$  du champ  $\mathbf{B}_0$  dans les conventions de Narita [Narita et al., 1966], ce déplacement s'exprime :

$$\Delta\nu_{\text{mag.}} = \nu_0 (K^X \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K^Y \sin^2 \theta \sin^2 \phi + K^Z \cos^2 \theta). \quad (2.21)$$

Il est habituel d'introduire les composantes isotrope, anisotrope et axiale du tenseur  $\underline{\underline{K}}$  :

$$\begin{cases} K_{\text{iso.}} = \frac{K^X + K^Y + K^Z}{3}, \\ K_{\text{aniso.}} = \frac{K^Y - K^X}{2}, \\ K_{\text{ax.}} = \frac{2K^Z - K^X - K^Y}{6}. \end{cases} \quad (2.22)$$

En utilisant ces notations, le déplacement magnétique devient :

$$\Delta\nu_{\text{mag.}} = \nu_0 [K_{\text{iso.}} + K_{\text{aniso.}} \sin^2 \theta \cos(2\phi) + K_{\text{ax.}} (3 \cos^2 \theta - 1)]. \quad (2.23)$$

Dans nos travaux, les effets quadrupolaires sont suffisamment faibles devant l'effet du champ extérieur ( $\nu_Q \ll \nu_0$ ) pour que l'Hamiltonien quadrupolaire, qui agit de façon différente pour chaque transition  $m_z \leftrightarrow m_z - 1$ , soit traité comme une perturbation de l'Hamiltonien Zeeman. Au premier ordre, pour chaque transition  $m_z \leftrightarrow m_z - 1$ , la fréquence de résonance est déplacée de  $\nu_0$  à  $\nu_0 + \Delta\nu_{m_z \leftrightarrow m_z - 1}^{(1)}$ , avec [Abragam, 1961, Cohen and Reif, 1957] :

$$\Delta\nu_{m_z \leftrightarrow m_z - 1}^{(1)} = \Delta\nu_{\text{mag.}} - \frac{\nu_Q}{2} \left( m_z - \frac{1}{2} \right) [3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos(2\phi)]. \quad (2.24)$$

Pour un spin nucléaire demi-entier  $I > 1/2$ , le spectre d'un monocristal, caractérisé par un couple  $(\theta, \phi)$  fixé, présente donc  $2I$  raies. La raie centrale, correspondant à la transition  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , n'est pas déplacée par rapport à  $\nu_0 + \Delta\nu_{\text{mag.}}$ . De part et d'autre de cette raie centrale, il y a  $2I - 1$  raies satellites, correspondant aux autres transitions  $m_z \leftrightarrow m_z - 1$ . Elles sont décalées d'un facteur proportionnel à  $\nu_Q(m_z - 1/2)$  par rapport à la raie centrale. L'intensité de chaque raie est proportionnelle à  $I(I + 1) - m_z(m_z - 1)$ . Lorsque les effets quadrupolaires sont importants, le résultat du calcul perturbatif au deuxième ordre n'est pas négligeable pour le déplacement de la raie centrale. La fréquence de résonance est déplacée de  $\nu_0$  à  $\nu_0 + \Delta\nu_{1/2 \leftrightarrow -1/2}^{(2)}$ , avec [Baughner et al., 1969] :

$$\Delta\nu_{1/2 \leftrightarrow -1/2}^{(2)} = \Delta\nu_{\text{mag.}} - \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} \left[ I(I + 1) - \frac{3}{4} \right] [A(\eta, \phi) \cos^4 \theta + B(\eta, \phi) \cos^2 \theta + C(\eta, \phi)], \quad (2.25)$$

avec :

$$\begin{cases} A(\eta, \phi) = \frac{-27}{8} + \frac{9}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2(2\phi), \\ B(\eta, \phi) = \frac{30}{8} - 2\eta \cos(2\phi) + \frac{3}{4}\eta^2 \cos^2(2\phi) - \frac{\eta^2}{2}, \\ C(\eta, \phi) = \frac{-3}{8} - \frac{1}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2(2\phi) + \frac{\eta^2}{3}. \end{cases} \quad (2.26)$$

En résumé, au premier ordre, le déplacement quadrupolaire affecte seulement les satellites, indépendamment de  $B_0$ , tandis qu'au second ordre, il affecte aussi la raie centrale et est inversement proportionnel à  $B_0$ . A l'inverse, le déplacement magnétique est proportionnel à  $B_0$ . De fait, la comparaison de spectres obtenus pour différentes valeurs de champ extérieur peut permettre de séparer les différents effets.

Dans le cas d'une poudre, les valeurs de  $\theta$  et  $\phi$  sont réparties aléatoirement selon une distribution sphérique isotrope. A partir de l'Equation 2.23, de l'Equation 2.24 et de l'Equation 2.25, en moyennant sur tous les éléments de volume  $\sin\theta d\theta d\phi/4\pi$ , il est possible de simuler numériquement le spectre de poudre correspondant aux trois paramètres magnétiques  $K_{\text{iso.}}$ ,  $K_{\text{aniso.}}$ ,  $K_{\text{ax.}}$  (ou  $K^X$ ,  $K^Y$ ,  $K^Z$ ) et aux deux paramètres quadrupolaires  $\nu_Q, \eta$  et par conséquent d'ajuster un spectre expérimental. La moyenne implique un élargissement des raies et une modification de leur forme : on parle alors de singularités et d'épaulements, dont les positions s'expriment analytiquement en fonction des cinq paramètres [Baughter et al., 1969]. Pour l'exemple, nous présentons en Figure 2.3 le spectre de poudre simulé pour des spins  $I = 3/2$  (tels que ceux des noyaux de  $^{35}\text{Cl}$ ) en tenant compte d'effets quadrupolaires seulement (pas de déplacement magnétique), au premier ordre en perturbation pour les satellites et au deuxième ordre pour la raie centrale. Les paramètres utilisés sont  $\nu_0 = 30$  MHz,  $\nu_Q = 2.3$  MHz,  $\eta = 0$ . Le spectre s'étend sur l'intervalle  $[\nu_0 - \nu_Q, \nu_0 + \nu_Q]$  et les deux singularités associées aux satellites sont positionnées à  $\nu_0 \pm \nu_Q/2$ . Au second ordre, il y a trois singularités associées à la raie centrale, correspondant à  $\theta \simeq 41.8^\circ$ ,  $\theta \simeq 0^\circ$  et  $\theta \simeq 90^\circ$ . Les deux singularités extrémales sont séparées de  $25\nu_Q^2/48\nu_0$ .

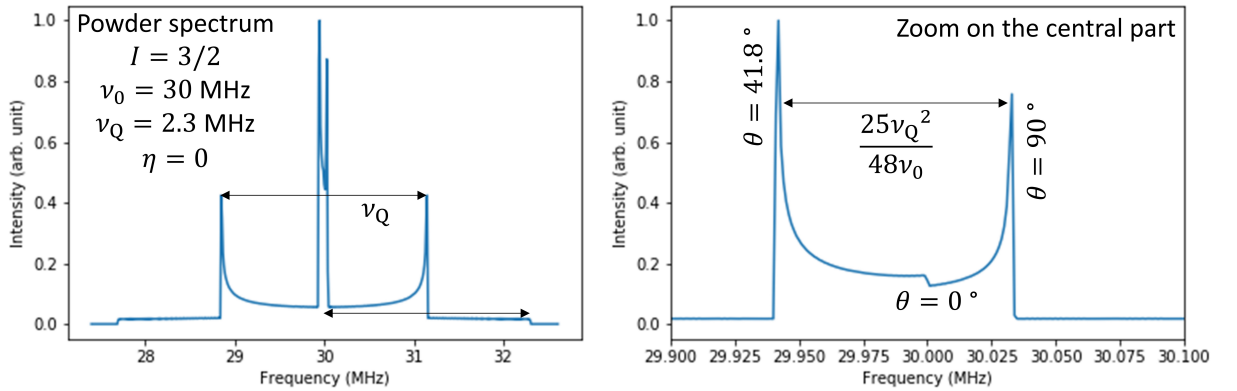


FIGURE 2.3 – Spectre de poudre pour des spins  $I = 3/2$  en tenant compte d'effets quadrupolaires seulement (pas de déplacement magnétique), au premier ordre en perturbation pour les satellites et au deuxième ordre pour la raie centrale. Environ 63 % de l'intensité spectrale est attribuée aux satellites et les 37 % restants sont attribués à la raie centrale.

A partir de l'Equation 2.24, nous voyons que pour  $\nu_Q$  et  $\eta$  donnés, il existe un couple  $(\theta, \phi)$  qui minimise le déplacement quadrupolaire des raies satellites. Dans le cas de nos mesures de RMN de  $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) sur un monocristal d'herbertsmithite, voir Chapitre 4, nous avons cherché à rassembler la raie principale et les raies satellites associées à un site d'oxygène spécifique noté M1 pour pouvoir distinguer plus facilement sa contribution au sein des autres contributions spectrales. Lorsque le champ magnétique extérieur est parallèle à l'axe cristallin  $\mathbf{a}^*$ , ce qui correspond

à un couple  $(\theta, \phi)$  précis, il se trouve que le déplacement quadrupolaire associé à ce site est minimisé avec une largeur quadrupolaire de l'ordre de 10 kHz [Fu et al., 2015]. En pratique, la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$  est obtenue en deux étapes. Dans le dispositif expérimental, l'axe long  $\mathbf{l}$  du porte-échantillon est perpendiculaire au champ extérieur. En premier lieu, nous faisons coïncider  $\mathbf{l}$  avec l'axe  $\mathbf{c}$  du monocristal, qui est l'axe de facile aimantation à température ambiante. Le porte-échantillon, contenant le monocristal plongé dans un peu de vernis liquide, est placé dans un champ fixe de 7.5 T orienté suivant  $\mathbf{l}$ . La disposition souhaitée est « figée » au bout de quelques heures, si l'on garantit une certaine fluidité initiale et un durcissement suffisamment lent du vernis pour que le monocristal puisse tourner sur lui-même. En second lieu, le porte-échantillon est placé dans le dispositif expérimental, où le champ extérieur est alors appliqué suivant un axe inconnu  $\mathbf{i}$  du plan  $\mathbf{a} - \mathbf{b}$ , formant un angle  $\angle(\mathbf{i}, \mathbf{a}^*) \equiv \nu$  avec  $\mathbf{a}^*$ . À l'aide d'un système de rotation, nous faisons tourner le porte-échantillon autour de  $\mathbf{l}$  pour rendre  $\nu$  nul. Nous déterminons la meilleure configuration en comparant les spectres obtenus à 60 K pour différentes rotations à partir de la disposition initiale, voir Figure 2.4. La précision de cette méthode (de l'ordre de quelques degrés) n'est pas exceptionnelle mais dans la limite de notre incertitude, nous parvenons à rassembler le quintuplet de raies correspondant au site M1 en une seule raie intense, dont le déplacement peut être suivi jusqu'à basse température, voir Chapitre 4.

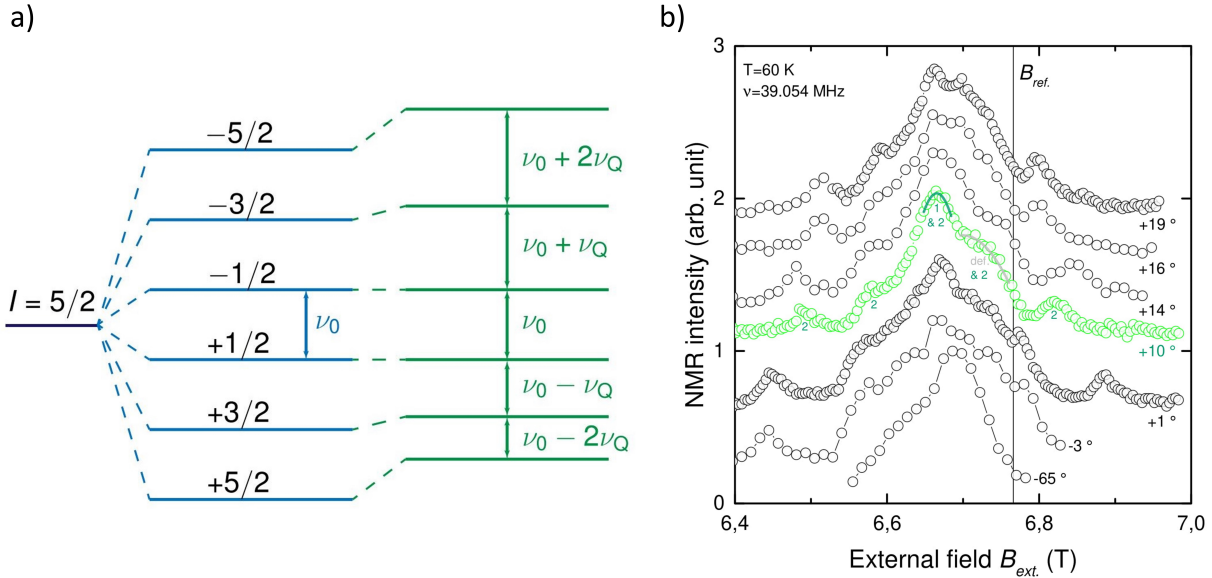


FIGURE 2.4 – a) Levée de dégénérescence par l'effet Zeeman pour un spin  $I = 5/2$  (tel que celui des noyaux de  $^{17}\text{O}$ ) et influence des effets quadrupolaires au premier ordre en perturbation. b) Spectres de RMN de l' $^{17}\text{O}$  obtenus à 60 K pour un monocristal d'herbertsmithite, voir Chapitre 3 et Chapitre 4, pour différentes orientations du champ extérieur par rapport aux axes propres du tenseur de gradient de champ électrique. Pour  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$ , il y a deux sites inéquivalents d'oxygène dans le plan, notés M1 et M2, en proportions 2 : 1. Pour un angle de  $10^\circ$  sur la figure, le déplacement quadrupolaire des satellites associés au site M1 est minimal et le quintuplet de raies est rassemblé en une seule raie intense.

### 2.1.6 Mesures de relaxation longitudinale

Une partie de ce manuscrit est consacrée à la mesure de l'évolution en température du taux de relaxation longitudinal  $T_1^{-1}(T)$  des spins nucléaires de  $^{17}\text{O}$  dans l'herbertsmithite. Pour déterminer le taux de relaxation longitudinal lors d'une expérience de RMN, on applique une séquence de préparation (un ou plusieurs pulses) afin de perturber l'aimantation nucléaire et on mesure ensuite la fraction de spins revenus à l'équilibre au bout d'un délai  $\tau_d$  avec une séquence de Hahn. Le

plus simple est d'appliquer une séquence  $\pi/2 - \tau_d - \pi/2 - \tau - \pi$ , voir Figure 2.5. On mesure donc l'intensité de l'écho, proportionnelle à l'aimantation nucléaire transverse, en fonction du délai  $\tau_d$ . Elle est quasi-nulle aux délais  $\tau_d$  courts (l'aimantation a tout juste basculé dans le plan) et sature aux délais  $\tau_d$  longs (l'aimantation a eu le temps de revenir à l'équilibre). Les phénomènes d'absorption /émission spontanée entre niveaux Zeeman aboutissent à un retour de l'aimantation  $M(t)$  à la valeur à l'équilibre  $M_{\text{sat.}}$  suivant une loi multi-exponentielle. En particulier, pour un spin  $I = 5/2$ , cinq termes peuvent intervenir au maximum (cinq transitions) :

$$M(t) = M_{\text{sat.}} \left[ 1 - \sum_{i=1}^5 a_i \exp(-\lambda_i t / T_1) \right], \quad (2.27)$$

où les coefficients  $a_i$  tels que  $\sum_i a_i = 1$  et  $\lambda_i$  sont fixés d'après les conditions de perturbation : l'aimantation nucléaire initiale, les raies irradiées (toutes simultanément, plusieurs ou une seule) [Andrew and Tunstall, 1961, Mcdowell, 1995] et la nature des fluctuations.

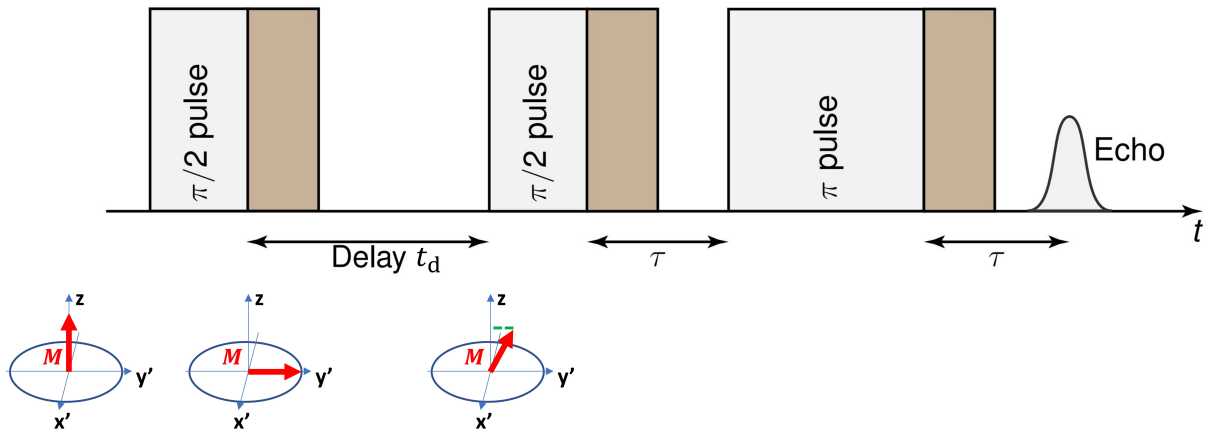


FIGURE 2.5 – Séquence de Hahn précédée d'une séquence de préparation  $\pi/2-t_d$ , où  $t_d$  est un délai plus ou moins long, permettant la mesure d'un écho de spins dont l'amplitude est affectée par la relaxation longitudinale, de temps caractéristique  $T_1$  (tel que  $T_1 \gg T_2$ ). Nous montrons l'évolution de l'aimantation nucléaire dans la sphère de Bloch avant la séquence de Hahn. Les rectangles marrons après les pulses représentent le temps-mort.

### 2.1.7 En pratique : dispositifs expérimentaux

Pour effectuer une expérience de RMN pulsée, nous avons besoin (i) d'un champ magnétique extérieur pour provoquer l'effet Zeeman, (ii) d'un spectromètre constitué d'une chaîne d'émission pour la production des impulsions radiofréquence, d'une tête de mesure pour la détection du signal RMN et d'une chaîne de réception pour l'amplification et l'enregistrement de ce signal et (iii) d'un environnement cryogénique pour effectuer des mesures à des températures plus basses que la température ambiante. Un schéma de principe du dispositif expérimental est présenté en Figure 2.6. Pour des détails sur les aspects les plus techniques d'une expérience de RMN pulsée, on peut se référer à [Hoult, 1978, Fukushima and Roeder, 1981]. Nous ne présentons ici que les caractéristiques essentielles des dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de nos travaux.

#### *Champs magnétiques extérieurs et environnements cryogéniques*

Les mesures de RMN peuvent nécessiter un champ magnétique extérieur de l'ordre de plusieurs teslas (selon le noyau étudié, selon l'effet du champ sur les propriétés que l'on cherche à mesurer, pour augmenter le rapport signal sur bruit, etc.). Le champ magnétique extérieur doit être le

plus homogène possible au niveau de l'échantillon. Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, nous avons utilisé deux bobines supraconductrices à champ variable plongées dans de l'hélium  $^4\text{He}$  liquide, avec des homogénéités de l'ordre de 10 ppm à l'échelle d'une sphère de diamètre 1 cm. La première permet de balayer le champ entre 0 et 7.3 T et la seconde permet de balayer le champ entre 0 et 14 T. L'environnement cryogénique des bobines est exploité pour faire varier la température de l'espace échantillon. Nous avons surtout utilisé la première bobine, au cœur de laquelle est disposé un insert à température variable (VTI). Le VTI est relié au bain d'hélium de l'espace bobine par un capillaire et une vanne pointeau, ce qui permet de stabiliser des températures  $1.2 \leq T \leq 80$  K dans l'espace échantillon. La régulation des températures  $T \geq 4.2$  K s'effectue en associant un chauffage (puissance consommée par un fil résistif) au flot d'hélium gaz continu créé par un circuit de pompage, dont le débit est ajusté à l'aide de la vanne pointeau. Afin d'atteindre des températures  $T \leq 4.2$  K, l'espace échantillon est rempli d'un bain d'hélium liquide et la régulation s'effectue en ajustant la pression sur ce bain avec un manostat asservi. La température est mesurée avec une résistance calibrée et placée à proximité de l'échantillon. Pour effectuer des mesures aux très basses températures  $T \leq 500$  mK, nous avons utilisé un réfrigérateur à dilution  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dont les dimensions ne sont pas compatibles avec la première bobine, d'où l'utilisation de la seconde bobine (nous n'avons pas eu recours à des champs supérieurs à 7 T). Au sein de notre dispositif, ce réfrigérateur permet d'atteindre des températures de l'ordre de 40 mK, sur le principe du mélange d'une phase d'hélium riche en  $^3\text{He}$  et d'une phase d'hélium riche en  $^4\text{He}$ .

#### *Spectromètre : chaîne d'émission*

La fonction de la chaîne d'émission est de créer les séquences d'impulsions radiofréquence qui servent à perturber la population de spins nucléaires. Un générateur haute fréquence délivre un signal sinusoïdal à la fréquence  $\nu_{\text{irrad.}}$ , précise à quelques dixièmes de hertz. Ce signal est envoyé vers un séquenceur constitué de hacheurs, qui transforme le signal en impulsions rectangulaires de l'ordre d'un volt pic-pic, d'amplitude, de durée et de phase déterminées. Les durées de et entre chaque impulsion varient typiquement entre quelques microsecondes et quelques secondes. La séquence est ensuite envoyée vers un amplificateur de forte puissance pour atteindre quelques centaines de volts pic-pic, puis transmise à la tête de mesure.

#### *Spectromètre : sonde RMN*

La sonde RMN est utilisée à la fois pour perturber la population de spins nucléaires et détecter le signal RMN. Elle est constituée d'une cavité de résonance, faite d'un circuit bouchon ( $R$ ,  $L$ ,  $C_2$ ) en série avec une capacité  $C_1$ . C'est une petite bobine, généralement constituée de quelques spires de fil de cuivre enroulées autour de l'échantillon, caractérisée par la petite résistance  $R$  et l'inductance  $L$ . Les capacités  $C_1$  et  $C_2$  sont variables à l'échelle de quelques dizaines de picofarads, de sorte à (i) accorder la fréquence de résonance du circuit à la fréquence d'irradiation  $\nu_{\text{irrad.}}$  (*tuning*) et (ii) adapter l'impédance du circuit aux  $50 \Omega$  des câbles coaxiaux (*matching*). L'impédance correspondant à la pulsation  $\omega$  s'exprime :

$$\underline{Z} = \frac{-i [1 + i\omega R(C_1 + C_2) - \omega^2 L(C_1 + C_2)]}{\omega C_1 (1 + i\omega R C_2 - \omega^2 L C_2)} \xrightarrow{R \rightarrow 0} \frac{-i [1 - \omega^2 L(C_1 + C_2)]}{\omega C_1 (1 - \omega^2 L C_2)}. \quad (2.28)$$

De fait, la condition de *tuning*  $\Im(\underline{Z}) = 0$  peut être approchée par  $1/\sqrt{L(C_1 + C_2)} \simeq 2\pi\nu_{\text{irrad.}}$ . Cette première condition remplie, la condition d'adaptation d'impédance devient alors :

$$\underline{Z} \simeq \frac{\omega L^2}{R(1 + C_1/C_2)^2} \equiv \frac{\omega \tilde{L}^2}{R} \equiv \omega \tilde{L} Q = 50 \Omega, \quad (2.29)$$

où nous avons introduit le facteur de qualité  $Q = \omega\tilde{L}/R$ , avec  $\tilde{L} = L(1 + C_1/C_2)^{-1}$ .

Lorsqu'elles parviennent à la petite bobine, les impulsions radiofréquence produisent le petit champ perturbateur  $\mathbf{B}_1(t)$  (quelques centièmes de tesla au maximum) suivant son axe, perpendiculaire au champ extérieur  $\mathbf{B}_0$ . Après chaque séquence d'impulsions, la libre précession des spins nucléaires à l'intérieur de la bobine génère un flux d'induction magnétique  $\phi(t)$  (loi de Lenz), dont les variations sont détectées sous la forme d'une petite force électromotrice de quelques microvolts pic-pic  $e(t) = -d\phi/dt$ .

Le flux est proportionnel à l'amplitude de l'aimantation transverse, qui suit une loi de Curie dans une approximation semi-classique. La tension détectée est proportionnelle au facteur de qualité de la cavité et au facteur de remplissage de la petite bobine. Par conséquent, nous pouvons donner une loi d'échelle pour le signal RMN, maximisé à haute fréquence et basse température :

$$e \propto \underbrace{\nu_{\text{irrad.}}}_{\text{dérivée temporelle}} \times \underbrace{\frac{mI(I+1)\gamma^2 B_0}{T}}_{\text{loi de Curie}} \times \underbrace{\frac{Q}{V}}_{\text{cavité}}, \text{ soit } e \propto \frac{\gamma^3 mI(I+1) B_0^2 Q}{VT}, \quad (2.30)$$

où  $\gamma$  représente le rapport gyromagnétique des spins nucléaires de taille  $I$ ,  $m$  la masse d'échantillon (et le nombre de spins nucléaires),  $V$  le volume vide dans la cavité (là où il n'y a pas d'échantillon),  $B_0$  le champ magnétique de travail (supposé ici tel que  $\nu_{\text{irrad.}} \simeq \gamma B/2\pi$ ). Un très bon facteur de qualité permet donc d'augmenter le rapport signal sur bruit et permet aussi de raccourcir la durée des pulses (c'est-à-dire augmenter la plage d'irradiation) puisque l'intensité du champ  $\mathbf{B}_1$  varie selon  $B_1 \propto \sqrt{AQ}$ , où  $A$  est l'amplitude des impulsions. Néanmoins, par définition, un très bon facteur de qualité implique une bande passante  $w$  réduite ( $w \propto Q^{-1}$ ) et un temps mort  $t_m$  allongé ( $t_m \propto Q$ ), qui devient problématique lorsque le temps de relaxation transverse  $T_2$  devient très court. De fait, le facteur de qualité est souvent réduit en augmentant  $R$ , au moyen d'un fil résistif non magnétique dont la longueur est judicieusement choisie. Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit,  $Q \sim 50 - 100$  est un bon compromis.

### *Spectromètre : chaîne de réception*

La chaîne de réception sert à amplifier le faible signal RMN (quelques microvolts pic-pic) issu de la tête de mesure. Elle se compose d'un préamplificateur bas bruit disposé au plus près de la sonde RMN qui fixe le rapport signal sur bruit, puis d'une série d'amplificateurs ou d'atténuateurs pour obtenir un signal de l'ordre du volt. Il faut généralement accumuler un grand nombre  $N$  d'acquisitions pour que le rapport signal sur bruit, qui varie en  $\sqrt{N}$ , devienne pertinent. Pour que la population de spins nucléaires ait le temps de revenir à l'équilibre, le délai entre chaque répétition de la séquence d'impulsions doit être au moins aussi long que cinq fois le temps de relaxation longitudinal  $T_1$ . A titre d'exemple, dans le cadre de nos travaux sur un petit cristal d'herbertsmithite, il faut environ une journée pour mesurer un spectre complet, voir Chapitre 4.

Le signal provenant de la tête de mesure oscille rapidement, à une fréquence proche de la fréquence d'irradiation (souvent de l'ordre de plusieurs dizaines de megahertz). Par conséquent, il vaut mieux le démoduler pour son acquisition car le taux d'échantillonnage des cartes utilisées est limité (il excède rarement la dizaine de megahertz) : il est multiplié par le signal issu du générateur haute fréquence de la chaîne d'émission, puis filtré afin de conserver seulement la composante de basse fréquence. Cette basse fréquence est une partie de l'observable d'intérêt : elle correspond à la valeur absolue du décalage entre la fréquence du signal RMN et la fréquence d'irradiation, résultant des champs magnétiques locaux internes. Pour obtenir non seulement



la valeur absolue mais aussi le signe de ce décalage fréquentiel, il faut effectuer une détection synchrone en quadrature.

La chaîne de réception, disposée en parallèle de la chaîne d'émission, doit être absolument protégée des fortes tensions. Les signaux de quelques centaines de volts pic-pic en provenance de la chaîne d'émission sont mis à la terre par des diodes croisées (passantes au dessus d'une tension seuil) et le changement d'impédance provoque leur réflexion vers un câble de longueur  $\lambda/4 \equiv v/4\nu_{\text{irrad}}$  ( $v$  est la vitesse du courant électrique dans les câbles coaxiaux, soit environ  $2/3$  de la vitesse de la lumière) où ils vont interférer négativement avec les autres signaux entrants. Les diodes sont bloquantes pour les signaux de faible tension en provenance de la tête de mesure.

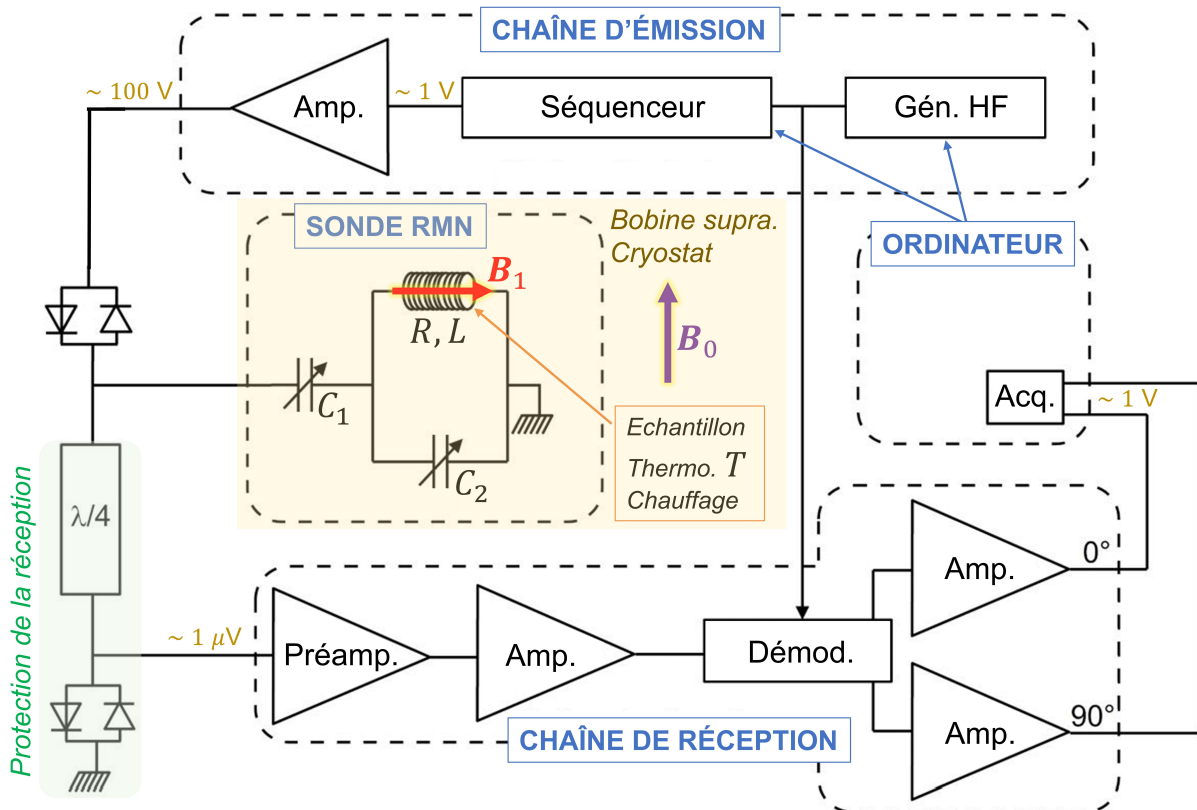


FIGURE 2.6 – Schéma de principe du dispositif expérimental pour une expérience de RMN pulsée.

## 2.2 Rotation et relaxation de spins de muons ( $\mu\text{SR}$ )

L'acronyme  $\mu\text{SR}$  désigne simultanément la rotation, la relaxation et la résonance de spins de muons, sous l'influence de champs magnétiques locaux, lorsque lesdits muons sont implantés dans un échantillon [Cox, 1987, Dalmas de Réotier and Yaouanc, 1997, Blundell, 1999, Lee et al., 1999, Yaouanc and Dalmas de Réotier, 2010, Lacroix et al., 2011, Bert, 2014]. Comme les muons sont produits sous l'effet de l'interaction faible, violant la symétrie de parité (symétrie par inversion de l'espace), ils peuvent être implantés avec la même polarisation en spin [Lee and Yang, 1956, Garwin et al., 1957]. L'évolution temporelle de cette polarisation donne des informations uniques sur la nature des champs locaux, avec une excellente sensibilité grâce à la polarisation complète des faisceaux de muons en spin (de l'ordre de  $10^{-5}$  T). Bien que cela soit possible [Roduner, 1997, Cottrell et al., 1998], il n'y a pas nécessité d'employer un champ magnétique extérieur et des impulsions électromagnétiques pour déterminer la nature des champs locaux dans l'environnement des spins de muons. Les mesures de RMN sont limitées par le choix

de noyaux de spin non nul. Les positions des spins nucléaires sont connues, ce qui permet d'estimer la qualité de leur couplage aux spins électroniques d'intérêt. A contrario, on peut utiliser la  $\mu\text{SR}$  avec n'importe quel échantillon mais les sites de muons sont identifiés de façon approximative même si les calculs de DFT sont de plus en plus utilisés et permettent d'estimer les positions dans des structures simples.

### 2.2.1 Muons cosmiques

A quelques dizaines de kilomètres au-dessus du niveau de la mer, les muons sont naturellement produits par le rayonnement cosmique, lorsque les particules relativistes qui circulent dans le milieu interstellaire entrent en collision avec les noyaux des gaz de notre atmosphère. Ils résultent de la désintégration de pions  $\pi^+$  et  $\pi^-$ , qui sont des mésons de spin nul avec une durée de vie moyenne de l'ordre de  $2.6 \times 10^{-8}$  s. Les muons sont des leptons (spin 1/2) de charge  $\pm e$ , environ 200 fois plus lourds que les électrons et 9 fois plus légers que les protons, avec une durée de vie moyenne de l'ordre de  $2.2 \times 10^{-6}$  s, voir Table 2.1. Comme ils sont très énergétiques, cette durée de vie est largement suffisante pour leur permettre de parcourir de grandes distances : il y a environ 10000 muons qui traversent chaque mètre carré de la surface terrestre chaque minute. Leur détection sur Terre a d'ailleurs permis de démontrer la dilatation du temps prédite par la relativité restreinte [Anderson and Neddermeyer, 1936, Frisch and Smith, 1963] : les muons produits une soixantaine de kilomètres au-dessus de nos têtes avec une énergie de l'ordre de 10 GeV et voyageant à une vitesse proche de celle de la lumière vivent pendant près de 200  $\mu\text{s}$  dans notre référentiel. Si autant nous parviennent, c'est parce que du fait de leur masse, ils ont peu de chance d'interagir durant leur course (peu de chance d'ioniser la matière, peu de rayonnement de freinage). Certains sont même détectés à des profondeurs de l'ordre de 500 m sous la surface terrestre. Ce flux naturel de muons peut être utilisé pour établir de façon non destructive les profils de densité de certains sites archéologiques sensibles, comme les pyramides d'Égypte [Alvarez et al., 1970, Morishima et al., 2017]. C'est le principe de la muographie.

|                                   | p = $^1\text{H}^+$   | $\mu^+$              | n                    | Noyau de $^{35}\text{Cl}$ | Noyau de $^{17}\text{O}$ |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------|
| $m$ ( $m_{\text{p}}$ )            | 1.00                 | 0.11                 | 1.00                 | 35.00                     | 17.00                    |
| $q$ ( $e$ )                       | 1                    | 1                    | 0                    | 17                        | 8                        |
| $I$                               | 1/2                  | 1/2                  | 1/2                  | 3/2                       | 5/2                      |
| $\mathbf{m}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) | $1.5 \times 10^{-3}$ | $4.8 \times 10^{-3}$ | $1.0 \times 10^{-3}$ | $0.4 \times 10^{-3}$      | $1.0 \times 10^{-3}$     |
| $\gamma/2\pi$ (MHz.T $^{-1}$ )    | 42.575               | 135.539              | 29.165               | 4.172                     | 5.772                    |
| $\tau$ (s)                        | $\infty$             | $2.2 \times 10^{-6}$ | 881.5                | $\infty$                  | $\infty$                 |

TABLE 2.1 – Masse  $m$ , charge  $q$ , spin  $I$ , moment magnétique  $\mathbf{m}$ , rapport gyromagnétique  $\gamma/2\pi$  et temps de vie moyen  $\tau$  de quelques sondes locales du magnétisme (proton p, muon  $\mu^+$ , neutron n et noyaux de  $^{35}\text{Cl}$  et de  $^{17}\text{O}$ ). Les masses sont données en unités de  $m_{\text{p}} \simeq 1.673 \times 10^{-27}$  kg, la masse du proton. Les charges sont données en unités de  $e \simeq 1.602 \times 10^{-19}$  C, la charge élémentaire. Les moments magnétiques sont donnés en unités de  $\mu_{\text{B}} \simeq 9.274 \times 10^{-24}$  J.T $^{-1}$ , le magnéton de Bohr. — D'après [N, www, Stone, 2005].

### 2.2.2 Production d'un faisceau de muons polarisés en spin

Les expériences de  $\mu\text{SR}$  sont une version très spécialisée des expériences de muographie : elles requièrent un faisceau de muons identiquement polarisés en spin, suffisamment intense et collimaté, au regard de la taille réduite des échantillons d'intérêt (on ne peut se contenter de quelques muons par centimètre carré et par minute), mais pas trop énergétique (il faut que les muons s'arrêtent dans les échantillons). Aujourd'hui, de tels faisceaux sont produits par quatre grands instruments, disposant d'un synchrotron à protons : en Suisse au *Paul Scherrer institute* (PSI), en Angleterre

au *Rutherford Appleton laboratory* (ISIS & RIKEN), au Canada au *tri-university meson facility* (TRIUMF) et au Japon au *kō enerugī kasokuki kenkyū kikō* (KEK). En pratique, une fine cible de production, faite d'un élément léger (typiquement du graphite), est bombardée par un faisceau de protons de haute énergie (de 600 à 800 MeV), voir Figure 2.7. Les collisions des protons incidents (p) avec les nucléons de la cible (protons p et neutrons n) génèrent des pions chargés selon les processus (peu efficaces) :



La majorité des protons incidents (95 % environ) traverse la cible sans s'arrêter et est utilisée pour d'autres applications, comme la production de neutrons. Les pions  $\pi^+$  et  $\pi^-$  se désintègrent en deux leptons sous l'effet de l'interaction faible. Dans 99.98770(4) % des cas, les désintégrations donnent naissance à des muons positifs ( $\mu^+$ ) ou négatifs ( $\mu^-$ ) [PDG, 2004], voir Figure 2.7 :



où  $\nu_\mu$  et  $\bar{\nu}_\mu$  sont les neutrino et antineutrino muoniques. Les cas restants donnent lieu à la production de positrons ( $e^+$ ) ou d'électrons ( $e^-$ ) :



où  $\nu_e$  et  $\bar{\nu}_e$  sont les neutrino et antineutrino électroniques. Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, comme pour la plupart des études qui s'intéressent aux propriétés électroniques des matériaux, ce sont les muons positifs qui sont utilisés : les muons négatifs ont tendance à terminer leur course à proximité immédiate des noyaux plutôt que dans les zones les plus électronégatives, de plus forte densité électronique. Plus spécifiquement, ce sont les muons positifs « de surface » qui sont utilisés, issus des pions positifs qui n'ont pas acquis de quantité de mouvement au moment de leur production. Ces pions (avec un spin nul) sont au repos, à la surface de la cible, au moment de leur désintégration. La conservation des moments cinétiques impose que les muons et les neutrinos créés aient des spins opposés et des quantités de mouvement opposées. Intrinsèquement, les neutrinos ont une hélicité gauche : leur spin est opposé à leur quantité de mouvement. Par conséquent, les muons positifs de surface ont aussi une hélicité gauche [Lee and Yang, 1956, Garwin et al., 1957], voir Figure 2.7. C'est donc grâce à ces muons de surface, dont l'énergie est de l'ordre de 4 MeV, que l'on peut constituer un faisceau totalement polarisé en spin.

### 2.2.3 Acheminement des muons jusqu'à l'échantillon

Le faisceau de muons polarisés est guidé dans des lignes sous vide par une série de dispositifs électromagnétiques depuis la cible de production jusqu'à l'espace échantillon. Sur le chemin, le faisceau est filtré autant que possible des particules intruses (pions, muons non polarisés, positrons, électrons, etc.) pour limiter l'irradiation de l'échantillon et la détection de faux événements au moment de la mesure. Par exemple, des aimants dipolaires sont utilisés pour modifier le parcours du faisceau de muons. Comme le facteur de Landé des muons  $g_\mu$  est très proche de 2, les champs magnétiques font tourner le spin et courbent la trajectoire des muons à la même vitesse. En effet, la pulsation de Larmor est donnée par  $\omega_L = \gamma B = qgB/2m$  (pour des particules de rapport gyromagnétique  $\gamma$ , de charge  $q$ , de facteur de Landé  $g$  et de masse  $m$ , plongées dans un champ d'intensité  $B$ ) et la pulsation cyclotron est donnée par  $\omega_C = qB/m$ . On se sert du

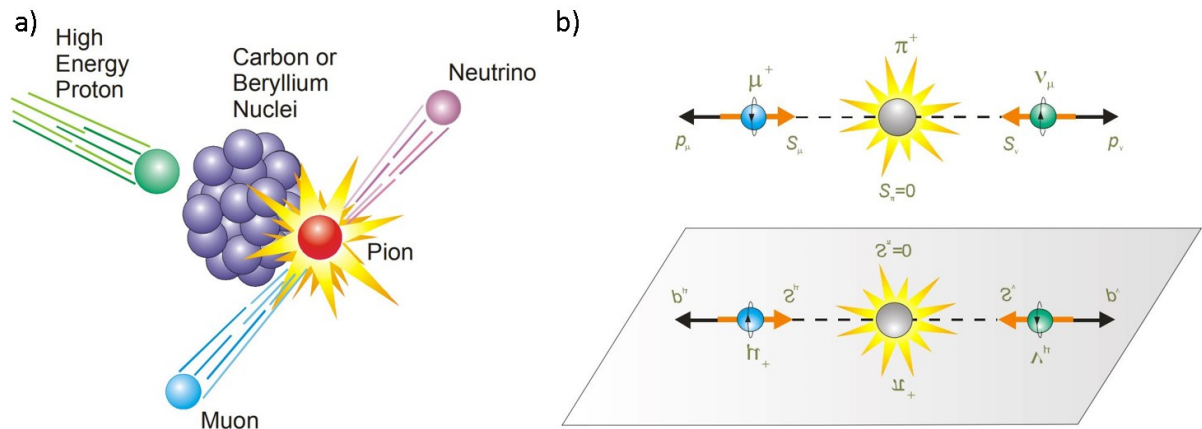


FIGURE 2.7 – a) Production des muons au niveau de la cible. b) La désintégration des pions sous l'effet de l'interaction faible viole la symétrie de parité. Le spin des muons de surface est opposé à leur quantité de mouvement. — D'après [Sonier, 2002].

rayon de courbure  $r = p/qB$  ( $p$  : impulsion) pour éliminer certaines particules, tout en préservant la polarisation des spins de muons. En plaçant une fente après un aimant dipolaire, on peut sélectionner les particules caractérisées par des rapports  $p/q$  donnés. Les particules négatives et les particules neutres sont facilement évacuées. Pour isoler les muons des autres particules positives de même impulsion, on se sert d'un séparateur à champs croisés, qui permet de trier suivant la vitesse (et donc suivant la masse). Des champs électrique et magnétique croisés (d'intensités  $E$  et  $B$ ) sont appliqués perpendiculairement à la direction du faisceau. Les particules ne sont pas déviées si leur vitesse vaut  $E/B$ . Le faisceau est ensuite focalisé, avant son arrivée au niveau de l'espace échantillon, avec des séries d'aimants quadrupolaires en polarité alternée. Le faisceau peut aussi être divisé grâce à des aimants dipolaires « kicker » pour que les muons parviennent à plusieurs instruments. L'espace échantillon, dans un cryostat, est séparé de la ligne sous vide par de fragiles fenêtres transparentes aux muons en film de type Mylar.

#### 2.2.4 Arrêt des muons dans l'échantillon et interactions locales

Plus les muons sont énergétiques, plus ils sont pénétrants. Comme mentionné plus haut, certains muons cosmiques sont détectés à 500 m sous le niveau de la mer, mais il suffit d'une densité surfacique de 100 à 200  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  d'échantillon pour arrêter les muons positifs de surface, qui ont une énergie de l'ordre de 4 MeV. Par ailleurs, des muons lents, avec des énergies de l'ordre de 0.5 à 30 keV, peuvent être produits pour étudier des couches minces (épaisseur de l'ordre de 1 nm) [Morenzoni et al., 2001]. C'est une cascade de processus qui provoque l'immobilisation des muons de surface au sein de l'échantillon. Dès qu'ils pénètrent dans l'échantillon, ils perdent rapidement de l'énergie en ionisant les atomes rencontrés et en étant diffusés par les électrons. Au bout d'une période de l'ordre de 0.1 à 1 ns, leur énergie atteint quelques dizaines de kiloélectronvolts. Ensuite, pendant environ une picoseconde, ils capturent et libèrent rapidement des électrons en formant d'éphémères états liés de muonium  $\mu^+e^-$ , ce qui réduit encore leur énergie à quelques dizaines d'électronvolts. Quelques collisions plus tard, les muons finissent par s'arrêter. A ce stade, l'énergie des muons est bien plus faible que l'énergie nécessaire pour qu'une substitution dans la structure cristalline se produise. Les muons s'immobilisent au niveau des positions interstitielles du réseau qui minimisent leur énergie électrostatique. Dans les oxydes, les muons ont tendance à s'arrêter à proximité des ions oxygène par exemple. En général, les sites de muons ne sont pas facilement identifiables. Dans le cas de structures cristallines simples, des calculs de DFT peuvent aider à les déterminer. Pour résumer, l'implantation des muons (i) s'effectue rapidement devant

leur temps de vie moyen (1 ns contre  $2.2 \mu\text{s}$  environ) et (ii) n'altère pas la polarisation de leur spin puisqu'elle n'implique que des interactions d'origine coulombienne. Par conséquent, avant d'entamer leur précession autour des champs magnétiques locaux ( $\gamma_\mu/2\pi \simeq 135.539 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ , voir Table 2.1), c'est-à-dire leur dépolariation, les spins de muons ont tous la même polarisation. Le couplage des spins de muons à l'environnement local s'effectue majoritairement par le biais d'interactions dipolaires et dans une moindre mesure par le biais d'interactions de contact. Comme les muons portent un spin  $1/2$ , il n'y a pas d'effet quadrupolaire à considérer.

### 2.2.5 Désintégration des muons et principe de mesure

Une fois stoppés dans le volume de l'échantillon, les muons positifs de surface se désintègrent sous l'effet de l'interaction faible au bout d'un temps caractéristique  $\tau_\mu \simeq 2.2 \mu\text{s}$ , voir Table 2.1, en créant un positron, un neutrino électronique et un antineutrino muonique :

$$\mu^+ \longrightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu. \quad (2.34)$$

De la même façon que lors de la désintégration des pions, la violation de la symétrie de parité implique que la quantité de mouvement de chaque positron est orientée préférentiellement dans la direction et le sens ultimes du spin du muon dont il est issu. Comme il y a trois produits de désintégration, les positrons émis ont des énergies  $E$  qui sont distribuées entre  $E_m = 26$  et  $E_M = 53 \text{ MeV}$  environ avec une densité de probabilité  $\zeta(E)$ . L'angle d'émission  $\theta$  (entre la polarisation ultime du spin du muon et la quantité de mouvement du positron) est aussi distribué avec une densité de probabilité suivant une cardioïde, voir Figure 2.8 :

$$\rho(\theta, E) \propto 1 + a(E) \cos \theta. \quad (2.35)$$

En introduisant l'énergie réduite  $\mathcal{E} \equiv (E - E_m)/(E_M - E_m)$ , l'asymétrie de désintégration  $a(E)$  est donnée par  $a(\mathcal{E}) = (2\mathcal{E} - 1)/(3 - 2\mathcal{E})$ . Pour les positrons d'énergie  $E_M$ , elle vaut 1. L'asymétrie moyenne, obtenue en intégrant sur toutes les énergies avec  $\zeta(\mathcal{E}) = 2(3 - 2\mathcal{E})\mathcal{E}^2$ , vaut :

$$\bar{a}(\mathcal{E}) = \int_0^1 \zeta(\mathcal{E}) a(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{1}{3}. \quad (2.36)$$

En moyenne, l'angle d'émission  $\theta$  est donc distribué suivant, voir Figure 2.8 :

$$\bar{\rho}(\theta) \propto 1 + \frac{1}{3} \cos \theta. \quad (2.37)$$

Ce profil asymétrique permet d'étudier l'évolution temporelle de la polarisation des spins de muons sous l'effet des champs locaux : en disposant des détecteurs autour de l'échantillon, on peut compter les positrons en fonction de l'angle d'émission par rapport à la polarisation initiale et en fonction du temps. En pratique, deux groupes de détecteurs sont utilisés : un groupe de détecteurs F (pour *forward*) et un groupe de détecteurs B (pour *backward*), positionnés de part et d'autre de l'échantillon suivant l'axe du faisceau de muons (qui est perpendiculaire à la surface de l'échantillon), voir Figure 2.8 et Figure 2.9. Les nombres d'évènements détectés à l'instant  $t$  par chaque groupe de détecteurs, renormalisés à  $N_0$ , sont :

$$\begin{cases} N_B(t) = N_0 \Omega_B \epsilon_B \exp(-t/\tau_\mu) [1 + A_B P_z(t)] + B_B, \\ N_F(t) = N_0 \Omega_F \epsilon_F \exp(-t/\tau_\mu) [1 - A_F P_z(t)] + B_F, \end{cases} \quad (2.38)$$

où  $\Omega_{F,B}$ ,  $\epsilon_{F,B}$ ,  $A_{F,B}$ ,  $B_{F,B}$  représentent respectivement l'angle solide, l'efficacité moyenne, l'asymétrie moyenne et le bruit de fond caractérisant les groupes de détecteurs et  $-1 \leq P_z(t) \leq 1$  désigne

la projection de la polarisation suivant l'axe de la polarisation initiale. En réalité les asymétries moyennes  $A_{F,B}$  ne valent jamais exactement  $1/3$  puisque les deux groupes de détecteurs couvrent des angles solides finis pour maximiser le flux et ne sont pas parfaitement efficaces. En général, elles sont plutôt de l'ordre de  $0.25$ . Les détecteurs sont constitués de scintillateurs couplés à des photomultiplicateurs, des SiPM (*silicon photomultipliers*) par exemple. Leur bruit de fond est déterminé sur les intervalles de temps où aucun muon n'est envoyé vers l'échantillon. L'évolution des nombres d'évènements  $N_{F,B}(t)$  est obtenue sous la forme de deux histogrammes, dont la résolution est limitée par le temps de désaturation des détecteurs. Les incertitudes sur les quantités déterminées à partir des nombres d'évènements sont définies de façon statistique en  $1/\sqrt{N_{F,B}(t)}$  : elles sont petites aux temps courts et grandes aux temps longs. A partir des deux histogrammes, on construit l'évolution temporelle de l'asymétrie  $A(t)$  entre les deux groupes de détecteurs :

$$A(t) = \frac{[N_B(t) - B_B] - [N_F(t) - B_F]}{[N_B(t) - B_B] + [N_F(t) - B_F]}. \quad (2.39)$$

En introduisant les paramètres  $\alpha \equiv \Omega_F \epsilon_F / \Omega_B \epsilon_B$  et  $\beta \equiv A_F / A_B$ , l'évolution temporelle de la polarisation  $P_z(t)$  est obtenue à partir des deux histogrammes en calculant l'évolution de l'asymétrie  $a(t)$ , corrigée des disparités entre groupes de détecteurs :

$$a(t) \equiv A_B P_z(t) = \frac{(\alpha - 1) + (1 + \alpha) A(t)}{(\alpha\beta + 1) + (\alpha\beta - 1) A(t)}. \quad (2.40)$$

Il est généralement admis que  $A_F \simeq A_B$  pour la plupart des instruments, soit  $\beta \simeq 1$ . Dans ce cas, sous réserve d'avoir déterminé  $\alpha$ , les histogrammes correspondant à l'asymétrie  $a(t)$  et à la polarisation  $P_z(t)$  sont obtenus en calculant :

$$a(t) = A_B P_z(t) \simeq \frac{\alpha [N_B(t) - B_B] - [N_F(t) - B_F]}{\alpha [N_B(t) - B_B] + [N_F(t) - B_F]}. \quad (2.41)$$

Les résultats d'une expérience de  $\mu$ SR (ces histogrammes) sont donc généralement présentés et ajustés dans le domaine temporel alors que les résultats d'une expérience de RMN sont généralement présentés dans le domaine fréquentiel (fréquence / champ / déplacement). La fenêtre temporelle accessible avec une expérience de  $\mu$ SR est limitée par la résolution temporelle aux temps courts et par le temps de vie des muons aux temps longs : elle s'étend typiquement sur l'intervalle  $[0.1, 20] \mu s$ . La  $\mu$ SR permet donc de sonder des fluctuations magnétiques sur une plage fréquentielle de l'ordre de  $10^4$  à  $10^8$  Hz, complétant de fait la plage de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^5$  Hz accessible avec les mesures de RMN.

Grâce au faisceau de muons complètement polarisé, l'évolution de la polarisation des spins de muons sous l'influence des champs locaux internes est accessible sans avoir recours à un champ magnétique extérieur. Toutefois, dans certains cas, il peut être utile d'en appliquer un. On peut mesurer l'asymétrie  $a(t)$  en champ transverse par exemple, en plongeant l'échantillon dans un champ magnétique statique  $\mathbf{B}_{\text{ext.}}$  perpendiculaire à la polarisation initiale des spins de muons (dans notre cas  $B_{\text{ext.}} \sim 0.005$  T). Dans le cas où les spins des muons sont implantés au sein d'une phase paramagnétique, ils précessent alors simplement autour de  $\mathbf{B}_{\text{ext.}}$  et l'asymétrie  $a(t)$  oscille à la fréquence correspondante  $\gamma_\mu B_{\text{ext.}} / 2\pi$ . Les fluctuations des spins électroniques induisent une légère dépolarisation, de sorte que l'asymétrie est modulée par une exponentielle. Une mesure dans ces conditions permet de fixer le coefficient  $\alpha$  puisque l'asymétrie doit osciller autour de zéro, voir Figure 2.10. Dans le cas où les spins de muons sont implantés dans une phase qui comprend des zones gelées et des zones paramagnétiques et si  $B_{\text{ext.}}$  est suffisamment faible par rapport aux champs locaux internes statiques, la fraction de l'asymétrie  $a(t)$  qui oscille à la fréquence  $\gamma_\mu B_{\text{ext.}} / 2\pi$  correspond à la fraction paramagnétique de l'échantillon. Dans le cas d'un

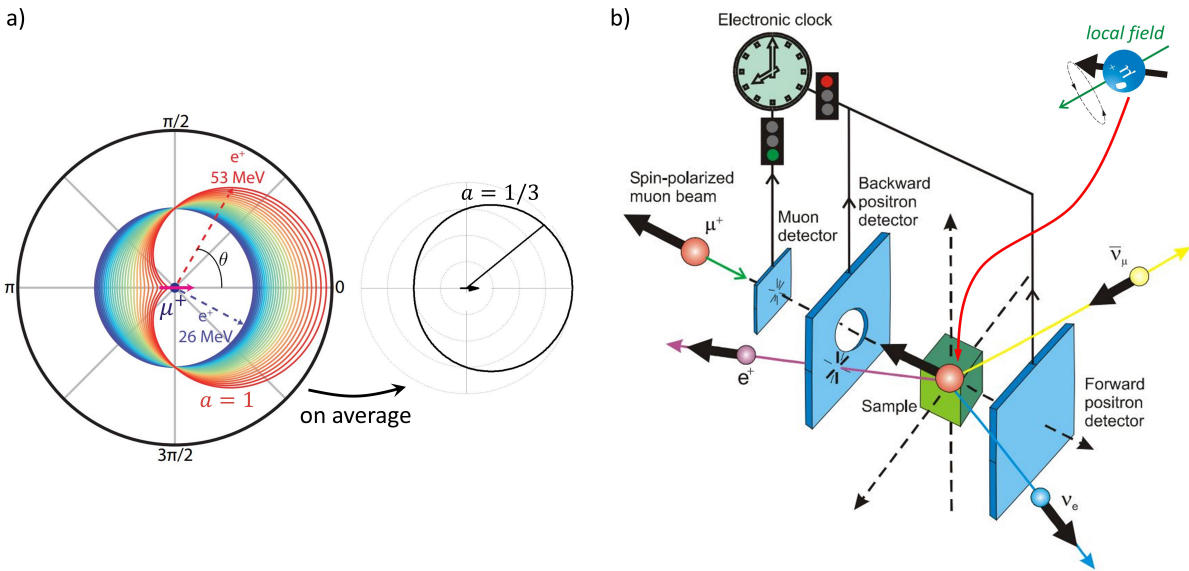


FIGURE 2.8 – a) Distribution asymétrique de l'angle d'émission  $\theta$  des positrons, défini par rapport aux spins des muons (flèche rose). L'asymétrie est maximale (1) pour les positrons les plus énergétiques. L'asymétrie moyenne est faible (1/3) mais suffisante pour que l'on puisse suivre l'évolution temporelle de la polarisation des spins de muons sous l'influence des champs locaux en détectant les positrons autour de l'échantillon en fonction de l'angle d'émission par rapport à la polarisation initiale et en fonction du temps. b) Schéma de principe d'une expérience de  $\mu$ SR en champ extérieur nul avec les groupes de détecteurs *forward* et *backward* (en bleu) de part et d'autre de l'échantillon suivant l'axe du faisceau de muons. — D'après [Sonier, 2002].

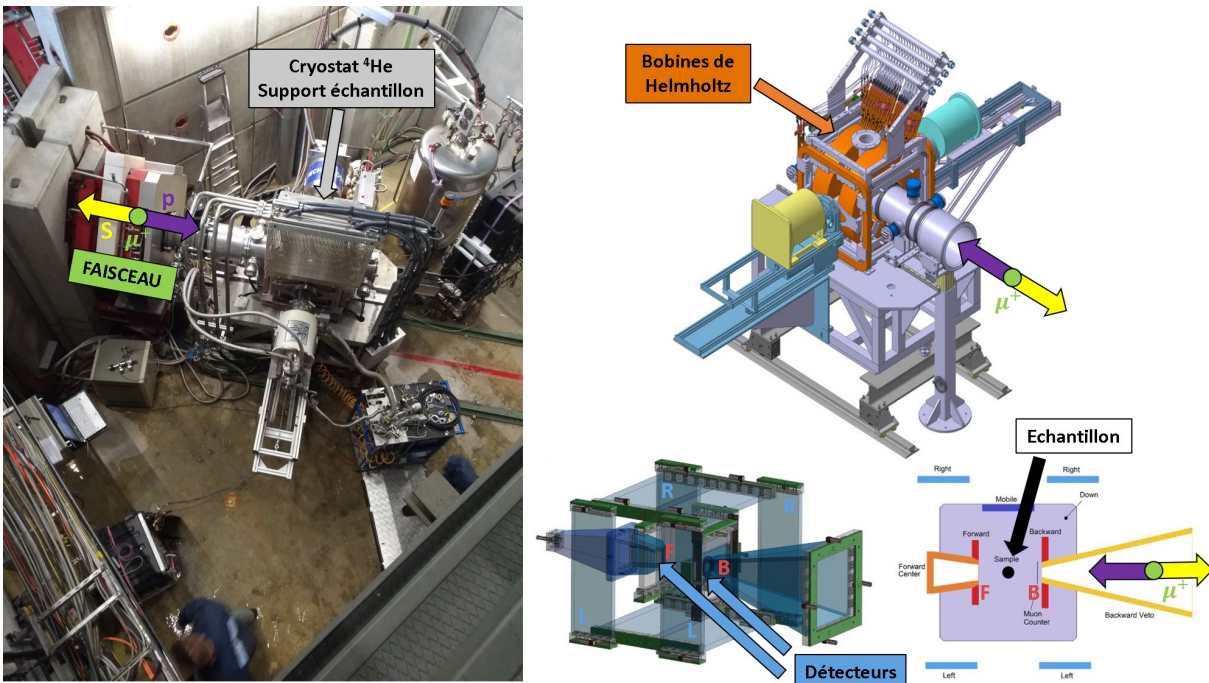


FIGURE 2.9 – Photographie de l'instrument GPS (*general-purpose surface-muon instrument*) au PSI (un jour d'inondation!) et schémas techniques 3D suivant différentes vues. Les détecteurs de positrons (F *forward*, B *backward* et L *left*, R *right*) sont des scintillateurs couplés à des SiPM (*silicon photomultipliers*). — D'après [Amato et al., 2017].

fort couplage hyperfin entre les spins de muons implantés et leur environnement local, un champ plus intense de l'ordre de  $B_{\text{ext.}} \sim 0.5$  T (on peut aller jusqu'à 9 T au PSI) peut aussi être utilisée pour mesurer la susceptibilité magnétique sondée aux sites de muons (déplacement fréquentiel

magnétique, comme en RMN). On peut aussi mesurer l'asymétrie  $a(t)$  en plongeant l'échantillon dans un champ magnétique longitudinal statique  $\mathbf{B}_{\text{ext.}}$  parallèle à la polarisation initiale des spins de muons. En faisant varier l'intensité du champ longitudinal, il est possible de découpler progressivement les spins de muons de leur environnement magnétique statique pour obtenir des informations sur la dynamique des champs locaux internes. Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, voir Chapitre 6 et Chapitre 8, nous avons majoritairement effectué des mesures en champ nul et en champ longitudinal.

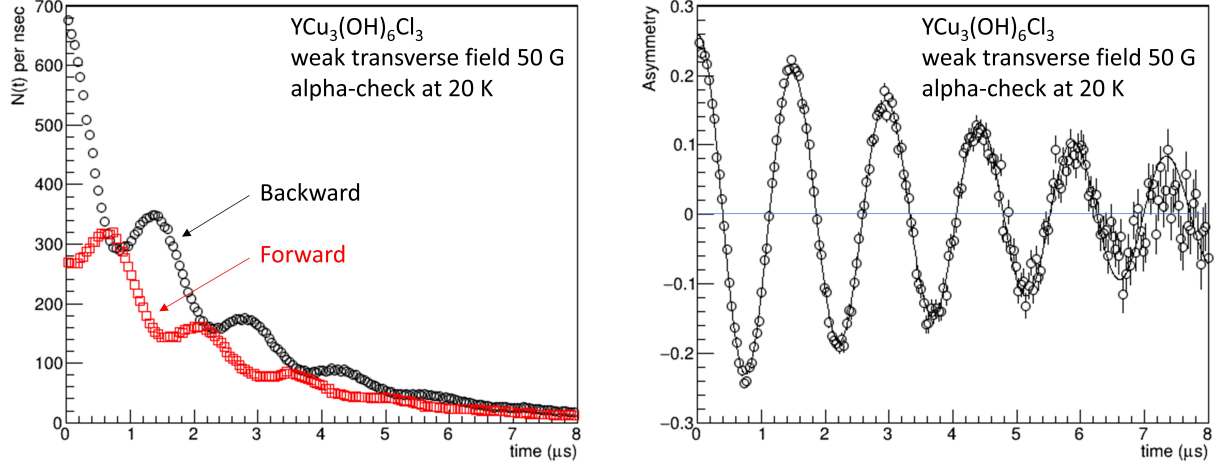


FIGURE 2.10 – Mesure en champ transverse de 0.005 T sur le composé  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3$ , voir Chapitre 8, dans l'état paramagnétique à 20 K. L'asymétrie (à droite) est construite à partir des nombres d'évènements (à gauche) détectés par les groupes *forward* et *backward*. Le paramètre  $\alpha$  est correctement défini si l'asymétrie oscille autour de zéro.

### 2.2.6 Evolution temporelle de la polarisation : cas d'une distribution de champs statiques

Pour chaque spin de muon implanté, sensible à un champ statique  $\mathbf{B} = \mathbf{B}_{\text{loc.}} + \mathbf{B}_{\text{ext.}}$  (somme du champ local interne et du champ extérieur si l'on décide d'en appliquer un), l'évolution temporelle de la polarisation s'exprime :

$$P_z(B, t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\omega_L t), \quad (2.42)$$

où  $\theta$  est l'angle entre la polarisation initiale et le champ  $\mathbf{B}$ , voir Figure 2.12, avec  $\cos \theta = B_z/B$ ,  $\sin \theta = \sqrt{B_x^2 + B_y^2}/B$  et  $\omega_L = \gamma_\mu B$  (pulsation de Larmor). Généralement, les spins de muons associés au même site sont sensibles à une distribution de champs, avec une densité de probabilité  $\rho(\mathbf{B})$ . Par conséquent, l'évolution temporelle de la polarisation moyenne s'exprime :

$$\overline{P_z}(B, t) = \int \rho(\mathbf{B}) [\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\omega_L t)] d\mathbf{B}. \quad (2.43)$$

Dans le cas de l'étude d'un échantillon polycristallin (l'échantillon est assimilé à un nombre infini de cristallites alignés de façon aléatoire), et en faisant l'approximation que la distribution est seulement fonction de l'amplitude des champs, elle s'exprime :

$$\overline{P_z}(B, t) = \frac{1}{3} + \frac{8\pi}{3} \int \rho(B) \cos(\omega_L t) B^2 dB. \quad (2.44)$$

Le premier terme, indépendant du temps, est appelé « queue un-tiers » : dans le cas de l'étude d'un échantillon polycristallin, il y a en moyenne un tiers des composantes des spins de muons qui ont une polarisation initiale dans la même direction et le même sens que le champ  $\mathbf{B}$ .



### Champ local interne (presque) unique

En champ extérieur nul, si la valeur absolue du champ local interne est identique ( $B = B_{\text{loc.}} = \omega_L/\gamma_\mu$ ) pour tous les spins de muons (ce qui peut se produire pour un état ordonné à longue portée, ferromagnétique ou antiferromagnétique), la densité de probabilité associée à la distribution de champ s'exprime :

$$\rho(B) = \frac{(\gamma_\mu/\omega_L)^2 \delta(B - \omega_L/\gamma_\mu)}{4\pi}. \quad (2.45)$$

ou plutôt par la forme approchée :

$$\rho(B) = \frac{\gamma_\mu}{4\sqrt{2}\pi^{3/2}B^2\Delta} \exp\left[\frac{-\gamma_\mu^2(B - \omega_L^2/\gamma_\mu^2)}{2\Delta^2}\right], \quad (2.46)$$

où le petit élargissement gaussien  $\Delta$  a été introduit pour décrire une petite distribution autour de  $\omega_L/\gamma_\mu$ . L'évolution temporelle de la polarisation moyenne s'exprime alors, voir Figure 2.11 :

$$\overline{P}_z(t, \omega_L, \Delta) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos(\omega_L t) \exp\left(\frac{-\Delta^2 t^2}{2}\right). \quad (2.47)$$

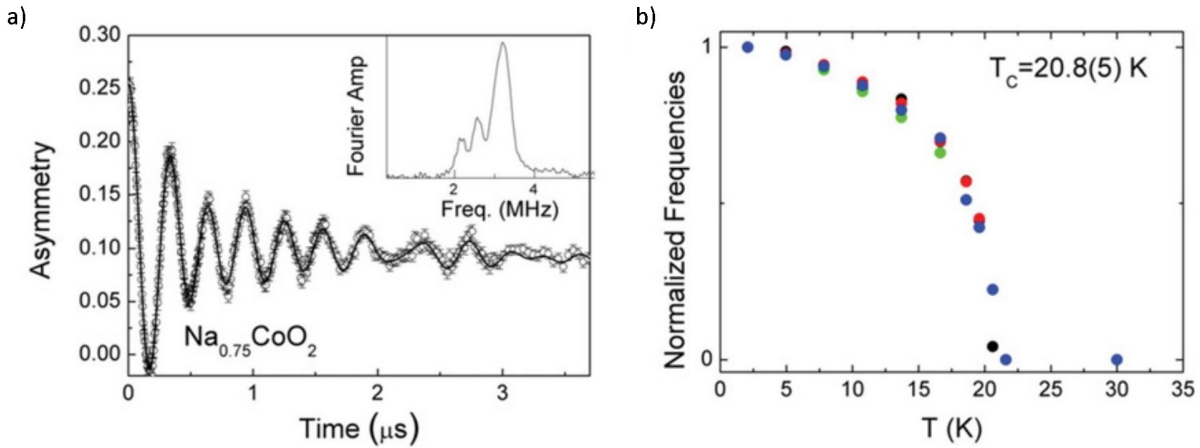


FIGURE 2.11 – a) Polarisation (asymétrie) mesurée en champ extérieur nul à 5 K sur un échantillon de  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ . La transformée de Fourier est présentée en insert. Les oscillations et la « queue un-tiers » observées à cette température indiquent que les spins de muons sont sensibles à des champs locaux internes statiques, dont la valeur absolue est peu distribuée. Les quatre fréquences identifiées grâce à la transformée de Fourier montrent l'existence de quatre sites de muons. b) Evolution des quatre fréquences (normalisées aux valeurs maximales) en fonction de la température. La transition magnétique vers l'état ordonné à longue portée est clairement mise en évidence, quel que soit le site de muons. — D'après [Mendels et al., 2005].

### Champs locaux internes aléatoires : fonctions de Kubo-Toyabe

Si les spins de muons sont sensibles à une distribution de champs statiques plus élaborée, qui n'est pas seulement fonction de l'intensité par exemple, il peut être intéressant d'appliquer un champ extérieur longitudinal pour étudier leur découplage. Par ce moyen, il est possible d'obtenir une meilleure compréhension de la nature des champs locaux internes. Dans ce contexte, il peut être difficile de déterminer une forme analytique de la polarisation moyenne, à partir de l'Equation 2.43. Kubo et Toyabe ont considéré le cas où les champs locaux internes sont orientés aléatoirement comme dans un verre de spins dense ou pour l'aimantation nucléaire quasi-statique.

Pour une densité de probabilité gaussienne des composantes du champ de valeur moyenne nulle et de largeur  $\Delta$  [Hayano et al., 1979, Kubo, 1981] :

$$\rho(B^i) = \frac{\gamma_\mu}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[-\frac{\gamma_\mu^2 (B_{\text{loc.}}^i - B_{\text{ext.}}^i)^2}{2\Delta^2}\right]. \quad (2.48)$$

Avec  $\omega_{\text{L,ext.}} = \gamma_\mu B_{\text{ext.}}$ , la polarisation moyenne s'exprime alors, voir Figure 2.12 :

$$\begin{aligned} \overline{P}_z(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta) &= 1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_{\text{L,ext.}}^2} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta^2 t^2}{2}\right) \cos(\omega_{\text{L,ext.}} t)\right] \\ &+ \frac{2\Delta^4}{\omega_{\text{L,ext.}}^3} \int_0^t \exp\left(\frac{-\Delta^2 \tau^2}{2}\right) \sin(\omega_{\text{L,ext.}} \tau) d\tau \equiv \text{LKT}(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta). \end{aligned} \quad (2.49)$$

En champ extérieur nul, la polarisation moyenne devient :

$$\overline{P}_z(t, \omega_{\text{L,ext.}} = 0, \Delta) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \Delta^2 t^2) \exp\left(\frac{-\Delta^2 t^2}{2}\right) \equiv \text{KT}(t, \Delta). \quad (2.50)$$

La fonction KT a un comportement gaussien aux temps courts et atteint un minimum pour  $t\Delta = \sqrt{3}$ , avant de converger vers la « queue un-tiers » aux temps longs. Le découplage total des champs locaux internes est obtenu pour  $\omega_{\text{L,ext.}}/\Delta \geq 10$  : le champ  $\mathbf{B}$  devient parallèle à la polarisation initiale,  $B_{\text{ext.}}$  domine  $B_{\text{loc.}}$  et la polarisation n'évolue plus dans le temps, voir Figure 2.12.

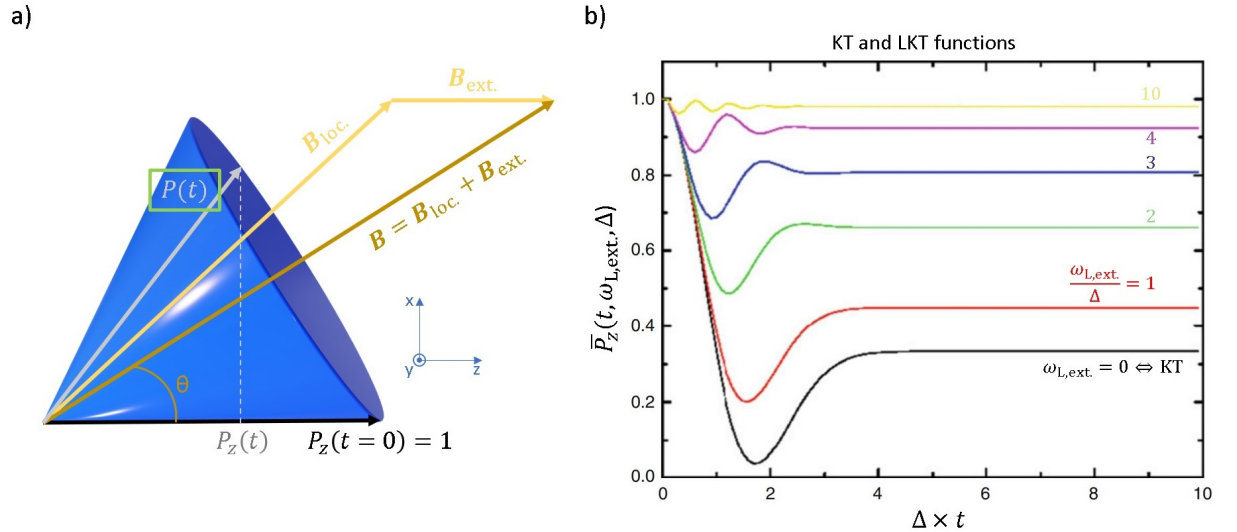


FIGURE 2.12 – a) Evolution de la polarisation (cône bleu) lors de la précession d'un spin de muon autour du champ  $\mathbf{B} = \mathbf{B}_{\text{loc.}} + \mathbf{B}_{\text{ext.}}$ . b) Lorsque les spins de muons ressentent une distribution gaussienne de champs locaux internes statiques, de largeur  $\Delta$ , l'évolution temporelle de la polarisation est modélisée par les fonctions de Kubo-Toyabe KT, si aucun champ extérieur n'est appliqué, et LKT, si un champ extérieur longitudinal est appliqué. L'application d'un champ extérieur longitudinal  $B_{\text{ext.}} = \omega_{\text{L,ext.}}/\gamma_\mu$  permet de découpler les spins de muons des champs locaux internes. On considère que le découplage est optimal pour  $\omega_{\text{L,ext.}}/\Delta \geq 10$ . — D'après [Lacroix et al., 2011].

### Complexes : fort couplage dipolaire avec certains spins nucléaires

Dans certains matériaux, les muons s'arrêtent à proximité immédiate de noyaux avec un fort moment magnétique dipolaire – à proximité des protons dans les groupes OH ou à proximité des

noyaux de fluor, par exemple – et forment un complexe. Des complexes bien connus sont  $\mu$ -OH,  $\mu$ -F et F- $\mu$ -F [Schenck and Crowe, 1971, Lord et al., 2000, Lancaster et al., 2007, Wilkinson and Blundell, 2020]. L'interaction dipolaire entre le spin du muon et les spins nucléaires fortement liés du proton ou du fluor provoque une précession cohérente de ces spins, faisant osciller la polarisation, voir Figure 2.13. C'est un échange cohérent de polarisation entre le spin du muon, qui est initialement totalement polarisé, et les spins nucléaires, qui sont initialement non polarisés. L'Hamiltonien dipolaire s'écrit :

$$\mathcal{H}^{\text{dip.}} = \sum_{i>j} \frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j}{4\pi |\mathbf{r}_{ij}|^3} [\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - 3(\mathbf{I}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\mathbf{I}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})], \quad (2.51)$$

où les  $\gamma_i$  désignent les rapports gyromagnétiques du muon et des noyaux, les  $\mathbf{r}_{ij}$  désignent les distances entre le muon et chaque noyau et les  $\mathbf{I}_i$  désignent leur spin. L'évolution temporelle de la polarisation moyenne est obtenue en diagonalisant l'Hamiltonien dipolaire :

$$\overline{P}_z(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{m,n} |\langle m | \sigma_{\hat{d}} | n \rangle|^2 \exp(i\omega_{m,n}t) \right\rangle_{\hat{d}}, \quad (2.52)$$

où  $N$  est le nombre de spins, les  $|m\rangle$  sont les états propres, les  $\sigma_{\hat{d}}$  sont les matrices de Pauli correspondant à la direction  $\hat{d}$ , les  $\omega_{m,n}$  sont les pulsations propres et  $\langle \dots \rangle_{\hat{d}}$  désigne la moyenne sur les orientations, spécifique au cas de l'étude d'un échantillon polycristallin. Par exemple, dans le cas de la formation de complexes  $\mu$ -OH (deux spins 1/2 couplés), la polarisation moyenne s'exprime :

$$\overline{P}_z(t, \omega_{\text{OH}}) = \left[ \frac{1}{6} + \frac{1}{3} \cos\left(\frac{\omega_{\text{OH}}t}{2}\right) + \frac{1}{6} \cos(\omega_{\text{OH}}t) + \frac{1}{3} \cos\left(\frac{3\omega_{\text{OH}}t}{2}\right) \right] \equiv p_{\text{OH}}(t, \omega_{\text{OH}}), \quad (2.53)$$

avec :

$$\omega_{\text{OH}} = \frac{\hbar \mu_0 \gamma_{\mu} \gamma_{\text{H}}}{4\pi d^3}, \quad (2.54)$$

où  $\gamma_{\text{H}}$  est le rapport gyromagnétique du proton et  $d$  est la distance entre la position du muon et la position du proton dans chaque complexe.

Dans la limite du couplage d'un grand nombre de spins nucléaires avec chaque spin de muon, et /ou dans la limite de faibles interactions dipolaires, on peut négliger la précession cohérente des spins et considérer que les spins de muons interagissent avec des champs locaux internes statiques distribués en intensité et en orientation. Dans le cas d'une distribution gaussienne, cette approximation implique que l'évolution temporelle de la polarisation suit la fonction de Kubo-Toyabe donnée par l'Equation 2.50. De fait, pour la plupart des cristaux ne contenant ni protons ni ions fluor, la polarisation mesurée en champ extérieur nul dans l'état paramagnétique à haute température correspond à la fonction KT : les champs locaux internes d'origine nucléaire sont quasi-statiques à l'échelle du temps de vie des muons et dominent les champs locaux internes d'origine électronique qui fluctuent très vite et qui sont nuls en moyenne à cause du rétrécissement dynamique (*motional narrowing*). Généralement, la largeur de la distribution des champs locaux internes d'origine nucléaire est de l'ordre de  $10^{-4}$  T. Un champ longitudinal de l'ordre de  $10^{-3}$  T suffit donc à les découpler. Notons que même dans le cas de la formation de complexes, les spins nucléaires hors des complexes – l'environnement – jouent un rôle sur l'évolution temporelle de la polarisation, en provoquant une décohérence progressive des oscillations (relaxation de la polarisation), voir Figure 2.13. Cet effet peut être évalué dans le cas de structures cristallines simples avec des calculs de DFT [Wilkinson and Blundell, 2020]. Dans le cas de la formation de

complexes  $\mu$ -OH, nous définissons donc :

$$P_{\text{OH}}(t, \omega_{\text{OH}}, \Delta_{\text{OH}}) \equiv p_{\text{OH}}(t, \omega_{\text{OH}}) \exp\left(\frac{-\Delta_{\text{OH}}^2 t^2}{2}\right), \quad (2.55)$$

où  $\Delta_{\text{OH}}$  est la largeur de la distribution des champs locaux internes générés par l'environnement.

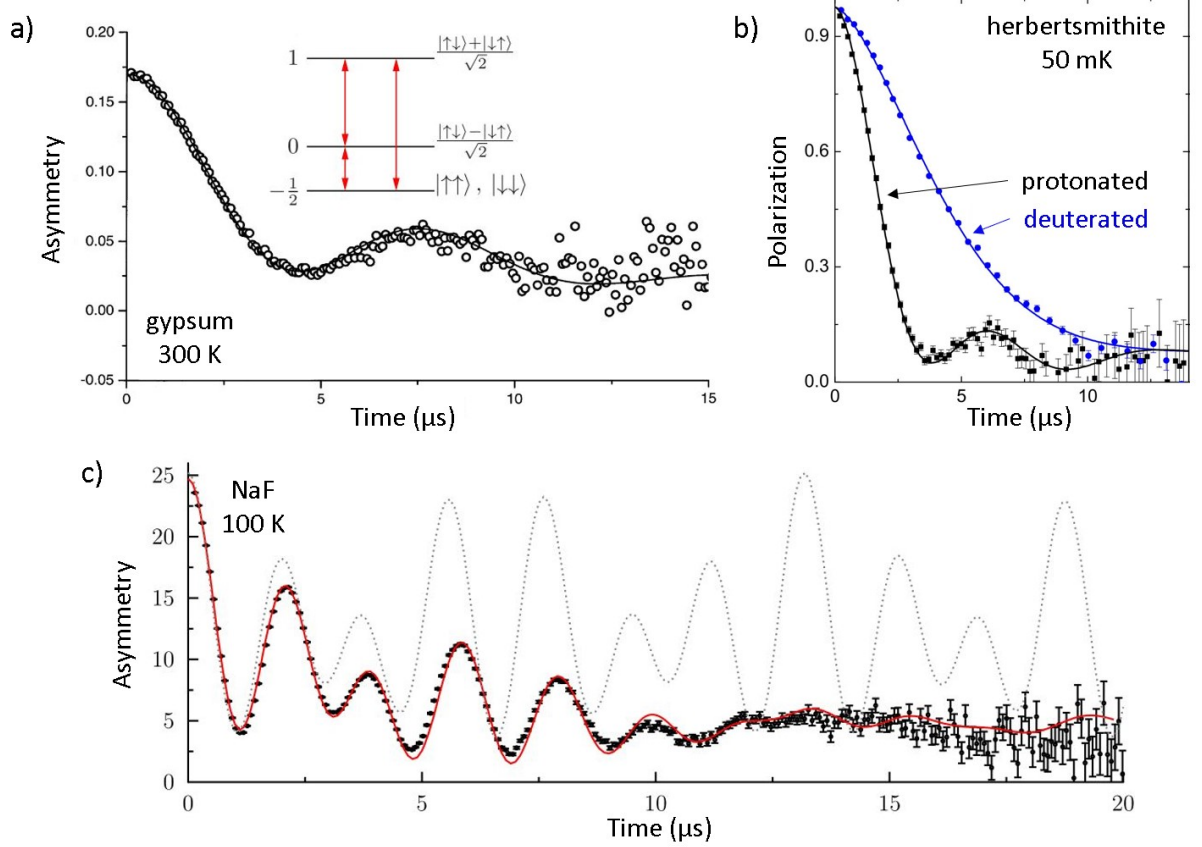


FIGURE 2.13 – Lorsqu’un complexe se forme, la forte interaction dipolaire entre le spin du muon et un petit nombre de spins nucléaires provoque une précession cohérente de ces spins. L’évolution temporelle de la polarisation attribuée aux spins de muons formant des complexes présente donc des oscillations. a) Polarisation (asymétrie) mesurée en champ extérieur nul à 300 K sur un échantillon de gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : des complexes  $\mu$ -OH sont formés. Insert : niveaux d’énergie d’un complexe  $\mu$ -OH : deux spins 1/2 en interaction dipolaire. Les énergies sont en unités de  $\hbar\omega_{\text{OH}}$ . Les flèches rouges indiquent les interférences quantiques. b) Polarisation mesurée en champ extérieur nul à 50 mK sur des échantillons d’herbertsmithite protonée et deutérée : des complexes  $\mu$ -OH sont formés dans le cas de l’herbertsmithite protonée. c) Polarisation (asymétrie) mesurée en champ extérieur nul à 100 K sur un échantillon de fluorure de sodium : des complexes F- $\mu$ -F sont formés. La courbe pointillée représente l’évolution temporelle de la polarisation sans décohérence. — D’après [Lord et al., 2000, Mendels et al., 2007, Wilkinson and Blundell, 2020].

### 2.2.7 Evolution temporelle de la polarisation : cas d’une distribution de champs dynamiques

Nous considérons maintenant le cas où les spins de muons sont sensibles à une distribution de champs dynamiques. Par exemple, nous pouvons supposer dans un premier temps que les spins de muons sont sensibles à un champ  $\mathbf{B}$  qui fluctue selon  $\pm B\hat{x}$ . Les spins de muons précessent donc autour de  $\mathbf{B}$  avec la pulsation  $\pm\omega_L = \pm\gamma_\mu B$ . Cette alternance de pulsation pourrait être identiquement obtenue si les muons diffusaient sur un réseau antiferromagnétique en sautant entre sites de moments opposés. De fait, une façon de traiter le problème de muons immobiles

couplés à un champ fluctuant est de le transposer à un problème des muons mobiles couplés à un nouveau champ statique à l'issue de chaque saut. Nous introduisons  $\nu$  pour décrire la probabilité de retournement du champ par unité de temps et  $\nu_t$  le taux de sauts total. L'approximation des collisions fortes [McMullen and Zaremba, 1978, Hayano et al., 1979, Uemura et al., 1985, Keren et al., 1993, Keren, 2004] consiste à supposer que les muons ont autant de chance de sentir un champ différent qu'un champ identique à chaque fois qu'ils font un saut, soit  $\nu = \nu_t/2$ . Dans le cadre de cette approximation, nous pouvons supposer que le champ  $\mathbf{B}$  fluctue en changeant d'amplitude suivant :

$$\langle \delta \mathbf{B}(t) \delta \mathbf{B}(0) \rangle \propto \frac{\Delta^2}{\gamma_\mu^2} \exp(-2\nu t), \quad (2.56)$$

où  $\Delta$  représente la largeur de la distribution de champs locaux internes. En incluant les effets d'un champ extérieur  $\mathbf{B}_{\text{ext.}}$  (associé à la pulsation  $\omega_{\text{L,ext.}} = \gamma_\mu B_{\text{ext.}}$ ), la polarisation moyenne est alors régie par une équation intégrale de Volterra de seconde espèce :

$$\begin{aligned} \overline{P}_z(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta, \nu) &= \exp(-\nu t) \overline{P}_z(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta, 0) \\ &+ \nu \int_0^t \overline{P}_z(t - \tau, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta, \nu) \exp(-\nu \tau) \overline{P}_z(\tau, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta, 0) d\tau, \end{aligned} \quad (2.57)$$

où  $\overline{P}_z(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta, 0)$  est la polarisation moyenne correspondant au cas statique, comme les fonctions de Kubo-Toyabe  $\text{KT}(t, \Delta)$  ou  $\text{LKT}(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta)$ ,  $\exp(-\nu t)$  est la probabilité pour que les champs locaux demeurent identiques jusqu'au temps  $t$  et  $\nu \exp(-\nu \tau) d\tau$  est la probabilité pour que les champs locaux évoluent entre  $\tau$  et  $\tau + d\tau$ . Cette polarisation moyenne peut être calculée numériquement de façon récursive. En particulier, nous définissons les fonctions de Kubo-Toyabe (distribution gaussienne de champs locaux internes) dans le cas dynamique par :

$$\begin{aligned} \text{DKT}(t, \Delta, \nu) &\equiv \exp(-\nu t) \text{KT}(t, \Delta) \\ &+ \nu \int_0^t \text{DKT}(t - \tau, \Delta, \nu) \exp(-\nu \tau) \text{KT}(t, \Delta) d\tau \\ \text{et LDKT}(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta, \nu) &\equiv \exp(-\nu t) \text{LKT}(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta) \\ &+ \nu \int_0^t \text{LDKT}(t - \tau, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta, \nu) \exp(-\nu \tau) \text{LKT}(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta) d\tau. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Amit Keren a déterminé une forme approchée de la fonction LDKT dans le cas où  $\nu \gtrsim \Delta$  [Keren, 1994, Yaouanc and Dalmas de Réotier, 1995], très utile pour l'analyse des données :

$$\begin{aligned} \text{LDKT}(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta, \nu \gtrsim \Delta) &\simeq \exp[-t\Gamma(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta, \nu)], \\ \text{avec } t\Gamma(t, \omega_{\text{L,ext.}}, \Delta, \nu) &= \frac{2\Delta^2}{(\omega_{\text{L,ext.}}^2 + \nu^2)^2} [\nu t (\omega_{\text{L,ext.}}^2 + \nu^2) \\ &+ [1 - \cos(\omega_{\text{L,ext.}} t) \exp(-\nu t)] (\omega_{\text{L,ext.}}^2 - \nu^2) - 2\nu \omega_{\text{L,ext.}} \sin(\omega_{\text{L,ext.}} t) \exp(-\nu t)]. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Ces fonctions sont représentées en Figure 2.14. Pour  $\nu \ll \Delta$  (faible dynamique), la fonction DKT est gaussienne à temps courts et le découplage total des champs locaux internes est obtenu pour  $\omega_{\text{L,ext.}}/\Delta \geq 10$ , comme dans le cas statique. Pour  $\nu \gg \Delta$  (forte dynamique), la fonction DKT est lorentzienne à temps courts et de forts champs longitudinaux sont nécessaires pour parvenir au découplage.

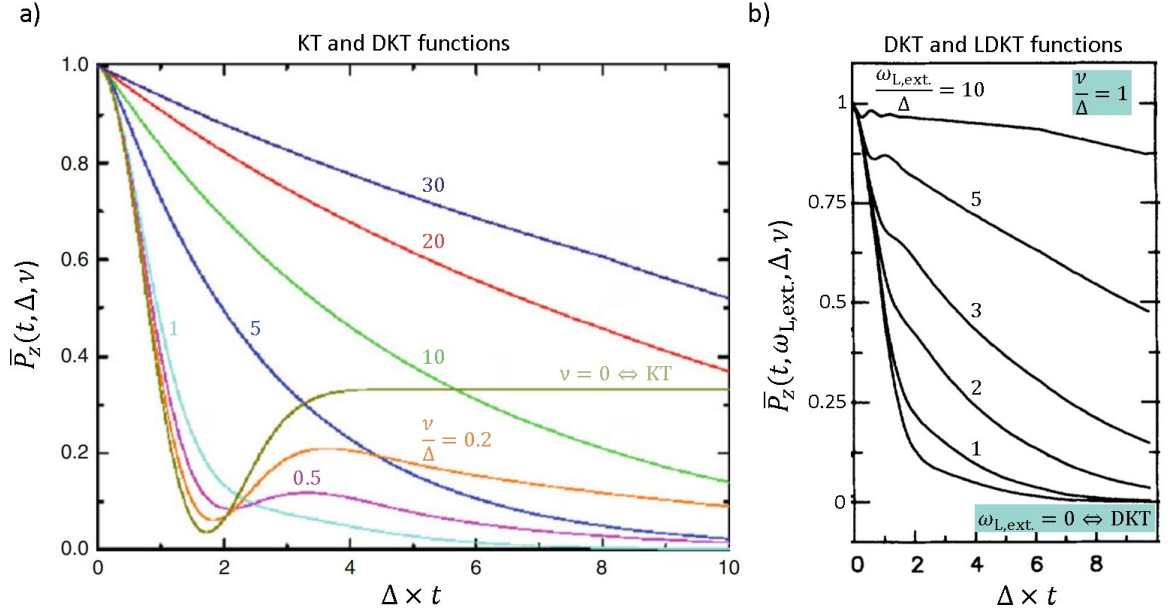


FIGURE 2.14 – Lorsque les spins de muons ressentent une distribution gaussienne de champs locaux internes dynamiques, de largeur  $\Delta$ , avec un taux de fluctuations  $\nu$ , l'évolution temporelle de la polarisation est modélisée par les fonctions de Kubo-Toyabe a) DKT, si aucun champ extérieur n'est appliqué, et b) LDKT, si un champ extérieur longitudinal est appliqué. L'application d'un champ extérieur longitudinal  $B_{\text{ext.}} = \omega_{L,\text{ext.}}/\gamma_\mu$  permet de découpler les spins de muons des champs locaux internes. Ici, avec  $\nu = \Delta$  (dynamique faible), on considère que le découplage est rapide et quasi-complet pour  $\omega_{L,\text{ext.}}/\Delta \geq 10$ . — D'après [Keren, 1994, Lacroix et al., 2011].

### 2.2.8 Sources de muons

Les quatre sources de muons précédemment citées (PSI, ISIS et RIKEN, TRIUMF, KEK) sont divisées en deux classes : les sources où le faisceau de muons est quasi-continu (PSI, TRIUMF) et les sources où le faisceau de muons est pulsé (ISIS et RIKEN, KEK). Les mesures de  $\mu\text{SR}$  exposées dans ce manuscrit ont toutes été effectuées au PSI.

#### *Faisceau quasi-continu*

Le faisceau de muons est continu dans le sens où les muons arrivent au niveau de l'espace échantillon sans que leur flux n'ait été segmenté, mais la mesure est faite muon par muon. Chaque muon incident est détecté et déclenche une horloge qui fixe l'instant d'implantation dans l'échantillon au temps  $t_0$ . À l'issue de sa désintégration, un positron est émis. Chaque événement correspondant à la détection d'un positron au temps  $t_1$  tel que  $t_0 < t_1 \leq t_{\text{max.}} \sim 10 \mu\text{s}$  est comptabilisé si et seulement si aucun muon incident supplémentaire n'est détecté entre  $t_0$  et  $t_1$ . L'horloge est stoppée et réinitialisée dès  $t_1$  ou  $t_{\text{max.}}$  et peut être déclenchée à nouveau. On s'assure donc que chaque positron détecté au temps  $t_1$  provienne du muon implanté au temps  $t_0$  (si le muon s'est effectivement implanté dans l'échantillon et pas ailleurs), à moins qu'il soit issu d'une désintégration plus lente que cinq durées de vie moyennes du muon environ ( $t_{\text{max.}}$ ). De cette manière, la mesure bénéficie d'une excellente résolution temporelle, de l'ordre de 0.1 ns, aux temps  $t < t_{\text{max.}}$ . L'utilisation d'un faisceau quasi-continu est donc particulièrement adaptée pour la caractérisation d'états ordonnés à longue portée, pour lesquels la polarisation peut osciller d'autant plus rapidement que les champs locaux internes sont intenses. On peut être tenté d'augmenter  $t_{\text{max.}}$  mais cela amplifierait le nombre de muons rejetés à cause de multiples détections entre  $t_0$  et  $t_1$ . En outre, le flux de muons incidents doit être limité : si certains muons arrivent à l'abord

de l'échantillon trop rapidement les uns après les autres, la mesure prendra plus de temps car beaucoup d'évènements seront rejetés. On peut dire que le taux d'accumulations, conditionnant la durée nécessaire pour effectuer une mesure, et la résolution aux temps longs sont deux paramètres concurrents. Avec un faisceau quasi-continu, il est judicieux d'utiliser des détecteurs « veto », pour ne pas tenir compte des muons qui s'implantent ailleurs que dans l'échantillon (parce que la surface d'échantillon est trop petite par rapport à la taille du faisceau ou parce que l'épaisseur d'échantillon est trop faible pour arrêter des muons trop énergétiques).

### *Faisceau pulsé*

Dans le cas d'un faisceau de muons pulsé, le flux est segmenté en paquets qui sont générés par le bombardement de la cible de production par des paquets de protons. La mesure n'est plus faite muon par muon, mais paquet de muons par paquet de muons. L'horloge est déclenchée par l'arrivée d'un paquet de muons et les événements correspondant à la détection de positrons sont définis par rapport à l'implantation, quasiment simultanée, de tous ces muons dans l'échantillon. L'horloge est réinitialisée avant l'arrivée de chaque paquet. Le taux d'accumulations est seulement limité par le temps de désaturation des détecteurs, de l'ordre de 10 ns : il faut donc utiliser beaucoup de détecteurs pour bénéficier d'un excellent ratio signal sur bruit en peu de temps (on dénombre 606 détecteurs sur l'instrument CHRONUS à ISIS par exemple [P, [www](#), I, [www](#)]). La résolution temporelle des mesures est forcément moins bonne que dans le cas de l'utilisation d'un faisceau quasi-continu : elle est limitée par le délai entre l'implantation du premier et l'implantation du dernier muon du paquet, de l'ordre de 80 ns. Les fréquences d'oscillations rapides sont filtrées : le spin du premier muon peut avoir déjà effectué plusieurs précessions au moment où le dernier muon est implanté. De fait, l'utilisation d'un faisceau pulsé n'est pas adaptée pour la caractérisation d'états ordonnés à longue portée qui mettent en jeu des fréquences d'oscillations assez élevées. En revanche, la polarisation peut être étudiée sur une fenêtre temporelle beaucoup plus vaste (de l'ordre de 20  $\mu$ s) que dans le cas de l'utilisation d'un faisceau quasi-continu. Le bon ratio signal sur bruit aux temps longs (le grand nombre  $N$  de muons implantés diminue l'erreur statistique en  $1/\sqrt{N}$ ) permet par exemple d'examiner de faibles relaxations.

## 2.3 Chaleur spécifique en champs intenses

La capacité thermique  $C$  d'un matériau correspond à la quantité de chaleur qu'il faut lui apporter pour que sa température augmente d'un degré kelvin. Elle s'exprime donc en  $\text{J.K}^{-1}$ . C'est une grandeur extensive. Dans la suite du manuscrit, la « chaleur spécifique »  $C_v$  désigne la capacité thermique molaire, en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Il est fréquent de faire une analogie entre la capacité thermique et la capacité électrique, qui est la quantité de charge qu'il faut apporter à un condensateur pour que la tension à ses bornes augmente d'un volt (un coulomb pour un farad). Rappelons que pour mesurer la capacité électrique  $\mathcal{C}$  d'un condensateur, il suffit par exemple de le brancher en série avec une résistance électrique connue  $\mathcal{R}$  et de suivre l'évolution de la tension à ses bornes en régime transitoire, pendant une phase de charge (avec une source continue de tension  $\mathcal{E}$  branchée en série) ou de décharge. Pendant les phases de charge, la tension  $\mathcal{U}$  aux bornes du condensateur évolue de 0 à  $\mathcal{E}$  suivant :

$$\mathcal{U}(t) = \mathcal{E} [1 - \exp(-t/\mathcal{RC})], \quad (2.60)$$

et pendant les phases de décharge, elle évolue de  $\mathcal{E}$  à 0 suivant :

$$\mathcal{U}(t) = \mathcal{E} \exp(-t/\mathcal{RC}). \quad (2.61)$$

En mesurant la constante de temps du circuit  $\tau \equiv \mathcal{RC}$ , on obtient  $\mathcal{C}$ . On peut utiliser le principe analogue pour mesurer la capacité thermique  $C$  d'un matériau, en reliant ce dernier à un bain thermique de température  $T_b$  avec une fuite thermique de résistance  $1/\kappa_{\text{ext.}}$  ( $\kappa_{\text{ext.}}$  est la conductivité thermique de la fuite). Il s'agit alors de suivre l'évolution de sa température pendant une phase de réchauffement, lorsqu'il est relié à une source de chaleur qui délivre une puissance thermique  $P$  continue, ou pendant une phase de refroidissement. La constante de temps du « circuit » est maintenant  $\tau_{\text{ext.}} \equiv C/\kappa_{\text{ext.}}$ . Pendant les phases de réchauffement, la température  $T$  du matériau évolue de  $T_b$  à  $T_b + P/\kappa_{\text{ext.}}$  suivant :

$$T(t) - T_b = \frac{P}{\kappa_{\text{ext.}}} [1 - \exp(-t/\tau_{\text{ext.}})], \quad (2.62)$$

et pendant les phases de refroidissement, elle évolue de  $T_b + P/\kappa_{\text{ext.}}$  à  $T_b$  suivant :

$$T(t) - T_b = \frac{P}{\kappa_{\text{ext.}}} \exp(-t/\tau_{\text{ext.}}). \quad (2.63)$$

Cette méthode, par laquelle on accède à la capacité thermique avec une mesure en régime transitoire, est la méthode dite DC ou « de relaxation ». On peut aussi accéder à la capacité thermique avec une mesure en régime permanent, en utilisant la méthode dite AC, ou « de modulation ». Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, c'est précisément cette deuxième méthode que nous avons utilisée. Dans ce cas, ce sont les oscillations de température induites par une puissance thermique alternative  $P(t)$  qui permettent de déterminer la capacité thermique. L'évolution générale de la température en fonction du temps est gouvernée par l'équation différentielle :

$$C \frac{dT(t)}{dt} + \kappa_{\text{ext.}} [T(t) - T_b] = P(t). \quad (2.64)$$

Dans le régime permanent ( $t \gg \tau_{\text{ext.}}$ ), la température du matériau oscille autour d'une valeur moyenne  $\bar{T}$ , avec la même pulsation  $\omega$  que la puissance thermique, voir Figure 2.15. Les oscillations sont en retard de phase. Nous notons leur amplitude  $T_{\text{AC}}(\omega)$  et leur déphasage  $\phi(\omega)$ . En écrivant la puissance thermique en notation complexe comme la somme d'une partie stationnaire et d'une partie alternative :

$$\underline{P}(t) = P_{\text{DC}} + P_{\text{AC}} \exp(i\omega t), \quad (2.65)$$

nous obtenons facilement, à partir de l'Equation 2.64 :

$$\begin{aligned} \underline{T}(t \gg \tau_{\text{ext.}}) &= \bar{T} + \underline{T}_{\text{AC}}(\omega) \exp(i\omega t), \\ \text{avec } \bar{T} &= T_b + \frac{P_{\text{DC}}}{\kappa_{\text{ext.}}} \\ \text{et } \underline{T}_{\text{AC}}(\omega) &= \frac{P_{\text{AC}}}{\kappa_{\text{ext.}} + i\omega C}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

En notation réelle, l'évolution de la température s'exprime donc :

$$\begin{aligned} T(t \gg \tau_{\text{ext.}}) &= \bar{T} + T_{\text{AC}}(\omega) \cos[\omega t + \phi(\omega)], \\ \text{avec } T_{\text{AC}}(\omega) &= |\underline{T}_{\text{AC}}(\omega)| = \frac{P_{\text{AC}}}{\sqrt{\kappa_{\text{ext.}}^2 + (\omega C)^2}} \\ \text{et } \phi(\omega) &= \arg[\underline{T}_{\text{AC}}(\omega)] = -\arctan\left(\frac{\omega C}{\kappa_{\text{ext.}}}\right). \end{aligned} \quad (2.67)$$



La conductivité de la fuite thermique et la capacité thermique s'expriment alors :

$$\kappa_{\text{ext.}} = \frac{P_{\text{AC}}}{T_{\text{AC}}(\omega)} \cos[\phi(\omega)] \text{ et } C = \frac{-P_{\text{AC}}}{\omega T_{\text{AC}}(\omega)} \sin[\phi(\omega)], \quad (2.68)$$

et l'incertitude relative sur la capacité thermique dépend de l'incertitude relative sur la mesure de l'amplitude des oscillations et de l'incertitude absolue sur la mesure de la phase :

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left[\frac{\Delta T_{\text{AC}}(\omega)}{T_{\text{AC}}(\omega)}\right]^2 + \left[\frac{\Delta\phi(\omega)}{\tan[\phi(\omega)]}\right]^2}. \quad (2.69)$$

La réponse du système thermique est caractérisée par la pulsation propre  $\omega_{\text{ext.}} = 1/\tau_{\text{ext.}} = \kappa_{\text{ext.}}/C$  et les évolutions de  $T_{\text{AC}}(\omega/\omega_{\text{ext.}})$  et  $\phi(\omega/\omega_{\text{ext.}})$  sont représentées en Figure 2.15. Lorsque  $\omega \ll \omega_{\text{ext.}}$ , les oscillations de température induites sont en phase avec l'excitation thermique et l'amplitude des oscillations devient indépendante de la capacité thermique :  $T_{\text{AC}}(\omega) \sim P_{\text{AC}}/\kappa_{\text{ext.}}$ . Il n'est donc pas possible de mesurer la capacité thermique dans cette limite. Lorsque  $\omega \gg \omega_{\text{ext.}}$ , les oscillations de température induites sont en quadrature de phase avec l'excitation thermique et l'amplitude des oscillations est inversement proportionnelle à la pulsation :  $T_{\text{AC}}(\omega) \sim P_{\text{AC}}/\omega C$ . De fait, l'incertitude relative sur la capacité thermique augmente avec la pulsation. Pour maximiser la sensibilité de la mesure de capacité thermique et minimiser l'incertitude relative, il faut que  $\omega = \omega_{\text{ext.}}$ .

En pratique l'échantillon est collé sur un *chip* résistif qui sert à appliquer la puissance thermique et à mesurer la température. Le collage induit une fuite thermique interne. Le bilan thermique est plus complexe mais conduit à des Equations similaires aux Equations 2.68 avec une conductivité thermique et une capacité thermique effectives  $\kappa_{\text{eff.}}$  et  $C_{\text{eff.}}$ .

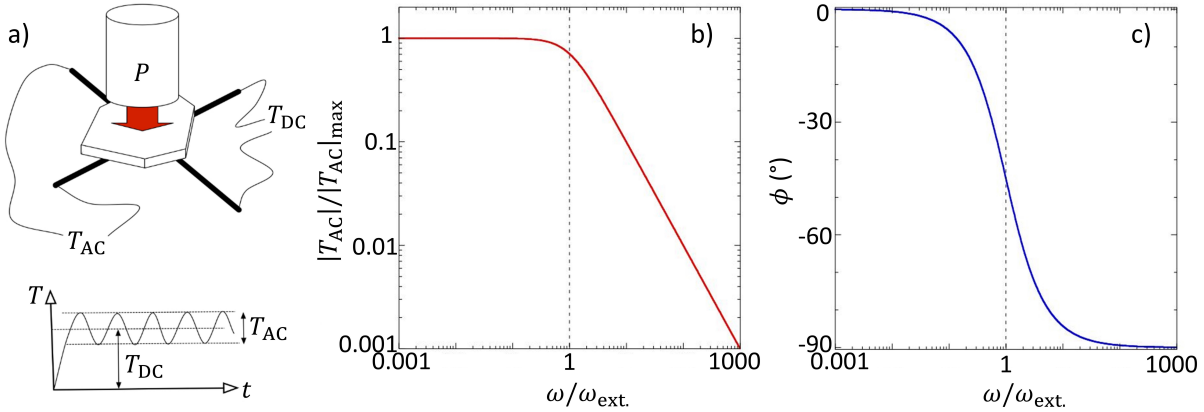


FIGURE 2.15 – a) Méthode de modulation : la capacité thermique est déterminée en régime permanent à partir des oscillations de température induites par une puissance thermique alternative. b) et c) Amplitude et déphasage des oscillations de température induites en fonction de la pulsation. Figures produites par Thierry Klein et Bastien Michon.

Une partie de ce manuscrit est dédiée à l'étude de la chaleur spécifique de l'herbertsmithite. L'objectif est de déterminer la nature exacte de son état fondamental en caractérisant les excitations magnétiques émergentes : la chaleur spécifique à basse température est directement liée à la densité d'états des excitations de basse énergie. La fraction d'ions cuivre présents sur les sites de zinc inter-plans *kagome* produit une contribution de type anomalie de Schottky qui masque la contribution intrinsèque associée aux plans *kagome* à basse température, même en champ nul [de Vries et al., 2008], voir Chapitre 1. Pour isoler la contribution *kagome*, nous avons besoin de déplacer cette anomalie de Schottky vers les hautes températures en travaillant sous

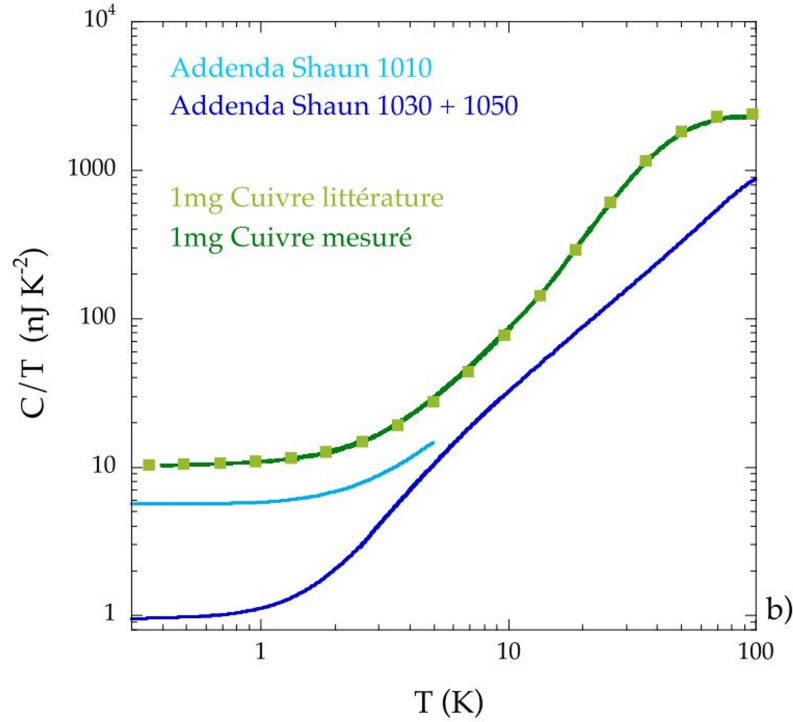


FIGURE 2.16 – Capacité thermique d’un milligramme de cuivre en fonction de la température et *addenda* caractéristique des *chips* utilisés dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit (*chip* et environ 20(5)  $\mu\text{g}$  de graisse Apiezon N). Figure produite par Bastien Michon.

champ magnétique intense, voir Chapitre 5. Pour cette raison, nous avons réalisé nos mesures au LNCMI Grenoble, où des aimants résistifs peuvent produire des champs constants atteignant 35 T. Nous avons pu y exploiter la méthode de relaxation en collaboration avec Albin De Muer et la méthode de modulation en collaboration avec Christophe Marcenat, Thierry Klein et Albin De Muer. Il est possible d’effectuer les mesures dans un insert à hélium  $^3\text{He}$  permettant d’atteindre des températures de l’ordre de 700 mK.

Nous avons effectué une première campagne de mesures durant une semaine en mars 2018 en utilisant la méthode de relaxation. Pendant cette semaine, nous avons souffert de divers problèmes techniques et manqué de temps mais nous nous sommes surtout rendus compte que la méthode de relaxation n’était pas la mieux adaptée pour déterminer la chaleur spécifique des petits cristaux étudiés, voir Chapitre 3. A basse température (typiquement  $T < 1.5$  K), les temps de relaxation  $\tau_{\text{eff.}} = C_{\text{eff.}}/\kappa_{\text{eff.}}$  déjà modiques du fait de la faible masse d’échantillon ( $C$  extensive) deviennent trop courts pour construire les courbes de chaleur spécifique. Ceci peut s’expliquer par exemple par un découplage thermique de l’échantillon ou par une chute brutale de  $C_{\text{eff.}}$  du fait d’un changement des propriétés physiques de l’échantillon.

Compte tenu de ces observations et n’ayant pas eu le temps de déterminer les *addenda* (caractéristiques du montage, sans échantillon), nous avons pu effectuer une seconde campagne de mesures en septembre 2019, en utilisant cette fois-ci la technique de modulation. Ce sont ces mesures qui sont présentées dans ce manuscrit, voir Chapitre 5. Dans le cas de cette technique, la masse des échantillons est moins contraignante puisque les mesures sont faites en régime permanent. A température et champ fixés, dans la limite des incertitudes expérimentales (variations absolues de l’ordre de 5 %), la capacité thermique mesurée doit être indépendante de la fréquence de travail dans une gamme de fréquences proches de la fréquence propre. Nous présentons en Figure 2.17

l'évolution fréquentielle de la capacité thermique mesurée sur un échantillon d'herbertsmithite protonée et sur un échantillon d'herbertsmithite deutérée sous différentes conditions de température et de champ. Nous observons pour les deux échantillons que la capacité thermique diminue à basse température, fort champ et haute fréquence (sauf en champ nul). Cet effet peut être inhérent aux échantillons : les spins nucléaires, qui contribuent à la chaleur spécifique sous champ par le biais d'une anomalie de Schottky, voir Chapitre 5, ne sont pas forcément à l'équilibre à l'échelle fréquentielle des mesures de modulation. L'évolution des taux de relaxation de certains spins nucléaires ( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^1\text{H}$ ) dans l'herbertsmithite est présentée en Figure 2.17, en fonction de la température et du champ. Ils diminuent effectivement rapidement lorsque la température diminue et que le champ augmente. Pour que les spins nucléaires soient à l'équilibre pendant les mesures, il faut que la fréquence de travail soit largement plus faible que leur taux de relaxation. Dans le cas contraire, la capacité thermique mesurée est dépourvue d'une partie de la contribution nucléaire. Les fréquences de travail utilisées pour les mesures présentées dans ce manuscrit, voir Chapitre 5, sont sélectionnées de façon à garantir des variations absolues inférieures à 5 % et à garantir des conditions optimales de fonctionnement (une phase proche de  $-45^\circ$ ) pour des champs  $B \in [0, 34]$  T et pour des températures  $T \geq 2$  K (cas protoné) ou  $T \geq 1$  K (cas deutéré), voir Figure 2.17.

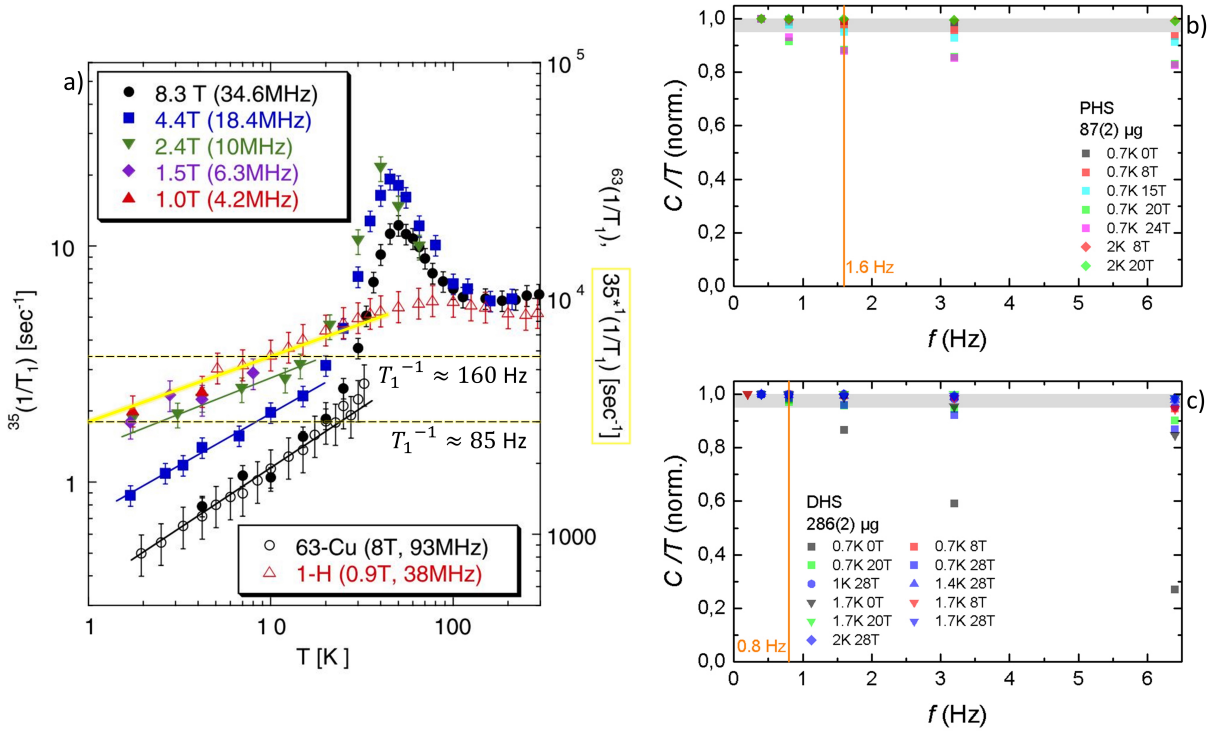


FIGURE 2.17 – a) Evolution des taux de relaxation de certains spins nucléaires ( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^1\text{H}$ ) dans l'herbertsmithite en fonction de la température et du champ. Sous 1 T environ, le taux de relaxation du spin du proton est de l'ordre de 85 Hz /160 Hz à 1 K /10 K. Les taux de relaxation diminuent lorsque la température diminue et lorsque le champ augmente. — D'après [Imai et al., 2008]. b) et c) Dépendance fréquentielle de la capacité thermique mesurée avec la méthode de modulation sur un échantillon d'herbertsmithite protonée (PHS) et sur un échantillon d'herbertsmithite deutérée (DHS) sous différentes conditions de température et de champ. Les séries de points sont normalisées à leur maximum. Des variations absolues de l'ordre de 5 % (régions grisées) correspondent aux incertitudes expérimentales typiques. En orange, nous indiquons la fréquence sélectionnée pour effectuer les mesures présentées dans ce manuscrit, voir Chapitre 5.

## ✓ Chapitre 2 — Résumé

**RMN et  $\mu$ SR** La RMN et la  $\mu$ SR sont des techniques complémentaires qui permettent d'étudier en volume l'environnement de sondes locales du magnétisme : les spins nucléaires et les spins de muons. Elles permettent ainsi d'obtenir des informations uniques sur les propriétés magnétiques statiques ou dynamiques, de façon ciblée (loin de défauts par exemple), sous réserve que les spins nucléaires sélectionnés ou les spins de muons implantés soient suffisamment couplés au système électronique d'intérêt. Les deux techniques permettent de sonder l'évolution temporelle d'une polarisation magnétique (aimantation nucléaire ou polarisation des spins de muons) sous l'influence des champs locaux internes, et ont toutes deux leurs avantages et inconvénients respectifs.

- \* Il est possible d'étudier n'importe quel échantillon avec la  $\mu$ SR alors que les mesures de RMN ne sont possibles que sur des échantillons contenant de « bons » noyaux (avec un spin, une bonne sensibilité, une relaxation ni trop rapide ni trop lente, etc.).
- \* Contrairement aux mesures de RMN, pour lesquelles l'aimantation nucléaire doit être définie au moyen d'un champ magnétique extérieur et manipulée par des impulsions radiofréquence résonantes, les mesures de  $\mu$ SR permettent de suivre l'évolution de la polarisation des spins de muons en champ extérieur nul.
- \* Alors que les positions des noyaux sont connues, les positions des muons implantés ne sont pas déterminées avec précision. En outre, les muons implantés représentent des charges et moments additionnels dans l'espace interstitiel et peuvent déformer localement la structure du matériau étudié.
- \* Comme le rapport gyromagnétique du muon est au moins trois fois supérieur aux rapports gyromagnétiques nucléaires, les mesures de  $\mu$ SR peuvent permettre de détecter de subtiles transitions magnétiques et des moments magnétiques gelés invisibles avec les mesures de RMN. Pour cette raison, la  $\mu$ SR est toute indiquée pour démontrer l'absence de gel magnétique au sein d'un matériau candidat liquide de spins.
- \* Les spins de muons sont majoritairement couplés à leur environnement par les interactions dipolaires, qui ne permettent pas de mesurer la susceptibilité électronique avec précision. Le couplage hyperfin peut être beaucoup plus fort pour des spins nucléaires judicieusement choisis.
- \* La fenêtre temporelle explorée par une mesure de  $\mu$ SR s'étend sur l'intervalle  $[0.01, 20] \mu\text{s}$  environ alors que la fenêtre temporelle explorée par une mesure de RMN s'étend sur l'intervalle  $[10 \mu\text{s}, \text{quelques minutes}]$  environ. Par conséquent, les deux techniques sont très complémentaires.

**Chaleur spécifique en champs intenses** Il est possible de mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon avec une technique DC, dite de relaxation, en régime transitoire, ou avec une technique AC, dite de modulation, en régime permanent. Dans le cadre de nos travaux sur de petits monocristaux d'herbertsmithite, voir Chapitre 5, nous avons opté pour la technique de modulation suite à des mesures préliminaires effectuées avec la technique de relaxation.



---

## Partie II

---

**Herbertsmithite : un spectre d'excitations sans gap**



Même s’il existe d’autres composés *kagome* quantiques, l’herbertsmithite représente la première et la meilleure matérialisation du modèle HAQK (modèle d’Heisenberg antiferromagnétique quantique sur le réseau *kagome*), qui est un des modèles les plus étudiés dans la quête d’un liquide de spins à deux dimensions, voir Chapitre 1. Ce minéral réalise un réseau *kagome* géométriquement parfait, décoré d’ions cuivre ( $S = 1/2$ ) en forte interaction antiferromagnétique ( $J \sim 180$  K), et ne présente pas de gel magnétique aux plus basses températures atteintes expérimentalement (de l’ordre de 20 mK, soit  $J/9000$ ) [Mendels et al., 2007]. De faibles anisotropies (interaction de Dzyaloshinskii–Moriya, anisotropie d’échange symétrique) [Zorko et al., 2008, El Shawish et al., 2010, Han et al., 2012a] et la présence d’impuretés magnétiques inter-plans *kagome* (ions cuivre sur les sites de zinc) induisant des défauts dans les plans (dilution magnétique par échange entre ions cuivre et ions zinc et /ou défauts magnétiques de nature plus complexe) [Zorko et al., 2017, Khuntia et al., 2020] constituent les écarts connus au modèle pur.

Pour cette raison, l’herbertsmithite est intensément étudiée depuis une quinzaine d’années : nous nous attendons à ce que l’état fondamental du modèle HAQK, ou un état qui lui soit connecté continûment, soit stabilisé par ce matériau. Les études numériques du modèle n’ont pas encore abouti à un consensus sur la nature de l’état fondamental, même si un scénario semble se démarquer des autres à l’issue des derniers travaux, voir Chapitre 1 : celui d’un liquide de spins sans gap avec des spinons fermioniques dont la structure de bandes présente des nœuds de Dirac, ou de toutes petites surfaces de Fermi aux extrémités de quasi-cônes, au niveau de Fermi [Ran et al., 2007, Hering et al., 2019]. Les études expérimentales de l’herbertsmithite sont donc essentielles pour élucider le problème, mais elles donnent aussi matière à controverse. Il faut rappeler qu’il est difficile de mesurer directement les propriétés intrinsèques aux plans *kagome*. Comme les impuretés magnétiques sont peu couplées au réseau d’ions cuivre *kagome*, elles constituent une assemblée de spins quasi-libres. Leur réponse domine toutes les quantités thermodynamiques à basse température et à bas champ, et masque les comportements propres aux plans *kagome* auxquels nous sommes intéressés. La RMN de l’oxygène 17 ( $I = 5/2$ ,  $\gamma/2\pi \simeq 5.772$  MHz.T<sup>-1</sup>) est sans doute la meilleure technique pour accéder à une mesure individuelle de la susceptibilité magnétique *kagome*, mais les spectres sont tout de même affectés par la présence d’ions cuivre inter-plans. Difficile à résoudre en utilisant une poudre, cette contribution parasite est plus facilement séparable en utilisant un monocristal. Deux études par RMN de l’<sup>17</sup>O ont mené à des conclusions contradictoires : une sur poudre, favorisant l’absence de gap dans le spectre d’excitations [Olariu et al., 2008] et une sur monocristal, montrant au contraire la présence d’un gap de l’ordre de 10 K [Fu et al., 2015].

Nous mettons fin à cette controverse et démontrons l’absence de gap en effectuant une nouvelle étude sur monocristal, en combinant plusieurs astuces (orientation et contraste) afin de mesurer des comportements réellement intrinsèques [Khuntia et al., 2020], voir Chapitre 4. Les mesures locales de susceptibilité statique (déplacement RMN) fournissent un premier élément de preuve contre la présence d’un gap (mesures effectuées par Panchanan Khuntia dans le cadre d’un post-doctorat antérieur à ce doctorat), et les mesures de susceptibilité dynamique (temps de relaxation spin-réseau) apportent la confirmation définitive. L’absence de gap et la nature fractionnaire des excitations [Han et al., 2012b] contraignent fortement le type d’état liquide de spins réalisé dans l’herbertsmithite même si la nature exacte des excitations reste à comprendre.

Nous soulignons le caractère énigmatique des excitations au travers de mesures de chaleur spécifique sous champs magnétiques intenses (collaboration avec Albin De Muer, Christophe Marcenat et Thierry Klein au LNCMI Grenoble), voir Chapitre 5. Nous nous affranchissons ainsi de la contribution des ions cuivre inter-plans (anomalies de Schottky), dont souffraient les études antérieures effectuées à bas champs [Helton et al., 2007, de Vries et al., 2008, Han et al., 2012a].



---

Nous nous appliquons à établir des points de comparaison entre les modèles proposés sur le plan théorique et nos observations, en utilisant notamment la méthode numérique HTSE+ $s(e)$  [Bernu et al., 2020] (collaboration avec Laura Messio et Bernard Bernu au LPTMC), mais nous constatons à regret que la « bonne description » des excitations nous échappe encore. Nous notons cependant que nos résultats expérimentaux fournissent de sérieuses contraintes pour les prochains développements théoriques.

Pour caractériser le liquide de spins et évaluer le rôle des perturbations dans la stabilisation de cet état, il est intéressant d'étudier sa robustesse sous l'effet d'un paramètre extérieur. D'une part, avec les mesures de RMN de  $^{17}\text{O}$  sur monocristal, nous confirmons l'existence d'une transition de phase quantique induite par le champ à très basse température, qui avait déjà été mise en évidence sur poudre [Jeong et al., 2011], voir Chapitre 4. Le liquide de spins transite vers un état magnétiquement gelé, caractérisé par un très faible moment. Nous observons aussi des instabilités sous champ dans nos mesures de chaleur spécifique, bien qu'elles semblent de nature différente que celles sondées par RMN, voir Chapitre 5. D'autre part, en utilisant la  $\mu\text{SR}$ , nous démontrons la robustesse du liquide de spins sous l'effet de la pression, alors que des résultats de susceptibilité macroscopique et de diffraction neutronique prônaient une transition de phase vers un état ordonné à longue portée [Kozlenko et al., 2012], voir Chapitre 6.

## Chapitre 3

### Echantillons étudiés et caractérisations

Les chercheurs du MIT ont été les pionniers des synthèses d'herbertsmithite, d'abord sous forme polycristalline [Shores et al., 2005], puis sous forme monocristalline [Han et al., 2011]. Les équipes françaises ont pu reproduire et adapter les mêmes synthèses, en parvenant à obtenir des échantillons de composition et de qualité équivalentes, sans phase parasite. Pour effectuer les mesures de RMN de  $^{17}\text{O}$  et de chaleur spécifique, voir Chapitre 4 et Chapitre 5, nous avons utilisé des monocristaux d'herbertsmithite préparés par Matias Velázquez à l'ICMCB (désormais au SIMAP). La voie de synthèse utilisée est semblable à celle développée au MIT [Velázquez et al., 2020] et permet de produire des cristaux purs, enrichis en  $^{17}\text{O}$  (enrichissement de l'ordre de 30 %) ou deutérés, de 2 à 3 mm de côté. La croissance lente (plusieurs mois) s'effectue en solution aqueuse à des températures de l'ordre de 200 °C. Les mesures de RMN ont été effectuées sur un monocristal enrichi en  $^{17}\text{O}$  pesant environ 6 mg, voir Figure 3.1. Les mesures de chaleur spécifique ont été effectuées sur deux petits éclats en forme de palet pour assurer un contact thermique optimal, extraits d'un monocristal pur (protoné) et d'un monocristal deutéré, voir Figure 3.1. Nous nommons ces échantillons PHS et DHS ; ils pèsent 87(2)  $\mu\text{g}$  et 286(2)  $\mu\text{g}$  respectivement.

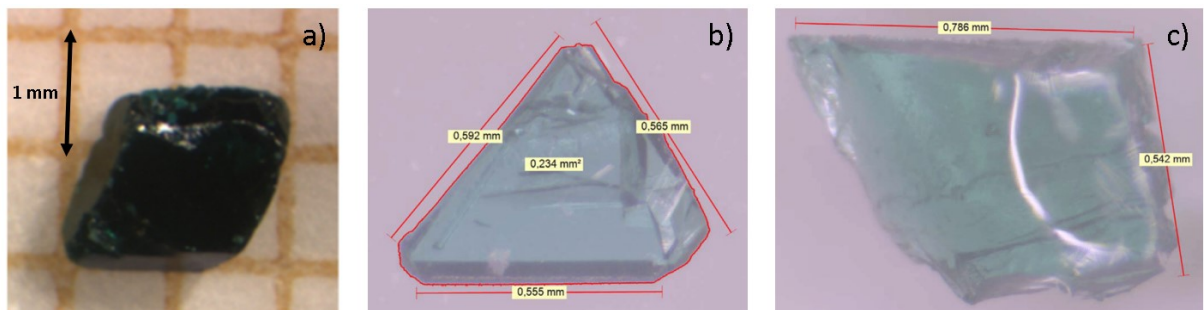


FIGURE 3.1 – Photographies et dimensions des cristaux utilisés pour les études de RMN et de chaleur spécifique. a) Echantillon enrichi en  $^{17}\text{O}$ . b) Eclat PHS : petit palet de forme triangulaire. Les dimensions indiquées sont de l'ordre de 0.6 mm. c) Eclat DHS : petit palet de forme trapézoïdale. Les dimensions indiquées sont de l'ordre de 0.8 et 0.5 mm.

Les trois échantillons ont été caractérisés avec des mesures de susceptibilité macroscopique par SQUID, voir Figure 3.2. Il s'agit de s'assurer d'une bonne uniformité des propriétés magnétiques entre l'échantillon pur, l'échantillon enrichi en  $^{17}\text{O}$ , l'échantillon deutéré, et les échantillons produits au MIT, et d'essayer de déterminer les différences de taux d'impuretés. La mesure de susceptibilité sur un seul cristal est délicate en raison de la masse d'échantillon limitée : le moment associé au porte-échantillon peut devenir comparable au moment associé à l'échantillon (surtout à haute température). Dans le cas des échantillons PHS et DHS, nous avons mesuré la susceptibilité en introduisant l'ensemble du batch dans une gélule. Pour l'échantillon enrichi en  $^{17}\text{O}$ , la mesure a été effectuée sur un seul cristal, bloqué par une faible quantité de laine de quartz (environ 5 mg), dont la susceptibilité vaut environ  $-4.07 \times 10^{-10} \text{ emu} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$ .

La contribution de spins quasi-libres domine le signal à basse température (queue de Curie) et masque le comportement de la susceptibilité intrinsèque. Moins importante à haute température, cette contribution affecte tout de même légèrement la pente de la susceptibilité mesurée. La susceptibilité à haute température dépend aussi de l'orientation du champ suivant les axes cristallins, bien que peu anisotrope (environ 10 % à 300 K) [Han et al., 2012a], voir Figure 3.2. Les ajustements de Curie-Weiss à haute température ( $150 \leq T \leq 300$  K) mettent en évidence des températures de Weiss de l'ordre de 300 K, reflétant la forte interaction antiferromagnétique entre sites *kagome* premiers voisins, voir Figure 3.2. Compte tenu de la forte valeur des interactions par rapport à la plage d'ajustement accessible, une étude plus fine utilisant les développements en séries à haute température donne  $\theta = J \sim 180$  K [Khuntia et al., 2020]. Pour décrire la susceptibilité à basse température, nous manquons d'un modèle détaillé : le comportement des impuretés magnétiques inter-plans est encore mal compris, et il n'est pas exclu que des défauts induits dans les plans puissent donner lieu à une contribution supplémentaire. De fait, nous nous cantonnons à de simples ajustements de Curie-Weiss en supposant que la contribution intrinsèque devient négligeable dans la gamme de températures sélectionnées ( $2 \leq T \leq 7$  K). Ces ajustements fournissent des températures de Weiss de l'ordre de 2 K, témoignant de corrélations antiferromagnétiques entre spins inter-plans, certes très faibles mais dont l'origine reste à déterminer. Les constantes de Curie obtenues sont directement reliées aux taux d'impuretés, voir Figure 3.2. Nous avons  $\theta = 1.671(13)$  K et  $C = 0.142(0)$  K.cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> pour le cristal enrichi en <sup>17</sup>O,  $\theta = 1.762(19)$  K et  $C = 0.138(1)$  K.cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> pour l'échantillon PHS, et  $\theta = 1.776(36)$  K et  $C = 0.182(1)$  K.cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> pour l'échantillon DHS. La constante de Curie attendue pour une mole de spins 1/2 avec un moment  $\mathbf{m} = 1\mu_B$  et un facteur de Landé  $g = 2.2$  est  $C = \mathcal{N}_A \mu_0 (2.2\mu_B)^2 / 16\pi k_B \simeq 0.454$  K.cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>. Nous estimons donc les taux d'impuretés suivants (fractions molaires) :  $f \simeq 31$  % pour l'échantillon enrichi en <sup>17</sup>O,  $f \simeq 30$  % pour l'échantillon PHS et  $f \simeq 40$  % pour l'échantillon DHS. Ces taux, estimés en supposant que la contribution intrinsèque est négligeable dans la gamme de températures des ajustements, peuvent donc être surestimés. De plus, ils peuvent ne pas correspondre uniquement à la fraction d'ions cuivre sur les sites de zinc.

De nombreuses questions restent donc ouvertes. La composition est-elle exactement  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ? Y a-t-il un excès de cuivre, y a-t-il des ions zinc dans les plans? Est-ce que des défauts induits dans les plans contribuent à la susceptibilité? Nous pensons toutefois que les écarts relatifs entre les taux estimés sont fiables : il y aurait donc  $q \simeq 1.3$  fois plus d'impuretés inter-plans dans l'échantillon deutéré que dans les échantillons protonés.

Il est vraiment difficile d'obtenir la valeur absolue du taux d'impuretés pour un échantillon donné, même en combinant plusieurs méthodes de caractérisation. Les résultats obtenus sont souvent discordants. Nous pouvons donner l'exemple du cristal dont provient l'échantillon DHS, que nous avons aussi caractérisé par analyse chimique ICP, diffraction de rayons X (il semble exister une corrélation entre le paramètre  $c$  et la composition [Velázquez et al., 2020]) et diffraction de neutrons. L'ICP donne une formule  $\text{Zn}_{0.88}\text{Cu}_{3.12}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . Le paramètre  $c$  déterminé par diffraction X indique une formule  $\text{Zn}_{0.76}\text{Cu}_{3.24}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . L'affinement neutronique fournit une formule  $\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{3.38}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  et indique l'absence d'ions zinc dans les plans *kagome*. Si les plans *kagome* ne contiennent effectivement que des ions cuivre (formule  $\text{Zn}_{1-f}\text{Cu}_{3+f}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ), les mesures de susceptibilité sont en faveur d'un taux d'ions cuivre sur les sites de zinc de l'ordre de 40 %.

Pour effectuer les mesures de  $\mu\text{SR}$  sous pression, voir Chapitre 6, nous avons utilisé un des premiers échantillons polycristallins français (pur), préparé par Fabienne Duc et Jean-Christian

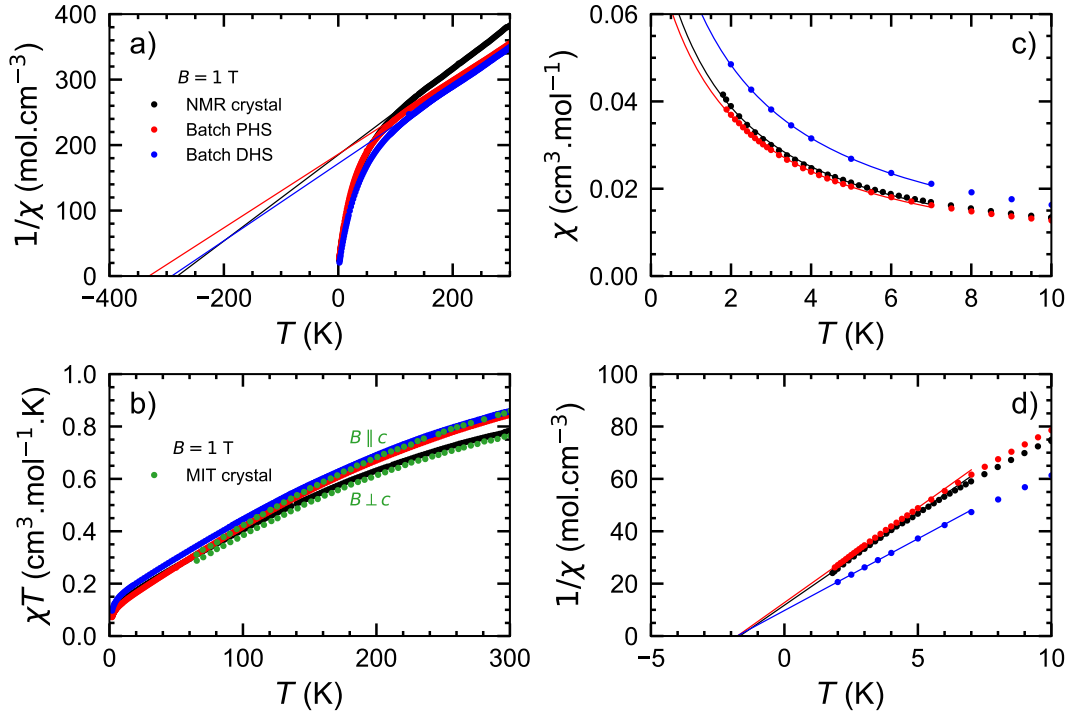


FIGURE 3.2 – Mesures de susceptibilité macroscopique sous 1 T effectuées sur le cristal (6 mg environ) utilisé pour l'étude de RMN, sur une collection de cristaux (même *batch*, 40 mg environ) comprenant le cristal dont est issu l'éclat PHS et sur une collection de cristaux (même *batch*, 56 mg environ) comprenant le cristal dont est issu l'éclat DHS. a) Ajustements linéaires de Curie-Weiss à haute température ( $150 \leq T \leq 300$  K). b) Comparaison des mesures sur les échantillons étudiés avec les mesures sur un cristal synthétisé au MIT, d'après [Han et al., 2012a]. Les écarts observés à haute température sont principalement expliqués par les différences d'orientation des cristaux sur leur support. c) et d) Les ajustements de Curie-Weiss à basse température ( $2 \leq T \leq 7$  K) indiquent les différences de taux d'impuretés entre les échantillons. Nous estimons qu'il y a environ 1.3 fois plus d'ions cuivre sur les sites de zinc dans l'échantillon deutéré que dans les échantillons protonés. Ces ajustements mettent en évidence de petites températures de Weiss, de l'ordre de 2 K : les impuretés sont corrélées.

Trombe au CEMES selon une voie de synthèse semblable à celle développée au MIT [Shores et al., 2005]. Cet échantillon, caractérisé par des mesures de rayons X et de susceptibilité macroscopique, ne présente pas de phase parasite dans les limites de détection. La constante de Curie déterminée à basse température est semblable à celle des cristaux protonés présentés plus haut.



**✓ Chapitre 3 — Résumé**

Nous avons effectué nos mesures de RMN, de chaleur spécifique en champs intenses et de  $\mu$ SR sous pression en utilisant des échantillons produits par nos collaborateurs français. Pour tous les échantillons d'herbertsmithite, la caractérisation des taux d'impuretés inter-plans est une tâche difficile. S'il est possible d'avoir une idée du rapport des taux d'impuretés entre deux échantillons, il est inenvisageable d'extraire les valeurs absolues de ces taux tant que le magnétisme de l'ensemble des défauts reste obscur. L'échantillon deutéré utilisé (chaleur spécifique) semble contenir environ 1.3 fois plus d'ions cuivre sur les sites de zinc que les échantillons protonés utilisés (RMN, chaleur spécifique et  $\mu$ SR). Les mesures de RMN effectuées dans le groupe révèlent plusieurs types de défauts dont la nature reste en cours d'investigation.



## Chapitre 4

### RMN de $^{17}\text{O}$ : fin de la controverse sur la présence d'un gap

Dans ce chapitre, nous détaillons des mesures de RMN de l'oxygène 17 sur un monocristal d'herbertsmithite de masse 6 mg, voir Chapitre 3. Les noyaux d'oxygène sont idéalement couplés aux ions cuivre *kagome*, puisqu'ils sont situés sur les chemins de superéchange. Nous nous servons de cette sonde locale pour extraire l'évolution de la susceptibilité intrinsèque et du taux de relaxation spin-réseau intrinsèque en fonction de la température et du champ, afin d'en caractériser l'état fondamental.

#### 4.1 Orientation du champ extérieur suivant l'axe $\mathbf{a}^*$ et contraste

Pour une orientation donnée du champ extérieur par rapport aux axes cristallins (autrement dit, par rapport aux axes propres du tenseur quadropolaire), le spectre RMN associé aux noyaux d'oxygène 17 situés dans un environnement identique est un quintuplet de raies qui résulte de la levée de dégénérescence quadropolaire : la raie centrale associée à la transition  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  et les quatre raies associées aux transitions  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ ,  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow 3/2$  et  $3/2 \leftrightarrow 5/2$ . Au premier ordre, sur une échelle de fréquence, la distance entre deux raies consécutives est égale à la fréquence quadropolaire correspondant à l'orientation choisie, voir Chapitre 2. Les spectres mesurés sur un monocristal d'herbertsmithite dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{c}$  n'exhibent pas un seul quintuplet de raies, alors que tous les sites d'oxygène sont en principe équivalents, voir Figure 4.1. Au moins deux quintuplets de raies sont identifiables, associés à deux environnements d'oxygène distincts. La contribution spectrale provenant de noyaux d'oxygène à proximité de défauts (D : *defect*, couplés à des ions cuivre inter-plans ou à des défauts induits dans les plans *kagome*) s'ajoute à celle des noyaux d'oxygène distants des défauts (M : *main*, couplés uniquement aux ions cuivre *kagome*). Les spectres à haute température (de l'ordre de 300 K) permettent d'extraire assez précisément les fréquences quadropolaires associées aux deux environnements dans cette configuration :  $^{(M)}\nu_{\text{q}}^{\text{c}} = 347(5)$  kHz et  $^{(D)}\nu_{\text{q}}^{\text{c}} = 290(10)$  kHz, voir Figure 4.1. La mesure du déplacement de la raie centrale attribuée aux sites M (la plus intense à haute température) en fonction de la température est une mesure de la susceptibilité locale représentative de la physique des plans *kagome*. Les deux quintuplets de raies (associés aux sites M et D) s'élargissent et se superposent d'autant plus que la température est abaissée : les deux raies centrales deviennent rapidement d'intensité équivalente et sont indissociables pour des températures inférieures à 70 K pour  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{c}$  [Fu et al., 2015]. La combinaison de deux astuces permet d'extraire la susceptibilité caractéristique des plans *kagome* jusqu'à des températures de l'ordre de 1 K : (i) se placer dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$  et (ii) utiliser une technique de contraste.

Dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$  [Fu et al., 2015], le champ extérieur forme un angle de  $60/90^\circ$  avec deux /une des trois liaisons Cu-O-Cu caractérisant chacun des triangles élémentaires formant les plans *kagome*, voir Figure 4.1. De fait, un spectre associé aux noyaux d'oxygène distants des défauts (M1 /M2) présente deux quintuplets de raies distincts (avec le quintuplet correspondant aux sites M1 deux fois plus intense que le quintuplet correspondant aux sites M2). De plus,



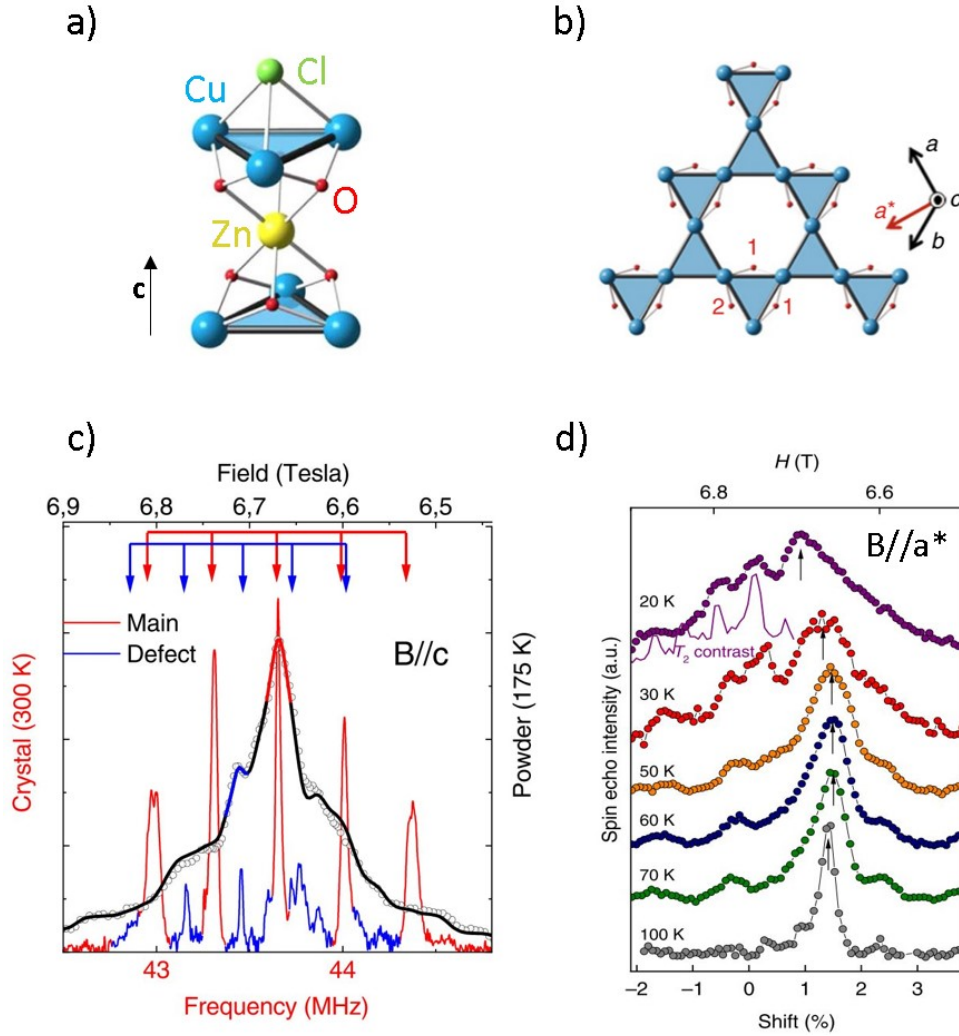


FIGURE 4.1 – a) et b) Environnement local des sites d’oxygène. L’Hamiltonien quadrupolaire n’est pas sensible à l’intensité du champ extérieur, mais dépend de l’orientation de ce dernier par rapport aux axes cristallins. Loin des défauts, il y a un seul site d’oxygène (M) dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{c}$ . En revanche, il y a deux sites d’oxygène (M1 et M2) dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$ . c) Spectres obtenus à haute température avec une poudre et avec un monocristal dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{c}$ . Au moins deux quintuplets de raies sont visibles (M et D). On peut déterminer  $^{(M)}\nu_q^c = 347(5)$  kHz et  $^{(D)}\nu_q^c = 290(10)$  kHz. d) Dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$ , les cinq raies correspondant aux sites M1 sont rassemblées en une seule raie intense car  $^{(M1)}\nu_q^{a^*}$  est très faible. Ceci permet de suivre le déplacement intrinsèque plus facilement que dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{c}$ . — D’après [Khuntia et al., 2020].

dans cette configuration, la fréquence quadrupolaire associée aux sites M1 ( $^{(M1)}\nu_q^{a^*} \sim 10$  kHz) est environ cinquante fois plus petite que la fréquence quadrupolaire associée aux sites M2 ( $^{(M2)}\nu_q^{a^*} \sim 500$  kHz) [Fu et al., 2015, Khuntia et al., 2020]. Par conséquent, les cinq raies correspondant aux sites M1 sont rassemblées en une seule raie intense, dont le déplacement peut être suivi plus facilement jusqu’à basse température. Nous établissons l’orientation  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$  grâce à un système de rotation, à partir d’une orientation  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \perp \mathbf{c}$  quelconque, voir Chapitre 2.

Ce déplacement reste biaisé par la contribution spectrale sous-jacente associée aux sites D. Pour résoudre ou diminuer l’impact de cette contribution parasite, nous utilisons des techniques de contraste (dans l’esprit, ces techniques sont assez similaires aux techniques employées en imagerie médicale IRM), voir Figure 4.2. Les noyaux d’oxygène sont moins bien couplés aux

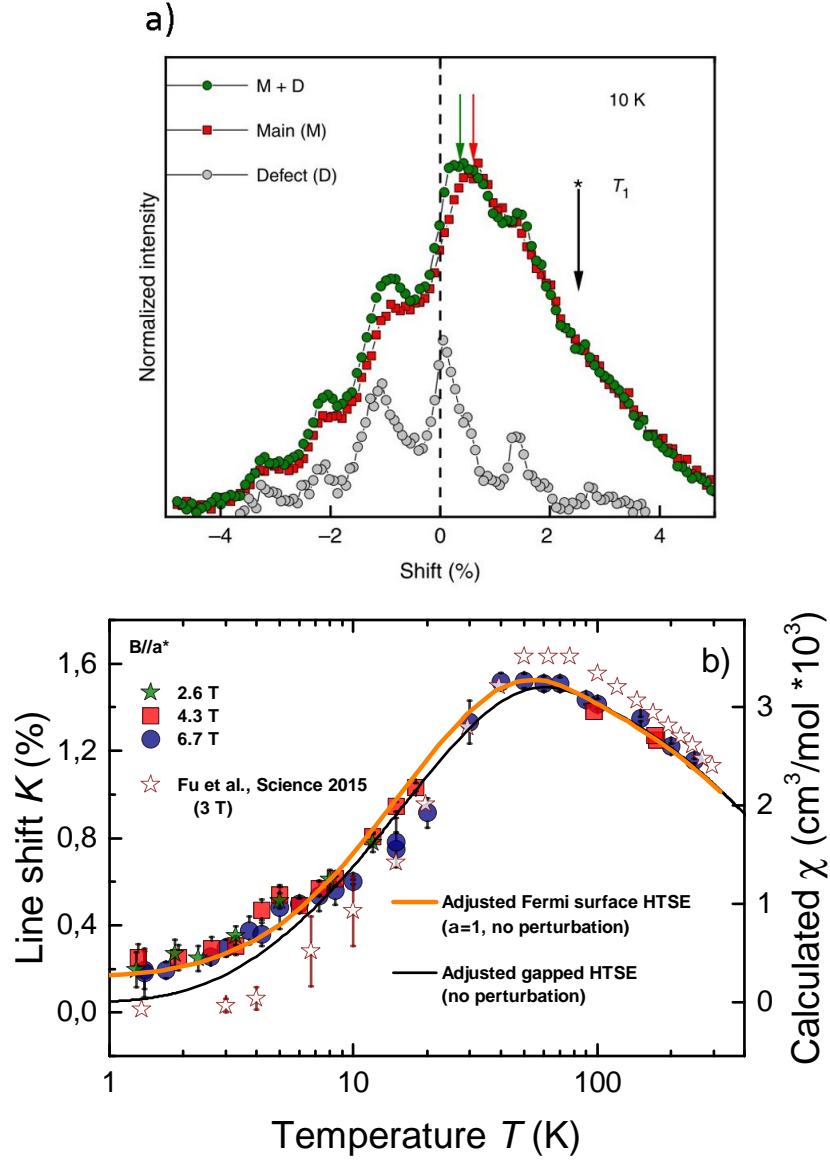


FIGURE 4.2 – a) Exemples de spectres obtenus dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$  à 10 K, pour un champ extérieur de l'ordre de 7 T. Gris : avec la première méthode de contraste (contraste  $T_2$ , sans séquence de préparation, avec  $\tau$  long), le spectre est dominé par la contribution des sites D, proches des défauts. La raie centrale associée aux sites D se situe autour de  $-1\%$  de déplacement. Rouge : avec la seconde méthode de contraste (contraste  $T_1$ , avec séquence de préparation et  $\tau$  court), le spectre est dominé par la contribution des sites M1, loin des défauts. Vert : sans utiliser de méthode de contraste. La flèche noire indique une position spectrale éloignée des contributions associées aux sites D, idéale pour effectuer des mesures de  $T_1$  intrinsèque. b) Evolution du déplacement intrinsèque (flèche rouge) en fonction de la température, pour différentes valeurs de champ. La susceptibilité locale ne présente pas le comportement activé qui avait été obtenu sans utiliser de méthode de contraste (flèche verte, étoiles marron) [Fu et al., 2015]. Courbes de susceptibilité simulées grâce à la méthode HTSE+ $s(e)$  [Bernu and Lhuillier, 2015] dans un cas sans gap (courbe orange) et dans le cas avec gap (courbe noire). — D'après [Khuntia et al., 2020].

défauts magnétiques qu'ils ne le sont aux ions cuivre *kagome* : les spins nucléaires associés aux sites D sont caractérisés par des temps de relaxation longitudinaux ( $T_1$ ) et transverses ( $T_2$ ) plus longs que ceux déterminés pour les spins nucléaires associés aux sites M1 et M2. Les spectres sont évalués à partir des échos de spins mesurés après une séquence de pulses  $\mathcal{P}\text{-}\mathcal{H}$ , où  $\mathcal{P}$  est une séquence de préparation et  $\mathcal{H}$  est la séquence de Hahn  $\pi/2\text{-}\tau\text{-}\pi$ . Avec  $\mathcal{P} = \emptyset$  et  $\tau$  long ( $\tau \geq 150 \mu\text{s}$ ),

nous obtenons des spectres dominés par la contribution des noyaux d'oxygène à proximité des défauts. Avec  $\mathcal{P} = \pi/2-t$ , où  $t$  est un délai suffisamment long pour que les spins des noyaux M1 et M2 soient à nouveau à l'équilibre au début de  $\mathcal{H}$ , et suffisamment court pour que les spins des noyaux D ne le soient pas ( $t \sim 100 \mu\text{s}$ ), et avec  $\tau$  court ( $\tau \sim 12 \mu\text{s}$ ), nous obtenons des spectres dominés par la contribution des noyaux d'oxygène distants des défauts. Le déplacement intrinsèque est mesuré à partir des spectres obtenus avec cette deuxième méthode de contraste, à trois fréquences d'irradiation correspondant à des champs extérieurs de l'ordre de 3, 4 et 7 T, voir Figure 4.2.

Sur toute la gamme de températures étudiées ( $T \in [1, 300] \text{ K}$ ), la susceptibilité locale attribuée aux plans *kagome* semble être indépendante du champ extérieur. Etant donné les barres d'erreur sur les points de déplacement et l'incertitude sur la valeur du déplacement chimique (qui fixe l'origine du déplacement magnétique), il est difficile de décrire précisément le comportement observé aux plus basses températures et de statuer sur la présence ou l'absence d'un gap. Néanmoins, une comparaison des données expérimentales avec les courbes de susceptibilité obtenues par la méthode HTSE+s(e), qui permet d'extrapoler les développements en séries à haute température jusqu'à température nulle [Bernu and Lhuillier, 2015, Bernu et al., 2020], semble être en faveur de l'absence de gap, voir Figure 4.2. La première étude de RMN de l'oxygène 17 sur monocristal [Fu et al., 2015], qui n'exploitait pas la méthode de contraste, concluait à la présence d'un gap de l'ordre de 10 K se fermant sous champ. En comparaison, nos données ne semblent pas présenter un tel comportement activé, suggérant un gap très inférieur à 10 K ou nul.

## 4.2 Mesures fines de temps de relaxation spin-réseau : absence de gap

Les mesures de temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  sont un outil très sensible pour démontrer ou réfuter la présence d'un gap dans le spectre d'excitations. En effet, rappelons que l'évolution du taux de relaxation  $T_1^{-1}$  en fonction de la température s'exprime en fonction de la susceptibilité dynamique locale, sondée à la fréquence de travail  $\nu$ , voir Chapitre 2 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1}(T) &= \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin,+}}(t) \mathbf{B}_{\text{loc.}}^{\text{spin,-}}(0) \rangle \exp(-2i\pi\nu t) dt, \\ \text{soit } \frac{1}{T_1}(T) &= \frac{k_B T}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} |A(\mathbf{q})|^2 \frac{\chi_{\perp}^{\prime\prime, \text{spin}}(\mathbf{q}, 2\pi\nu)}{2\pi\nu}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Dans le cas de la résonance magnétique des noyaux d'oxygène 17, cette fréquence est de l'ordre de 17 MHz /40 MHz pour un champ extérieur de l'ordre de 3 T /7 T, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 70 neV /165 neV. En principe, pour des champs inférieurs à 7 T, il est donc possible de détecter tout gap supérieur à 2 mK environ. Expérimentalement, c'est la température de base de l'échantillon qui est finalement le facteur limitant en RMN. Pour nos dispositifs standards à flux d'hélium, la température de base  $T \sim 1.2 \text{ K}$  est un ordre de grandeur plus faible que les valeurs fournies par les principales études numériques concluant à la présence d'un gap dans le spectre d'excitations du modèle HAQK [Yan et al., 2011, Depenbrock et al., 2012] et que la valeur fournie par la première étude de RMN sur un monocristal d'herbertsmithite [Fu et al., 2015]. La mesure de  $T_1$  est une mesure locale qui permet de séparer les différentes contributions au spectre d'excitations. A l'inverse, les meilleurs dispositifs de diffusion inélastique de neutrons sont limités à des résolutions de l'ordre de 10  $\mu\text{eV}$  ( $\sim 100 \text{ mK}$ ) et les mesures sur l'herbertsmithite aux plus basses énergies sont complètement dominées par la contribution des impuretés magnétiques inter-plans [Han et al., 2012b, Han et al., 2016].

Nous nous sommes essentiellement concentrés sur l'extraction de  $T_1^{-1}(T)$  pour des champs extérieurs de l'ordre de 3 et 7 T dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$ , et pour des températures comprises entre 1 et 10 K (auxquelles les excitations sont majoritairement d'origine magnétique). Nous déterminons les temps  $T_1$  à partir des courbes de relaxation, qui décrivent le retour de l'intensité de l'écho de spins à sa valeur maximale, en fonction du délai  $t$  entre un pulse de préparation  $\pi/2$  et la séquence de Hahn  $\pi/2-\tau-\pi$ . La durée typique des pulses  $\pi$  est de l'ordre de 6  $\mu\text{s}$ , ce qui revient à irradier sur une plage fréquentielle  $\Delta\nu$  de l'ordre de 150 kHz. Sur un axe de déplacement, cela revient à irradier sur une plage  $\Delta K$  de l'ordre de 0.85 % / 0.37 % pour un champ extérieur de l'ordre de 3 T / 7 T. Contrairement aux précédentes études sur poudre et monocristal [Olariu et al., 2008, Jeong et al., 2011, Fu et al., 2015], nous bénéficions d'une meilleure connaissance des aspects spectraux liés aux sites de défauts D puisque nous avons contrasté leur contribution. Pour une fréquence d'irradiation donnée, il est donc possible de choisir judicieusement l'intensité du champ extérieur (un intervalle spectral défini) afin d'effectuer une mesure de  $T_1$  intrinsèque, caractérisant les sites d'oxygène éloignés des défauts, voir Figure 4.2 et Figure 4.3.

Les études précédentes présentaient des mesures de temps de relaxation spin-réseau pour des positions proches des maxima spectraux. Nous montrons qu'il est préférable d'effectuer les mesures avec des positions correspondant à  $K > 2$  % pour  $B_{\text{ext.}} \sim 7$  T. En Figure 4.3, nous comparons les courbes de relaxation obtenues à 2 K dans les conditions suivantes : (i) à temps long ( $\tau = 150$   $\mu\text{s}$ ), à la position  $K = -2.18$  % et à temps court ( $\tau = 12$   $\mu\text{s}$ ), aux positions (ii)  $K = -1.71$  %, (iii)  $K = -0.99$  %, (iv)  $K = 0.48$  %, (v)  $K = 1.23$  %, (vi)  $K = 2.45$  %. Comme le montre la comparaison des spectres obtenus à temps court et à temps long, voir Figure 4.2 et Figure 4.3, la courbe de relaxation (i) caractérise principalement les sites d'oxygène voisins des défauts et la courbe de relaxation (vi) caractérise principalement les sites d'oxygène éloignés des défauts. Ces deux courbes de relaxation ont la forme attendue pour une irradiation partielle du spectre de noyaux de spin 5/2 [Mcdowell, 1995, Suter et al., 1998] :

$$M(t) = M_{\text{sat.}} \left[ 1 - \alpha \left[ a \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) + b \exp\left(\frac{-6t}{T_1}\right) + c \exp\left(\frac{-15t}{T_1}\right) \right] \right], \quad (4.2)$$

où  $a + b + c = 1$ .

Dans cette formule, le paramètre  $\alpha$  représente l'écart à une situation de saturation parfaite ( $\alpha = 1$ ). Les ajustements des courbes de relaxation (i) et (vi) fournissent les valeurs  ${}^D T_1(2 \text{ K}, \sim 7 \text{ T}) = 31(4)$  ms et  ${}^M T_1(2 \text{ K}, \sim 7 \text{ T}) = 4.4(3)$  ms. A 2 K et pour un champ extérieur de l'ordre de 7 T, le temps de relaxation spin-réseau associé aux sites d'oxygène voisins des défauts (D) est donc environ dix fois plus long que celui associé aux sites d'oxygène éloignés des défauts (M, valeur intrinsèque). Les courbes de relaxation (ii) à (v) ne peuvent être ajustées de façon satisfaisante avec la forme donnée par l'Equation 4.2. Elles sont mieux décrites par la combinaison des courbes de relaxation (i) et (vi), voir Figure 4.3. Pour les positions similaires à celles choisies dans les études précédentes sur poudre ou monocristal ( $K \in [0, 1.05]$  %) [Olariu et al., 2008, Jeong et al., 2011, Fu et al., 2015], le poids de la relaxation lente est de l'ordre de 40 %. Le temps caractéristique « moyen » obtenu pour ces positions est donc biaisé. A 2 K et pour un champ extérieur de l'ordre de 7 T, il est environ deux fois plus long que le temps caractéristique intrinsèque, voir Figure 4.3. Sur poudre, les poids spectraux sont redistribués et les corrections ne sont finalement pas si importantes.

Pour des champs extérieurs de l'ordre de 3 ou 7 T et pour des températures tendant vers 0 depuis 10 K, le déplacement intrinsèque décroît depuis une valeur proche de 0.6 % vers une

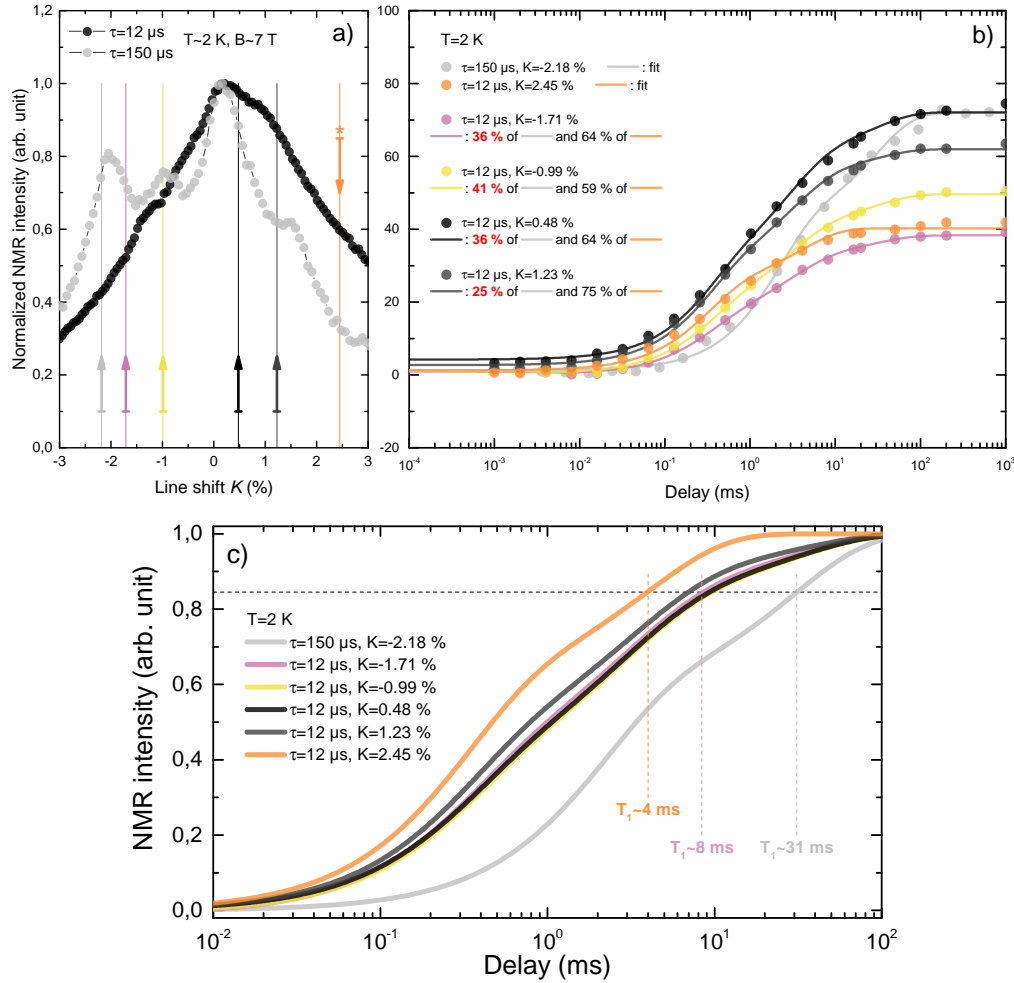


FIGURE 4.3 – a) Spectres obtenus à 2 K dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$ , normalisés au maximum d'intensité. Gris : spectre obtenu avec la première méthode de contraste. Noir : spectre obtenu sans utiliser de méthode de contraste. Les flèches indiquent différentes positions spectrales, pour lesquelles nous avons effectué des mesures de temps de relaxation spin-réseau. La flèche orange marquée d'une étoile indique une position spectrale éloignée des contributions associées aux sites D, idéale pour effectuer des mesures de  $T_1$  intrinsèque. b) Courbes de relaxation obtenues aux différentes positions. La courbe grise (obtenue avec  $\tau$  long à la position indiquée par la flèche grise) donne le temps de relaxation caractéristique des sites D. La courbe orange (obtenue avec  $\tau$  court à la position indiquée par la flèche orange) donne le temps de relaxation caractéristique des sites M1 et M2. Toutes les courbes de relaxation obtenues aux positions intermédiaires peuvent être décrites par une combinaison de ces deux courbes de relaxation (les poids attribués aux contributions des sites D sont indiqués en rouge). c) Résultats normalisés des ajustements pour rendre compte de l'évolution de  $T_1$  en fonction de la position spectrale. Le temps de relaxation intrinsèque (orange) est environ 2 fois plus court que le temps de relaxation « moyen » et 8 fois plus court que le temps de relaxation associé aux sites D (gris).

valeur nulle ou presque nulle, voir Figure 4.2, et le déplacement lié aux défauts décroît depuis une valeur proche de  $-1\%$  vers une valeur proche de  $-2\%$  [Khuntia et al., 2020]. Nous sommes donc convaincus que pour ces valeurs de champ et de température, les mesures de temps de relaxation spin-réseau pour des positions  $K > 2\%$  seront toujours dominées par le temps caractéristique intrinsèque. Nous présentons une série de courbes de relaxation correspondant à la fréquence d'irradiation  $\nu = 18.470\text{ MHz}$  et au champ extérieur  $B_{\text{ext.}} = 3.079\text{ T}$  ( $K = 3.90\%$ ) en Figure 4.4, et une série de courbes de relaxation correspondant à la fréquence d'irradiation  $\nu = 39.054\text{ MHz}$  et au champ extérieur  $B_{\text{ext.}} = 6.604\text{ T}$  ( $K = 2.45\%$ ) en Figure 4.5. Chacune de ces séries est ajustée

globalement avec la forme donnée par l'Equation 4.2 : les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont partagés puisque nous supposons que les mêmes transitions sont irradiées en conservant une position presque constante. Nous obtenons  $a = 0.33(1)$ ,  $b = 0.13(4)$  ( $c = 1 - a - b$ ) pour la première série et  $a = 0.38(2)$ ,  $b = 0.10(4)$  pour la seconde série. Ces deux couples de paramètres sont suffisamment proches pour imaginer que les mêmes transitions sont irradiées entre les deux séries de mesures : sur une échelle de déplacement, nous nous plaçons toujours à droite de la dernière raie attribuée aux sites D ( $K > 2\%$  pour  $B_{\text{ext.}} \sim 7\text{ T}$  et  $K > 3.5\%$  pour  $B_{\text{ext.}} \sim 3\text{ T}$ ), voir Figure 4.3.

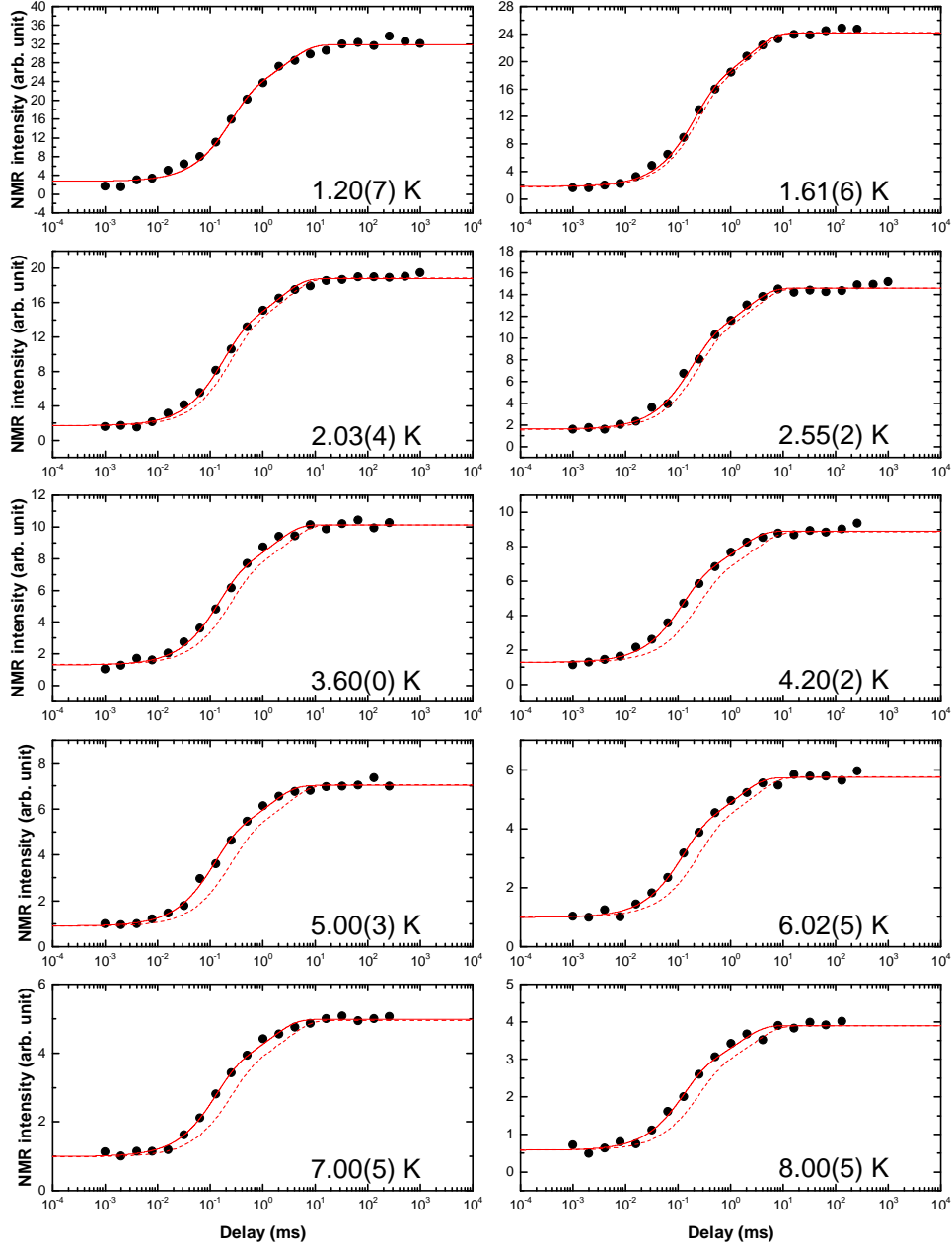


FIGURE 4.4 – Mesures de temps de relaxation spin-réseau pour  $\nu_{\text{irrad.}} = 18.470\text{ MHz}$ ,  $\tau = 20\ \mu\text{s}$ ,  $B_{\text{ext.}} = 3.079\text{ T}$  (soit  $K = 3.90\%$ ), pour différentes températures entre 1 et 10 K. Les courbes en trait plein représentent le résultat d'un ajustement global des courbes de relaxation  $M(t)$  suivant l'Equation 4.2, avec  $a = 0.33(1)$ ,  $b = 0.13(4)$  et  $c = 1 - a - b$ . Les courbes pointillées correspondent à la courbe obtenue à 1.20(7) K, qui sert de référence pour rendre compte de l'évolution de  $T_1$  en fonction de la température.

Pour chaque série, l'évolution du taux de relaxation spin-réseau en fonction de la température

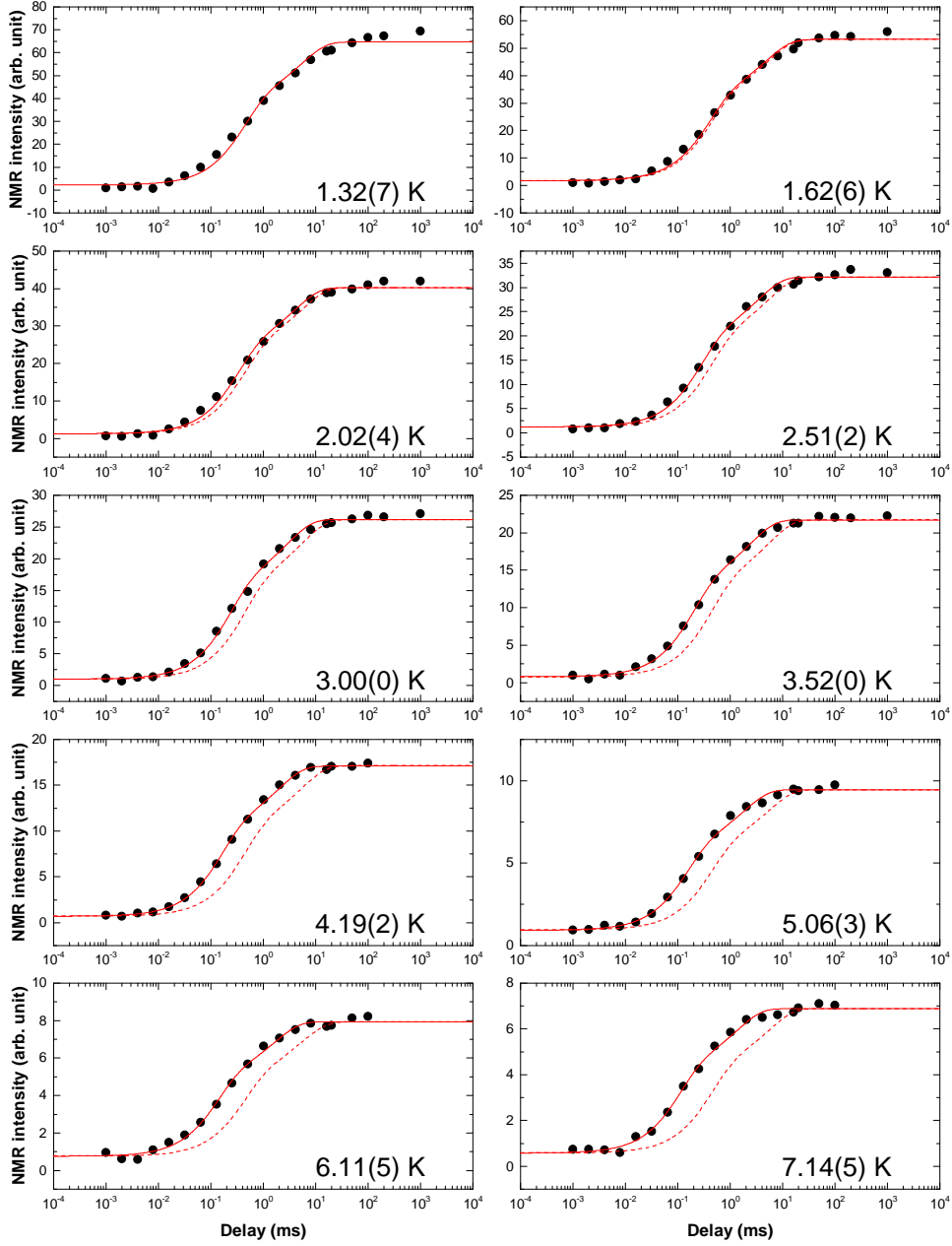


FIGURE 4.5 – Mesures de temps de relaxation spin-réseau pour  $\nu_{\text{irrad.}} = 39.054$  MHz,  $\tau = 12$   $\mu\text{s}$ ,  $B_{\text{ext.}} = 6.604$  T (soit  $K = 2.45$  %), pour différentes températures entre 1 et 10 K. Les courbes en trait plein représentent le résultat d'un ajustement global des courbes de relaxation  $M(t)$  suivant l'Equation 4.2, avec  $a = 0.38(2)$ ,  $b = 0.10(4)$  et  $c = 1 - a - b$ . Les courbes pointillées correspondent à la courbe obtenue à 1.32(7) K, qui sert de référence pour rendre compte de l'évolution de  $T_1$  en fonction de la température.

$T_1^{-1}(T)$  est représentée en Figure 4.6, et la comparaison est faite avec des résultats antérieurs obtenus sur poudre [Olariu et al., 2008, Jeong et al., 2011]. Pour les deux champs étudiés (de l'ordre de 3 et 7 T), le meilleur ajustement de  $T_1^{-1}(T)$  est obtenu avec une loi de puissance (une droite avec une échelle logarithmique sur les deux axes) :  $T_1^{-1}(T, \sim 3 \text{ T}) = 0.31(2)T^{0.34(4)}$  et  $T_1^{-1}(T, \sim 7 \text{ T}) = 0.13(0)T^{0.84(3)}$ . Aucune des tentatives d'ajustement avec une loi exponentielle d'activation (présence d'un gap) ne rend compte de ces données. Une simple simulation montre qu'il est impossible de réconcilier les données expérimentales correspondant à  $B_{\text{ext.}} \sim 7$  T avec la présence d'un gap supérieur à 100 mK, voir Figure 4.6. La précédente étude sur monocristal, qui n'utilisait pas la méthode de contraste, concluait à la présence d'un gap de l'ordre de 7 K

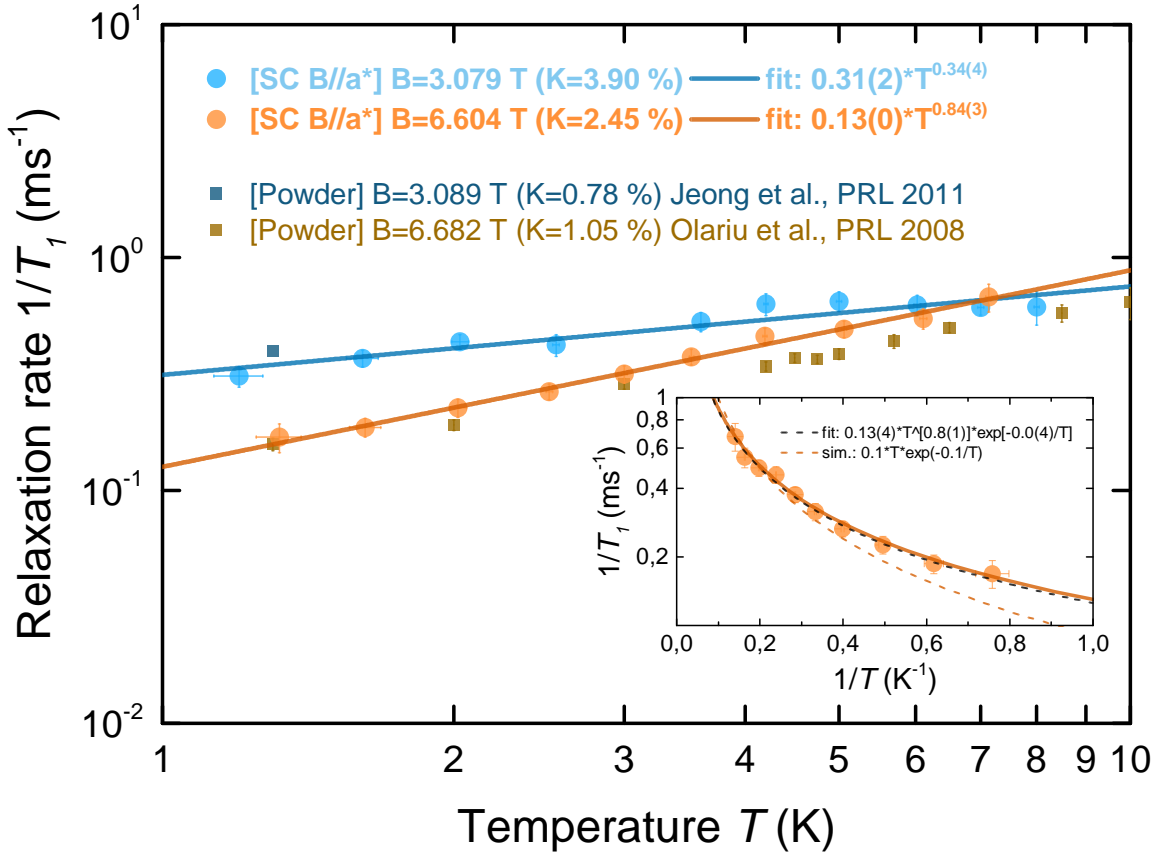


FIGURE 4.6 – Résultat des mesures de temps de relaxation spin-réseau entre 1 et 10 K sur monocristal (cercles) et comparaison avec des résultats antérieurs obtenus sur poudre (carrés) [Olariu et al., 2008, Jeong et al., 2011]. Pour la figure principale, l'échelle des deux axes est logarithmique. Le meilleur ajustement de l'évolution du taux de relaxation en fonction de la température est obtenu avec une loi de puissance pour les deux valeurs de champ étudiées. Ceci démontre la nature algébrique des corrélations et l'absence de gap. Insert : diagramme d'Arrhenius. L'ajustement avec la loi de puissance sur les données à 6.604 T est comparé au meilleur ajustement avec une loi d'activation. En imposant une telle description, la valeur maximale du gap serait de l'ordre de 100 mK : peu réaliste car largement inférieure à la plage de mesures et aux prédictions numériques.

pour un champ de l'ordre de 3 T et d'un gap de l'ordre de 3.5 K pour un champ de l'ordre de 6 T [Fu et al., 2015]. Avec une simulation similaire, nous nous rendons compte qu'il faudrait une valeur de gap considérablement plus faible pour décrire les données expérimentales correspondant à  $B_{\text{ext.}} \sim 3$  T. Ceci réfute formellement l'idée de la présence d'un gap à champ nul, de l'ordre de 10 K, qui se fermerait progressivement sous champ [Fu et al., 2015].

Nous déduisons que dans les gammes de températures et de champs sondées, le spectre d'excitations de l'herbertsmithite ne présente aucun gap de spin. Tous les états de type VBC et tous les états de type RVB avec gap sont donc exclus des états fondamentaux candidats. Nous pouvons proposer un état fondamental de type RVB sans gap pour l'herbertsmithite et, par extension, pour le modèle HAQK. Ces résultats mettent fin à une longue controverse. Toutefois, ils ne permettent pas de déterminer la nature précise de cet état de type liquide de spins car les prédictions théoriques sur l'évolution du taux de relaxation spin-réseau en fonction de la température sont trop peu nombreuses. Par exemple, si les excitations sont des spinons fermioniques dont la structure de bandes présente une surface de Fermi non ponctuelle, il n'est pas clair si le taux de relaxation doit suivre une loi de type Korringa  $\sqrt{1/TT_1(T)} \propto K(T)$ ,



caractéristique d'un liquide de Fermi. Un comportement de ce type, à priori indépendant du champ à basse température lorsque la susceptibilité magnétique est dominée par la susceptibilité de Pauli (indépendante du champ jusqu'à ce que le système soit complètement polarisé) semble incompatible avec nos données. Les déplacements RMN sont indépendants du champ dans la limite des incertitudes expérimentales, mais l'évolution du taux de relaxation spin-réseau en fonction de la température est dépendante du champ. A  $B_{\text{ext.}} \sim 3$  T, les raies sont moins séparées et nous irradiions sur une plus large gamme fréquentielle qu'à  $B_{\text{ext.}} \sim 7$  T. Il est possible que certaines raies associées aux noyaux D ne soient pas « filtrées », même aux positions  $K > 3.5$  %. Nous n'avons pas comparé les courbes de relaxation correspondant à différentes positions spectrales, comme nous l'avons fait pour  $B_{\text{ext.}} \sim 7$  T, voir Figure 4.3. Une étude méticuleuse de l'évolution du taux de relaxation intrinsèque en fonction du champ reste à entreprendre. Les lois de puissance observées sont plutôt typiques d'un liquide de spins algébrique. Dans ce cas, l'exposant est relié (d'une façon encore peu étudiée) à la portée des corrélations, sans doute affectées par l'intensité du champ [Hermele et al., 2008]. Notons tout de même, au sujet de cette dépendance en champ de  $T_1^{-1}(T)$ , que les données correspondant à  $B_{\text{ext.}} \sim 3$  T ne sont peut être pas aussi représentatives des propriétés intrinsèques que les données correspondant à  $B_{\text{ext.}} \sim 7$  T.

### 4.3 Des nœuds de Dirac à la formation de poches de spinons sous champ

Grâce à nos mesures de temps de relaxation spin-réseau, nous disposons d'une preuve indiscutable de l'absence de gap dans le spectre d'excitations de l'état stabilisé par l'herbertsmithite (au dessus de 1 K). L'évolution du taux de relaxation en fonction de la température suit une loi de puissance, que nous pouvons attribuer à la stabilisation d'un liquide de spins algébrique. Comme la susceptibilité de spins locale tend vers une valeur nulle ou quasi-nulle à température nulle, nous estimons que la densité d'états des excitations tend vers une valeur nulle ou quasi-nulle. Par exemple, à température nulle, les bandes de spinons peuvent être remplies jusqu'au niveau d'un nœud. Les liquides de spins  $U(1)$ -Dirac (avec deux nœuds de Dirac au niveau de Fermi) [Ran et al., 2007] ou  $\mathbb{Z}_2$ -Métal (avec une petite surface de Fermi aux extrémités de deux quasi-cônes) [Hering et al., 2019], qui sont des états fondamentaux possibles pour le modèle HAQK, pourraient être stabilisés par l'herbertsmithite. En revanche, le liquide de spins  $U(1)$ -Métal semble moins indiqué puisque la structure de bandes associée présente une large surface de Fermi [Ma and Marston, 2008]. Par conséquent, nous revenons sur les mesures de déplacement dans la même gamme de températures. Nous voulons tester la compatibilité entre la susceptibilité expérimentale et la susceptibilité calculée dans le cas d'une structure de bandes conique, voir Figure 4.7.

Du fait de l'absence de gap, nous faisons l'hypothèse que les spinons sont des fermions (s'il n'existe pas d'équivalent avec un *ansatz* fermionique, il est généralement admis qu'un *ansatz* bosonique ne peut décrire qu'un liquide de spins avec gap, ou un état ordonné si les spinons condensent). Nous faisons aussi l'hypothèse que les spinons forment des poches sous l'effet du champ extérieur, Figure 4.7, même si les champs de jauge induits peuvent favoriser le développement de niveaux de Landau [Ran et al., 2009]. La densité d'états et la susceptibilité s'expriment facilement, voir Annexe B. Cette dernière s'écrit :

$$\chi(T, B) = \frac{\tau \mathcal{A} \mu_B^2}{\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \frac{\mu_B B}{2} + \frac{2 (k_B T)^2}{\mu_B B} \left[ \frac{\pi^2}{12} + \text{Li}_2 \left[ -\exp \left( \frac{-\mu_B B}{k_B T} \right) \right] \right] \right], \quad (4.3)$$

où  $\tau$  est le nombre de vallées,  $\mathcal{A}$  est l'aire du système,  $v_F$  est la vitesse de Fermi des spinons et  $\text{Li}_2$  est la fonction dilogarithme. Nous présentons les résultats que nous obtenons pour des valeurs de champ extérieur de 0.1, 3 et 7 T en Figure 4.8, pour les paramètres correspondant à l'*ansatz*

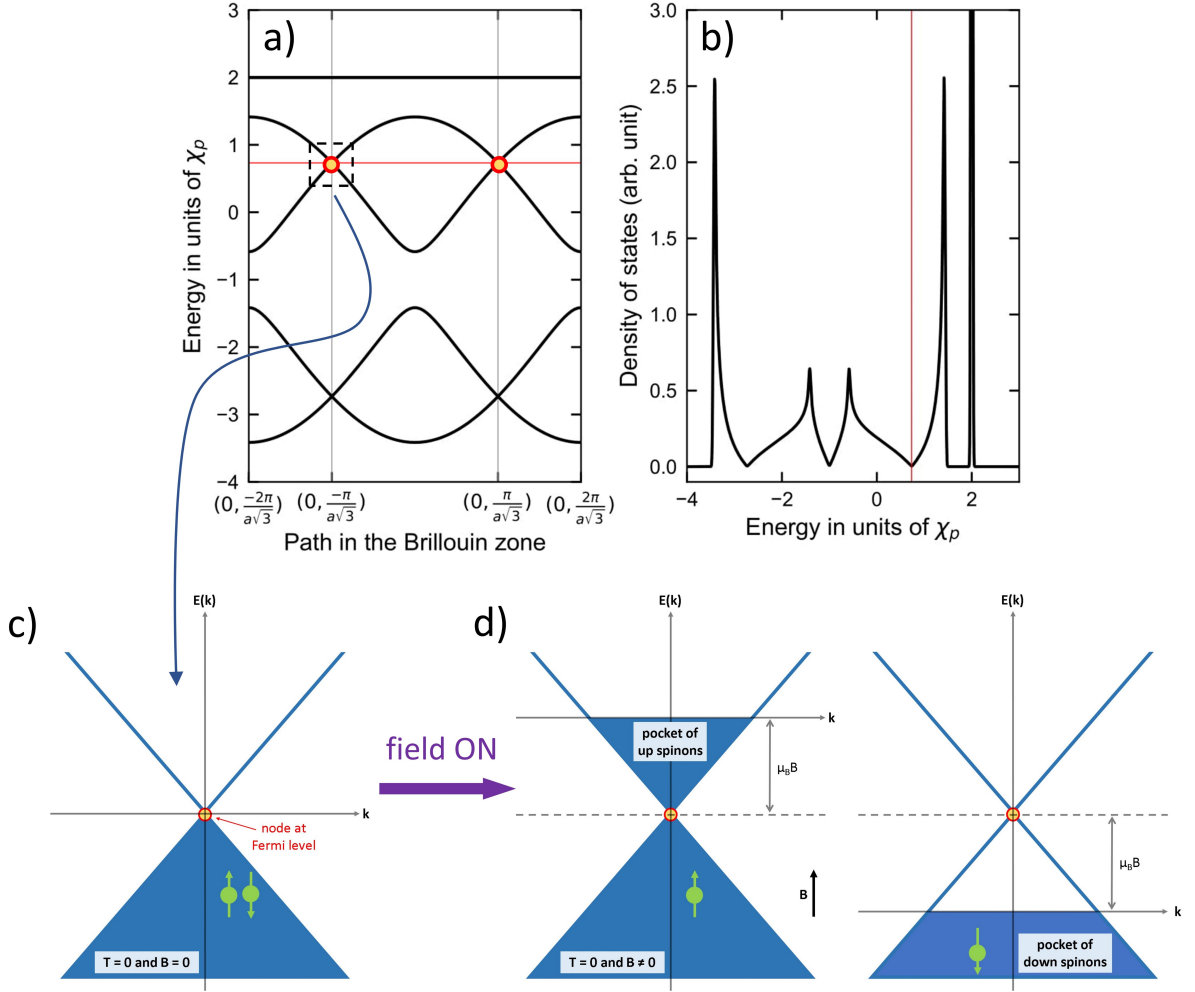


FIGURE 4.7 – a) et b) Structure de bandes et densité d'états associées à l'ansatz  $U(1)[0, \pi]$ . Les lignes rouges indiquent la position du niveau de Fermi (1 spinon par site). Les énergies sont en unité de  $\chi_p$ , le paramètre de champ moyen. Dans la zone de Brillouin, il y a deux nœuds de Dirac au niveau de Fermi. c) Pour des énergies suffisamment proches du niveau de Fermi (rectangle pointillé), la structure de bandes est simplement conique. A température nulle et champ nul, le cône inférieur est rempli de spinons  $up$  et  $down$  (flèches vertes). d) Lorsque le champ n'est plus nul, des poches de spinons se forment.

$U(1)[0, \pi]$  : deux vallées ( $\tau = 2$ ), dédoublement de la cellule unitaire ( $A \simeq 2.4 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), et vitesse de Fermi calculée à partir du paramètre de champ moyen  $\chi_p$  renormalisé par projection de Gutzwiller ( $\chi_p \simeq 0.4J$ ) [Hermele et al., 2008], voir Chapitre 1.

La vitesse de Fermi est proportionnelle à la largeur de bandes :  $v_F \propto \chi_p$ . Nous estimons qu'une structure de bandes simplement conique donne lieu à une susceptibilité compatible avec les données expérimentales (dans la limite des incertitudes sur la valeur du déplacement chimique et les points de déplacement) si l'on ajuste correctement le facteur  $\mathcal{A}/v_F^2$ , voir Figure 4.8. Il faut multiplier les calculs obtenus avec  $\chi_p = 0.4J$  (où  $J/k_B = 180 \text{ K}$ ) par un facteur de l'ordre de 1.4 pour les rendre compatibles avec les mesures de susceptibilité locale [Khuntia et al., 2020]. En gardant l'aire  $\mathcal{A}$  fixée, ceci revient à diviser  $\chi_p$  par un facteur  $\sqrt{1.4} \simeq 1.2$  :  $\chi_p$  doit être abaissé à  $\chi \sim 60 \text{ K}$ . Cette valeur est suffisamment proche de la valeur minimale autorisée par l'incertitude sur  $\chi_p$  et  $J$  ( $\chi_p = 0.40(4)J \in [65, 79] \text{ K}$ ) pour que nous n'écartions pas le scénario  $U(1)$ -Dirac. En tendant vers zéro à basse température et bas champ, la susceptibilité de spins locale semble compatible avec un scénario de spinons qui dispersent suivant des cônes de Dirac et qui forment

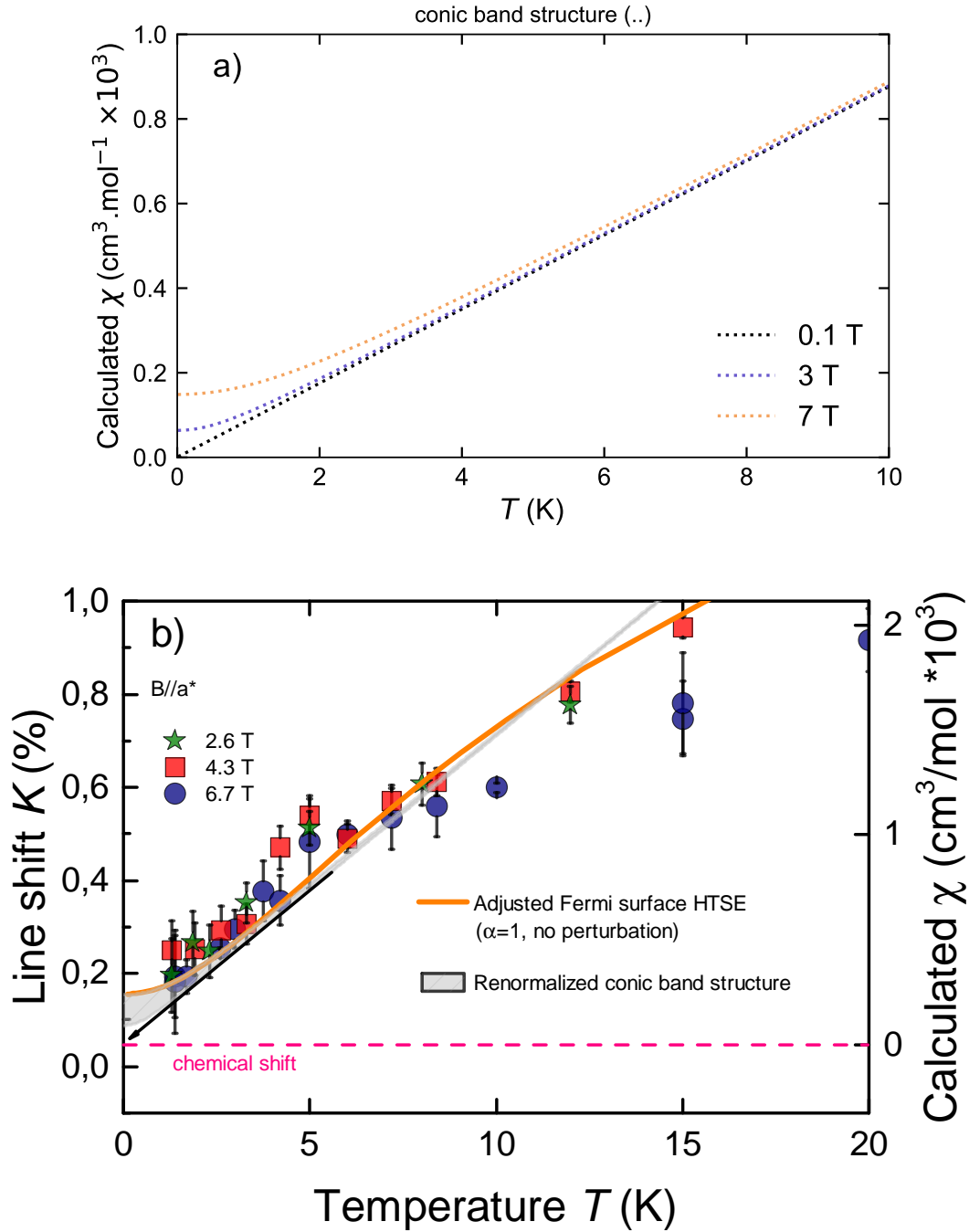


FIGURE 4.8 – a) Susceptibilité calculée pour différentes valeurs de champ, en considérant une structure de bandes simplement conique, selon l'Equation 4.3, avec les paramètres correspondant à l'ansatz  $U(1)[0, \pi]$  :  $\tau = 2$ ,  $A \simeq 2.4 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\chi_p = 0.4J$  ( $J/k_B = 180 \text{ K}$ ). b) Un bon accord est trouvé avec les données de susceptibilité locale, au moyen d'une petite renormalisation de la vitesse de Fermi, voir le texte. Ce modèle de spinons dispersant suivant des cônes de Dirac et formant des poches sous champ fournit un cadre permettant d'expliquer une petite susceptibilité finie à température nulle, proportionnelle au champ. Dans la limite  $B_{\text{ext.}} \rightarrow 0$ , la susceptibilité rejoint le niveau du déplacement chimique, en rose. La courbe en orange représente la susceptibilité obtenue par développement en série avec  $\alpha = 1$  en champ nul, voir Chapitre 5. — D'après [Khuntia et al., 2020].

des poches sous champ, voir Figure 4.8.

#### 4.4 Transition de phase induite par le champ à très basse température

Nous avons également effectué des mesures de temps de relaxation spin-réseau à très basse température (températures comprises entre 40 et 500 mK) pour un champ extérieur de l'ordre de 7 T dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{a}^*$ . Au moment du changement de cryostat et de la disposition du porte-échantillon dans le réfrigérateur à dilution (directement dans la chambre de mélange dans le cas de notre dispositif), nous avons pris soin de conserver l'orientation utilisée pour les mesures présentées précédemment. En Figure 4.9, nous présentons une série de courbes de relaxation correspondant à la fréquence d'irradiation  $\nu = 38.325$  MHz et au champ extérieur  $B_{\text{ext.}} = 6.469$  T ( $K = 2.63$  %), obtenues avec une séquence de pulses similaire à celle présentée plus haut. Un premier ajustement global est effectué avec la forme donnée par l'Equation 4.2, en partageant les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Nous obtenons  $a = 0.48(3)$ ,  $b = 0.00(6)$  ( $c = 1 - a - b$ ), et un accord d'autant plus mauvais que la température est basse : la forme des courbes de relaxation change avec la température, elles s'étirent à basse température, voir Figure 4.11. La combinaison de deux temps de relaxation distincts n'améliore pas l'ajustement. Il faut plutôt tenir compte d'une distribution (à priori intrinsèque) du temps de relaxation spin-réseau, se développant au fur et à mesure que la température est abaissée. Une telle distribution peut être modélisée par un développement de Kohlrausch-Williams-Watts  $\rho(\tau)$ , paramétré par le coefficient  $\beta$  qui sert à étirer les exponentielles de l'Equation 4.2 :

$$\exp\left[-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right] = \int_0^\infty \rho(\tau) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) d\tau, \quad (4.4)$$

$$\text{où } \rho(\tau) = \frac{-T_1}{\pi\tau^2} \sum_{k=0}^\infty \frac{(-1)^k}{k!} \sin(\pi\beta k) \Gamma(\beta k + 1) \left(\frac{\tau}{T_1}\right)^{\beta k + 1}.$$

La forme suivante peut donc être utilisée pour ajuster les courbes de relaxation :

$$M(t) = M_{\text{sat.}} \left[ 1 - \alpha \left[ a \exp\left[-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right] + b \exp\left[-\left(\frac{6t}{T_1}\right)^\beta\right] + c \exp\left[-\left(\frac{15t}{T_1}\right)^\beta\right] \right] \right], \quad (4.5)$$

où  $a + b + c = 1$ .

Dans ce cas, la valeur moyenne d'une distribution définie par les paramètres  $T_1$  et  $\beta$  s'exprime :  $\langle T_1 \rangle = T_1 \Gamma(1/\beta) / \beta$  [Lindsey and Patterson, 1980]. Nous effectuons donc un deuxième ajustement global des courbes de relaxation, avec la forme donnée par l'Equation 4.5, en partageant les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Nous obtenons  $a = 0.44(4)$ ,  $c = 0.56(4)$  ( $b = 1 - a - c$ ), avec un bien meilleur accord, voir Figure 4.9. Pour les deux ajustements, l'évolution du taux de relaxation en fonction de la température  $T_1^{-1}(T)$  est représenté en Figure 4.10, et la comparaison est faite avec des résultats antérieurs obtenus sur poudre [Olariu et al., 2008, Jeong et al., 2011] et les résultats obtenus à plus haute température.

Pour des températures inférieures à une température critique  $T_c$  de l'ordre de 500 mK, l'allure de  $T_1^{-1}(T)$  dévie singulièrement du régime en loi de puissance observé pour des températures comprises entre 1 et 10 K. Le taux de relaxation spin-réseau chute brutalement jusqu'aux plus basses températures atteignables, sur cinq décades environ, en suivant une loi d'activation, voir Figure 4.10. Ce changement de comportement, tout à fait comparable à celui mesuré sur poudre [Jeong et al., 2011], témoigne d'une transition de phase depuis l'état liquide de spins sans gap vers un état avec gap. Le meilleur ajustement du taux de relaxation est obtenu avec la loi  $T_1^{-1}(T) = 1(2)T \exp[-1.1(3)/T]$ , fournissant une valeur de gap de l'ordre de 1 K, voir Figure 4.10.

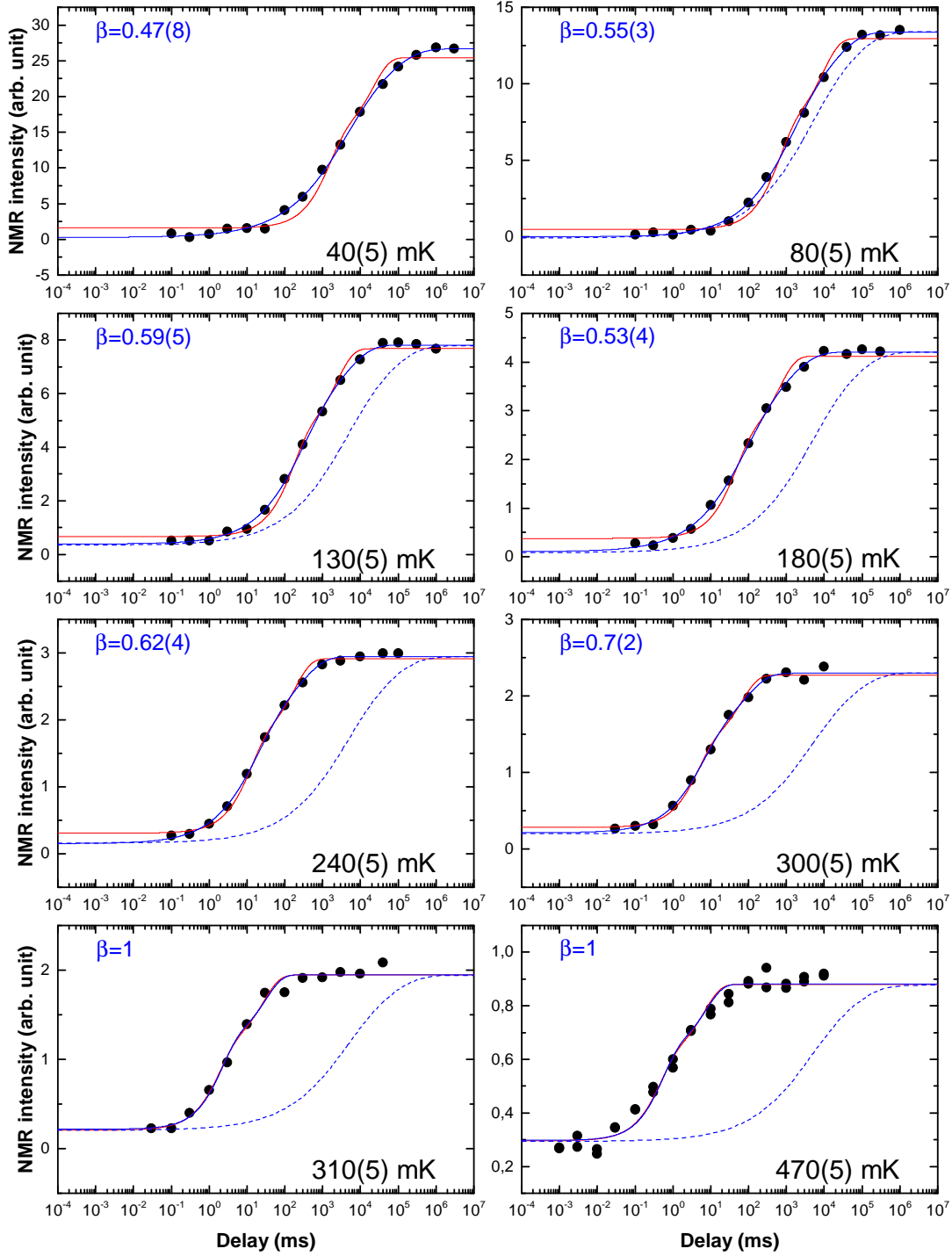


FIGURE 4.9 – Mesures de temps de relaxation spin-réseau pour  $\nu_{\text{irrad.}} = 38.325$  MHz,  $\tau = 20$   $\mu\text{s}$ ,  $B_{\text{ext.}} = 6.469$  T (soit  $K = 2.63$  %), pour différentes températures entre 40 et 500 mK. Les courbes en trait plein rouge représentent le résultat d'un ajustement global des courbes de relaxation  $M(t)$  suivant l'Equation 4.2, avec  $a = 0.48(3)$ ,  $b = 0.00(6)$  et  $c = 1 - a - b$ . Cet ajustement n'est pas optimal. En prenant en compte une distribution de temps de relaxation, les courbes en trait plein bleu représentent le résultat d'un ajustement global des courbes de relaxation  $M(t)$  suivant l'Equation 4.5, avec  $a = 0.44(4)$ ,  $c = 0.56(4)$  et  $b = 1 - a - c$ . Les courbes pointillées correspondent à la courbe obtenue à 40(5) mK, qui sert de référence pour rendre compte de l'évolution de  $T_1$  en fonction de la température.

Les mesures sur poudre pour différentes valeurs du champ extérieur (de l'ordre de 2 à 12 T) avaient permis de montrer que (i) l'état avec gap est induit par le champ extérieur au-delà

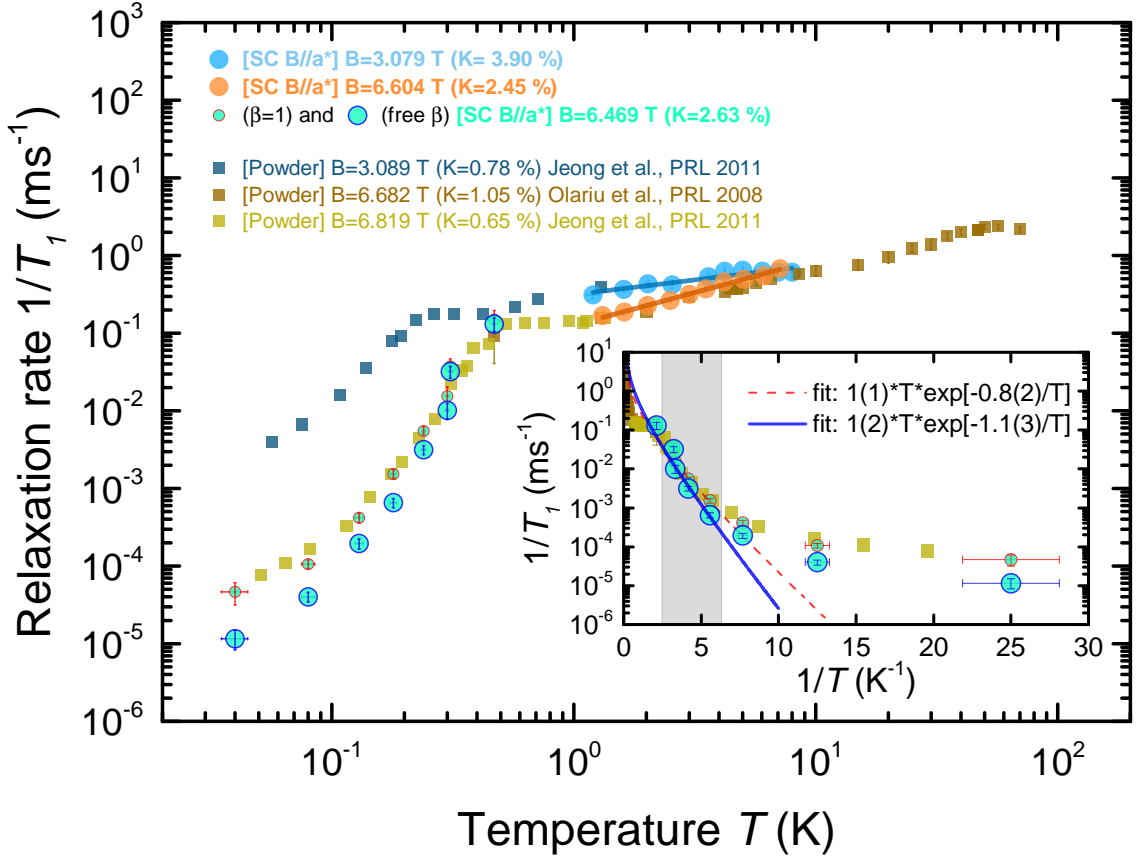


FIGURE 4.10 – Extension à basse température de la Figure 4.6 : mesures de temps de relaxation spin-réseau sur monocristal (cercles) et comparaison avec des résultats antérieurs obtenus sur poudre (carrés) [Olariu et al., 2008, Jeong et al., 2011]. Les petits cercles entourés de rouge sont déduits des courbes en rouge ( $\beta = 1$ ) de la Figure 4.9. Les grands cercles entourés de bleu sont déduits des courbes en bleu ( $\beta$  libre) de la Figure 4.9. Pour un champ extérieur de l'ordre de 6 ou 7 T, le taux de relaxation diminue soudainement aux plus basses températures, sur quatre décades environ. Insert : diagramme d'Arrhenius. Pour  $T < 1$  K, l'évolution du taux de relaxation en fonction de la température ne suit plus une loi de puissance. Elle suit plutôt une loi d'activation : ce changement d'allure traduit une transition de phase depuis l'état liquide de spins sans gap vers un état avec un gap. Les ajustements dans la gamme 150 – 400 mK (rectangle gris) fournissent une valeur de gap de l'ordre de 1 K.

d'une valeur critique  $B_c$  :  $T_c(B_{\text{ext.}}) \propto (B_{\text{ext.}} - B_c)^\delta$ , avec  $B_c = 1.55(25)$  T et  $\delta = 0.6(1)$ , (ii) l'élargissement spectral observé pour des températures  $T < T_c$  est relié au développement d'un paramètre d'ordre statique associé à un petit moment gelé, fortement renormalisé par les fluctuations quantiques (environ  $0.1 \mu_B$  pour un champ de l'ordre de 12 T) [Jeong et al., 2011]. Des mesures supplémentaires sur monocristal (pour d'autres valeurs de champ extérieur) seraient nécessaires pour établir un diagramme de phases précis et gagner des informations sur la nature exacte de l'état gelé. Néanmoins, nous donnons foi aux conclusions données par l'étude sur poudre puisque nous relevons des valeurs sensiblement identiques de température critique, de gap et d'élargissement pour un champ extérieur de l'ordre de 7 T, voir Figure 4.10 et Figure 4.12. L'origine de la transition de phase induite par le champ est encore énigmatique, mais elle se produit à des températures suffisamment faibles pour que les principales perturbations du modèle HAQK puissent en être responsables. Assistée par le champ extérieur, l'interaction de Dzyaloshinskii–Moriya peut mener à un état de Néel depuis un état liquide de spins [Cépas et al., 2008], voir Chapitre 1.

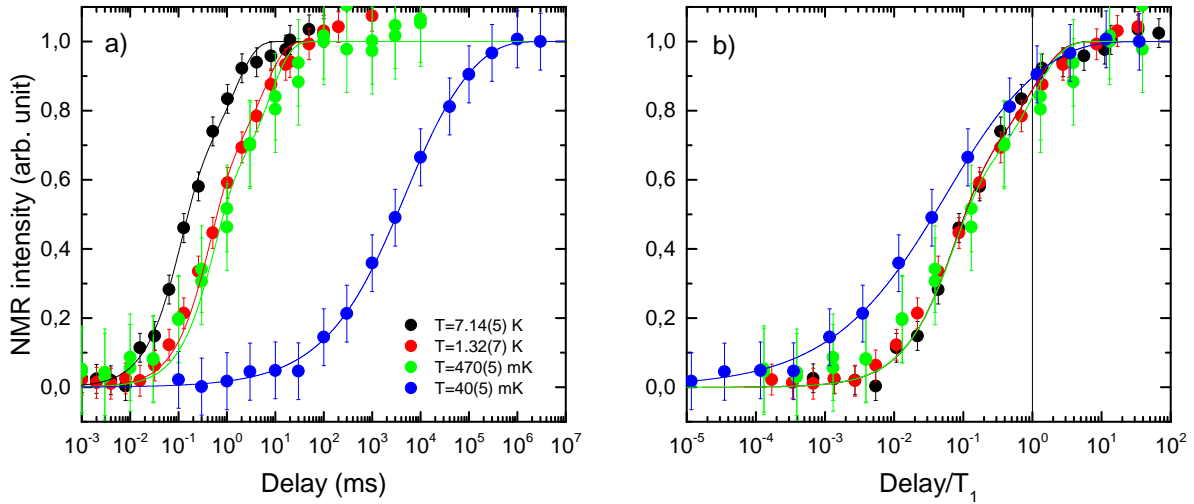


FIGURE 4.11 – a) Evolution des courbes de relaxation entre 7 K et 40 mK, pour un champ de l'ordre de 7 T. b) Les mêmes courbes, représentées en fonction de  $t/T_1$ . La forme des courbes de relaxation change à très basse température, ce qui est le signe du développement d'une distribution des temps de relaxation.

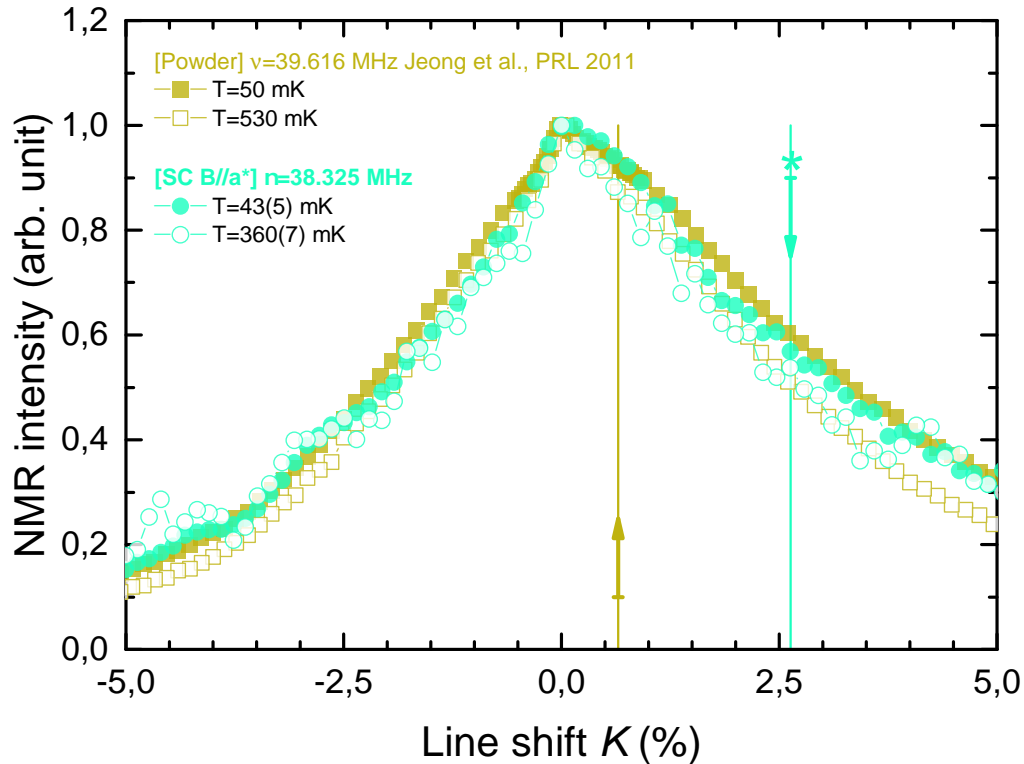


FIGURE 4.12 – Comparaison des spectres mesurés à très basse température sur poudre (carrés) [Jeong et al., 2011] et sur monocristal (cercles), pour un champ de l'ordre de 7 T. Les largeurs sont comparables, d'origine magnétique. Les flèches indiquent les positions auxquelles les mesures de temps de relaxation spin-réseau ont été effectuées.

✓ **Chapitre 4 — Résumé**

Nos mesures de RMN, en combinant plusieurs astuces (orientation, contraste), nous permettent d'extraire l'évolution de la susceptibilité intrinsèque et l'évolution du taux de relaxation spin-réseau en fonction de la température, pour plusieurs valeurs de champ. Nous montrons que l'état fondamental de l'herbertsmithite est caractérisé par un spectre d'excitations sans gap : le taux de relaxation spin-réseau suit une loi de puissance. C'est un indice de la stabilisation d'un liquide de spins algébrique, comme le liquide de spins décrit par l'ansatz  $U(1)[0, \pi]$ . En outre, les données de susceptibilité locale sont compatibles avec un modèle simple, où des spinons fermioniques dispersent suivant des cônes de Dirac, et forment des poches sous champ. Ces données ne sont tout de même pas assez précises pour que nous puissions déterminer le comportement exact de la susceptibilité dans les limites  $T \rightarrow 0$  et  $B \rightarrow 0$ . Nous ne pouvons pas exclure, par exemple, la stabilisation d'un liquide de spins avec une petite surface de Fermi de spinons. Ces résultats appellent à l'utilisation d'une technique complémentaire pour sonder la densité d'état des excitations magnétiques à basse énergie. Dans le chapitre suivant, nous utilisons donc la chaleur spécifique pour tenter de révéler la nature exacte des excitations (leur caractère fermionique, la forme de leur structure de bandes, etc.). Avec la RMN, une perspective intéressante serait d'étudier soigneusement la dépendance en champ du taux de relaxation spin-réseau. Nous avons aussi confirmé l'existence d'une transition de phase induite par le champ, à très basse température, depuis l'état liquide de spins sans gap vers un état magnétiquement gelé, caractérisé par un faible moment  $\leq 0.1 \mu_B$  et un petit gap de l'ordre de 1 K (chute brutale du taux de relaxation spin-réseau avec un comportement activé).





## Chapitre 5

### Chaleur spécifique en champs intenses : étude des excitations

Dans ce chapitre, nous détaillons des mesures de chaleur spécifique sur deux petits monocristaux d'herbertsmithite, voir Chapitre 3. L'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température et du champ est reliée à la nature des excitations. Son comportement à  $T \rightarrow 0$  peut donner de précieuses informations sur la densité d'états des excitations magnétiques, que nous cherchons à caractériser. Pour extraire la chaleur spécifique intrinsèque, nous avons effectué des mesures en champs intenses en utilisant une technique de modulation, voir Chapitre 2. Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été obtenues lors d'une semaine d'expériences au LNCMI Grenoble réalisées en septembre 2019 (collaboration avec Albin De Muer, Christophe Marcenat et Thierry Klein). Des mesures préliminaires avaient été effectuées par Edwin Kermarrec en 2011 puis dans le cadre de ce doctorat en mars 2018.

#### 5.1 Une « fenêtre de tir » très réduite à basse température

La chaleur spécifique totale, obtenue à l'issue d'une mesure à une température  $T$  et à un champ  $B$ , peut être décomposée comme la somme de quatre contributions :

$$C_v(T, B) = C_v^{\text{Kagome}}(T, B) + C_v^{\text{Addenda}}(T) + C_v^{\text{Phonons}}(T) + C_v^{\text{Schottky}}(T, B). \quad (5.1)$$

$C_v^{\text{Kagome}}(T, B)$  représente la chaleur spécifique des plans *kagome*, que nous voulons extraire.  $C_v^{\text{Addenda}}(T)$  représente la chaleur spécifique attribuée au dispositif expérimental et à la quantité de graisse utilisée ( $20 \pm 5 \mu\text{g}$ ) pour faire le contact thermique avec l'échantillon. C'est une contribution indépendante du champ, qui est déterminée avec une mesure « à vide » (avec la graisse mais sans échantillon). Elle est soustraite de la chaleur spécifique totale pour obtenir la chaleur spécifique propre à l'échantillon. Dans la suite nous emploierons le terme de chaleur spécifique totale pour désigner la chaleur spécifique propre à l'échantillon.  $C_v^{\text{Phonons}}(T)$  représente la chaleur spécifique attribuée aux vibrations du réseau cristallin. C'est aussi une contribution indépendante du champ. Elle n'est pas évidente à déterminer puisque l'herbertsmithite n'a pas d'analogie non magnétique. Néanmoins, à partir de résultats obtenus antérieurement sur poudre [Helton et al., 2007], en champ nul et dans la gamme de températures comprises entre 15 et 30 K, nous estimons que cette contribution devient rapidement négligeable pour des températures inférieures à 10 K : nous obtenons une loi du type  $C_v^{\text{Phonons}}(T) = 3(2) \times 10^{-4} T^3$ , conduisant à une borne supérieure de l'ordre de  $8 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 4 K.

Une étude antérieure sur poudre [de Vries et al., 2008] a permis de montrer que la chaleur spécifique attribuée aux impuretés magnétiques inter-plans est assez similaire à l'anomalie de Schottky générée par un système à deux niveaux (doublet), séparés par un gap d'énergie  $\Delta E$  :

$$C_v^{\text{Imp.}}(T, \Delta) = \frac{f \mathcal{N}_A k_B \Delta^2 \exp(\Delta/T)}{T^2 [1 + \exp((\Delta/T))^2]}. \quad (5.2)$$

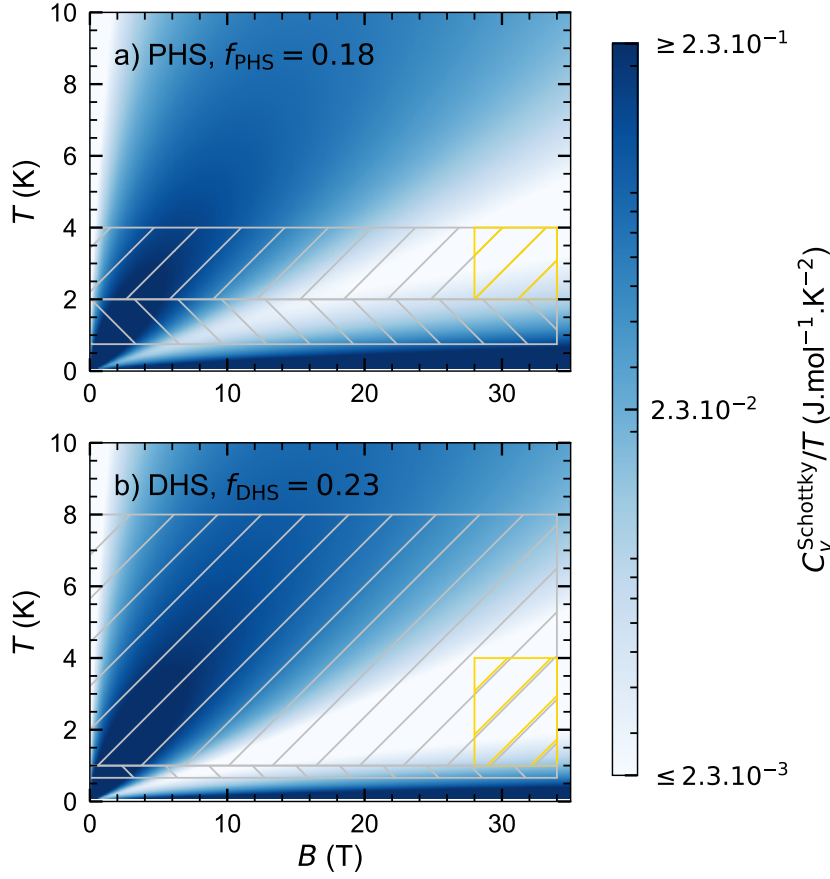


FIGURE 5.1 – Diagrammes  $B - T$  représentant la simulation des anomalies de Schottky (celle associée aux impuretés magnétiques inter-plans et celle associée aux noyaux) dans les cas : a) de l’herbertsmithite protonée, b) de l’herbertsmithite deutérée. L’échelle d’intensité (couleur) est définie entre 1 et 100 % d’une borne supérieure de  $C_v^{\text{Kagome}}(T, B)/T$ , que nous estimons à partir de résultats antérieurs obtenus sur poudre [de Vries et al., 2008]. Les zones blanches triangulaires sont les régions où la somme des anomalies de Schottky devient négligeable, et où nous pouvons mesurer directement la chaleur spécifique intrinsèque. Les zones hachurées en gris correspondent aux régions étudiées, avec des mesures en faisant varier la température à champ fixe ou en faisant varier le champ à température fixe, pour lesquelles l’erreur absolue  $\Delta C_v/C_v$  maximale est de l’ordre de 2 (//) à 5 % (\\\). Les zones hachurées en jaune correspondent aux régions où nous mesurons une chaleur spécifique indépendante du champ, voir Figure 5.3.

Dans cette formule,  $f$  représente la fraction de doublets par mole d’herbertsmithite (reliée à la fraction d’ions cuivre sur les sites de zinc inter-plans) et le gap en Kelvin  $\Delta = \Delta E/k_B$  correspond au gap Zeeman  $g\mu_B B/k_B$  (avec un facteur de Landé de l’ordre de  $g = 2.2$ ) pour des valeurs de champ supérieures à 2 T environ. Pour des valeurs inférieures, l’évolution du gap en fonction du champ est mal comprise. Le gap ne s’annule pas en champ nul : il est de l’ordre de 2 K, rappelant l’amplitude des interactions antiferromagnétiques entre les ions cuivre inter-plans [Han et al., 2016]. La température  $T_S$  associée au maximum de  $C_v^{\text{Imp.}}(T, \Delta)$  augmente avec le champ, proportionnellement à  $\Delta$  :  $T_S \simeq 0.4\Delta$ . Par exemple,  $T_S \simeq 1.8$  K pour  $B = 3$  T et  $T_S \simeq 21$  K pour  $B = 34$  T. Dans la limite des hauts champs, la contribution  $C_v^{\text{Imp.}}(T \ll T_S, \Delta) \sim \exp(-\Delta/T)/T^2$  devient négligeable.

Sous l’effet du champ, les noyaux de spin  $I \neq 0$  se comportent aussi comme des systèmes à plusieurs niveaux et sont à l’origine d’une autre anomalie de Schottky. Les formes des anomalies de Schottky correspondant à des systèmes à 3 ( $I = 1$ ), 4 ( $I = 3/2$ ) et 6 ( $I = 5/2$ )

niveaux sont données en Annexe C. Le rapport gyromagnétique  $\gamma$  du noyau de  $^2\text{D}$  ( $I = 1$ ) est environ six fois plus faible que le rapport gyromagnétique du noyau de  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ) donc  $\Delta(^1\text{H}) = \hbar\gamma(^1\text{H})B/k_{\text{B}} \simeq 6\Delta(^2\text{D})$  et  $T_{\text{S}}(^1\text{H}) \simeq 5T_{\text{S}}(^2\text{D})$ , car  $T_{\text{S}} \simeq 0.5\Delta$  dans le cas d'un système à trois niveaux. Par exemple,  $T_{\text{S}}(^1\text{H}) \simeq 5$  mK et  $T_{\text{S}}(^2\text{D}) \simeq 1$  mK pour  $B = 34$  T. Dans la gamme de températures accessibles expérimentalement ( $T > 660$  mK  $\gg T_{\text{S}}$ , car tous les noyaux ont un rapport gyromagnétique au moins quatre fois plus faible que celui du noyau de  $^1\text{H}$ ), chaque contribution nucléaire évolue selon  $C_v^{\text{Nuc.}}(T \gg T_{\text{S}}, \Delta) \sim (\Delta/T)^2$ . La contribution nucléaire est plus faible dans le cas d'une herbertsmithite deutérée que dans le cas d'une herbertsmithite protonée. Dans l'Equation 5.1, nous rassemblons la contribution des impuretés et la contribution nucléaire dans le terme  $C_v^{\text{Schottky}}(T, B) = C_v^{\text{Imp.}}(T, B) + C_v^{\text{Nuc.}}(T, B)$ .

Pour mieux se rendre compte des différences attendues entre les mesures faites sur un échantillon protoné et sur un échantillon deutéré, nous avons simulé  $C_v^{\text{Schottky}}(T, B)/T$  dans les deux cas, pour des températures comprises entre 0 et 10 K et pour des champs compris entre 0 et 34 T (la plus haute valeur accessible expérimentalement), en tenant compte de la différence typique de taux d'impureté (ratio  $q \simeq 1.3$ ), voir Chapitre 3. Ces simulations sont présentées en Figure 5.1, où l'intensité (couleur) minimale /maximale correspond à 1 % /100 % de la borne supérieure de  $C_v^{\text{Kagome}}(T, B)/T$  (0.23 J.mol $^{-1}$ .K $^{-2}$  environ) que nous estimons à partir de résultats antérieurs obtenus sur poudre [de Vries et al., 2008]. Pour évaluer la chaleur spécifique intrinsèque, caractéristique de l'état sans gap stabilisé par l'herbertsmithite ( $T \in [1, 10]$  K) : (i) il faut donc effectuer les mesures à haut champ, pour que  $C_v^{\text{Imp.}}(T, B)$  soit négligeable sur une gamme de quelques kelvins, (ii) il semble préférable d'utiliser un échantillon deutéré, pour lequel  $C_v^{\text{Nuc.}}(T, B)$  sera négligeable sur une plus large gamme de températures. En tout cas, nous disposons de « fenêtres de tir » expérimentales très réduites (zones blanches), voir Figure 5.1. Nous avons étudié un échantillon protoné (PHS) et un échantillon deutéré (DHS), voir Chapitre 3, pour des températures comprises entre 660 mK et 8 K et des champs compris entre 0 et 34 T (domaines hachurés en gris), voir Figure 5.1. Ceci nous permet de comparer les chaleurs spécifiques mesurées sur des échantillons de composition différente.

## 5.2 Mesure directe de la contribution *kagome* aux plus forts champs

Nous présentons les mesures de chaleur spécifique sur l'échantillon deutéré en Figure 5.2, sur de larges gammes de températures et de champs (températures comprises entre 1 et 8 K et champs compris entre 0 et 34 T). Comme attendu, au fur et à mesure que le champ augmente, nous observons le déplacement vers les hautes températures du maximum de l'anomalie de Schottky associée à la contribution des impuretés inter-plans. Il apparaît clairement que pour des champs supérieurs à 28 T environ, cette contribution parasite devient marginale dans la gamme de températures étudiée : son influence (modeste) est cantonnée aux températures supérieures à 4 K environ. Nous nous concentrons donc en premier lieu sur les mesures de chaleur spécifique obtenues aux températures inférieures à 4 K et aux champs supérieurs à 28 T. Pour ces conditions, nous avons estimé que la contribution totale des anomalies de Schottky n'excède pas la valeur de 16 mJ.mol $^{-1}$ .K $^{-2}$  (c'est la partie nucléaire à très basse température qui contribue), voir Figure 5.1. La contribution phononique n'excède pas 8 mJ.mol $^{-1}$ .K $^{-2}$ . Ces contributions sont largement inférieures à la borne supérieure estimée antérieurement pour la contribution intrinsèque [de Vries et al., 2008]. Nous sommes donc convaincus de sonder la chaleur spécifique intrinsèque aux plans *kagome*.

Nous présentons donc les mesures à 28, 31 et 34 T sur l'échantillon deutéré ( $1 < T < 4$  K) et sur l'échantillon protoné ( $2 < T < 4$  K) en Figure 5.3. Pour les deux échantillons et dans la limite des incertitudes expérimentales, l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température

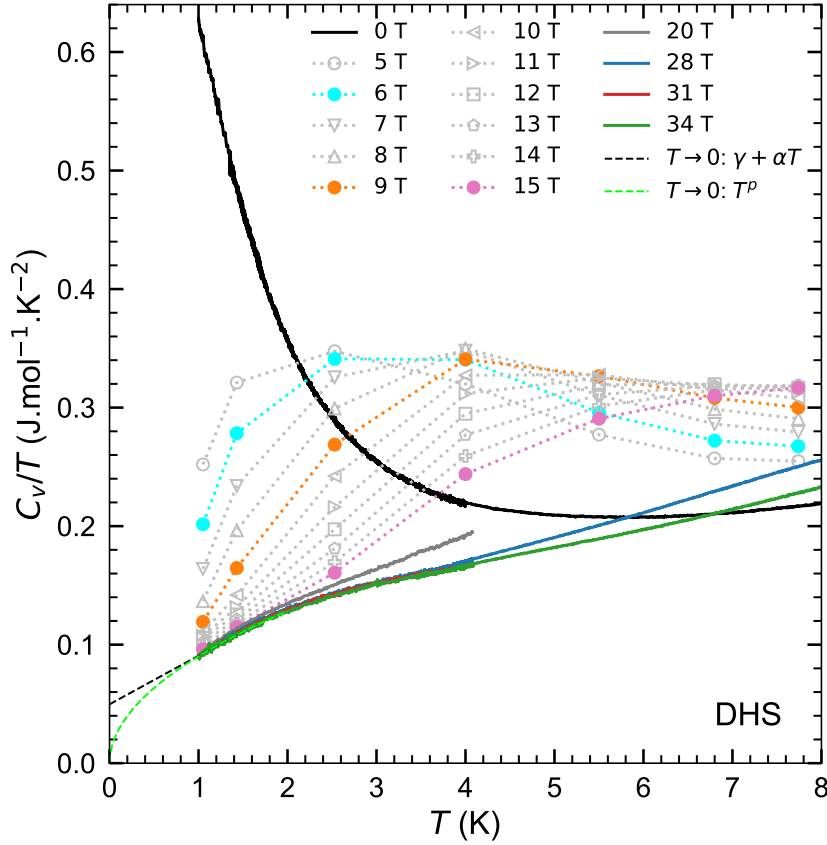


FIGURE 5.2 – Mesures de chaleur spécifique sur l'échantillon DHS, en fonction de la température, pour plusieurs valeurs de champ. Les courbes continues sont obtenues en faisant varier la température à champ fixe, les courbes discontinues sont obtenues en faisant varier le champ à température fixe. Lorsque le champ augmente, le maximum de l'anomalie de Schottky associée aux impuretés magnétiques inter-plans se déplace vers les hautes températures. Une chaleur spécifique indépendante du champ, ou faiblement dépendante du champ, se dévoile peu à peu. Elle correspond à la somme de la chaleur spécifique intrinsèque aux plans *kagome* et de la chaleur spécifique des phonons (négligeable à 4 K, faible à 8 K). Les courbes pointillées correspondent à divers ajustements, voir le texte et voir Figure 5.3.

n'est pas modifiée entre les trois valeurs de champs, ce qui laisse imaginer une indépendance en champ de  $C_v^{\text{Kagome}}(T)$ . Nous observons toutefois une différence d'amplitude considérable entre les deux séries de données, malgré une allure identique : la chaleur spécifique mesurée sur l'échantillon protoné est environ 1.23 fois plus grande que la chaleur spécifique mesurée sur l'échantillon deutéré. Cette valeur est relativement proche du rapport des constantes de Curie  $q \simeq 1.3$ , ce qui suggère que la différence d'amplitude des contributions *kagome* entre les deux échantillons est expliquée par la différence de taux d'impuretés entre les deux échantillons. Cette observation corrobore l'idée de la présence de défauts dans les plans *kagome*, reliés aux impuretés magnétiques inter-plans. La nature exacte des défauts dans les plans est encore mystérieuse car la stœchiométrie de l'herbertsmithite est débattue. Si la stœchiométrie est parfaite ( $\text{Cu}_{3+x}\text{Zn}_{1-x}$ ), la présence d'ions cuivre inter-plans implique une dilution équivalente des plans *kagome* due à la présence d'ions zinc et naturellement une réduction de la chaleur spécifique dans l'échantillon deutéré présentant plus d'ions cuivre inter-plans. Dans l'hypothèse d'un excès de cuivre, il est possible d'imaginer des défauts induits par les ions cuivre inter-plans, conduisant apparemment à une dilution effective dans les plans *kagome*.

Comme attendu d'après les mesures de RMN, l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température ne montre pas la présence d'un gap dans le spectre d'excitations. En effet, le

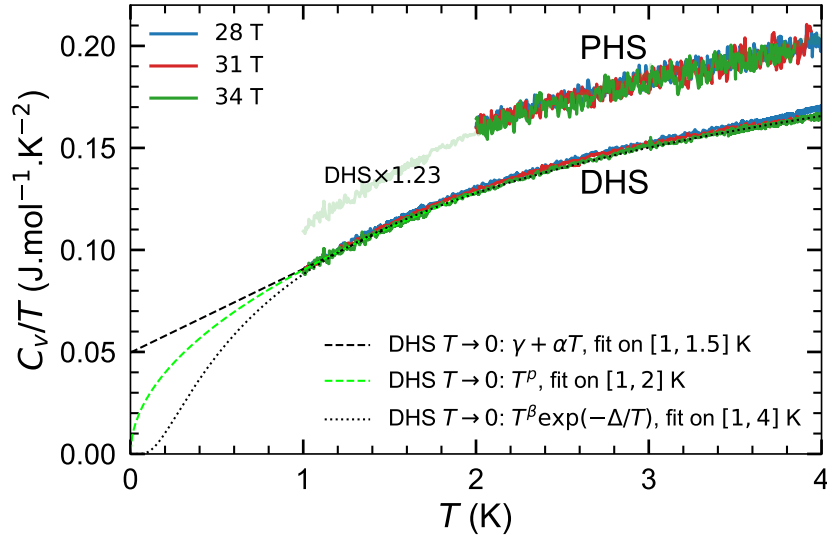


FIGURE 5.3 – Mesures de chaleur spécifique sur les échantillons PHS et DHS, en fonction de la température, aux plus forts champs. Dans la gamme de températures sélectionnée, nous pensons que la chaleur spécifique correspond à la contribution *kagome* uniquement. Elle est indépendante du champ, pour les deux échantillons. En multipliant la chaleur spécifique de l'échantillon DHS par un facteur 1.23, nous obtenons la chaleur spécifique de l'échantillon PHS. Les courbes pointillées correspondent à plusieurs ajustements, voir le texte. Le meilleur ajustement est obtenu avec la loi de puissance  $C_v(T) = 0.09T^{1.51}$ .

meilleur ajustement obtenu en forçant une loi d'activation fournit une valeur de gap très faible  $\Delta \simeq 500$  mK, voir Figure 5.3. Notons que même si l'état fondamental est gappé, on s'attend à ce que ce gap soit fermé sous 28 T.

Dans l'approximation de champ moyen, si les excitations sont des spinons fermioniques dont la structure de bandes présente une surface de Fermi non ponctuelle, et que la valeur du champ est assez faible pour que l'énergie magnétique n'excède pas l'énergie de Fermi, l'évolution de la chaleur spécifique à basse température suit en principe celle d'un liquide de Fermi :  $C_v(T) = \gamma T$ . Le coefficient de proportionnalité est alors l'analogie du coefficient de Sommerfeld. La concavité de la chaleur spécifique mesurée ne semble pas en faveur d'un tel scénario, voir Figure 5.3. Nous déterminons néanmoins une borne supérieure pour le coefficient  $\gamma$  en effectuant un ajustement avec la loi empirique  $C_v(T) = \gamma T + \alpha T^2$  sur les données correspondant à l'échantillon deutéré, pour des températures comprises entre 1 et 1.5 K. Nous obtenons  $\gamma = 50(8)$  mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup>. Cette valeur est bien plus faible que les valeurs obtenues dans le cas de systèmes *kagome* pour lesquels une surface de Fermi de spinons a été proposée : pour la zinc-brochantite et pour DQVOF,  $\gamma$  est de l'ordre de 200 à 400 mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup> [Clark et al., 2013a, Li et al., 2014]. Notons toutefois que de petites valeurs de  $\gamma$ , de l'ordre de 20 mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup>, ont été déterminées dans le cas des systèmes triangulaires organiques  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> et EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (matérialisant un modèle très différent du modèle HAQK), qui semblent également stabiliser un liquide de spins avec une surface de Fermi de spinons [Yamashita et al., 2008, Yamashita et al., 2011].

En utilisant les données correspondant à l'échantillon deutéré pour des températures comprises entre 1 et 2 K, le meilleur ajustement phénoménologique en loi de puissance  $C_v(T) = 0.09(0)T^{1.51(4)}$ , voir Figure 5.3. Un tel comportement suggère que la densité d'états des excitations s'annule aux plus basses températures, ce qui est compatible avec une relation de dispersion présentant des nœuds au niveau de Fermi.

## 5.3 Vers l'extraction de la contribution des impuretés à plus bas champ

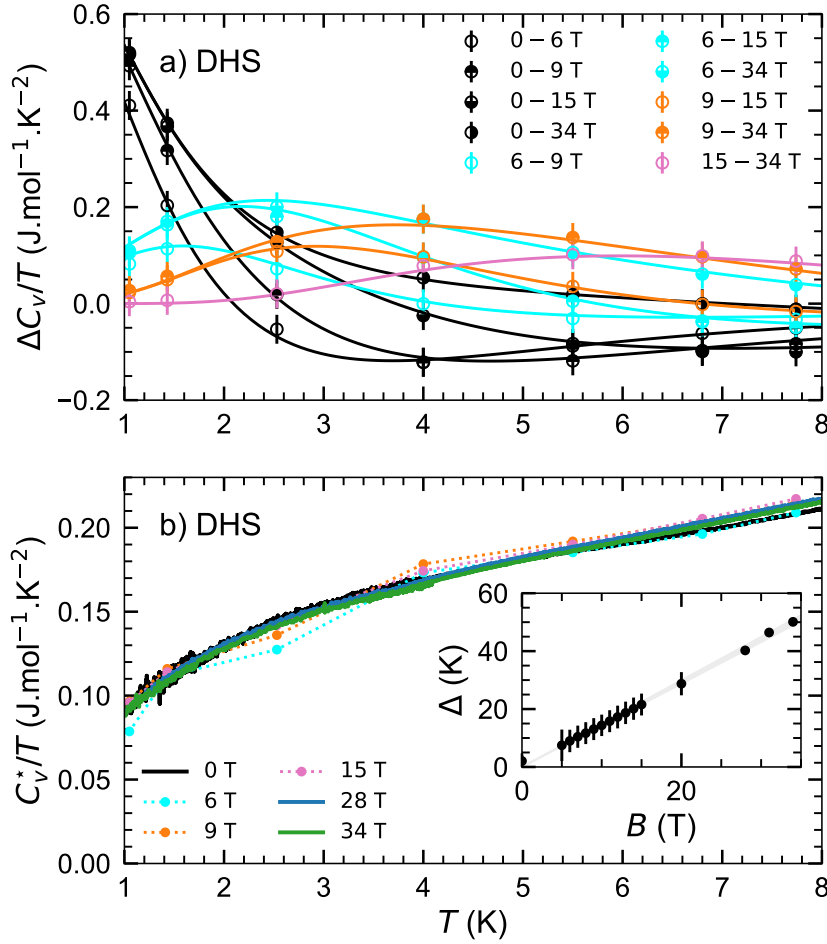


FIGURE 5.4 – a) Résultat de l’ajustement global des 120 différences déterminées à partir des données présentées en Figure 5.2, avec la forme donnée par l’Equation 5.4. Nous représentons seulement quelques courbes. b) Evolution de  $C_v^*(T)/T = C_v^{\text{Kagome}}(T)/T + C_v^{\text{Phonons}}(T)/T$ , déterminée en soustrayant l’anomalie de Schottky. Les courbes obtenues pour plusieurs valeurs de champ sont bien superposées. En insert, nous montrons l’évolution de la valeur du gap des impuretés en fonction du champ. Pour effectuer l’ajustement global, ces valeurs sont contraintes aux valeurs de gap Zeeman (sauf à champ nul), avec un facteur de Landé borné par des mesures d’ESR (fuseau gris). Les barres d’erreur correspondent aux écarts types des distributions gaussiennes, de l’ordre de 7 K pour des champs faibles ou intermédiaires.

Nous avons observé que la chaleur spécifique intrinsèque est indépendante du champ pour des températures comprises entre 1 et 4 K et pour des champs compris entre 28 et 34 T. Il ne paraît donc pas déraisonnable, dans notre cas, de conjecturer l’indépendance en champ de la chaleur spécifique intrinsèque pour tous les champs compris entre 0 et 34 T. D’ailleurs, cette indépendance en champ avait déjà été proposée au terme d’une étude sur poudre, pour des champs compris entre 0 et 9 T [de Vries et al., 2008]. Cette étude montre que l’hypothèse (forte) de l’indépendance en champ de la chaleur spécifique intrinsèque est défendable : la partie dépendante du champ de la chaleur spécifique totale peut être modélisée uniquement par l’anomalie de Schottky attribuée aux impuretés inter-plans. La forme phénoménologique employée pour décrire cette dernière est relativement simple, même aux plus bas champs. C’est une somme d’anomalies de Schottky avec

une petite distribution de la valeur du gap entre les deux niveaux :

$$\overline{C}_v^{\text{Imp.}}(T, \Delta, \sigma) = \int C_v^{\text{Imp.}}(T, \tilde{\Delta}) \rho_{\Delta, \sigma}(\tilde{\Delta}) d\tilde{\Delta}. \quad (5.3)$$

Dans cette formule,  $\rho_{\Delta, \sigma}$  est une distribution gaussienne de moyenne  $\Delta$  et d'écart type  $\sigma$ , et l'intégrale est typiquement évaluée sur le support  $[\Delta - 6\sigma, \Delta + 6\sigma] \cap \mathbb{R}^+$ . Sous cette hypothèse d'indépendance en champ de la chaleur spécifique intrinsèque, la soustraction de deux courbes de chaleur spécifique totale obtenues à deux valeurs de champ différentes ( $B_1$  et  $B_2$ ) doit être reproduite par la soustraction des anomalies de Schottky associées :

$$\Delta C_v^{1,2} \equiv C_v(T, B_1) - C_v(T, B_2) = f \left[ \overline{C}_v^{\text{Imp.}}(T, B_1) - \overline{C}_v^{\text{Imp.}}(T, B_2) \right]. \quad (5.4)$$

Un ajustement global de plusieurs différences permet d'extraire l'anomalie de Schottky spécifique à chaque valeur de champ, et il est alors possible d'extraire la partie indépendante du champ de la chaleur spécifique totale, comprenant la chaleur spécifique intrinsèque et la chaleur spécifique des phonons :  $C_v^*(T) = C_v^{\text{Kagome}}(T) + C_v^{\text{Phonons}}(T)$ . Cette étude précédente exploite  $C_7^2 = 21$  différences offertes par des mesures de chaleur spécifique pour 7 valeurs de champ comprises entre 0 et 9 T.

Nous reproduisons avec nos données le même type d'analyse en exploitant les  $C_{16}^2 = 120$  différences offertes par nos mesures de chaleur spécifique sur l'échantillon deutéré pour 16 valeurs de champ comprises entre 0 et 34 T, voir Figure 5.2. Nous parvenons à la même conclusion : pour la large gamme de champs étudiée, et pour des températures comprises entre 1 et 8 K, la partie dépendante du champ de la chaleur spécifique totale peut être modélisée uniquement par l'anomalie de Schottky attribuée aux impuretés inter-plans, en utilisant la forme donnée par l'Equation 5.3. Notre ajustement global (17 paramètres partagés pour décrire les 120 différences) est très bon, voir Figure 5.4. Excepté pour la valeur en champ nul, la valeur moyenne du gap au champ  $B$  est contrainte à la valeur du gap Zeeman  $g\mu_B B/k_B$ , où le facteur de Landé  $g$  des impuretés est borné par des mesures d'ESR :  $g \in [2.14, 2.23]$  [Khuntia et al., 2020]. L'écart type de la distribution de gap tend à s'annuler aux forts champs, voir Figure 5.4. Nous obtenons une valeur de gap à champ nul  $\Delta_0 \simeq 2.1$  K, cohérente avec la force des interactions antiferromagnétiques entre impuretés magnétiques inter-plans, et un taux d'impuretés  $f \simeq 0.23$ . Notons que notre analyse et l'étude antérieure [de Vries et al., 2008] aboutissent à des courbes  $C_v^*(T)$  sensiblement différentes. Le résultat que nous proposons devrait être le moins biaisé des deux, au vu de la large gamme de champs étudiée et du nombre total de données traitées. Cette modélisation de la contribution des impuretés permet de rendre compte de manière satisfaisante de la dépendance en champ et conduit à la chaleur spécifique  $C_v^*(T)$  indépendante du champ que nous attribuons aux plans *kagome* et dans une moindre mesure aux phonons, voir Figure 5.4.

## 5.4 Comparaison à un modèle de cônes

Dans la continuité de l'interprétation de la susceptibilité, voir Chapitre 4, nous avons simulé la chaleur spécifique attendue (i) dans le cas d'une structure de bandes simplement conique et (ii) dans le cas de la structure de bandes (totale) associée à l'*ansatz*  $U(1)[0, \pi]$ . Dans le cas (i), la chaleur spécifique s'exprime facilement, voir Annexe B :

$$C_v(T, B = 0) = \frac{9\tau\xi(3) \mathcal{A}k_B}{\pi} \left( \frac{k_B T}{\hbar v_F} \right)^2, \quad (5.5)$$



et :

$$C_v(T, B) = \frac{\tau \mathcal{A} k_B \mu_B B}{3\pi (\hbar v_F)^2} \left[ k_B T \pi^2 + 6\mu_B B \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{-\mu_B B}{k_B T} \right) \right] \right] - 24k_B T \text{Li}_2 \left[ -\exp \left( \frac{-\mu_B B}{k_B T} \right) \right] - \frac{36 (k_B T)^2}{\mu_B B} \text{Li}_3 \left[ -\exp \left( \frac{-\mu_B B}{k_B T} \right) \right], \quad (5.6)$$

où  $\tau$  est le nombre de vallées,  $\mathcal{A}$  est l'aire du système et  $v_F$  est la vitesse de Fermi des spinons. Pour calculer la chaleur spécifique dans le cas (ii), la densité d'états est évaluée numériquement à partir de la structure de bandes projetée. Nous présentons en Figure 5.5 les résultats que nous obtenons dans les deux cas, pour des valeurs de champ de 0, 3, 7, 20 et 34 T, et dans les mêmes conditions (deux vallées, aire du système et vitesse de Fermi identiques). Comme nous pouvions nous y attendre, la différence entre les deux cas est d'autant plus importante que la température ou le champ sont élevés. En renormalisant les courbes simulées avec la valeur de  $\mathcal{A}/v_F^2$  qui permettrait d'obtenir un bon accord entre la susceptibilité simulée et la susceptibilité expérimentale, voir Chapitre 4, la chaleur spécifique expérimentale reste incompatible avec la chaleur spécifique simulée (concavité, indépendance en champ), voir Figure 5.5. Bien entendu, il faudrait maintenant moduler les interactions entre spinons pour déterminer si un accord pourrait être trouvé. Notons que les fluctuations des champs de jauge avec une symétrie  $U(1)$  donnent lieu à des corrections  $\Delta\chi(T \rightarrow 0) \propto -T \ln T$  et  $\Delta C_v(T \rightarrow 0, B) \propto -T^2 \ln T$  qui pourraient sembler compatibles avec l'allure des courbes expérimentales [Kim et al., 1997]. Notons aussi que dans le cas d'un liquide de spins avec une grande surface de Fermi de spinons, les fluctuations des champs de jauge avec une symétrie  $U(1)$  donnent lieu à une correction  $\Delta C_v(T \rightarrow 0, B) \propto T^{2/3}$  [Kim et al., 1997]. Ce genre de comportement asymptotique est totalement incompatible avec nos observations.

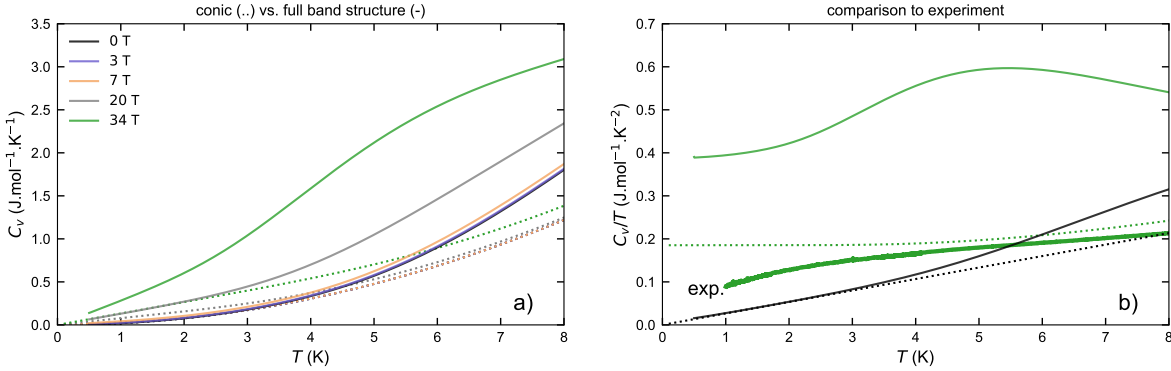


FIGURE 5.5 – a) Simulation de la chaleur spécifique dans le cas d'une structure de bandes simplement conique (courbes pointillées) et dans le cas de la structure de bandes (totale) associée à l'ansatz  $U(1)[0, \pi]$  (courbes en trait plein). b) Comparaison de la courbe expérimentale  $C_v^*(T)/T$ , voir Figure 5.4, avec les simulations de  $C_v(T, B)/T$  obtenues en utilisant la valeur de  $v_F$  qui permettrait d'obtenir un bon accord entre la susceptibilité simulée et la susceptibilité expérimentale, voir Chapitre 4).

## 5.5 De fortes contraintes pour les simulations numériques

Depuis peu, la méthode HTSE+ $s(e)$  permet de calculer numériquement la susceptibilité *kagome* jusqu'à  $T = 0$  connaissant le comportement asymptotique de la la chaleur spécifique lorsque  $T \rightarrow 0$ . La méthode utilise les séries pures à l'ordre 20 ou les séries comprenant l'effet de termes perturbateurs au modèle HAQK à l'ordre 16 [Bernu et al., 2020]. Bernard Bernu et

Laura Messio utilisent cette méthode pour interpréter les données expérimentales de chaleur spécifique. Nous avons observé que la chaleur spécifique intrinsèque (i) est identique aux champs 28, 31 et 34 T, entre 1 et 4 K, une gamme de températures dans laquelle seuls les plans *kagome* contribuent (ii) évolue en fonction de la température suivant une loi de puissance avec un exposant original de l'ordre de 1.5. Ces deux points nous semblent être de fortes contraintes pour toutes les simulations numériques. Nous voulons déterminer dans un premier temps si les comportements observés sont reproductibles avec la méthode HTSE+ $s(e)$ , en ajustant au besoin les termes perturbateurs [Bernu et al., 2020]. Nous voulons déduire dans un second temps l'évolution complète de la chaleur spécifique en fonction de la température et du champ, et celle de la susceptibilité par extension. Nous espérons *in fine* pouvoir statuer sur le modèle magnétique des plans *kagome* de l'herbertsmithite qui permet de décrire le comportement asymptotique de la chaleur spécifique et de la susceptibilité lorsque  $T \rightarrow 0$ , et l'influence du champ sur les propriétés thermodynamiques.

La méthode HTSE+ $s(e)$  montre sans équivoque que la chaleur spécifique observée n'est pas compatible avec un comportement asymptotique du type  $C_v(T \rightarrow 0, B) \propto T^\alpha$  avec les exposants de la littérature  $\alpha = 1$  ou  $2$  [Ran et al., 2007, Ma and Marston, 2008], indépendamment de la valeur du champ et des perturbations considérées, voir Figure 5.6. Dans le cas  $\alpha = 1$ , la chaleur spécifique simulée surpasse largement la chaleur spécifique expérimentale : la différence d'ordre de grandeur exclut clairement ce scénario. Dans le cas  $\alpha = 2$ , la chaleur spécifique simulée et la chaleur spécifique expérimentale sont inconciliables car elles n'ont pas la même concavité. En revanche, en choisissant une puissance intermédiaire ( $\alpha \in [1.3, 1.5]$ ) et en tenant compte d'une dilution statistique  $p$  des plans *kagome* ( $p \in [0.1, 0.2]$ , cette perturbation est nécessaire), la chaleur spécifique simulée peut être ajustée pour correspondre à la chaleur spécifique expérimentale. Notons que nous sommes incapables de parvenir à un accord en imposant un comportement asymptotique correspondant aux fluctuations de champs de jauge avec une symétrie  $U(1)$  [Kim et al., 1997] et le doute persiste dans le cas de champs de jauge avec une symétrie  $\mathbb{Z}_2$ .

Pour être plus précis, indépendamment des données expérimentales et pour chaque triplet de valeurs  $(\alpha, B, p)$ , l'énergie  $e_0(\alpha, B, p)$  de l'état fondamental est déterminée en essayant de maximiser le nombre d'approximants de Padé de l'entropie qui coïncident (CPAs), voir Figure 5.6. L'évolution de  $e_0(\alpha, p, B)$  peut être ajustée avec une loi du type  $e_0(\alpha, B, p) = e_0(\alpha, B = 0, p) - A(\alpha, p)B^{\alpha+1}$ , voir Figure 5.6. Le meilleur accord trouvé par Bernard Bernu avec les données expérimentales est obtenu pour  $\alpha \simeq 1.45$  avec  $p \simeq 0.1$  pour PHS et  $p \simeq 0.13$  pour DHS (dans les deux cas,  $A \sim 2 \times 10^{-4}$ ). En particulier, avec ces paramètres, l'absence de variation en champ entre 28 et 34 T est parfaitement reproduite. De plus, le rapport des valeurs de  $p$  est en bon accord avec le ratio des constantes de Curie trouvées en susceptibilité  $q \simeq 1.3$ .

Notons qu'à  $p$  fixé, l'ajout de perturbations supplémentaires à la dilution des plans (interaction de Dzyaloshinskii–Moriya, anisotropie Ising, ...) a pour effet de traduire verticalement les courbes simulées. L'accord avec les données expérimentales est alors obtenu en renormalisant légèrement la valeur de  $p$ . Il n'est donc pas possible de déterminer avec précision l'Hamiltonien matérialisé par l'herbertsmithite. Nous pouvons simplement dire que l'ajout d'anisotropies (avec l'ordre de grandeur déterminé par les mesures combinées d'ESR, de susceptibilité et de chaleur spécifique [Zorko et al., 2008, El Shawish et al., 2010, Han et al., 2012a]) ne change pas la qualité de l'accord entre les simulations et les observations, et que leur effet impacte la valeur déduite pour la dilution des plans.

A partir de la forme  $e_0(\alpha, B, p) = e_0(\alpha, B = 0, p) - A(\alpha, p)B^{\alpha+1}$  (avec  $\alpha \simeq 1.45$ ,  $p \simeq 0.1$  ou  $p \simeq 0.13$  et  $A \sim 1.5 \times 10^{-4}$ ), nous déduisons l'évolution complète de la chaleur spécifique et de la

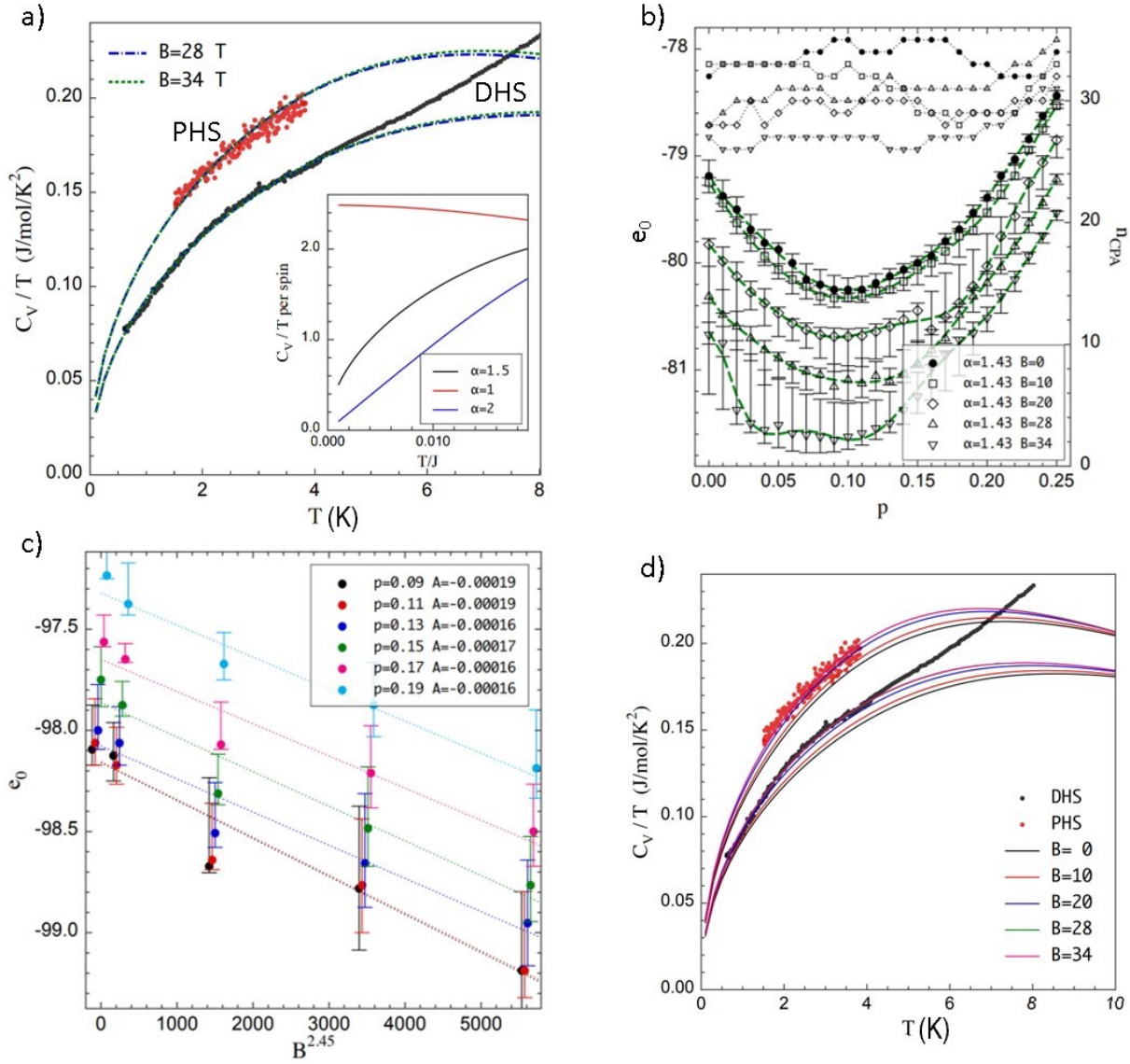


FIGURE 5.6 – a) La méthode HTSE+ $s(e)$  parvient à reproduire les données expérimentales obtenues à 34 T pour les échantillons PHS et DHS, en ajustant  $p$  pour chaque échantillon, et en ajustant la puissance  $\alpha$ . L’insert montre que seule une puissance  $\alpha \sim 1.5$  est adaptée. b) Evolution de  $e_0(\alpha, B, p)$ , et nombre de CPAs correspondants, en fonction de  $p$  et  $B$ . c) L’évolution de  $e_0(\alpha, p, B)$  peut être ajustée avec une loi du type  $e_0(\alpha, B, p) = e_0(\alpha, B = 0, p) - A(\alpha, p)B^{\alpha+1}$ . d) Ajustement optimal des données à 34 T, et simulation des courbes à plus bas champ (les courbes à 28 et 34 T sont superposées). Figures produites par Bernard Bernu.

susceptibilité en fonction de la température et du champ. L’évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température est faiblement dépendante du champ dans la gamme 0-34 T, voir Figure 5.6. Il y a par contre incompatibilité entre la susceptibilité simulée et la susceptibilité mesurée par RMN, environ cinq fois plus faible à  $T \rightarrow 0$  pour un champ de l’ordre de 7 T. Par conséquent, nous ne sommes pas parvenus à une description cohérente de tous les résultats expérimentaux avec la méthode HTSE+ $s(e)$ . Plusieurs raisons peuvent être avancées. L’ordre des séries n’est peut être pas suffisant pour que les approximations de Padé et les extrapolations à température nulle soient fiables. Plus vraisemblablement, la modélisation statistique de la dilution des plans *kagome* n’est peut être pas adaptée et il est possible que les défauts induits dans les plans soient magnétiques, leur réponse doit alors être prise en compte.

## 5.6 Un diagramme de phases complexe à très basse température

Indépendamment de nos interrogations sur la nature exacte de l'état sans gap stabilisé par l'herbertsmithite, nous avons voulu utiliser les mesures de chaleur spécifique pour compléter nos mesures de temps de relaxation spin-réseau à très basse température, en essayant de détecter la transition induite par le champ qui reste mystérieuse. A cet effet, nous avons mesuré l'évolution de chaleur spécifique en fonction du champ pour plusieurs températures inférieures à 2 K. Les résultats pour l'échantillon deutéré et pour l'échantillon protoné sont présentés en Figure 5.7. Si l'on se concentre sur la courbe expérimentale obtenue à 0.75 K pour l'échantillon protoné par exemple, nous observons trois régimes distincts. La partie de la courbe correspondant aux bas champs ( $B < 7$  T) décroît rapidement : c'est la manifestation caractéristique de l'anomalie de Schottky attribuée aux ions cuivre inter-plans (queue suivant le maximum). La partie de la courbe correspondant aux champs intermédiaires ( $B \in [7, 15]$  T) est une petite « marche » (sa taille représente environ  $25 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ) : c'est la manifestation nette d'une petite anomalie induite par le champ. La partie de la courbe correspondant aux hauts champs ( $B > 15$  T) tend vers une constante, que l'on peut attribuer à la chaleur spécifique intrinsèque. Ces trois régimes sont clairement identifiables dans l'ensemble des courbes expérimentales obtenues pour les deux échantillons, pour des températures inférieures à 1.4 K environ. Au-delà de cette température, l'anomalie induite par le champ n'est plus visible car le maximum de l'anomalie de Schottky se déplace progressivement vers de plus fortes valeurs de champ au fur et à mesure que la température augmente, voir Figure 5.1. Notons aussi, contrairement à ce que nous avons prévu, voir Figure 5.1, qu'aucune anomalie de Schottky nucléaire ne semble être détectée, ni pour l'échantillon DHS, ni pour l'échantillon PHS, ce qui est plus surprenant. Nous manquons de données à fort champ pour être formels, mais cette contribution pourrait être filtrée du fait de l'utilisation de la technique de modulation. Le taux de relaxation spin-réseau du proton est sans doute très faible pour des températures de l'ordre de 1 K et des champs de l'ordre de 34 T, alors que la fréquence de chauffage est de l'ordre de 2 Hz dans notre expérience : il est possible que tous les noyaux ne soient pas à l'équilibre à l'échelle temporelle des oscillations de température mesurées.

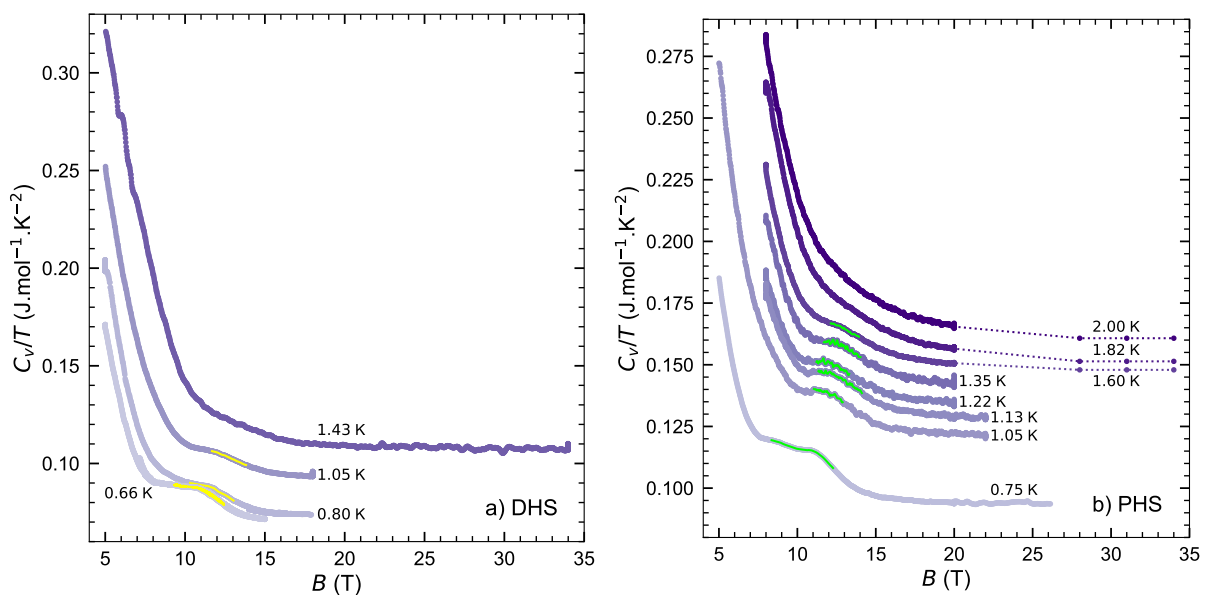


FIGURE 5.7 – Mesures de chaleur spécifique en fonction du champ, à basse température : a) sur l'échantillon DHS, b) sur l'échantillon PHS. Les parties surlignées délimitent les régions concaves correspondant aux anomalies, définies à partir des dérivées, voir Figure 5.8.

Afin de suivre la position de la petite anomalie induite par le champ dans un diagramme de phases  $B - T$ , nous étudions les dérivées premières et secondes des courbes expérimentales et extrayons la partie concave pour chacune d'entre elles, voir Figure 5.8. Nous nous servons de ces parties pour définir les barres d'erreur attribuées aux positions reportées dans le diagramme présenté en Figure 5.9. Nous constatons que la frontière définie par l'anomalie détectée dans nos mesures de chaleur spécifique diffère complètement de la frontière définie par les mesures de temps de relaxation spin-réseau [Jeong et al., 2011]. En outre, il n'y a aucune singularité dans nos données de chaleur spécifique que l'on pourrait associer à une transition vers un état gelé. Pour s'en convaincre, il suffit d'observer la courbe expérimentale obtenue à 34 T pour l'échantillon deutéré, voir Figure 5.3 : en utilisant l'extrapolation  $T_c(B) \propto (B - 1.55)^{0.6}$  [Jeong et al., 2011], nous nous attendions à déceler une singularité à une température de l'ordre de 1.5 K que nous n'observons pas. Si son origine est encore obscure, l'anomalie que nous détectons avec les mesures de chaleur spécifique semble toutefois récurrente : sa position, faiblement dépendante du champ, est cohérente avec la position de plusieurs anomalies détectées avec des mesures de susceptibilité AC et de couple [Helton, 2009, Asaba et al., 2014], voir Figure 5.9. Nos données ne sont pas assez complètes pour extraire avec précision le gain d'entropie qui lui est associé, mais ce gain est faible et nous pouvons donner une borne supérieure de l'ordre de  $17 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  entre 660 mK et 2 K, soit  $k_B \mathcal{N}_A \ln(2)/340$  environ. Il faut noter que les anomalies détectées avec les mesures de susceptibilité AC et de couple sont également ténues. L'origine de ces anomalies reste un problème ouvert : l'établissement de corrélations 3D entre les impuretés, entre les impuretés et des défauts induits dans les plans, voire changement d'état dans les plans *kagome*. La faible valeur des températures associées souligne la robustesse de l'état liquide de spins dans l'herbertsmithite jusqu'à des températures de l'ordre de  $J/100$ .

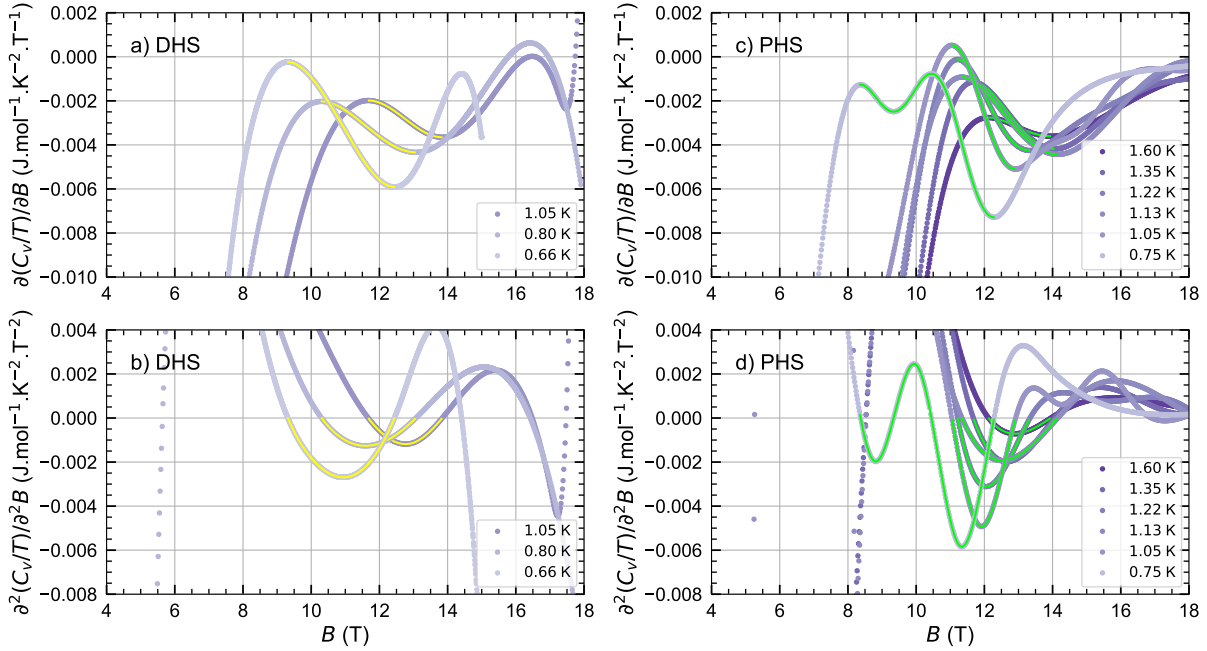


FIGURE 5.8 – Dérivées premières et secondes des courbes présentées en Figure 5.7 : a) et b) échantillon DHS, c) et d) échantillon PHS. Les parties surlignées délimitent les régions correspondant aux anomalies (région concave : région où la dérivée seconde est négative). Les divergences aux extrémités des courbes correspondent à des artefacts numériques.

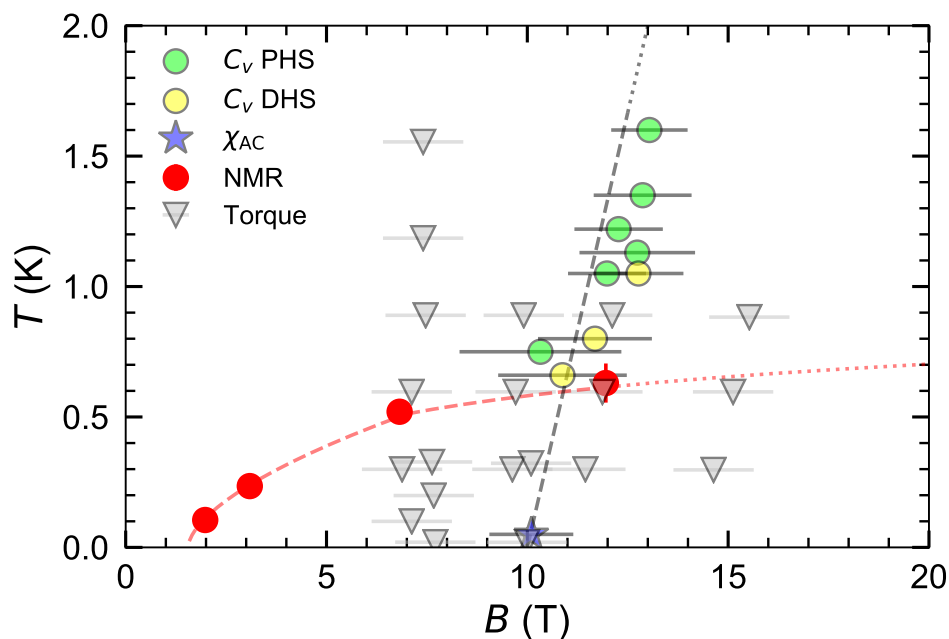


FIGURE 5.9 – Diagramme de phases  $B - T$  établi à partir des mesures de chaleur spécifique sur les échantillons DHS et PHS, d’une mesure de susceptibilité AC [Helton, 2009], de mesures de RMN de l’oxygène 17 ( $T_1$ ) [Jeong et al., 2011] et de mesures de couple [Asaba et al., 2014]. Les courbes pointillées servent de guides pour les yeux. Les anomalies visibles dans les mesures de chaleur spécifique sont réminiscentes des anomalies détectées avec les mesures de susceptibilité AC et de couple, mais ne correspondent pas à la transition identifiée avec la RMN.



## ✓ Chapitre 5 — Résumé

En mesurant la chaleur spécifique de l'herbertsmithite en champs intenses ( $28 \leq B \leq 34$  T), nous parvenons à nous affranchir des contributions parasites (anomalies de Schottky) et à isoler la chaleur spécifique intrinsèque à la physique des plans *kagome*, dans une gamme de températures réduite ( $1 \leq T \leq 4$  K). La chaleur spécifique intrinsèque suit une loi de puissance originale ( $\alpha \sim 1.5$ ) et est indépendante du champ entre 28 et 34 T, ce qui représente de sérieuses contraintes lorsqu'il s'agit de la reproduire au moyen de calculs numériques. La chaleur spécifique intrinsèque est extensive : elle est moins forte si moins de sites *kagome* contribuent. Nous observons qu'elle est moins intense quand le taux d'impuretés inter-plans est plus important (différence entre PHS et DHS). Ceci prouve l'existence de défauts effectifs sans spin dans les plans : ions zinc, ou défauts d'une autre nature. Sous l'hypothèse d'une indépendance en champ de la contribution *kagome* entre 0 et 34 T, nous montrons qu'un modèle phénoménologique simple peut être utilisé pour décrire la contribution des impuretés magnétiques inter-plans : celui d'une assemblée de systèmes à deux niveaux avec des gaps légèrement distribués. Avec cette méthode, nous obtenons un taux d'ions cuivre inter-plans  $f \simeq 0.2$  pour l'échantillon DHS. En supposant que les plans *kagome* ne contiennent que des ions cuivre, les autres caractérisations (SQUID DC, affinement neutronique, etc.) indiquaient plutôt  $f \simeq 0.4$ . La méthode numérique HTSE+ $s(e)$  parvient à reproduire les observations expérimentales si 10 à 20 % des sites *kagome* ne contribuent pas. Dans ce cadre, la chaleur spécifique est faiblement dépendante du champ entre 0 et 34 T. La susceptibilité obtenue dans les mêmes conditions n'est pas compatible avec nos mesures de déplacement RMN. Nous n'avons pas réussi à identifier un modèle qui permettrait de décrire globalement nos résultats expérimentaux (RMN et chaleur spécifique). La nature précise des excitations caractérisant l'état sans gap stabilisé par l'herbertsmithite reste énigmatique. Cet état ne semble pas être le liquide de spins correspondant à l'*ansatz*  $U(1)[0, \pi]$ . Toute progression sur le sujet est maintenant astreinte à une meilleure compréhension des types de défauts (au sens large, impuretés inter-plans et défauts dans les plans) et de leur impact sur la physique associée au modèle HAQK, combiné à celui des autres perturbations (en particulier, de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya).





## Chapitre 6

### $\mu$ SR sous pression : perturbations et robustesse de l'état fondamental

L'herbertsmithite stabilise un état fondamental dont le spectre d'excitations ne présente pas de gap, de type liquide de spins algébrique. La nature précise de cet état et des excitations émergentes reste obscure. Même si nos mesures de susceptibilité locale et de chaleur spécifique permettent d'écarter certaines propositions, aucun modèle ne permet, pour le moment, d'obtenir une description cohérente de tous les résultats expérimentaux, voir Chapitre 4 et Chapitre 5. En utilisant la RMN de l'oxygène 17, nous avons observé une transition de phase quantique induite par le champ extérieur (à très basse température), depuis l'état liquide de spins vers un état gelé [Jeong et al., 2011], voir Chapitre 4. Cette transition de phase n'est pas visible dans nos mesures de chaleur spécifique, limitées à des températures  $T > 660$  mK, même si une autre anomalie pour  $B \sim 12$  T est détectée dans ces mesures, voir Chapitre 5. Jeong *et al.* ont proposé que l'association de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, que l'on identifie comme la principale perturbation du modèle HAQK ( $0.04 \leq D/J = D_z/J \leq 0.08$ ) [Zorko et al., 2008, El Shawish et al., 2010], avec l'effet du champ extérieur est responsable de cette transition. Les études numériques prenant en compte de l'addition du terme de Dzyaloshinskii-Moriya au modèle HAQK concluent en effet à l'existence d'un point critique fini  $D_c$ , caractérisant la transition entre un état non magnétique et un état ordonné à longue portée de type  $\mathbf{q} = 0$ , pour lequel les spins sont orientés à  $120^\circ$  les uns des autres. La valeur de  $D_c$  peut varier considérablement selon la méthode numérique employée, mais semble robuste si des perturbations supplémentaires sont considérées (dilution magnétique dans les plans *kagome*, interactions entre sites second voisins, etc.) : d'une part, les méthodes de diagonalisation exacte, partonique bosonique (SBMFT), de DMRG et de FRG aboutissent à  $0.08 \leq D_c/J \leq 0.12$  [Cépas et al., 2008, Rousochatzakis et al., 2009, Huh et al., 2010, Messio et al., 2010, Hering and Reuther, 2017, Messio et al., 2017, Zhu et al., 2019]. La valeur de  $D_z$  estimée pour l'herbertsmithite serait donc légèrement inférieure à la valeur de  $D_c$ . D'autre part, la méthode des réseaux de tenseurs aboutit à une faible valeur  $D_c/J \sim 0.01$  [Liao et al., 2017, Lee et al., 2018]. Ce dernier résultat paraît peu compatible avec l'état liquide de spins de l'herbertsmithite en champ nul.

Les propriétés de l'herbertsmithite sont-elles celles d'un liquide de spins proche d'un point critique quantique ? Il est ainsi judicieux d'étudier sa robustesse lorsque que l'intensité des perturbations est modifiée. Par exemple, il est intéressant de se demander si une transition vers un état gelé peut se produire sous l'influence d'un autre paramètre que le champ magnétique. Nous nous sommes en particulier intéressés à l'effet de la pression sur les propriétés magnétiques de l'herbertsmithite, en utilisant la  $\mu$ SR. Idéalement, la pression doit être (i) suffisamment forte pour que l'évolution des distances inter-atomiques et des recouvrements d'orbitales induise une modification notable du rapport  $D/J$ , (ii) suffisamment faible pour que les symétries structurales soient préservées, en évitant de provoquer des distorsions qui pourraient aussi donner lieu à une transition de phase [Sørensen et al., 2009]. Notre étude fut principalement motivée par des mesures

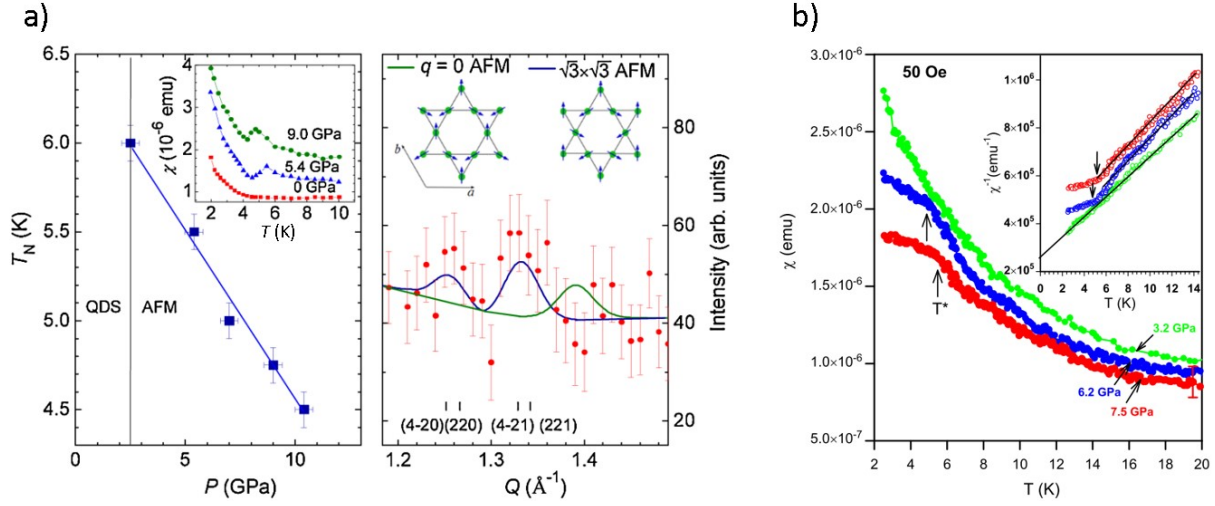


FIGURE 6.1 – a) Diagramme de phases  $P - T$  déduit de mesures de susceptibilité macroscopique sous 0.01 T. Les frontières entre les phases sont déterminées par la position d’une petite anomalie, qui n’est pas détectée pour des pressions inférieures à 25 kbar. Les mesures de diffraction neutronique à 1.4 K sous 27 kbar sont compatibles avec la stabilisation d’un état ordonné à longue portée de type  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . D’après [Kozlenko et al., 2012]. b) D’autres mesures de susceptibilité macroscopique, sous 0.005 T, ont une allure différente. L’anomalie n’est pas détectée, quelle que soit la pression. Sous 62 et 75 kbar, la forme de la queue de Curie évolue en s’aplatissant à basse température. D’après [Malavi et al., 2020].

de diffraction neutronique, de susceptibilité macroscopique et de diffraction X, qui ont (i) mis en évidence une transition magnétique se produisant à une température de l’ordre de 6 K sous une pression de l’ordre de 25 kbar, voir Figure 6.1, (ii) montré l’absence de transition structurale pour des pressions au moins aussi fortes que 50 kbar, (iii) estimé une diminution du rapport  $D/J$  sous l’effet de la pression (réduction de l’ordre de 9 % sous 25 kbar) [Kozlenko et al., 2012]. D’après ces mesures, le liquide de spins semble évoluer vers un état ordonné à longue portée de type  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , caractérisé par un moment gelé de l’ordre de  $0.8 \mu_B$ . Cette observation va à l’encontre des principales prédictions théoriques sur l’influence de l’interaction de Dzyaloshinskii-Moriya. La transition vers un état de type  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ne peut être expliquée que dans le cadre de la méthode partonique bosonique (SBMFT), à partir d’un état liquide de spins avec gap, si  $D/J < 0.03$  et si la densité bosonique ( $2S$ ) augmente sous l’effet de la pression (si le couplage spin-orbite est augmenté sous l’effet de la pression) [Sachdev, 1992, Messio et al., 2010, Messio et al., 2017]. Etant donné la complexité des mesures neutroniques en question (volume d’échantillon limité à  $1 \text{ mm}^3$ , petit moment magnétique des ions cuivre, etc.), la conclusion proposée appelait à une vérification au moyen d’une autre technique.

Les mesures de  $\mu$ SR sous pression sont également délicates, puisque beaucoup de muons terminent leur course dans les matériaux de la cellule pression plutôt qu’au sein de l’échantillon. Dans les étapes de développement expérimental, il y a donc un compromis à trouver entre les dimensions de la cellule (cylindrique, à pistons) et les dimensions de l’espace échantillon (cylindrique), qui conditionnent aussi la valeur de pression maximale. Les cellules pression les plus récentes, à double paroi MP35N/NiCrAl (des alliages non magnétiques), avec un diamètre interne de 5.9 mm (environ un quart du diamètre total), permettent d’accueillir un volume d’échantillon de l’ordre de  $300 \text{ mm}^3$  et d’atteindre une pression de l’ordre de 28 kbar (à froid) [Khasanov et al., 2016, Shermadini et al., 2017, Khasanov et al., 2018], voir Figure 6.2. Avec ce genre de cellule, 30 à 50 % des muons s’arrêtent au niveau de l’échantillon, sous réserve que leur vitesse soit optimisée

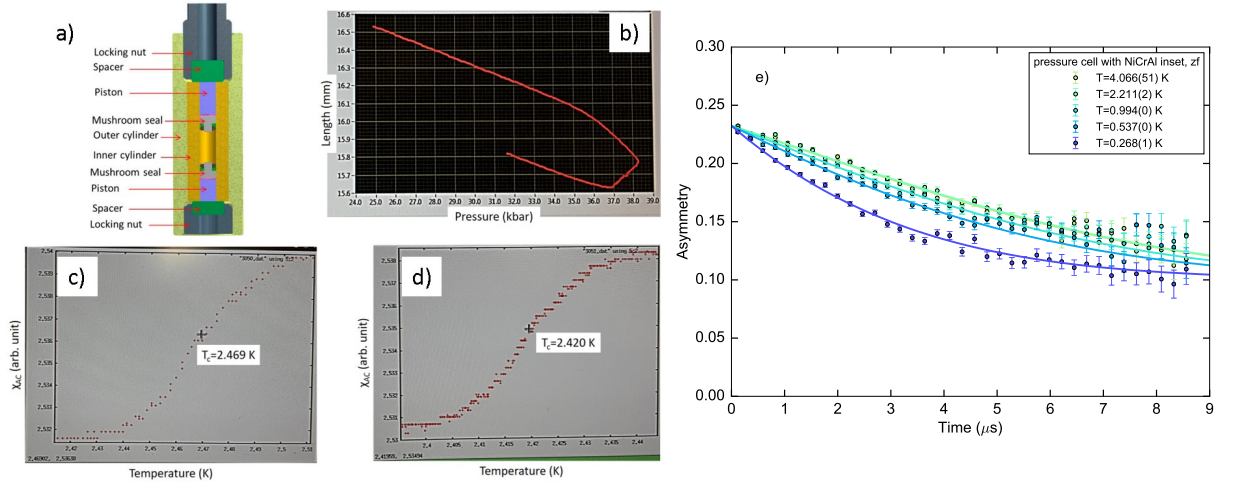


FIGURE 6.2 – a) Schéma d'une cellule pression à double paroi MP35N/NiCrAl. Le cylindre extérieur est en MP35N, le cylindre intérieur est en NiCrAl. b) Déplacement du piston supérieur sous l'effet de la pression, et scellage de la cellule. La pression maximale est appliquée sur l'échantillon. A température ambiante, nous atteignons une pression de l'ordre de 38.2 kbar. c) et d) La pression appliquée diminue à basse température. Nous mesurons la susceptibilité AC d'un petit morceau d'indium placé dans la cellule pour déterminer la température de transition supraconductrice, indicatrice de la pression. c) La mesure en refroidissant indique une température de transition de 2.47 K, correspondant à une pression de 26.8 kbar. d) La mesure en réchauffant indique une température de transition de 2.42 K, correspondant à une pression de 28.4 kbar. e) Spectres  $\mu$ SR de NiCrAl sur la ligne GPD à 4 K, 2 K, 1 K, 500 mK et 250 mK, en champ nul, à pression ambiante. Les courbes en trait plein sont des ajustements suivant l'Equation 6.1. La relaxation très rapide n'est pas représentée.

et que le faisceau soit correctement collimaté. Le spectre  $\mu$ SR associé aux muons qui s'arrêtent ailleurs (parois, pistons, etc.) est assez difficile à caractériser. On peut avoir une bonne idée de sa forme en mesurant le spectre de la cellule avec un barreau cylindrique de NiCrAl dans l'espace échantillon. Des spectres obtenus de cette manière, à plusieurs températures, en champ nul et à pression ambiante, sont représentés en Figure 6.2. L'évolution de l'asymétrie est modélisée par :

$$\begin{aligned}
 a(t) &= a_0 P_{\text{cel.}}(t), \\
 \text{avec } P_{\text{cel.}}(t) &= f_1 \exp(-\lambda_1 t) + f_2 \exp(-\lambda_2 t) \text{KT}(t, \Delta_2) + f_3, \\
 \text{et } f_1 + f_2 + f_3 &= 1.
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

La première fraction ( $f_1 \sim 20\%$ ) décrit une relaxation très rapide ( $\lambda_1 \sim 100 \mu\text{s}^{-1}$ ), la seconde fraction ( $f_2 \sim 45\%$ ) décrit une relaxation lente qui s'accroît légèrement à basse température et la troisième fraction ( $f_3 \sim 35\%$ ) décrit une relaxation très lente ou nulle.

Nous disposons environ 1 g de poudre d'herbertsmithite (barreau cylindrique de 11 mm de hauteur et de 5.9 mm de diamètre), voir Chapitre 3, dans l'espace échantillon, avec un petit morceau d'indium et quelques gouttes d'huile Daphne 7373. L'huile forme une petite couche au dessus de l'échantillon et du morceau d'indium, elle sert de milieu transmettant la pression hydrostatique. Une pression de l'ordre de 38.2 kbar (pression maximale) est appliquée à température ambiante, voir Figure 6.2. La pression appliquée diminue à basse température : entre autres explications, l'huile Daphne 7373 occupe moins de volume à basse température. A basse température, nous mesurons la pression réelle d'après la température critique du morceau d'indium, déterminée par des mesures de susceptibilité AC [Eiling and Schilling, 1980], voir Figure 6.2. Nous déterminons une pression comprise entre 26.8 et 28.4 kbar, selon que nous effectuons la mesure de susceptibilité

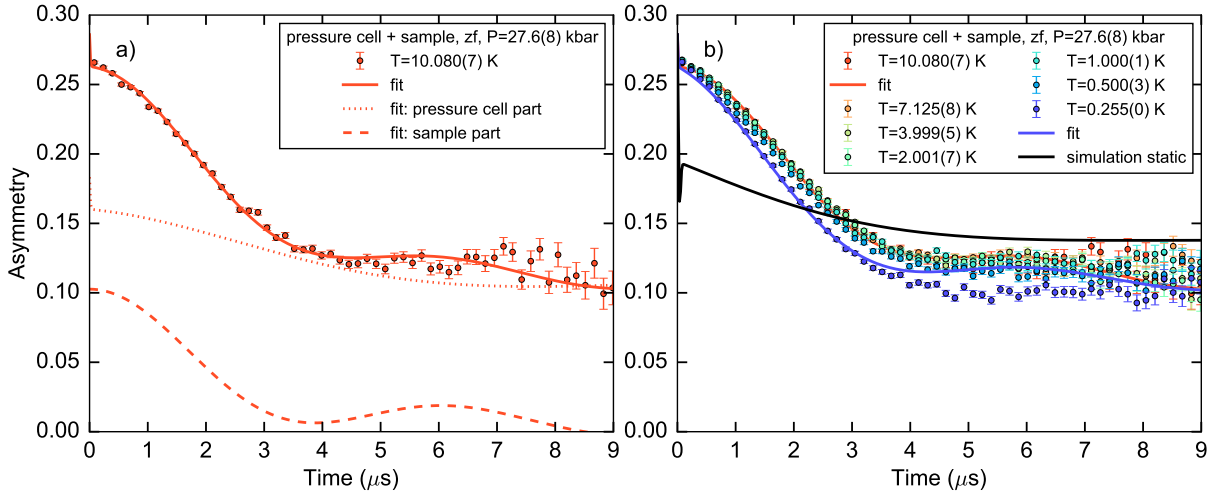


FIGURE 6.3 – a) Spectre  $\mu$ SR à 10 K, en champ nul, sous 28 kbar. La courbe en trait plein est un ajustement suivant l'Equation 6.2, pour lequel les paramètres  $f_{\text{OH}}$ ,  $\omega_{\text{OH}}$ ,  $\Delta_{\text{OH}}$ ,  $f_{\text{Cl}}$ ,  $\Delta_{\text{Cl}}$  et  $\lambda$  sont fixés aux valeurs déterminées à pression ambiante [Mendels et al., 2007]. Les courbes pointillées représentent la décomposition de l'ajustement en deux parties : celle associée à la cellule pression (points, environ 64 % du signal) et celle associée à l'échantillon (tirets, environ 36 % du signal). b) Spectres  $\mu$ SR à 10 K, 7 K, 4 K, 2 K, 1 K, 500 mK et 250 mK, en champ nul, sous 28 kbar. La courbe bleue est un ajustement des données à 250 mK suivant l'Equation 6.2, pour lequel les paramètres  $f_1$ ,  $\lambda_1$ ,  $f_2$ ,  $\Delta_2$  et  $f_3$  sont fixés aux valeurs déterminées avec l'ajustement des données à 10 K (courbe rouge) et les paramètres  $f_{\text{OH}}$ ,  $\omega_{\text{OH}}$ ,  $\Delta_{\text{OH}}$ ,  $f_{\text{Cl}}$ ,  $\Delta_{\text{Cl}}$  et  $\lambda$  sont fixés aux valeurs déterminées à pression ambiante [Mendels et al., 2007]. La courbe noire montre le spectre  $\mu$ SR attendu pour une distribution gaussienne de champs internes statiques correspondant au cas de la clinocatacamite ( $\Delta \sim 0.05$  T) [Wills and Henry, 2008].

AC en refroidissant ou en réchauffant, voir Figure 6.2.

En Figure 6.3, nous présentons des spectres obtenus dans ces conditions, à plusieurs températures et en champ nul. Sur la base de mesures antérieures, nous savons que la  $\mu$ SR est adaptée pour étudier l'établissement d'un ordre magnétique dans la famille des paratacamites [Mendels et al., 2007]. En cas de dépolarisation rapide, due au développement de champs internes statiques (comme dans le cas de la clinocatacamite [Wills and Henry, 2008]), la contribution de l'échantillon devrait être facilement séparable de la contribution de la cellule pression [Kermerrec et al., 2017]. Or, nous n'observons aucune perte rapide d'asymétrie, même à la plus basse température atteignable expérimentalement (255 mK), voir Figure 6.3. En fait, les spectres sont très semblables entre 10 K et 255 mK. La relaxation semble s'accélérer légèrement à basse température, mais ce changement est d'origine purement dynamique. Une pression de l'ordre de 28 kbar n'a donc que très peu d'effet sur les propriétés de l'herbertsmithite. Nos observations sont contraires aux conclusions issues des mesures de diffraction neutronique et de susceptibilité macroscopique [Kozlenko et al., 2012]. Nous pouvons même ajuster les spectres en utilisant l'évolution de l'asymétrie déterminée à pression ambiante [Mendels et al., 2007], même si l'accord n'est pas parfait, probablement à cause d'une modélisation imparfaite du signal de la cellule pression. A pression ambiante, environ 80 % des muons qui s'arrêtent dans l'herbertsmithite forment des complexes  $\mu$ -OH (leur position est dans un rayon  $r \sim 1.5$  Å autour des positions d'hydrogène). Les muons restants s'arrêtent à proximité des ions chlore. Des calculs de DFT pour déterminer les positions de muons en tenant compte de l'effet de la pression seraient nécessaires pour analyser finement les spectres, mais nos

ajustements avec la forme suivante donnent une relative satisfaction, voir Figure 6.3 :

$$\begin{aligned}
 a(t) &= a_{\text{cel.}} P_{\text{cel.}}(t) + a_{\text{ech.}} P_{\text{ech.}}(t), \\
 \text{avec } P_{\text{ech.}}(t) &= [f_{\text{OH}} P_{\text{OH}}(t, \omega_{\text{OH}}, \Delta_{\text{OH}}) + f_{\text{Cl}} \text{KT}(t, \Delta_{\text{Cl}})] \exp(-\lambda t), \\
 \text{et } f_{\text{OH}} &\sim 80 \%, f_{\text{Cl}} \sim 20 \%, \omega_{\text{OH}} \sim 0.8 \text{ mT}, \Delta_{\text{OH}} \sim 0.2 \text{ mT} \text{ et } \Delta_{\text{Cl}} \sim 0.2 \text{ mT}.
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

Pour rendre compte de ce que nous aurions pu observer si une transition à  $T < 6$  K s'était produite, nous simulons le spectre attendu dans le cas d'un état magnétiquement gelé, avec une distribution gaussienne de champs internes statiques correspondant au cas de la clinoatacamite ( $\Delta \sim 0.05$  T) [Wills and Henry, 2008]. Ce spectre simulé est radicalement différent des spectres mesurés, voir Figure 6.3.

Des mesures récentes de diffraction X, de spectroscopie Raman et de susceptibilité macroscopique confirment nos observations [Malavi et al., 2020], voir Figure 6.1. Pour des pressions  $P < 80$  kbar, les symétries de la structure sont préservées, le rapport  $D/J$  semble diminuer et aucune transition magnétique n'est détectée. Pour des pressions  $P > 80$  kbar, la structure change : elle est moins symétrique, devient distordue, comme celle de la clinoatacamite. La transition structurale semble considérablement modifier la hiérarchie des interactions, puisque la queue de Curie attribuée aux impuretés magnétiques inter-plans disparaît, voir Figure 6.1. Dans cette phase haute pression, l'herbertsmithite pourrait stabiliser un état de type VBC [Sørensen et al., 2009].



**✓ Chapitre 6 — Résumé**

Nos mesures de  $\mu$ SR montrent que sous une pression de l'ordre de 28 kbar et pour des températures aussi basses que 255 mK, le liquide de spins stabilisé par l'herbertsmithite à pression ambiante ne transite pas vers un état magnétiquement gelé. Si l'effet d'une pression modérée est bel et bien de diminuer l'intensité de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, comme le suggèrent nos observations et des mesures de diffraction X, de spectroscopie Raman et de susceptibilité macroscopique, une nouvelle voie s'ouvre pour sonder les propriétés d'un modèle HAQK moins perturbé qu'à pression ambiante. Une étude de DFT tenant compte de l'effet de la pression serait utile pour estimer l'évolution des interactions et les sites de muons.





---

### Partie III

---

De nouveaux composés *kagome* quantiques :  
Y-kapellasites



C'est en 1987, peu de temps après la découverte des cuprates supraconducteurs à haute température critique [Bednorz and Müller, 1986], qu'Anderson a proposé une connection entre l'état RVB qu'il avait imaginé une quinzaine d'années plus tôt [Anderson, 1973] et la formation de paires de Cooper dans ces matériaux échappant à la théorie BCS [Anderson, 1987], voir Chapitre 1. Cette suggestion, selon laquelle un état liquide de spins peut servir de substrat, sous l'influence du dopage, au développement d'un état supraconducteur, a motivé de nombreuses études théoriques. En particulier, un état liquide de spins caractérisé par une symétrie de jauge  $U(1)$ , dont le spectre d'excitations ne présente pas de gap, pourrait produire un état supraconducteur «  $d$ -wave », caractérisé par des quasi-particules nodales [Lee et al., 2006]. Sur le plan expérimental, la recherche de liquides de spins est longtemps restée infructueuse, empêchant tout test de ces prédictions. Aujourd'hui, l'identification de l'état fondamental de l'herbertsmithite comme liquide de spins sans gap, voir Chapitre 4 et Chapitre 5, permet d'envisager la question du dopage, en substituant des ions monovalents ou trivalents aux ions zinc par exemple, voir Figure 6.4. Qui plus est, au-delà de la supraconductivité, le dopage d'un système *kagome* permet d'atteindre, en principe, de multiples états exotiques. En effet, dans l'approche des liaisons fortes, la structure de bandes électronique associée au réseau *kagome* présente des nœuds de Dirac, atteints au remplissage  $n = 4/3$  (dopage en électrons), et une bande plate, atteinte au remplissage  $n = 2/3$  (dopage en trous), voir Annexe A. La combinaison de plusieurs méthodes numériques a suggéré, par exemple, que les matériaux  $\text{LiCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  (Li-herbertsmithite, dopée en trous pour des ions lithium monovalents,  $n = 2/3$ ) et  $\text{GaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  (Ga-herbertsmithite, dopée en électrons pour des ions gallium trivalent,  $n = 4/3$ ) sont des isolants topologiques (avec des états de surface métalliques) [Guterding et al., 2016a]. De surcroît, une version légèrement sous-dopée de  $\text{GaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $\text{Ga}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , avec  $x$  proche de 1) pourrait devenir supraconductrice «  $f$ -wave » [Mazin et al., 2014].

Malheureusement, toutes les tentatives de dopage de l'herbertsmithite se sont soldées par des échecs. La première technique envisagée fut l'intercalation topochimique d'ions lithium dans la structure. De cette manière, les composés  $\text{ZnLi}_x\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $x \leq 1.8$ ) ont été synthétisés ( $n = 8/5$  au maximum) [Kelly et al., 2016]. Plus récemment, les composés  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $x \leq 0.8$ ) ont été synthétisés ( $n = 4/3.2$  au maximum) [Puphal et al., 2019]. Ces systèmes sont tous isolants pour des raisons qui sont encore obscures. Il est suggéré que la géométrie propre aux matériaux *kagome* hydroxyde de cuivre halogénés empêche l'excès de charge de se délocaliser et provoque la formation de polarons auto-piégés [Liu et al., 2018]. Malgré cette déconvenue, les produits de ces synthèses restent extrêmement intéressants car ils matérialisent des modèles magnétiques voisins des composés parents, l'herbertsmithite et la kapellasite. Leur étude généralisée peut donc permettre de mieux comprendre l'effet de certaines perturbations et de déduire des propriétés intrinsèques au modèle HAQK.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux deux composés qui ont été obtenus à partir des tentatives de dopage de l'herbertsmithite par la substitution d'ions yttrium aux ions zinc. Ces deux composés sont les Y-kapellasites  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3$  et  $\text{Y}_3\text{Cu}_9(\text{OH})_{18}\text{OCl}_8$ , que l'on rassemble sous la formule  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{O}_x\text{Cl}_{3-x}$  ( $x = 0, 1/3$ ) et dont les premières synthèses ont été réalisées en 2016 et 2017 [Sun et al., 2016, Puphal et al., 2017]. Ce sont également des isolants. Pour  $x = 0$ , l'excès de charge apporté par les ions yttrium est compensé par des ions chlore additionnels ( $n = 1$ ). Pour  $x = 1/3$ , l'excès de charge ( $n = 8/9$ ) reste localisé [Puphal et al., 2017, Pustogow et al., 2017]. Nous avons étudié ces systèmes au moyen de mesures de diffraction neutronique et de mesures thermodynamiques macroscopiques, voir Chapitre 7, de mesures de  $\mu\text{SR}$ , voir Chapitre 8, et de mesures de RMN du  $^{35}\text{Cl}$  ( $x = 1/3$  uniquement), voir Chapitre 9. A la différence de l'herbertsmithite ou de la zinc-barlowite où le comportement liquide de spins est obtenu par

substitution zinc /cuivre, la différence de rayon ionique entre les ions cuivre et les ions yttrium empêche la formation de défauts de substitution. Nous verrons que ces deux composés présentent néanmoins d'autres perturbations qui déstabilisent l'état liquide de spins.

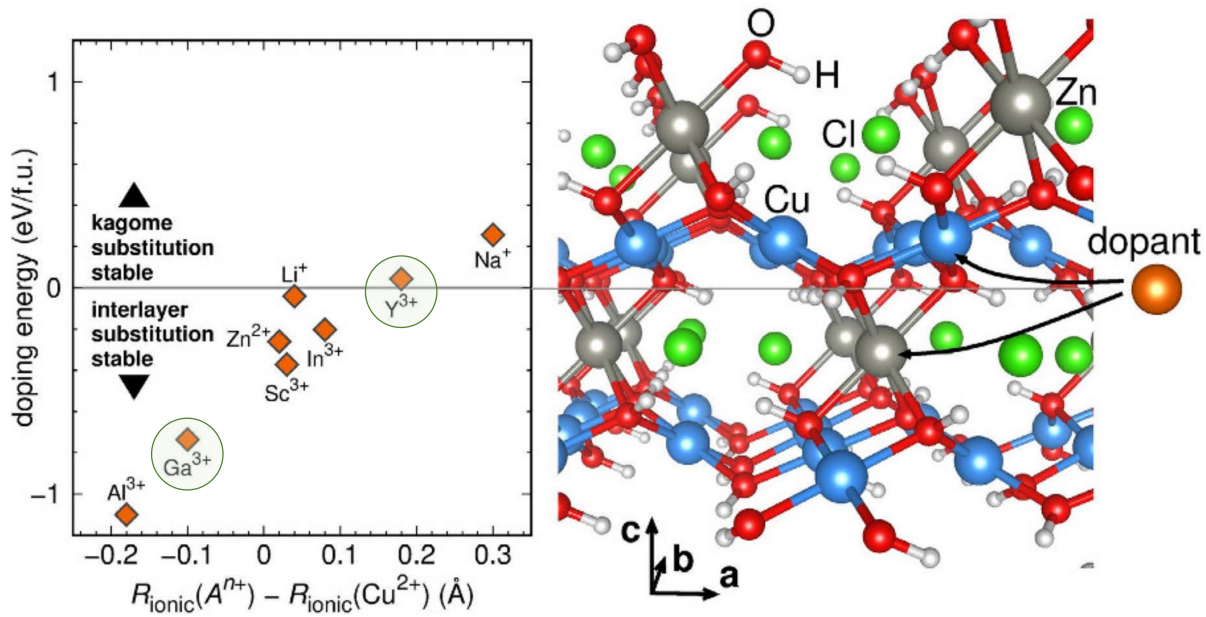


FIGURE 6.4 – Energies de dopage pour l'herbertsmithite. Les points au dessus de la ligne, qui correspond à une énergie nulle, indiquent que le réseau sera distordu sous l'effet du dopage. Les dopants de petit rayon ionique devraient préférentiellement se situer sur les sites inter-plans de l'herbertsmithite. — D'après [Guterding et al., 2016a].

## Chapitre 7

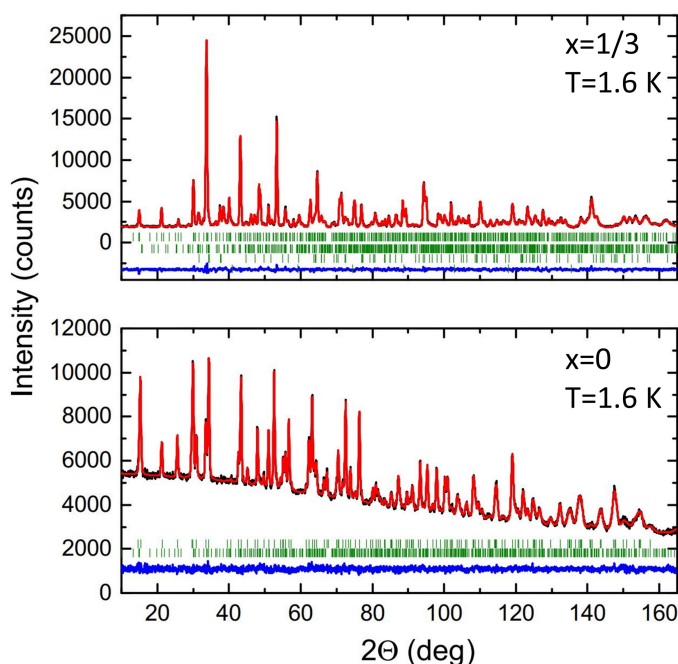
### Echantillons étudiés et caractérisations

Les échantillons de  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3$  ( $x = 0$ ) et de  $\text{Y}_3\text{Cu}_9(\text{OH})_{18}\text{OCl}_8$  ( $x = 1/3$ ) utilisés pour les études de  $\mu\text{SR}$  et de RMN du  $^{35}\text{Cl}$ , voir Chapitre 8 et Chapitre 9, ont été synthétisés par Katharina M. Zoch, Pascal Puphal et Cornelius Krellner à l'Université de Francfort. Dans ce chapitre, nous détaillons les voies de synthèses exploitées, nous précisons les structures des deux matériaux en nous appuyant sur des mesures de diffraction neutronique et nous présentons leurs caractérisations au moyen de mesures thermodynamiques.

Nous avons étudié des échantillons polycristallins qui ont été produits au moyen d'une nouvelle voie de synthèse [Barthélemy et al., 2019], qui contrairement aux voies de synthèse originales [Sun et al., 2016, Puphal et al., 2017], permet de passer continûment d'un matériau à l'autre. En effet, le composé  $x = 0$  était produit avec une méthode de cristallogenèse chimique par dissolution anhydre (flux) [Sun et al., 2016] et le composé  $x = 1/3$ , d'abord identifié comme  $\text{Y}_3\text{Cu}_9(\text{OH})_{19}\text{Cl}_8$ , était produit avec une méthode de cristallogenèse chimique par dissolution hydrothermale [Puphal et al., 2017]. La nouvelle voie de synthèse utilise une méthode de cristallogenèse physique en phase solide par frittage d'un mélange stœchiométrique de  $\text{YCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$  et de malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Le composé  $x = 0$  est alors formé aux températures inférieures à 180 °C, et le composé  $x = 1/3$  à des températures supérieures à 190 °C. En fait, au dessus de 190 °C, le composé  $x = 0$  se « dégrade » en  $x = 1/3$  du fait d'une forte libération d'eau par  $\text{YCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ . Avec la synthèse par dissolution anhydre, il était déjà noté que le composé  $x = 0$  se formait avec une phase parasite de composé  $x = 1/3$  pour des températures supérieures à 350 °C. Si la température de synthèse est supérieure à 220 °C, le composé  $x = 1/3$  se forme avec une phase parasite conséquente de clinoatacamite (plus de 5 %). Avec la nouvelle voie de synthèse, les échantillons de  $x = 0$  et  $x = 1/3$  obtenus possèdent une faible quantité de phases parasites (maximum 5 %) : phase parasite de  $x = 1/3$  pour le composé  $x = 0$  et phases parasites de clinoatacamite et d'oxyde de cuivre pour le composé  $x = 1/3$ .

Plus récemment encore, des monocristaux du composé  $x = 1/3$ , avec une forme hexagonale et des dimensions typiques de  $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ , ont été produits sans phase parasite grâce à une voie de synthèse alternative. La méthode est fortement inspirée de celle utilisée pour faire croître les monocristaux d'herbertsmithite [Han et al., 2011, Velázquez et al., 2020]. De l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$  est placé dans une solution de  $\text{YCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$  dans une ampoule de quartz scellée, que l'on dispose dans un four à gradient de températures, variant typiquement entre 220 °C et 240 °C. Les cristaux se développent dans la zone correspondant aux températures de l'ordre de 230 °C. Ils sont récoltés au bout de deux mois environ. Nous avons étudié un de ces monocristaux par RMN du  $^{35}\text{Cl}$ .

Les structures des deux matériaux ont été examinées par diffraction de rayons X et par diffraction neutronique sur des poudres et cristaux issus des premières synthèses [Sun et al., 2016, Puphal et al., 2017]. Ces données de diffraction prouvent l'absence d'échange yttrium /cuivre dans les deux matériaux. Les structures cristallines ont été précisées par la suite (pas de sites



| YCu <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> ( $x = 0$ ) |                   |                                |              | Y <sub>3</sub> Cu <sub>9</sub> (OD) <sub>18</sub> OCl <sub>8</sub> ( $x = 1/3$ ) |                   |                                      |              |
|--|-------------------|--------------------------------|--------------|--|-------------------|--------------------------------------|--------------|
| Space group: $P\bar{3}m1$ (No. 164), $Z = 1$                   |                   |                                |              | Space group: $R\bar{3}$ (No. 148), $Z = 3$                                       |                   |                                      |              |
| $a$ , Å  |                   |                                | 6.74022 (15) | $a$ , Å  |                   |                                      | 11.5326 (3)  |
| $c$ , Å  |                   |                                | 5.59929 (13) | $c$ , Å  |                   |                                      | 17.1437 (4)  |
| $V$ , Å <sup>3</sup>   |                   |                                | 220.299 (9)  | $V$ , Å <sup>3</sup>   |                   |                                      | 1974.64 (8)  |
| Y  | $1b(0, 0, 1/2)$   | $B$ , Å <sup>2</sup>           | 0.47 (5)     | Y1   | $6c(0, 0, z)$     | $z$                                  | 0.1290 (4)   |
|  |                   |                                |              | Y2   | $3b(0, 0, 1/2)$   | $B(Y1, Y2)$ , Å <sup>2</sup>         | 0.52 (8)     |
| Cu   | $3f(1/2, 0, 1/2)$ | $B$ , Å <sup>2</sup>           | 0.42 (2)     | Cu1  | $18f(x, y, z)$    | $x$                                  | 0.6621 (5)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $y$                                  | 0.8257 (6)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $z$                                  | 0.5018 (3)   |
|  |                   |                                |              | Cu2  | $9d(1/2, 0, 1/2)$ | $B(Cu1, Cu2)$ , Å <sup>2</sup>       | 0.45 (3)     |
| Cl1  | $2d(1/3, 2/3, z)$ | $z$                            | 0.8646 (4)   | Cl1  | $18f(x, y, z)$    | $x$                                  | 0.6707 (5)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $y$                                  | 0.0006 (5)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $z$                                  | 0.28389 (14) |
| Cl2  | $1a(0, 0, 0)$     | $B(Cl1, Cl2)$ , Å <sup>2</sup> | 0.45 (2)     | Cl2  | $6c(0, 0, z)$     | $z$                                  | 0.3385 (3)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $B(Cl1, Cl2)$ , Å <sup>2</sup>       | 0.49 (3)     |
| O  | $6i(x, -x, z)$    | $x$                            | 0.19095 (14) | O1   | $3a(0, 0, 0)$     | $B(O1, O2, O3, O4)$ , Å <sup>2</sup> | 0.36 (3)     |
|  |                   | $z$                            | 0.3658 (3)   | O2   | $18f(x, y, z)$    | $x$                                  | 0.8132 (6)   |
|  |                   | $B$ , Å <sup>2</sup>           | 0.59 (3)     |  |                   | $y$                                  | 0.8032 (7)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $z$                                  | 0.5435 (3)   |
|  |                   |                                |              | O3   | $18f(x, y, z)$    | $x$                                  | 0.5329 (6)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $y$                                  | 0.6671 (10)  |
|  |                   |                                |              |  |                   | $z$                                  | 0.5559 (3)   |
|  |                   |                                |              | O4   | $18f(x, y, z)$    | $x$                                  | 0.5045 (7)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $y$                                  | 0.8395 (7)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $z$                                  | 0.4637 (3)   |
| H  | $6i(x, -x, z)$    | $x$                            | 0.2039 (3)   | D2   | $18f(x, y, z)$    | $x$                                  | 0.8040 (7)   |
|  |                   | $z$                            | 0.1914 (6)   |  |                   | $y$                                  | 0.7954 (7)   |
|  |                   | $B$ , Å <sup>2</sup>           | 1.58 (5)     |  |                   | $z$                                  | 0.5983 (4)   |
|  |                   |                                |              | D3   | $18f(x, y, z)$    | $x$                                  | 0.5632 (6)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $y$                                  | 0.6596 (10)  |
|  |                   |                                |              |  |                   | $z$                                  | 0.6073 (4)   |
|  |                   |                                |              | D4   | $18f(x, y, z)$    | $x$                                  | 0.4969 (8)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $y$                                  | 0.8293 (9)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $z$                                  | 0.4087 (4)   |
|  |                   |                                |              |  |                   | $B(D2, D3, D4)$ , Å <sup>2</sup>     | 1.83 (6)     |

FIGURE 7.1 – Spectres de diffraction neutronique des composés  $x = 1/3$  et  $x = 0$  mesurés à 1.6 K avec une longueur d'onde  $\lambda = 1.494$  Å. Affinements de Rietveld : profil calculé en rouge, positions des pics en vert, différence du profil calculé avec les données en bleu. Le tableau rassemble les résultats des affinements pour les deux composés.

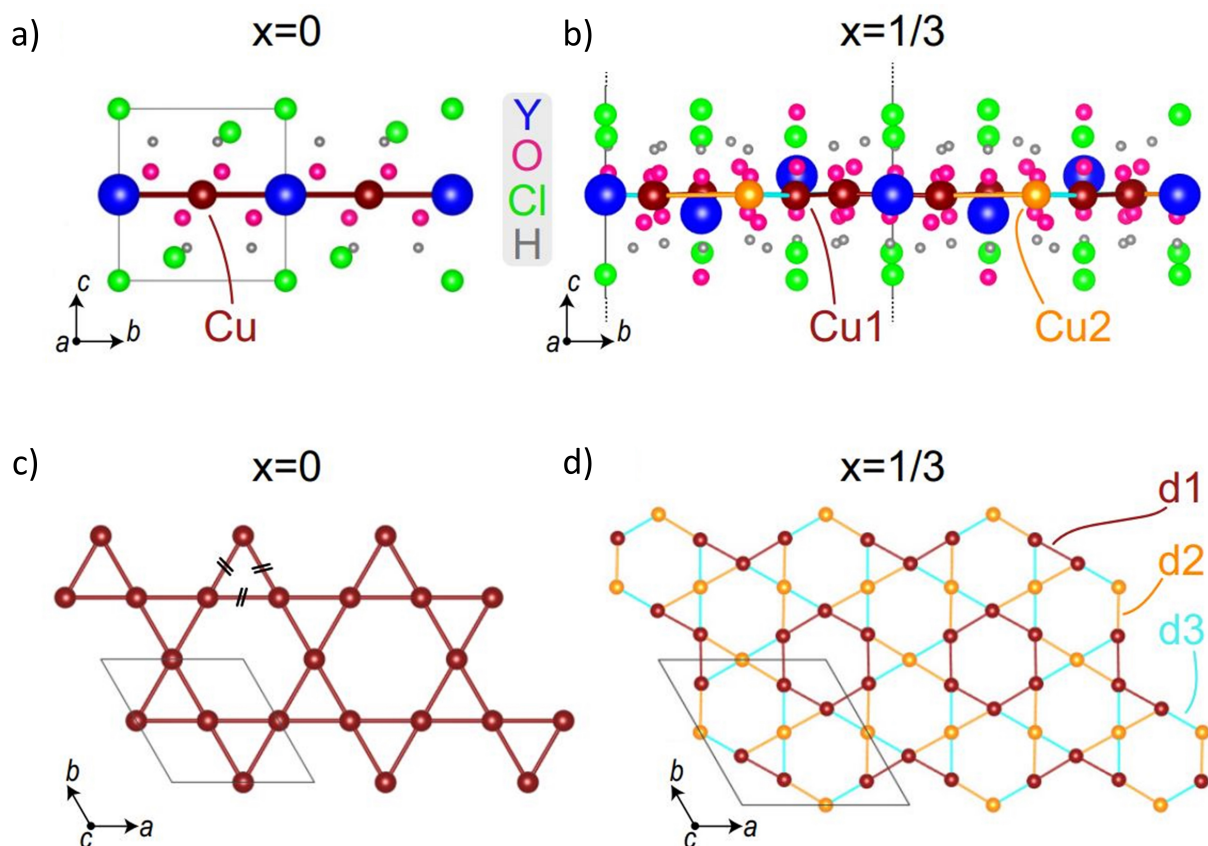


FIGURE 7.2 – a) Structure projetée suivant l’axe  $a$  du composé  $YCu_3(OH)_6Cl_3$  ( $x = 0$ ). b) Vue projetée suivant l’axe  $a$  d’une seule couche *kagome* dans la structure du composé  $Y_3Cu_9(OH)_{18}OCl_8$  ( $x = 1/3$ ), mettant en évidence les déplacements des ions yttrium et des ions cuivre par rapport à la géométrie idéale du composé  $x = 0$ . Il faut noter que l’orientation de l’axe  $a$  par rapport aux couches *kagome* est différente pour les deux composés. Nous supposons que les ions hydrogène se situent aux mêmes positions que les ions deutérium, telles que déterminées par diffraction neutronique. c) et d) Vues perpendiculaires aux plans ( $a$ - $b$ ) des deux structures, où seuls les ions cuivre sont représentés. Le composé  $x = 0$  présente un réseau *kagome* géométriquement parfait. Le composé  $x = 1/3$  présente un réseau *kagome* légèrement distordu, avec deux sites de cuivre et trois distances  $d1$ ,  $d2$  et  $d3$ , définissant des chemins d’interaction anisotropes.

occupés partiellement) et corrigées (formule du composé  $x = 1/3$ ) par diffraction neutronique en utilisant un échantillon polycristallin (protoné) du composé  $x = 0$  et un échantillon polycristallin deutéré du composé  $x = 1/3$  issus des nouvelles synthèses (environ 1 g pour chaque). Comme le composé  $x = 0$  se dégrade au contact de l’eau, il n’est pas possible d’en synthétiser une version deutérée : les tentatives mènent toujours à un mélange de phases contenant de la clinoatacamite et le composé  $x = 1/3$ . En revanche, il est possible de synthétiser une version deutérée du composé  $x = 1/3$ , en utilisant un mélange de sel anhydre  $YCl_3$ , d’oxyde de cuivre  $CuO$  et d’eau lourde  $D_2O$ . Les mesures ont été effectuées sur l’instrument HRPT au Paul Sherrer Institute par Pascal Puphal et Denis Sheptyakov, à la température ambiante et à 1.6 K avec une longueur d’onde  $\lambda = 1.494 \text{ \AA}$ . Pour les deux composés, aucune transition structurale n’est observée entre ces deux températures puisque les spectres restent identiques [Puphal et al., 2017]. De plus, comme aucun pic de Bragg magnétique n’est détecté à basse température, les matériaux ne s’ordonnent pas à longue portée. Les spectres de diffraction obtenus à basse température et les résultats des affinements de Rietveld correspondants sont présentés en Figure 7.1.

Dans le cas  $x = 0$ , l’affinement converge vers une structure de groupe d’espace  $P\bar{3}m1$ , iden-



tique à celui de la kapellasite, voir Chapitre 1. L'affinement montre qu'il n'est pas significatif de considérer une occupation partielle des sites d'yttrium [Barthélemy et al., 2019] comme cela avait été suggéré en premier lieu [Puphal et al., 2017]. Dans le cas de  $x = 1/3$ , l'affinement converge vers une structure de groupe d'espace  $R\bar{3}$ , très proche de la structure du composé  $x = 0$ . C'est cet affinement qui a permis de fixer la formule à  $Y_3Cu_9(OH)_{18}OCl_8$ , en corrigeant l'ancienne formule  $Y_3Cu_9(OH)_{19}Cl_8$  qui supposait une structure avec un site d'hydrogène supplémentaire partiellement occupé [Puphal et al., 2017, Barthélemy et al., 2019].

Les deux matériaux cristallisent donc dans des structures de type kapellasite (d'où leur surnom de Y-kapellasites), avec un empilement de type AA des couches *kagome* et des ions yttrium au centre des plaquettes hexagonales, voir Figure 7.2. Les couches *kagome* sont séparées par des ions chlore uniquement : en principe, elles sont au moins aussi bien découplées que dans le cas de l'herbertsmithite ou de la kapellasite puisqu'il ne peut y avoir d'ions cuivre entre elles. La distance séparant deux couches *kagome* est de l'ordre de 5.6 Å pour  $x = 0$  et de l'ordre de 5.7 Å pour  $x = 1/3$ . De plus, en accord avec la différence notable de rayons ioniques entre les ions cuivre et yttrium, aucun échange n'a été détecté dans les deux composés [Sun et al., 2016, Puphal et al., 2017]. A l'inverse de la situation rencontrée dans la kapellasite, les composés  $x = 0$  et  $x = 1/3$  sont donc caractérisés par un réseau *kagome* totalement peuplé d'ions cuivre, avec trois cuivres par formule et une absence de spins quasi-libres (ni au centre des hexagones, ni inter-plans).

Du simple point de vue des formules chimiques, c'est la substitution d'un-neuvième des ions chlore par des ions oxygène dans le composé  $x = 0$  qui mène au composé  $x = 1/3$ . Du point de vue des structures, cette substitution se produit de façon régulière sur les sites O1, voir Figure 7.1, et mène à une super-structure avec une cellule unité environ 9 fois plus grande dans le cas de  $x = 1/3$  que dans le cas de  $x = 0$  et une symétrie légèrement réduite.

Dans le cas  $x = 0$ , les paramètres de maille sont  $a = b = 6.74022(15)$  Å et  $c = 5.59929(13)$  Å (avec  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ ) et les plans *kagome* sont géométriquement parfaits. Les plaquettes triangulaires sont équilatérales, de côté  $a/2 \simeq 3.37$  Å. Les ions yttrium sont positionnés au centre des plaquettes hexagonales, dans les plans.

Dans le cas  $x = 1/3$ , les paramètres de maille sont  $a = b = 11.5326(3)$  Å et  $c = 17.1437(4)$  Å (avec  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ ) et les couches *kagome* ne sont pas exactement planes, elles ont une petite épaisseur de 0.06(1) Å. D'une part, le réseau *kagome* est légèrement distordu. Il y a deux sites de cuivre (Cu1 et Cu2) répartis aux sommets de plaquettes triangulaires non régulières, caractérisées par trois côtés distincts :  $d1 = 3.376(1)$  Å,  $d2 = 3.362(8)$  Å et  $d3 = 3.252(6)$  Å.  $d1$  correspond à la distance entre deux sites Cu1 premiers voisins. Les distances entre sites Cu1 et Cu2 premiers voisins alternent entre  $d2$  et  $d3$ . Par conséquent, le réseau *kagome* est décoré de deux types de motifs, voir Figure 7.2. Pour un-tiers des motifs, la plaquette hexagonale (rouge) est régulière, de côté  $d1$ , car elle connecte uniquement des sites Cu1. Pour les deux-tiers restants, la plaquette hexagonale n'est pas régulière : chaque côté connecte un site Cu1 à un site Cu2. Cette organisation produit un réseau magnétique anisotrope. D'autre part, deux-tiers des ions yttrium (aux sites Y1, voir Figure 7.1) sont déplacés depuis le centre des plaquettes hexagonales vers les ions oxygène additionnels. Ces déplacements, projetés sur l'axe  $c$ , correspondent à une distance de 0.646(7) Å.

Nous présentons des mesures de susceptibilité macroscopique par SQUID sur le composé  $x = 0$  (échantillon polycristallin) en Figure 7.3 et sur le composé  $x = 1/3$  (monocristal) en Figure 7.4. Notons que pour  $x = 1/3$ , les propriétés observées sur un échantillon polycristallin sont identiques

à celles d'un monocristal et ne sont pas représentées par souci de clarté en Figure 7.4. Pour les deux composés, les ajustements de Curie-Weiss à haute température donnent des températures de Weiss de l'ordre de 100 K et suggèrent donc la réalisation d'un modèle antiferromagnétique où les interactions entre premiers voisins dominent les autres interactions. Les angles formés par les chemins de superéchange entre premiers voisins confirment par ailleurs ce point de vue. Il y a un seul chemin dans le cas de  $x = 0$ , avec un angle de  $115.69^\circ$ . Il y a trois chemins dans le cas de  $x = 1/3$ , avec des angles décroissant avec la distance entre ions cuivre : l'angle associé à la distance  $d1$  vaut  $117.18^\circ$ , l'angle associé à la distance  $d2$  vaut  $114.80^\circ$  et l'angle associé à la distance  $d3$  vaut  $111.51^\circ$ . En comparaison, dans le cas de la kapellasite, un angle plus faible de l'ordre de  $105^\circ$  est responsable de la nature ferromagnétique des interactions, de l'ordre de 15 K. Des calculs préliminaires de DFT donnent  $J_1 \sim 106$  K,  $J_2 \sim 114$  K et  $J_3 \sim 9$  K [Jeschke et al., 2016].

A basse température, les courbes de susceptibilité ne montrent pas de contribution de Curie significative, ce qui confirme l'absence de spins quasi-libres dans le système (l'absence d'ions cuivre sur les sites d'yttrium). De petites ouvertures *field cooled / zero field cooled*, signes de transitions de type verre de spins, sont détectées à bas champ pour  $T < 6$  K, et pourraient être attribuées à la présence d'une petite fraction de phases parasites (de type clinocatacamite). Pour  $T < 6$  K, aucun cycle d'hystérésis n'est observé ni dans le cas  $x = 0$ , ni dans le cas  $x = 1/3$ . Une anomalie est détectée dans le cas de  $x = 0$ , pour une température de l'ordre de 15 K : cette anomalie subsiste sous fort champ contrairement à l'ouverture *field cooled / zero field cooled* observée vers 6 K. A l'inverse, on ne détecte pas d'anomalie marquée pour le composé  $x = 1/3$ , dont la susceptibilité est très peu dépendante du champ.

Nous présentons des mesures de chaleur spécifique sur les deux composés en Figure 7.5. Dans les deux cas, les chaleurs spécifiques ne dépendent quasiment pas du champ, et présentent des anomalies particulières. Pour  $x = 0$ , une anomalie est présente à la position de celle détectée en susceptibilité ( $T$  de l'ordre de 15 K). Elle se présente sous la forme d'une petite bosse, relativement étalée : le gain d'entropie associé est donc graduel. Pour  $x = 1/3$ , alors qu'aucune anomalie n'était détectée en susceptibilité, nous observons un pic plus étroit de type lambda à une température de l'ordre de 2 K qui pourrait signaler une transition. Cependant, les gains d'entropie dans les deux cas sont comparables : ils représentent environ  $0.1R \ln 2$ ,  $R \ln 2$  étant la valeur attendue à saturation, correspondant à l'entropie d'un système de spins 1/2 libres. Dans le cas de certains monocristaux du composé  $x = 1/3$ , deux anomalies très proches de type lambda sont aussi détectées à plus hautes températures, de l'ordre de 33 K.

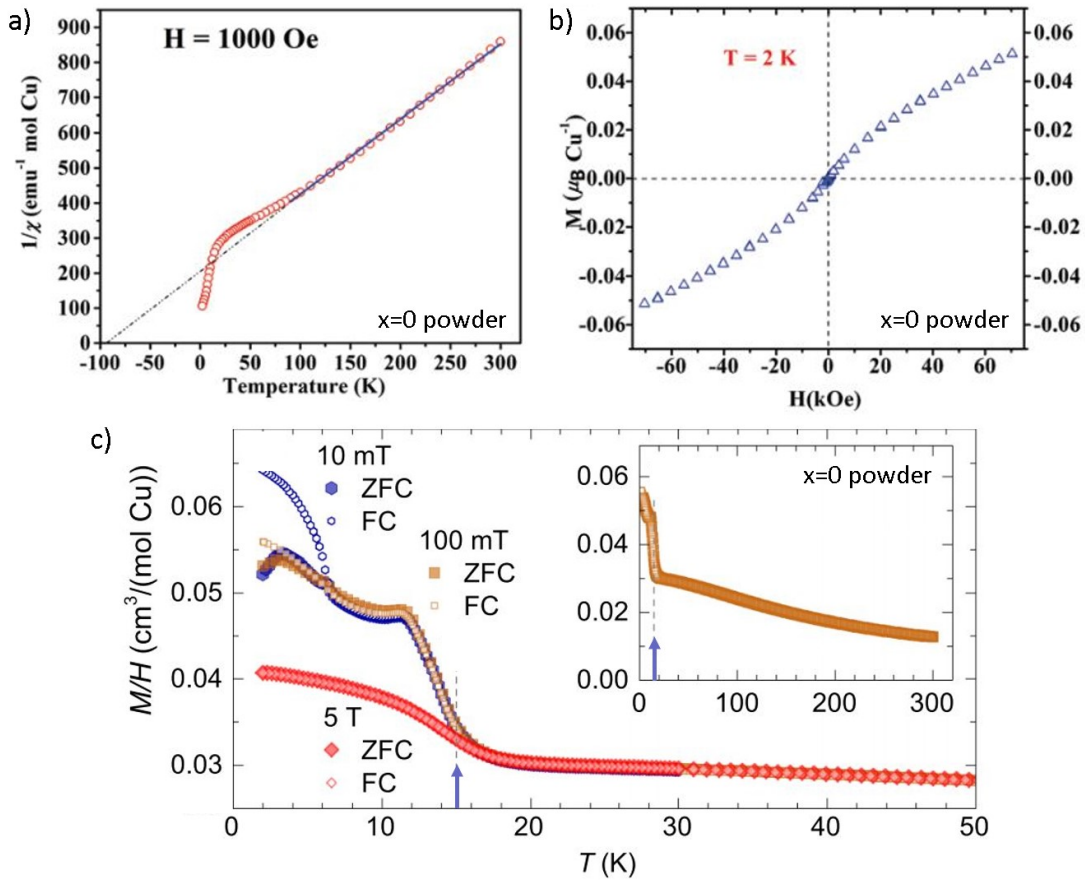


FIGURE 7.3 – Mesures magnétiques macroscopiques par SQUID sur des échantillons polycristallins du composé  $x = 0$ . a) Ajustement linéaire de Curie-Weiss à haute température. b) Evolution du moment magnétique en fonction du champ à basse température ( $T = 2$  K). c) La susceptibilité présente une anomalie à une température de l'ordre de 15 K, indiquée par la flèche bleue. Au dessus de cette température, elle est indépendante du champ. En dessous de cette température, elle augmente sensiblement et dépend du champ. Une ouverture *field cooled / zero field cooled* est détectée à bas champ et basse température. — D'après [Sun et al., 2016, Zorko et al., 2019b].

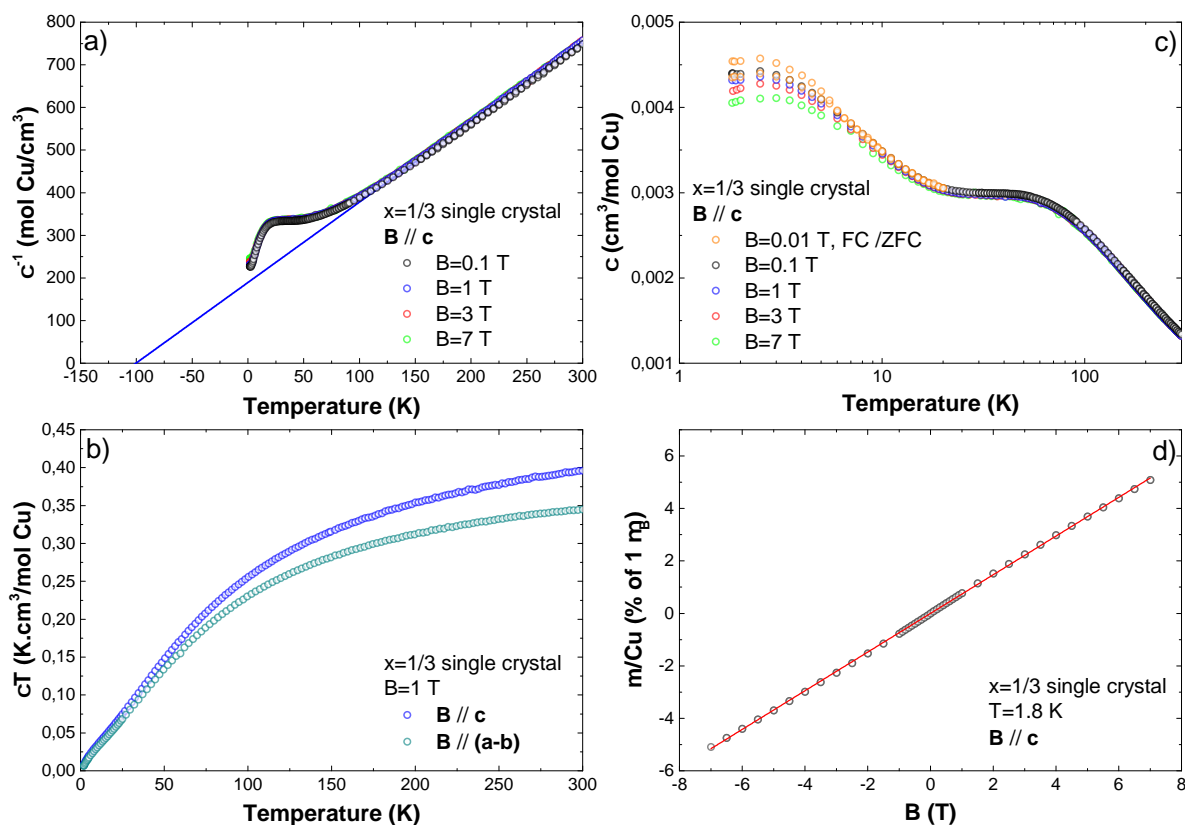


FIGURE 7.4 – Mesures magnétiques macroscopiques par SQUID sur un gros monocristal (environ 16 mg) du composé  $x = 1/3$ . a) Configuration  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ . Ajustement linéaire de Curie-Weiss à haute température ( $150 \leq T \leq 300$  K). b) Configurations  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  et  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ . La susceptibilité est faiblement anisotrope. c) La susceptibilité dépend faiblement du champ à basse température ( $T < 20$  K) et est indépendante du champ à haute température ( $T > 20$  K). Nous notons la présence d'une petite ouverture *field cooled / zero field cooled* vers 6 K. d) Evolution linéaire du moment magnétique en fonction du champ à basse température ( $T = 1.8$  K) dans la configuration  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ . Aucune hystérésis n'est détectée.

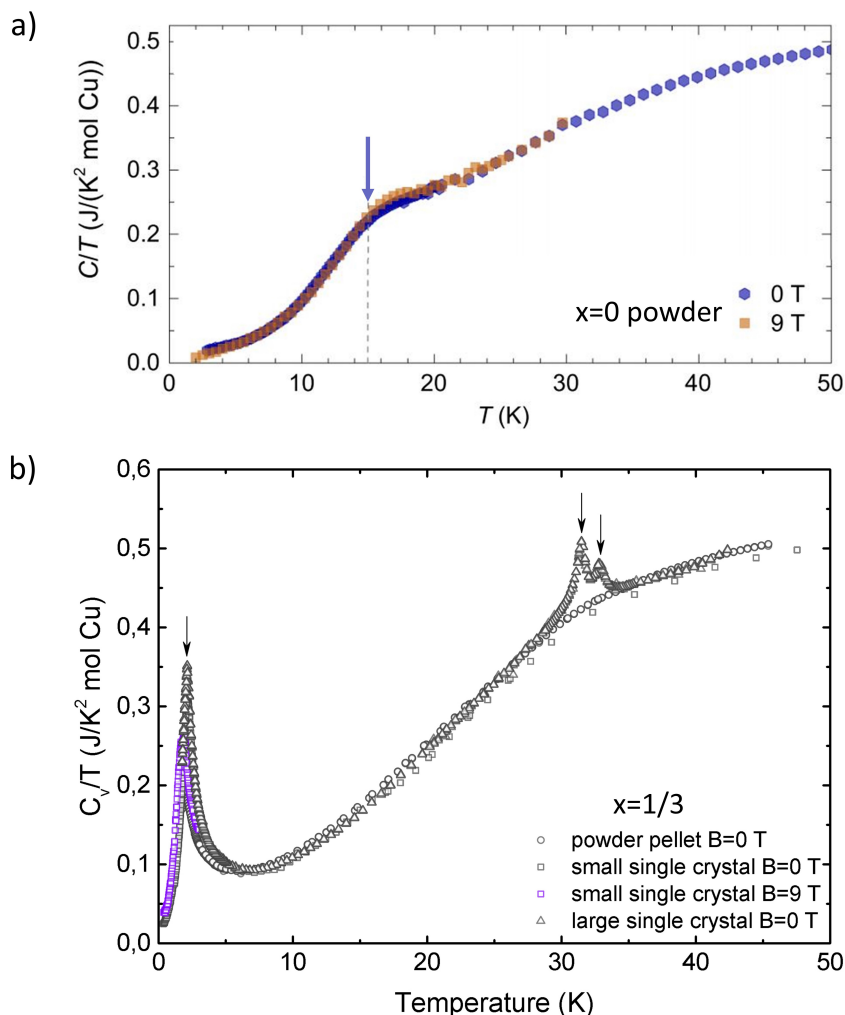


FIGURE 7.5 – Mesures de chaleur spécifique à 0 et 9 T sur : a) le composé  $x = 0$  (échantillon polycristallin) et b) le composé  $x = 1/3$  (échantillon polycristallin, petit cristal issu des premières synthèses et gros monocristal issu des synthèses récentes). Dans le cas de  $x = 0$ , la chaleur spécifique présente une petite bosse à la position de l’anomalie détectée en susceptibilité ( $T$  de l’ordre de 15 K), indiquée par la flèche bleue. Dans le cas de  $x = 1/3$ , pour tous les échantillons, la chaleur spécifique présente un pic de type lambda à une température de l’ordre de 2 K, indiquée par une flèche noire. Aucune anomalie n’est détectée en susceptibilité à cette température. Pour le gros monocristal, des anomalies supplémentaires sont visibles à des températures de l’ordre de 33 K, indiquées par deux autres flèches noires. — D’après [Puphal et al., 2017, Zorko et al., 2019b].

**✓ Chapitre 7 — Résumé**

Les composés  $x = 0$  et  $x = 1/3$  cristallisent dans des structures très proches, de type kapellasite, et mettent en jeu des modèles magnétiques voisins du modèle HAQK, avec de fortes interactions antiferromagnétiques entre sites de cuivre premiers voisins. Ils ne présentent pas de défauts de substitution, qui sont un problème récurrent dans la plupart des autres matériaux *kagome* quantiques. Le composé  $x = 0$  présente des plans *kagome* parfaits (modèle isotrope) et le composé  $x = 1/3$  présente des couches *kagome* légèrement distordues (modèle anisotrope). Dans les mesures thermodynamiques, des anomalies sont détectées et appellent à l'utilisation de sondes locales ( $\mu$ SR, RMN) pour étudier l'état fondamental de ces matériaux.



## Chapitre 8

### $\mu$ SR : dynamique de spins résiduelle dans les états fondamentaux

Les composés  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3$  ( $x = 0$ ) et  $\text{Y}_3\text{Cu}_9(\text{OH})_{18}\text{OCl}_8$  ( $x = 1/3$ ) ont été obtenus en tentant de doper l’herbertsmithite au moyen d’une substitution des ions zinc par des ions yttrium. Ce sont des isolants qui ont une structure proche de la kapellasite, avec des plans *kagome* parfaitement empilés, séparés par des couches d’ions diamagnétiques, et décorés d’ions cuivre ( $S = 1/2$ ), voir Chapitre 7.

A basse température, les mesures de diffraction neutronique ne révèlent ni transition structurale ni pics de Bragg magnétiques [Barthélemy et al., 2019]. Les deux composés semblent donc être de bons candidats liquide de spins et offrent un nouveau terrain de jeu pour explorer les états fondamentaux de modèles proches du HAQK. Des anomalies sont néanmoins détectées dans les mesures thermodynamiques, qui nécessitent une étude plus approfondie du magnétisme à basse température [Sun et al., 2016, Pupal et al., 2017, Barthélemy et al., 2019, Zorko et al., 2019b].

Nous utilisons la  $\mu$ SR pour explorer les propriétés magnétiques des deux composés à basse température : nous voulons déterminer si les champs locaux ressentis par les spins des muons sont plutôt de nature statique (gel magnétique) ou plutôt de nature dynamique (liquide de spins). Nous avons effectué les mesures au Paul Sherrer Institute (lignes GPS et LTF) sur des échantillons polycristallins, voir Chapitre 2 et Chapitre 7. Pour les mesures correspondant à des températures  $1.5 \leq T \leq 20.5$  K (GPS), nous avons empaqueté les échantillons (dimensions  $A \sim 1 \times 1$  cm<sup>2</sup> et  $e \sim 0.1$  cm, masses  $m \sim 250$  mg) dans une mince épaisseur de papier aluminium puis utilisé une fourchette en argent et une mince épaisseur de scotch aluminisé pour disposer les paquets au niveau du faisceau de muons. Le mode véto est utilisé afin d’éviter de tenir compte des muons qui ne s’arrêtent pas dans les échantillons. Pour les mesures correspondant à des températures  $0.02 \leq T \leq 2$  K (LTF), nous avons collé les échantillons avec un peu de vernis GE très dilué dans l’éthanol sur une plaque d’argent.

#### 8.1 Sites de muons déterminés à haute température

Pour les deux compositions, nous représentons en Figure 8.1 le spectre obtenu dans l’état paramagnétique à haute température ( $T \sim 20$  K), en champ nul. Dans ce régime, pour lequel les spins électroniques fluctuent rapidement de façon inhomogène (le taux de relaxation associé est négligeable à cause du rétrécissement dynamique *motional narrowing*), le signal  $\mu$ SR est dominé par le magnétisme quasi-statique des spins nucléaires. Les muons, chargés positivement, s’arrêtent aux positions les plus électronégatives : à priori à proximité des groupes  $\text{OH}^-$  (et des ions  $\text{O}^{2-}$  isolés dans le cas de  $x = 1/3$ ) et des ions  $\text{Cl}^-$ . Comme dans les cas de l’herbertsmithite [Mendels et al., 2007], de la tondiite [Kermarrec et al., 2011] ou de la kapellasite [Fåk et al., 2012], nous observons une lente oscillation qui est attribuée à la formation de complexes  $\mu$ -OH (couplage dipolaire entre les spins des muons et les spins nucléaires des ions hydrogène). Nous pouvons donc



ajuster la dépolarisation suivant la forme :

$$P_{ZF}^{HT}(t) = fP_{OH}(t, \omega_{OH}, \Delta_{OH}) + (1 - f)KT(t, \Delta), \quad (8.1)$$

où  $f$  représente la fraction de muons formant des complexes  $\mu$ -OH. L'autre fraction est attribuée aux muons qui s'arrêtent à proximité des ions  $Cl^-$ .  $P_{OH}$  est la fonction attendue pour un complexe  $\mu$ -OH et  $KT$  la relaxation de Kubo-Toyabe, voir Chapitre 2. Dans le cas de  $x = 1/3$ , nous n'avons probablement pas la précision suffisante pour résoudre la contribution de la petite fraction de muons qui s'arrêtent à proximité des ions  $O^{2-}$  isolés.

|                                | $x = 0$ | $x = 1/3$ |
|--------------------------------|---------|-----------|
| $f$ (%)                        | 72.8(9) | 79(2)     |
| $\omega_{OH}$ ( $\mu s^{-1}$ ) | 0.59(1) | 0.55(2)   |
| $d$ (Å)                        | 1.60(1) | 1.63(2)   |
| $\Delta_{OH}$ ( $\mu s^{-1}$ ) | 0.21(2) | 0.29(3)   |
| $\Delta$ ( $\mu s^{-1}$ )      | 0.08(1) | 0.09(2)   |

TABLE 8.1 – Paramètres obtenus à partir de l'ajustement des spectres présentés en Figure 8.1 suivant l'Equation 8.1.  $d$  représente la distance entre la position du muon et la position de l'ion hydrogène dans un complexe  $\mu$ -OH, déterminée à partir de la pulsation dipolaire  $\omega_{OH}$ , voir Chapitre 2.

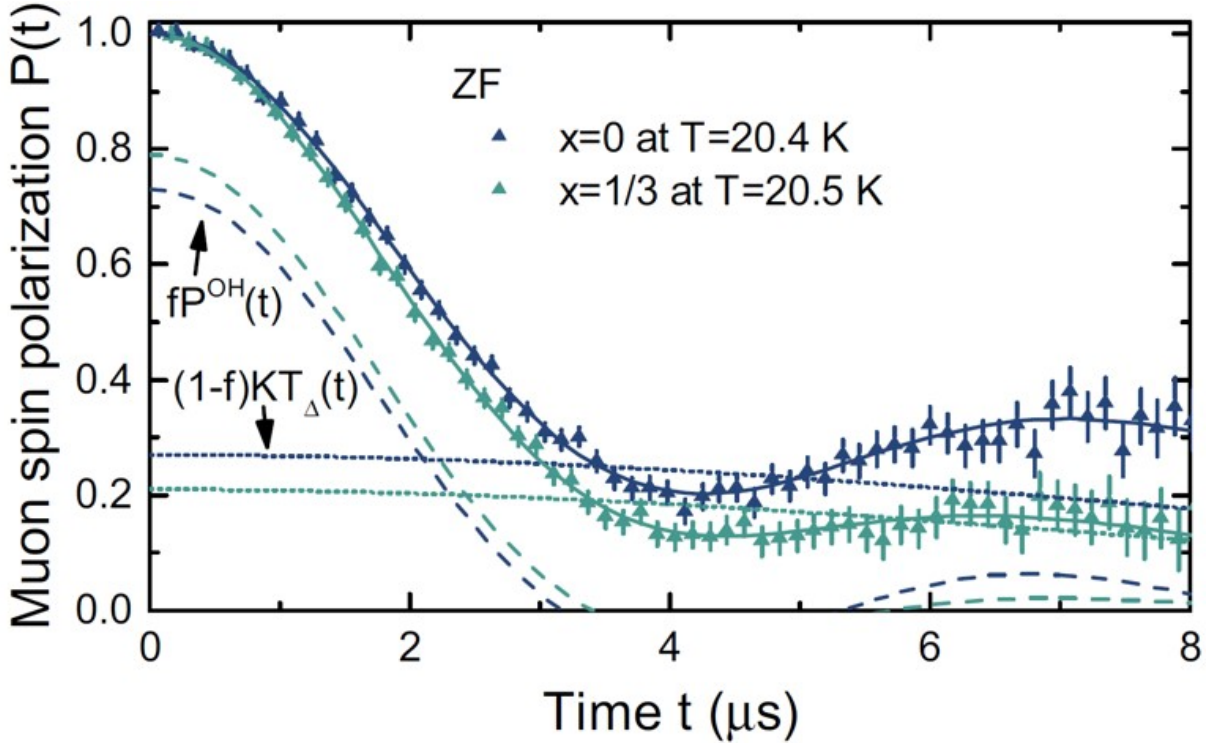


FIGURE 8.1 – Spectres obtenus pour les deux composés sous forme polycristalline, en champ nul, dans l'état paramagnétique à haute température. Le signal est dominé par le magnétisme quasi-statique des noyaux. Les courbes en trait plein représentent les ajustements suivant l'Equation 8.1. Les oscillations observées sont typiques de la formation de complexes  $\mu$ -OH. Les courbes pointillées représentent les parties des ajustements associées à la fraction ( $f$ ) de muons formant des complexes  $\mu$ -OH (tirets) et à la fraction ( $1 - f$ ) de muons s'arrêtant à proximité des ions chlore (points).

Les paramètres obtenus à l'issue des ajustements, relativement semblables entre les deux composés, sont rassemblés en Table ???. Les fractions  $f$  sont cohérentes avec les formules chimiques

des composés. En effet, les nombres de groupes  $\text{OH}^-$  et d'ions chlore sont dans un rapport 2 : 1. À partir de la pulsation dipolaire  $\omega_{\text{OH}}$ , nous pouvons estimer la distance  $d$  de l'ordre de 1.6 Å entre la position du muon et la position de l'ion hydrogène dans un complexe  $\mu\text{-OH}$ , voir Chapitre 2. Nous trouvons que cette distance est légèrement plus longue que la distance entre les deux ions hydrogène d'une molécule d'eau (de l'ordre de 1.5 Å), comme dans les cas de l'herbertsmithite, de la toniite ou de la kapellasite [Mendels et al., 2007, Kermarrec et al., 2011, Fåk et al., 2012].

Ainsi, les spectres obtenus à haute température montrent l'existence d'au moins deux sites de muons. Nous ne pouvons néanmoins donner leurs positions exactes, même si nous estimons la distance aux ions hydrogène au sein des complexes  $\mu\text{-OH}$ . Des calculs de DFT seraient utiles pour confirmer ces observations et préciser les positions.

## 8.2 Le cas de $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3$ ( $x = 0$ ) : gel magnétique

Nous nous concentrons en premier lieu sur l'évolution des propriétés magnétiques à basse température dans le cas de  $x = 0$  (le composé avec les plans *kagome* géométriquement parfaits). Lorsque la température diminue depuis le régime paramagnétique, nous observons une accélération brutale de la dépolarisation à temps court, voir Figure 8.2. C'est le signe distinctif du développement d'un magnétisme essentiellement statique, associé au gel des degrés de liberté des spins électroniques décorant le réseau *kagome*, alors que l'on aurait pu s'attendre à un état fondamental liquide de spins. Une vue restreinte aux temps courts du spectre obtenu en champ nul, à la plus basse température étudiée dans le cas de ce matériau ( $T \sim 1.5$  K), est représentée en Figure 8.2. Dans la limite de la précision expérimentale, nous ne détectons pas d'oscillations spontanées, ce qui semble indiquer un état désordonné de type verre de spins. Cependant, s'il y a plusieurs sites de muons et /ou si la nature de l'ordre est complexe, les spins des muons peuvent ressentir des champs différents produisant un fort amortissement. Nous ne pouvons donc pas totalement exclure la stabilisation d'un état ordonné à longue portée. Rappelons que les mesures de diffraction neutronique n'ont pas révélé l'apparition de pics de Bragg magnétiques à basse température, en accord avec un état désordonné, même si leur vocation était surtout de clarifier la structure et la composition du matériau.

Afin d'estimer la largeur de la distribution de champs statiques responsable de cette dépolarisation rapide (la largeur est liée à la taille du moment gelé, voir Chapitre 2), nous ajustons une forme de Kubo-Toyabe sur les données expérimentales, voir Figure 8.2. La décroissance gaussienne aux temps courts est correctement reproduite pour une largeur de l'ordre de 15 mT. À titre de comparaison, un moment de  $1 \mu_{\text{B}}$  situé au niveau d'un site du réseau *kagome* générerait un champ dipolaire de l'ordre de 170 mT au niveau du site d'oxygène premier voisin (proche de la position du muon). Le moment gelé est donc fortement réduit, de l'ordre de  $0.1 \mu_{\text{B}}$ . Nous pourrions estimer plus finement la taille du moment gelé si nous disposions des positions exactes des sites de muons.

Nous appliquons un champ longitudinal de 10 mT, suffisamment fort pour découpler les champs locaux d'origine nucléaire ( $\omega_{\text{OH}} \sim 0.7$  mT) et suffisamment faible pour ne pas affecter la relaxation d'origine électronique, voir Figure 8.2. De cette manière, nous pouvons suivre plus facilement l'évolution, en fonction de la température, de la fraction  $f_{\text{S}}$  de muons dont les spins ressentent un champ local statique. Plusieurs spectres mesurés dans ces conditions sont présentés en Figure 8.2. Nous notons que la polarisation aux temps longs est plus élevée dans le cas du spectre mesuré à 1.5 K que dans le cas du spectre mesuré à 2.2 K, ce qui montre le

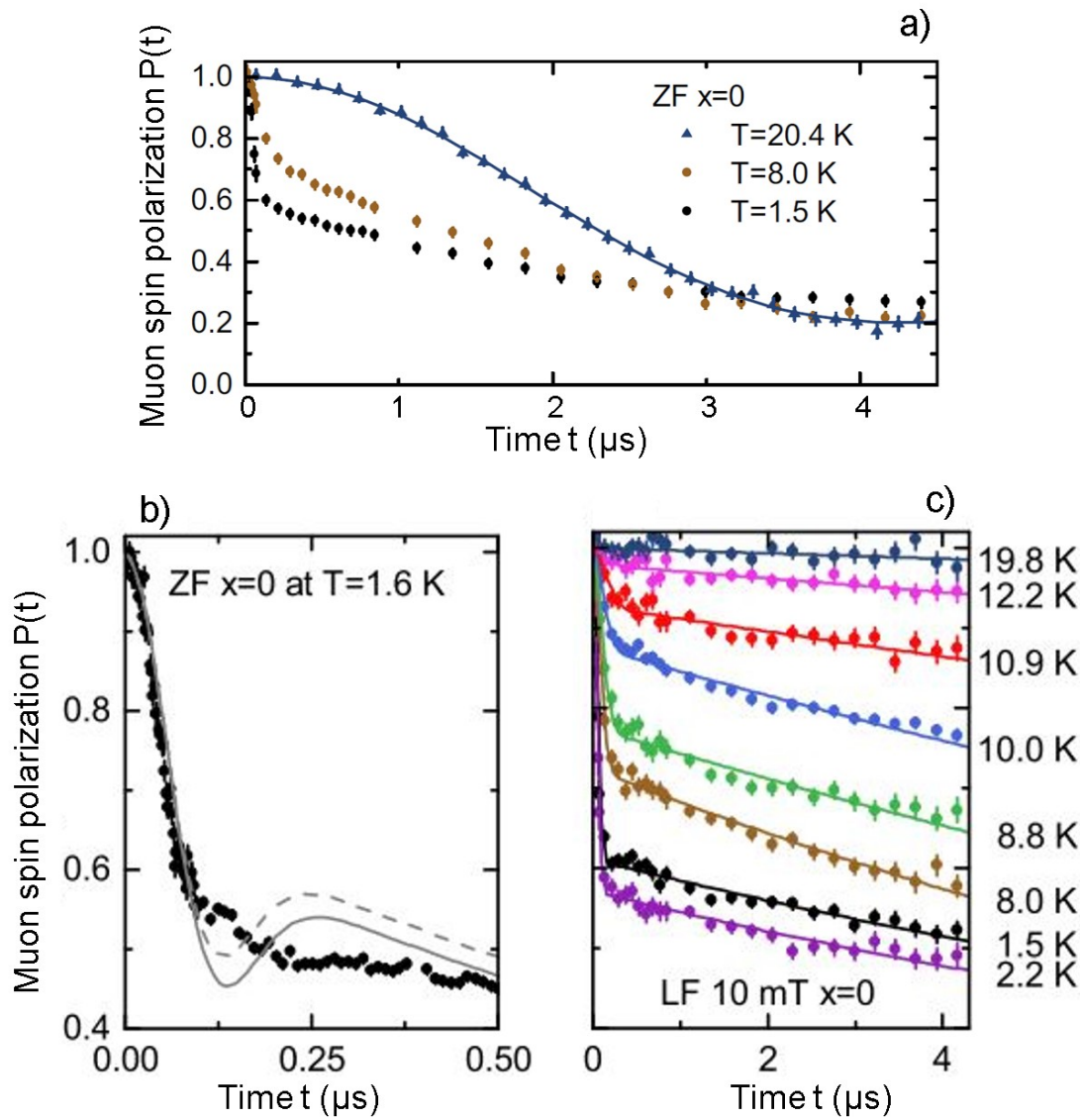


FIGURE 8.2 – a) Spectres obtenus pour le composé  $x = 0$  sous forme polycristalline, en champ nul. Les données mesurées dans l'état paramagnétique à haute température et leur ajustement sont reproduits à partir de la Figure 8.1. Lorsque la température est abaissée, la dépolarisation s'accélère à temps court : c'est le signe du développement d'un gel magnétique. b) Vue détaillée à temps court de la dépolarisation mesurée à 1.6 K avec une grande statistique. Dans la limite de la précision expérimentale, nous n'observons pas d'oscillations, qui seraient attribuées à la stabilisation d'un état ordonné à longue portée. La courbe en trait plein représente l'ajustement obtenu avec un modèle décrivant une distribution de champs locaux principalement statiques (forme de Kubo-Toyabe multipliée par une lente relaxation exponentielle). La courbe pointillée représente la simulation de l'évolution de l'ajustement précédent lorsqu'un champ longitudinal de 10 mT est appliqué. c) Evolution, sous l'effet de la température, des courbes de relaxation obtenues en appliquant un champ longitudinal de 10 mT. Les courbes en trait plein représentent les ajustements suivant l'Equation 8.2.

développement (partiel) d'une « queue 1/3 », caractéristique du magnétisme statique dans un échantillon polycristallin non orienté. Néanmoins, cette queue de relaxation ne démarre pas à 1/3 mais à environ 0.6, ce qui montre la présence d'une fraction non gelée même à 1.5 K. Les muons qui s'arrêtent dans ces zones non gelées contribuent à la relaxation lente observée à temps long.

Par conséquent, nous ajustons ces spectres en utilisant la forme suivante :

$$P_{\text{LF}}(t) = f_S \left[ \frac{2}{3} \exp \left[ -(\sigma_S t)^2 \right] + \frac{1}{3} \right] + (1 - f_S) \exp(-\lambda_P t), \quad (8.2)$$

où  $\sigma_S$  est un taux de relaxation rapide, engendré par les champs locaux statiques, et  $\lambda_P$  est un taux de relaxation lent, engendré par les champs locaux dynamiques.

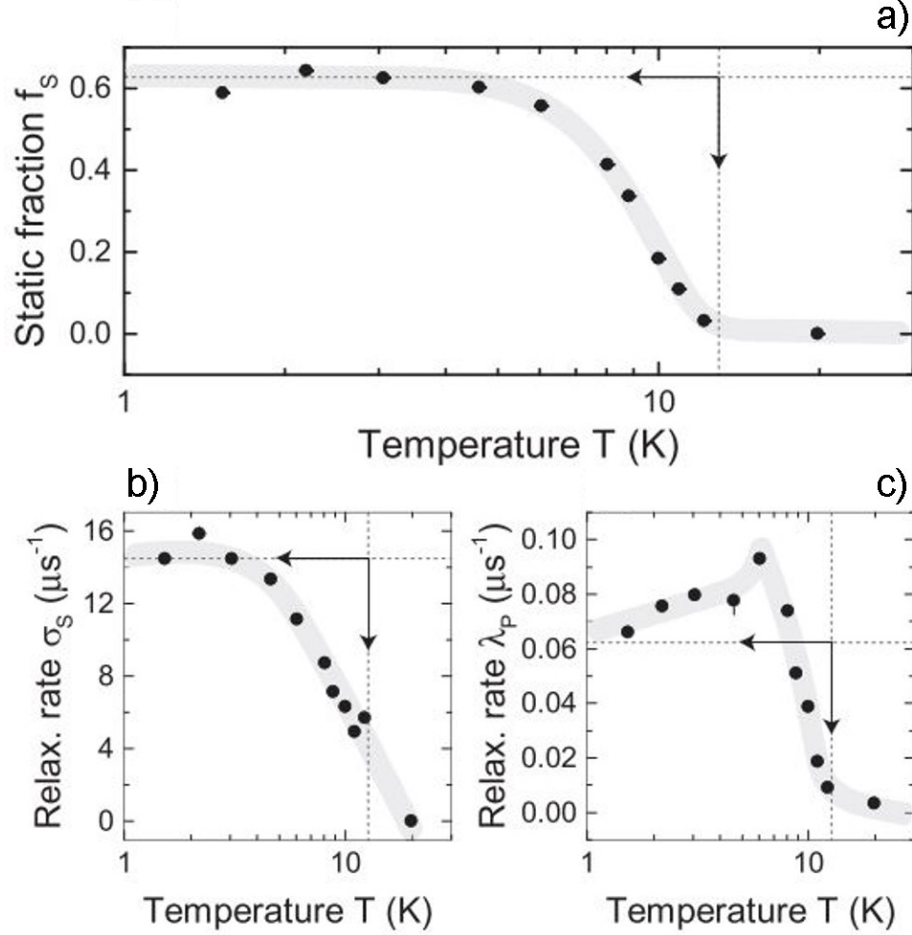


FIGURE 8.3 – Evolution, en fonction de la température, des paramètres obtenus à partir de l’ajustement des spectres présentés en Figure 8.2c) suivant l’Equation 8.2. Les courbes épaisses servent de guides pour les yeux. Les flèches indiquent la température à laquelle une anomalie est observée dans les mesures thermodynamiques macroscopiques ( $\downarrow$ ) [Sun et al., 2016, Barthélemy et al., 2019, Zorko et al., 2019b] et les valeurs auxquelles les paramètres semblent converger ( $\leftarrow$ ). a) Evolution de la fraction statique  $f_S$ , représentant la fraction volumique magnétiquement gelée. b) Evolution du taux de relaxation rapide  $\sigma_S$ , associé aux moments gelés. c) Evolution du taux de relaxation lent  $\lambda_P$ , associé aux moments qui demeurent fluctants.

L’évolution des paramètres  $f_S$ ,  $\sigma_S$  et  $\lambda_P$  en fonction de la température est représentée en Figure 8.3. Pour des températures  $T < T_N$ , où  $T_N \sim 14$  K est la température à laquelle une anomalie est observée dans les mesures thermodynamiques macroscopiques [Sun et al., 2016, Barthélemy et al., 2019, Zorko et al., 2019b], la fraction  $f_S$  augmente très progressivement au fur et à mesure que la température diminue, et converge vers une valeur  $f_S = 62(5)$  % pour des températures  $T < 5$  K. Par conséquent, l’état fondamental semble être de nature inhomogène : la majorité des spins des muons ressent des champs locaux statiques mais une proportion non négligeable (de l’ordre de 40 %) ressent des champs locaux demeurant dynamiques.

A basse température, le taux de relaxation  $\lambda_P$  converge vers une faible valeur  $\lambda_P = 0.062(5) \mu\text{s}^{-1}$ . Nous notons que  $f_S$ ,  $\sigma_S$  et  $\lambda_P$  évoluent de façon concomitante. Les comportements observés aux températures  $T < T_N$  paraissent donc intrinsèques et ne peuvent être attribués à la présence d'une phase parasite.

### 8.3 Le cas de $\text{Y}_3\text{Cu}_9(\text{OH})_{18}\text{OCl}_8$ ( $x = 1/3$ ) : un fondamental liquide de spins ?

Nous nous concentrons maintenant sur l'évolution des propriétés magnétiques à basse température dans le cas de  $x = 1/3$  (le composé avec des plans *kagome* légèrement distordus). Lorsque la température diminue depuis le régime paramagnétique, nous n'observons pas d'accélération brutale de la dépolarisation à temps court, ni l'apparition d'oscillations, ni le développement d'une « queue  $1/3$  », même aux plus basses températures étudiées ( $T \sim 20$  mK), voir Figure 8.4. Les champs locaux d'origine électronique semblent donc rester de nature purement dynamique jusque dans l'état fondamental, qui pourrait être un liquide de spins. Nous ajustons les spectres obtenus en champ nul en utilisant la forme suivante pour toutes les températures, adaptée à partir de l'Equation 8.1 :

$$P_{\text{ZF}}(t) = f P_{\text{OH}}(t, \omega_{\text{OH}}, \Delta_{\text{OH}}) \exp(-\lambda_{\text{OH}}t) + (1 - f) \text{KT}(t, \Delta_{\text{Cl}}) \exp(-\lambda t), \quad (8.3)$$

où les paramètres  $f$ ,  $\omega_{\text{OH}}$ ,  $\Delta_{\text{OH}}$  et  $\Delta_{\text{Cl}}$  sont fixés aux valeurs obtenues dans le régime paramagnétique à haute température, et où les paramètres  $\lambda_{\text{OH}}$  et  $\lambda$  décrivent les taux de relaxation engendrés par les champs locaux dynamiques ressentis au niveau des deux types de sites de muons (les complexes  $\mu$ -OH et à proximité des ions chlore).

Nous obtenons une valeur constante  $\lambda = 0.05(1) \mu\text{s}^{-1}$  sur toute la gamme de températures. Ceci montre que les muons qui ne forment pas de complexe  $\mu$ -OH sont trop éloignés des plans *kagome* pour être sensibles à la variation de dynamique des spins électroniques des ions cuivre. L'évolution des spectres en fonction de la température est gouvernée par l'évolution du paramètre  $\lambda_{\text{OH}}$ , que nous représentons en Figure 8.4. Le régime paramagnétique « haute température » subsiste jusqu'à environ 2 K avec le taux de relaxation  $\lambda_{\text{OH}} \lesssim 0.04 \mu\text{s}^{-1}$ , reflétant des fluctuations rapides indépendantes de la température pour l'ensemble des spins électroniques. Pour des températures  $T < T^*$ , où  $T^* \sim 2$  K est la température à laquelle un pic de chaleur spécifique est observé [Puphal et al., 2017, Barthélemy et al., 2019], le taux de relaxation augmente significativement au fur et à mesure que la température diminue, et converge vers une valeur  $\lambda_{\text{OH}} = 0.90(3) \mu\text{s}^{-1}$  à basse température : la dynamique des spins *kagome* ralentit considérablement mais subsiste dans l'état fondamental.

Nous effectuons une expérience de découplage, en appliquant des champs longitudinaux de 5, 10 et 20 mT à la plus basse température atteignable ( $T \sim 20$  mK), voir Figure 8.4, afin d'obtenir une meilleure compréhension de la relaxation persistant dans l'état fondamental. Les courbes de relaxation obtenues mettent en évidence deux contributions (d'autant plus visibles sur les mesures avec des champs longitudinaux de 5 et 10 mT) : une contribution caractérisée par une relaxation rapide, disparaissant progressivement sous l'effet du champ, et une contribution caractérisée par une relaxation lente, qui n'est presque pas affectée par le champ. De fait, nous utilisons la forme suivante pour ajuster les spectres globalement :

$$P_{\text{LF}}(t) = f^* \text{LDKT}(t, \Delta_1, \nu_1) + (1 - f^*) \text{LDKT}(t, \Delta_2, \nu_2), \quad (8.4)$$

où  $f^*$  et  $1 - f^*$  sont les fractions de muons, LDKT est la relaxation de Kubo-Toyabe dynamique, voir Chapitre 2, et les paramètres  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont les largeurs des distributions de champs

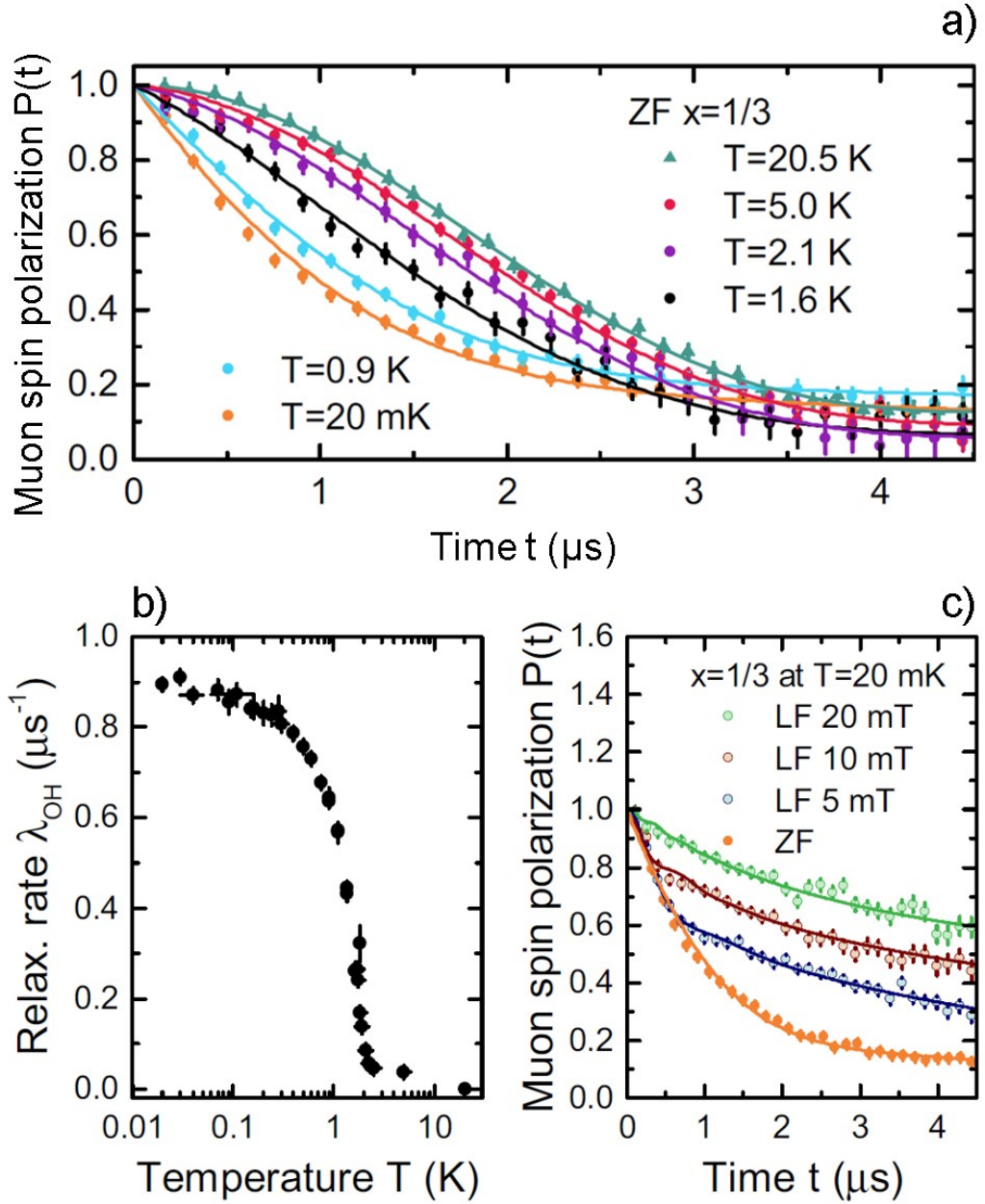


FIGURE 8.4 – a) Spectres obtenus pour le composé  $x = 1/3$  sous forme polycristalline, en champ nul, à plusieurs températures. Les données mesurées dans l'état paramagnétique à haute température et leur ajustement sont reproduits à partir de la Figure 8.1. Lorsque la température est abaissée, la dépolarisation ne s'accélère pas brusquement comme dans le cas du composé  $x = 0$ . Les courbes en trait plein représentent les ajustements suivant l'Equation 8.3. b) Evolution du taux de relaxation dynamique  $\lambda_{\text{OH}}$  en fonction de la température, déterminée à partir des ajustements suivant l'Equation 8.3. c) Découplage à la plus basse température atteignable expérimentalement (20 mK) : spectre mesuré en champ nul et spectres mesurés en appliquant des champs longitudinaux de 5, 10 et 20 mT. Les courbes en trait plein représentent les ajustements suivant l'Equation 8.4.

et les taux de fluctuations attribués aux deux contributions. L'Equation 8.4 peut être vue comme une version plus générale de l'Equation 8.2.

Le résultat de l'ajustement global, voir Figure 8.4, procure les valeurs  $f^* = 36(4) \%$ ,  $\Delta_1/\gamma_\mu \sim 2.8$  mT,  $\nu_1 = 3.7(4) \mu\text{s}^{-1} > \Delta_1$ ,  $\Delta_2/\gamma_\mu \sim 1.4$  mT et  $\nu_2 = 1.1(1) \mu\text{s}^{-1} \sim \Delta_2$ . Une importante fraction des spins des muons ( $1 - f^* \sim 60 \%$ ) ressent donc des champs faiblement

dynamiques, quasiment statiques. Notons que ces deux fractions ne semblent pas correspondre aux deux types de sites de muons (complexes  $\mu$ -OH et proche des ions chlore) car la plus grande largeur de distribution de champs ( $\Delta_1$ ) devrait être associée aux sites  $\mu$ -OH, plus proches des ions cuivre, or on a plutôt  $1 - f^* \sim f$ . L'état fondamental semble donc présenter une véritable inhomogénéité spatiale du taux de fluctuations. Finalement, malgré leur nature différente (aucun gel n'est observé dans le cas de  $x = 1/3$ ), nous remarquons que les états fondamentaux stabilisés par les composés  $x = 0$  et  $x = 1/3$  sont tous les deux caractérisés par une fraction statique ou quasi-statique ( $f_S \sim 1 - f^* \sim 60\%$ ) et par une fraction plus faible vraiment dynamique ( $1 - f_S \sim f^* \sim 40\%$ ).

Pour résumer, nous parvenons à une conclusion inattendue avec nos mesures de  $\mu$ SR. Le composé  $x = 0$  était présenté comme un excellent candidat pour la stabilisation d'un état fondamental de type liquide de spins, et même à priori comme un meilleur candidat que le composé  $x = 1/3$  du fait de la géométrie parfaite des plans *kagome*. Pourtant, nous montrons que l'état fondamental du composé  $x = 0$  est majoritairement gelé, alors que l'état fondamental du composé  $x = 1/3$  est caractérisé par des fluctuations persistantes, même aux plus basses températures atteintes ( $T \sim 20$  mK). C'est un bilan surprenant, qui souligne en outre l'influence d'une faible variation du modèle magnétique en jeu sur les propriétés de l'état fondamental, puisque la diversité de comportements observée à basse température trouve certainement son origine dans les différences structurales entre les deux composés. Dans les deux sections suivantes, nous revenons sur les détails des interactions magnétiques dans les deux composés qui pourraient être à l'origine de ces observations sur leur état fondamental.

#### 8.4 Ordre à longue portée dans un système *kagome* « parfait »

Nous rappelons que pour le composé  $x = 0$ , les plans *kagome* (géométriquement parfaits) mettent en jeu un seul site de cuivre et sont séparés par des couches diamagnétiques formées par les ions chlore. Les ions yttrium sont situés au centre des plaquettes hexagonales dans les plans, et il semblerait qu'il n'y ait pas de désordre de substitution entre les ions cuivre et les ions yttrium. En particulier, les mesures thermodynamiques macroscopiques ne mettent pas en évidence la présence d'impuretés magnétiques (spins quasi-libres) : il n'y a pas de queue de Curie véritablement détectable à basse température dans les données de susceptibilité et il n'y a pas d'anomalie de Schottky visible dans les données de chaleur spécifique. Le modèle HAQK est le modèle magnétique minimal qui pourrait être matérialisé par le composé  $x = 0$ . Il est maintenant convenu, néanmoins, que ce modèle mène à la stabilisation d'un état liquide de spins (numériquement, voir Chapitre 1, ou au regard de nos travaux sur l'herbertsmithite, par exemple, voir Chapitre 4 et Chapitre 5).

La prise en considération de perturbations est donc requise pour expliquer la transition magnétique. L'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, autorisée dans le cas de  $x = 0$  comme dans le cas de l'herbertsmithite, est une première possibilité. Nous savons qu'une transition de phase quantique vers un état ordonné à longue portée de type  $\mathbf{q} = 0$ , avec un moment gelé réduit, peut se produire si la composante du vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya perpendiculaire aux plans *kagome* est suffisamment grande ( $D_z/J > D_c/J \sim 0.1$ ) [Cépas et al., 2008]. La compétition de plusieurs interactions d'échange symétrique au sein des plans est une autre possibilité. En particulier, le diagramme de phases quantique est connu dans le cas de la compétition des trois interactions antiferromagnétiques  $J$ , entre sites premiers voisins,  $J_2$ , entre sites seconds voisins et  $J_d$ , entre sites diagonalement opposés sur les sommets des plaquettes hexagonales [Messio et al., 2011, Messio et al., 2012, Bieri et al., 2016]. Dans ce cas, l'état fondamental est gelé (ordre

à longue portée du type  $\mathbf{q} = 0$ ) lorsque  $J_2/(J + J_2 + J_d) \geq 0.27$ . En d'autres termes, si nous considérons que  $J_d = 0$  et que  $J + J_2 \sim 100$  K, il faut que  $J_2$  soit de l'ordre de 27 K pour que le gel magnétique se produise. Par comparaison avec le cas de la kapellasite, où l'interaction entre seconds voisins est quasiment négligeable devant les autres interactions, cette situation semble peu réaliste.

Notons que les exemples que nous venons de mentionner permettent seulement d'expliquer la transition vers un état ordonné à longue portée du type  $\mathbf{q} = 0$ . Nos mesures de  $\mu$ SR indiquent plutôt la stabilisation d'un état partiellement gelé, qui semble désordonné au vu de l'absence d'oscillations spontanées. La coexistence de petits moments gelés et de moments dynamiques dans l'état fondamental rappelle la situation observée sur des échantillons polycristallins de vesigneite [Colman et al., 2011, Quilliam et al., 2011]. Des mesures effectuées sur des monocristaux de vesigneite montrent en revanche que la totalité des spins s'ordonne à basse température [Yoshida et al., 2013, Boldrin et al., 2018]. Ceci semble indiquer qu'une cristallisation non optimale peut empêcher le développement complet du gel magnétique. Des mesures supplémentaires sur un autre échantillon polycristallin du composé  $x = 0$  ont été publiées par l'équipe d'Andrej Zorko en même temps que nos résultats [Zorko et al., 2019b]; elles montrent effectivement que la totalité des spins des muons ressent des champs statiques dans l'état fondamental (la totalité de la « queue un-tiers » est détectée), voir Figure 8.5. Elles révèlent toutefois, comme dans notre cas, la persistance de champs dynamiques dans l'état fondamental, qui coexistent avec les champs statiques. Une interprétation proposée est la fragmentation des degrés de liberté des spins *kagome* : une partie est gelée (par exemple, les composantes X et Y) tandis que l'autre partie continue de fluctuer. Les deux échantillons sont sans doute de qualité différente, mais les messages obtenus sont relativement proches : une transition magnétique originale se produit vers un état fondamental inhomogène, sans qu'il n'y ait de signe évident du développement d'ordre à longue portée.

L'effet combiné de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (avec un vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya pour lequel la composante parallèle aux plans n'est pas nécessairement négligeable) et de plusieurs interactions d'échange symétrique (qui ne sont pas nécessairement toutes antiferromagnétiques) est encore peu étudié, mais il mène peut-être à la stabilisation de plusieurs types d'états gelés, selon la hiérarchie des interactions. Afin de comprendre la nature de l'état fondamental du composé  $x = 0$  ainsi que son origine, il devient indispensable (i) de vérifier et de compléter les résultats de diffraction neutronique à basse température, (ii) d'associer des calculs de DFT pour estimer la force des interactions d'échange symétrique à des mesures d'ESR pour borner les composantes du vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya, (iii) d'essayer d'ajuster les quantités thermodynamiques avec des méthodes numériques. Ces trois perspectives ont été complètement traitées par Andrej Zorko *et al.* [Zorko et al., 2019a, Arh et al., 2020]. Des mesures de diffraction neutronique à basse température, avec une meilleure résolution (longueur d'onde plus grande : 4.5 Å contre 1.5 Å) et une meilleure statistique que dans le cas de nos mesures précédentes (dont l'objet principal était la détermination des structures), ont montré l'apparition de pics de Bragg magnétiques [Zorko et al., 2019a], voir Figure 8.5. Le composé  $x = 0$  stabilise un état fondamental ordonné à longue portée, de type  $\mathbf{q} = 0$ , caractérisé par un moment gelé réduit de l'ordre de  $0.4 \mu_B$  (nous avons estimé un moment gelé de l'ordre de  $0.1 \mu_B$  avec nos mesures de  $\mu$ SR). La structure magnétique associée est représentée en Figure 8.5. Les calculs de DFT indiquent que l'interaction  $J \sim 84$  K entre sites de cuivre premiers voisins surpasse largement toutes les autres interactions d'échange symétrique dans les plans et entre les plans (entre autres :  $J_2 \sim J_d \sim 4$  K) [Arh et al., 2020]. Cette estimation est en accord avec les valeurs obtenues au moyen d'ajustements des quantités thermodynamiques par des développements en séries à haute température (HTSE) [Arh et al., 2020]. De fait, il ne reste plus que l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya pour expliquer la



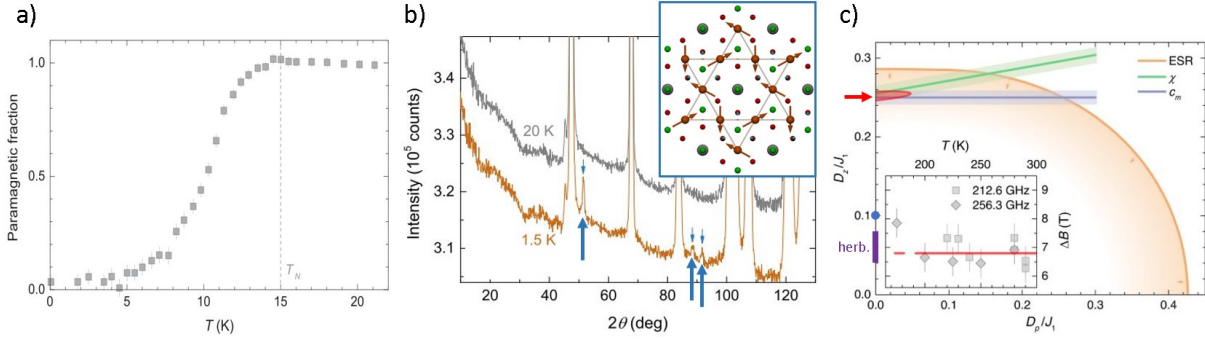


FIGURE 8.5 – a) Évolution de la fraction  $1 - f_S$  en fonction de la température d’après d’autres mesures de  $\mu$ SR sur le composé  $x = 0$  [Zorko et al., 2019b]. Comme dans notre étude, une transition lente est observée pour des températures  $T < T_N$ , où  $T_N$  correspond à la position de l’anomalie détectée dans les mesures de susceptibilité macroscopique. Nos mesures indiquent que seule une fraction des spins des muons ressent des champs statiques aux plus basses températures. Ici, la totalité de la « queue 1/3 » est détectée à basse température : 100 % des spins des muons ressentent un champ local statique. b) Mesures de diffraction neutronique, avec une meilleure résolution et un nombre d’accumulations plus important que dans le cas de nos précédentes mesures, à 20 K ( $T > T_N$ , en gris) et à 1.5 K ( $T < T_N$ , en marron) [Zorko et al., 2019a]. Des pics de Bragg magnétiques, dont les positions sont indiquées par les flèches bleues, sont détectés à basse température. La structure magnétique correspondante, de type  $\mathbf{q} = 0$ , est représentée dans l’encadré. Le moment gelé est de l’ordre de  $0.4 \mu_B$ . c) Interdépendance des composantes du vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya, à partir de mesures d’ESR (en marron, largeur spectrale en insert), de susceptibilité (en vert) et de chaleur spécifique (en bleu) sur le composé  $x = 0$  [Arh et al., 2020]. La zone rouge, indiquée par une flèche rouge, désigne la région de convergence globale des estimations. Comme dans le cas de l’herbertsmithite (trait violet), le vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya est dominé par la composante de norme  $D_z$ , perpendiculaire aux plans *kagome*. Pour le composé  $x = 0$ , la valeur de  $D_z/J \sim 0.25$  est plus grande que la valeur critique  $D_c/J \sim 0.1$  (point bleu), associée à la transition de phase quantique vers un état ordonné à longue portée de type  $\mathbf{q} = 0$  [Cépas et al., 2008]. C’est la raison avancée pour expliquer la mise en ordre observée.

transition. La combinaison des mesures d’ESR (largeur spectrale) et des ajustements des quantités thermodynamiques par diverses méthodes numériques (diagonalisation exacte et HTSE) permet de montrer que le vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya est dominé par sa composante perpendiculaire aux plans, comme dans le cas de l’herbertsmithite, dont la norme est astreinte à la forte valeur  $D_z/J \sim 0.25$  [Arh et al., 2020], voir Figure 8.5. Cette valeur est largement plus grande que celle estimée dans le cas de l’herbertsmithite ( $D_z/J \sim 0.08$  au maximum [Zorko et al., 2008, El Shawish et al., 2010]), et donc automatiquement plus grande que la valeur critique  $D_c/J \sim 0.1$  associée à la transition de phase quantique [Cépas et al., 2008]. Les comportements exhibés par le composé  $x = 0$  sont donc convenablement expliqués dans le cadre du modèle HAQK seulement perturbé par l’interaction de Dzyaloshinskii-Moriya.

Le composé  $x = 0$  représente donc l’unique exemple connu d’un système *kagome* « parfait », où l’interaction de Dzyaloshinskii-Moriya est suffisamment forte pour induire un état fondamental ordonné à longue portée en champ nul. Si l’effet d’une pression modérée sur le composé  $x = 0$  se traduit par une diminution de l’interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, comme dans le cas de l’herbertsmithite, il peut être extrêmement intéressant d’utiliser ce paramètre pour tenter de provoquer la stabilisation d’un état liquide de spins en franchissant le point critique quantique [Cépas et al., 2008]. Le cas échéant, il serait alors possible d’étudier les propriétés intrinsèques du modèle HAQK perturbé d’une faible interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (comme

dans le cas de l'herbertsmithite par exemple), dans un système dépourvu de défauts dans les plans *kagome*. En particulier, il pourrait être judicieux d'étudier l'évolution du taux de fluctuations lorsque l'on s'éloigne du point critique dans la limite  $D_z \rightarrow 0$  et d'étudier l'influence du champ sur l'état fondamental.

### 8.5 Etat fondamental dynamique pour un système *kagome* anisotrope

Le composé  $x = 1/3$  a une structure très proche de celle du composé  $x = 0$ . Nous rappelons que les principales différences, pouvant modifier le modèle magnétique matérialisé et expliquer l'absence de magnétisme statique dans l'état fondamental, résident dans de légères distorsions structurales au niveau des plans *kagome*. Dans le cas de  $x = 1/3$ , les plaquettes triangulaires ne sont pas équilatérales (il y a deux sites de cuivre reliés par trois distances distinctes), et les plaquettes hexagonales ne sont pas toutes régulières. Les couches magnétiques ne sont pas exactement planes, avec une petite extension suivant l'axe  $\mathbf{c}$ , et les ions yttrium sont modérément déplacés, suivant l'axe  $\mathbf{c}$ , depuis le centre des plaquettes hexagonales. Les couches magnétiques sont bien découplées par des couches diamagnétiques (ions chlore et excès d'ions oxygène). Comme dans le cas de  $x = 0$ , les mesures thermodynamiques macroscopiques ne mettent pas en évidence la présence d'impuretés magnétiques et suggèrent des interactions antiferromagnétiques dominantes entre sites de cuivre premiers voisins. Comme les liaisons  $\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^{-}-\text{Cu}^{2+}$  entre sites premiers voisins forment des angles de 117, 115 et 112 ° environ, relativement proches de l'angle déterminé dans le cas de  $x = 0$ , nous pouvons proposer la matérialisation d'un modèle (spatialement) anisotrope, où les trois interactions entre sites premiers voisins sont antiferromagnétiques et surpassent toutes les autres interactions. Deux de ces interactions, associées aux angles d'environ 117 et 115 °, pourraient même dominer la troisième, associée à l'angle d'environ 112 °. Suivant ce scénario, le réseau magnétique n'est plus le réseau *kagome*, mais plutôt un réseau « *shuriken* », voir Figure 8.6. Ce modèle n'a jamais été étudié sur le plan théorique et il n'est pas évident qu'il puisse conduire à la stabilisation d'un état de type liquide de spins. Plus généralement, au niveau classique et pour le réseau *kagome*, il est admis que l'anisotropie (spatiale) des interactions réduit la dégénérescence macroscopique de l'état fondamental caractérisant le modèle isotrope. Sous certaines conditions (par exemple, pour un réseau *kagome* formé de triangles isocèles et mettant en jeu deux interactions), la dégénérescence résiduelle peut être robuste face aux fluctuations quantiques [Wang et al., 2007, Yavors'kii et al., 2007]. Aux interactions d'échange symétrique, s'ajoute l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya et il n'y a pas de raison pour que cette dernière soit radicalement différente entre le cas de  $x = 0$  et le cas de  $x = 1/3$ . Des mesures préliminaires d'ESR effectuées par Andrej Zorko indiquent, en attribuant l'élargissement spectral uniquement à l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, que la norme du vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya est effectivement semblable à celle estimée pour le composé  $x = 0$ . Face à ces considérations, il est très surprenant d'observer l'absence de champs locaux statiques dans l'état fondamental du composé  $x = 1/3$ . Rappelons toutefois qu'une large fraction des spins des muons ( $1 - f^* \sim 60\%$ ) ressent des champs quasiment statiques aux plus basses températures ( $T \sim 20$  mK). Comme dans les cas de  $x = 0$  et de la vesigneite, de nouvelles mesures sur un échantillon polycristallin de meilleure qualité, voire sur des monocristaux, pourraient mettre en évidence la stabilisation d'un état magnétiquement gelé. Dans le Chapitre 9, nous présenterons des mesures de RMN du chlore 35 et comparerons les résultats obtenus sur un échantillon polycristallin et un monocristal. Ces études montrent un comportement différent du composé selon sa cristallinité, avec un gel magnétique clair dans le cas monocristallin.

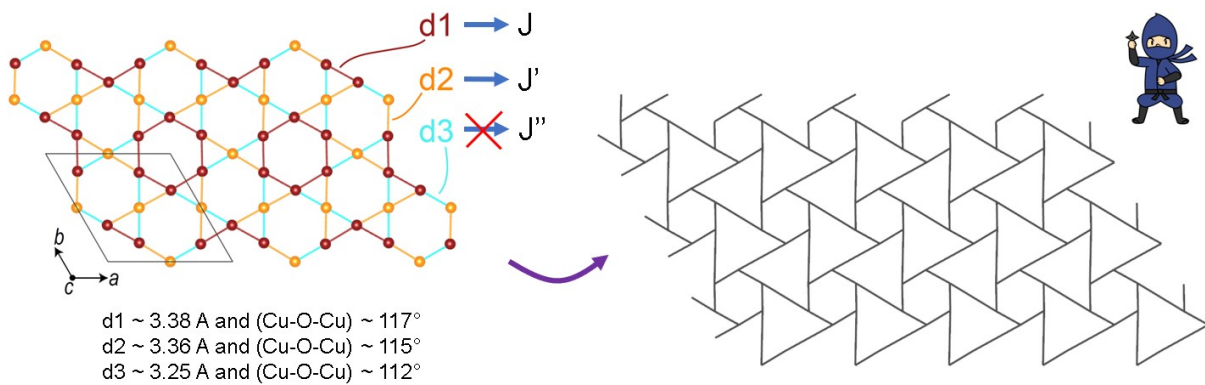


FIGURE 8.6 – Si les interactions associées aux distances  $d1$  (angle correspondant :  $117^\circ$  environ) et  $d2$  (angle correspondant :  $115^\circ$  environ) dominent toutes les autres interactions entre sites de cuivre, dont l'interaction associée aux distances  $d3$  (angle correspondant :  $112^\circ$  environ), le réseau magnétique du composé  $x = 1/3$  devient un réseau *shuriken* : un réseau *kagome* dépourvu de certains liens, en forme d'étoile de ninja, où de grandes plaquettes triangulaires équilatérales (de côté  $d1 + 2d2$ ) sont connectées par des portions de côtés, autour de plaquettes hexagonales régulières (de côté  $d1$ ). A notre connaissance, ce modèle magnétique original n'a jamais été étudié sur le plan théorique.

## ✓ Chapitre 8 — Résumé

Nos mesures de  $\mu$ SR montrent que les composés  $YCu_3(OH)_6Cl_3$  ( $x = 0$ ) et  $Y_3Cu_9(OH)_{18}OCl_8$  ( $x = 1/3$ ) possèdent des états fondamentaux inattendus et originaux. Le composé  $x = 0$ , caractérisé par un réseau *kagome* géométriquement parfait, ne stabilise pas un liquide de spins. Son état fondamental est gelé, même si des champs locaux dynamiques sont détectés aux plus basses températures. De récentes études menées par Andrej Zorko *et al.* montrent que les moments gelés sont réduits (de l'ordre de  $0.4 \mu_B$ ), et orientés à  $120^\circ$  les uns des autres (structure magnétique de type  $\mathbf{q} = 0$ ). La transition observée est expliquée dans le cadre du modèle HAQK fortement perturbé par l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya. En effet, la composante perpendiculaire aux plans *kagome* du vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya est largement plus grande dans le cas de  $x = 0$  que dans le cas de l'herbertsmithite : les deux matériaux sont de part et d'autre du point critique quantique attribué à cette interaction. A ce propos, il serait intéressant d'étudier l'effet d'une pression modérée sur le composé  $x = 0$ , avec l'espoir d'accéder aux propriétés du modèle HAQK, sans que la présence d'impuretés magnétiques ne vienne compliquer le tableau. Le composé  $x = 1/3$ , caractérisé par un réseau *kagome* légèrement distordu, ne semble pas geler, même à très basse température ( $T \sim 20$  mK). Les champs locaux détectés continuent tous de fluctuer dans l'état fondamental, très lentement pour une large part d'entre eux. Ceci dit, au regard des conclusions obtenues pour le composé  $x = 0$ , la stabilisation d'un liquide de spins est difficile à concevoir dans le cas du composé  $x = 1/3$ . Il est possible que nos observations soient biaisées par l'utilisation d'un échantillon polycristallin. Dans le chapitre suivant, nous utilisons la RMN du chlore 35 sur un échantillon polycristallin et sur un monocristal pour tenter d'élucider la nature de l'état fondamental.



## Chapitre 9

### RMN du $^{35}\text{Cl}$ sur le composé $x = 1/3$ : magnétisme statique

Dans ce chapitre, nous exposons quelques résultats préliminaires de RMN du  $^{35}\text{Cl}$  ( $I = 3/2$ ,  $\gamma/2\pi \simeq 4.1716 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ ) sur le composé  $x = 1/3$  en utilisant un monocristal issu des synthèses les plus récentes, voir Chapitre 7, et pour comparaison l'échantillon polycristallin étudié en  $\mu\text{SR}$ , voir Chapitre 8. Les mesures macroscopiques, en particulier la chaleur spécifique, montrent des différences entre échantillons polycristallins et échantillons monocristallins, voir Chapitre 7. Nous avons donc voulu comparer les deux types d'échantillons du point de vue de la RMN. Les analyses sont encore inachevées et nous ne donnons ici que des conclusions qualitatives. Il nous semblait néanmoins important d'associer ces développements récents au manuscrit puisqu'ils donnent un autre éclairage sur la nature de l'état fondamental, contradictoire avec les résultats de  $\mu\text{SR}$  obtenus sur poudre.

Des mesures de RMN en exploitant les noyaux d' $^{89}\text{Y}$  ont été premièrement envisagées mais rapidement abandonnées en raison de temps de relaxations très longs ( $> 20 \text{ s}$  à  $20 \text{ K}$ ). Ces temps de relaxation et les raies très fines mesurées suggèrent en effet que l'yttrium est peu couplé au magnétisme du composé. On peut se poser la question de la pertinence du noyau de chlore pour sonder la physique des plans *kagome* mais, contrairement au cas de l'herbertsmithite, il a été utilisé avec succès dans la cas de la kapellasite par exemple, qui a une structure relativement semblable à celle du composé  $x = 1/3$  [Kermarrec et al., 2014].

#### 9.1 Monocristal : spectre à haute température

Nous présentons en premier lieu les résultats obtenus sur un monocristal, orienté de façon à ce que le champ extérieur  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  soit suivant l'axe  $\mathbf{c}$ , c'est-à-dire perpendiculaire aux grandes faces de l'échantillon qui se présente sous la forme d'une plaquette d'une trentaine de mg. La fréquence d'irradiation est fixée à  $27.530 \text{ MHz}$  pour la plupart des mesures (référence en champ :  $6.599 \text{ T}$ ) et nous traçons les spectres en fréquence par recombinaison des transformées de Fourier des échos obtenus en balayant le champ extérieur (typiquement entre  $5.8$  et  $7.3 \text{ T}$ , notre limite supérieure avec l'expérience RMN utilisée).

D'après la structure cristalline du composé  $x = 1/3$ , précisée par diffraction neutronique sur un échantillon polycristallin [Barthélemy et al., 2019], voir Chapitre 7, il y a deux sites de chlore inéquivalents dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext}} \parallel \mathbf{c}$ , voir Figure 9.1. Le site Cl2 occupe une position de haute symétrie sur un axe de rotation d'ordre 3, au-dessus /en-dessous du centre des plaquettes hexagonales régulières. L'axe  $\mathbf{c}$  est une direction principale du tenseur de gradient de champ électrique pour ce site et ce tenseur est symétrique ( $\eta = 0$ ). Le site moins symétrique Cl1 est au-dessus /en-dessous du centre des plaquettes triangulaires qui sont toutes irrégulières. Nous nous attendions donc à observer des spectres comportant deux triplets de raies, puisque les noyaux de chlore ont un spin  $I = 3/2$ . Cependant, le spectre obtenu à  $80 \text{ K}$ , que nous présentons en

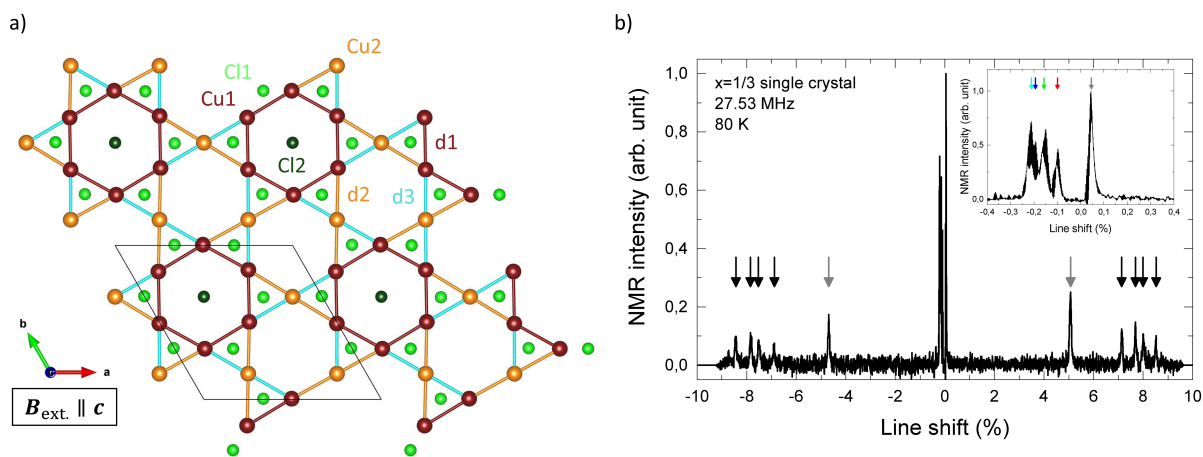


FIGURE 9.1 – a) Vue de la structure du composé  $x = 1/3$  suivant l'axe  $\mathbf{c}$ . Seuls les ions cuivre et les ions chlore sont représentés. Deux sites de chlore sont inéquivalents : le site Cl2 qui occupe une position de haute symétrie au dessus /en dessous des plaquettes hexagonales régulières (vert foncé) et le site Cl1 au dessus /en dessous des plaquettes triangulaires (vert clair). b) Spectre RMN du  $^{35}\text{Cl}$  obtenu à 80 K sur un monocristal du composé  $x = 1/3$  dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{c}$ . Insert : zoom sur la partie centrale. Nous identifions au moins cinq triplets de raies (indiqués par les flèches) : il y a plus de deux sites de chlore.

Figure 9.1, exhibe au moins cinq triplets de raies : nous observons cinq raies centrales, déplacées les unes par rapport aux autres par les effets quadrupolaires au second ordre (chaque raie centrale correspond à un couple d'angles  $(\theta, \phi)$  entre les axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique et le champ extérieur, voir Chapitre 2), et dix satellites. Un triplet de raies se distingue néanmoins des autres : une raie centrale et deux satellites (les plus intenses, identifiés avec des flèches grises en Figure 9.1) sont largement séparés des autres contributions. Il est tentant d'attribuer ce triplet au site de haute symétrie Cl2, et les autres, en amas, aux sites Cl1. Dans une cellule unité, il y a 18 ions chlore Cl1 et 6 ions chlore Cl2. Les rapports d'intensités observés sont bien compatibles avec un rapport 1/3.

Pour les autres raies, il est possible que le champ ne soit pas appliqué exactement suivant  $\mathbf{c}$ , ce qui pourrait rendre inéquivalents les sites Cl1 associés aux six plaquettes triangulaires. A ce stade, on ne peut pas non plus exclure une possible mosaïcité malgré l'apparente bonne qualité du cristal, ou encore une mauvaise détermination de la structure, voire un changement structural entre 300 K et 80 K.

## 9.2 Monocristal : signature d'une transition structurale

Lorsque nous abaissons la température en dessous de 40 K, les spectres sont marqués par plusieurs changements, voir Figure 9.2 : les raies s'élargissent et des raies supplémentaires apparaissent. En particulier, nous notons le dédoublement de la raie centrale et des satellites associés au site de haute symétrie Cl2 pour des températures inférieures à 35 K, voir Figure 9.2. Cette modification spectrale se produit à une température comparable à celle du(des) pic(s) de chaleur spécifique caractéristique(s) des monocristaux ( $T \simeq 33$  K), voir Chapitre 7. A cette température, il n'y a en revanche aucune anomalie notable dans les données de susceptibilité magnétique. Par conséquent, nous pensons que c'est la signature d'une transition structurale ou, du moins, du développement d'une distorsion légère au niveau des sites Cl2 associée à un abaissement de la symétrie cristalline. En outre, à basse température ( $T < 10$  K), nous avons mesuré des spectres comprenant deux satellites situés à environ  $\pm 12.5$  % de déplacement en plus de ceux

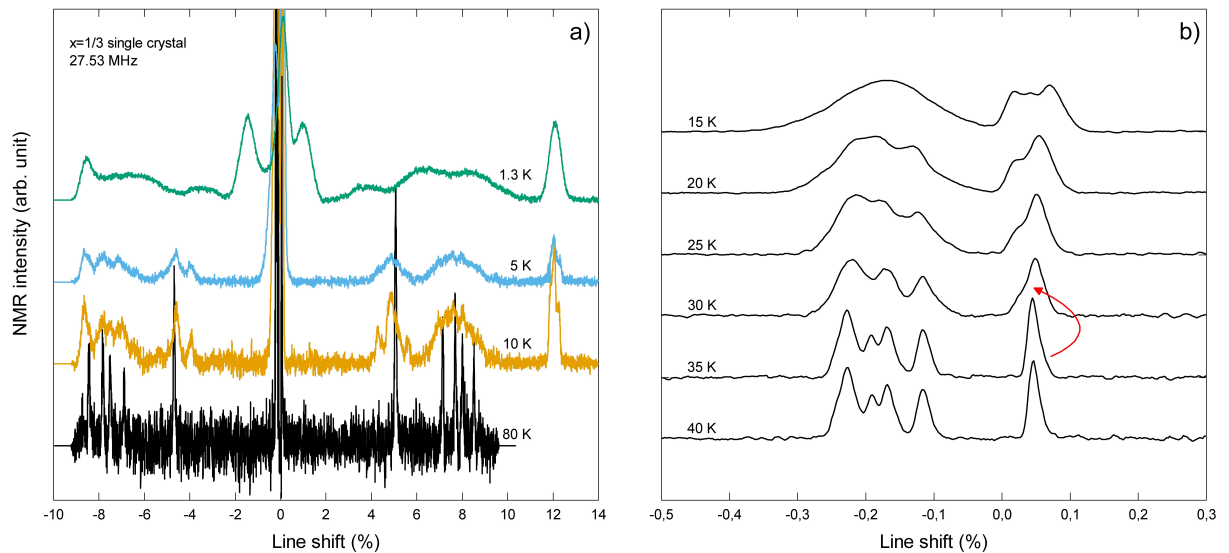


FIGURE 9.2 – Spectres RMN du  $^{35}\text{Cl}$  obtenus à différentes températures sur un monocristal du composé  $x = 1/3$  dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{c}$ . a) Spectres obtenus à 80, 10, 5 et 1.3 K. b) Zoom sur les parties centrales à 40, 35, 30, 25, 20 et 15 K. La raie centrale associée au site de haute symétrie  $\text{Cl}_2$  se dédouble aux températures inférieures à 35 K (indiqué par la flèche rouge).

que nous avons identifiés à partir du spectre à 80 K, voir Figure 9.2 et Figure 9.4. Néanmoins, pour le moment, nous ne pouvons pas attribuer la présence de ces satellites supplémentaires à l'évolution structurale puisque nous n'avons pas vérifié leur absence dans les spectres obtenus à haute température ( $T > 35$  K).

L'absence d'anomalie à  $T \simeq 33$  K dans la chaleur spécifique des échantillons polycristallins suggère des différences au niveau structural entre les échantillons polycristallins et les monocristaux. Ces changements structuraux, confirmés par nos mesures de RMN (nombre de sites, dédoublement de raie), sont a priori caractéristiques de la phase  $x = 1/3$  car observés sur les échantillons de meilleure qualité, monocristallins. Il faudra reproduire les mesures de RMN sur plusieurs cristaux, mais aussi surtout les caractériser en diffraction X et en diffraction neutronique, pour valider cette analyse préliminaire et établir la structure à basse température. C'est un point important puisque les propriétés de l'état fondamental, à l'instar du caractère liquide de spins, peuvent en dépendre directement.

### 9.3 Monocristal : signature d'une transition magnétique

Nous nous concentrons maintenant sur les spectres obtenus à basse température ( $T < 4.2$  K), voir Figure 9.3. La présence de plusieurs sites et l'élargissement des raies rend l'analyse complexe mais nous notons le dédoublement d'une ou plusieurs raies aux plus basses températures ( $T < 2.5$  K). En particulier, deux contributions notées (1) et (2) en Figure 9.3, se développent progressivement de part et d'autre – et au détriment – de l'amas central noté (3) en Figure 9.3. Nous attribuons cette évolution spectrale au développement d'une phase magnétique statique. La position des pics (1) et (2) donne l'évolution du paramètre d'ordre associé à cette nouvelle phase. Ces contributions (1) et (2) des spectres mesurés avec différentes fréquences d'irradiation (de 23 à 29 MHz) se superposent lorsque les échelles de fréquence sont simplement translatées pour faire coïncider les raies centrales, voir Figure 9.4. Leurs positions sont donc indépendantes du champ extérieur (du moins pour des champs compris entre 5 et 7 T environ), en accord avec une aimantation spontanée liée à une phase magnétique statique.



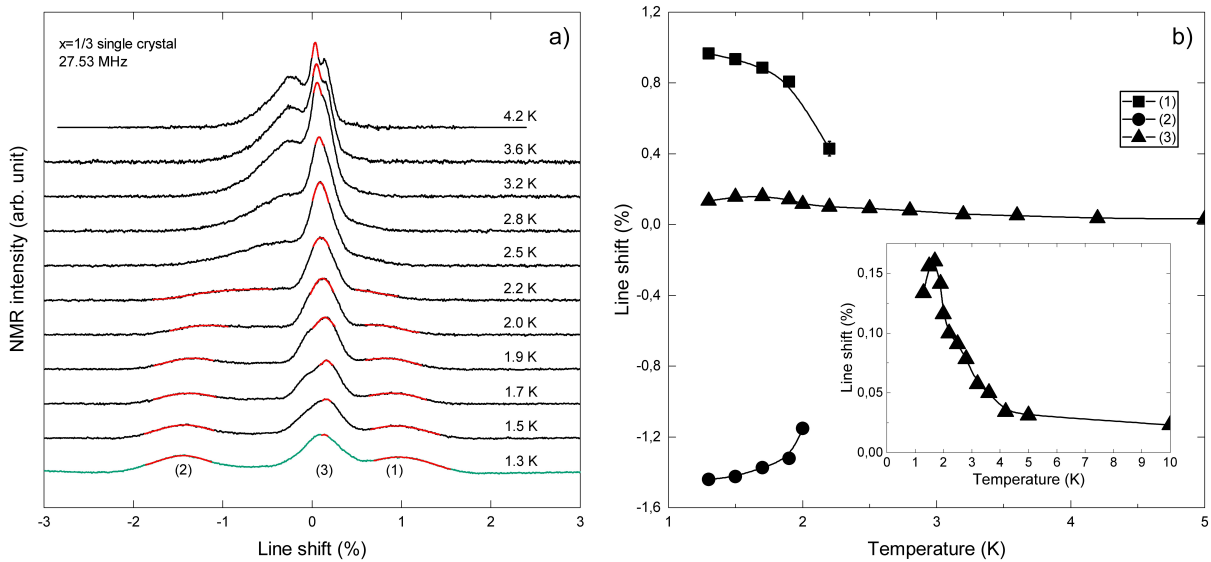


FIGURE 9.3 – a) Spectres RMN du  $^{35}\text{Cl}$  obtenus à différentes températures entre 4.2 et 1.3 K sur un monocristal du composé  $x = 1/3$  dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{c}$ . Les raies s'élargissent au fur et à mesure que la température est abaissée. Une ou plusieurs raies se dédoublent aux températures inférieures à 2.5 K, donnant lieu aux contributions aux positions (1) et (2). La position (3) est celle du maximum d'intensité. b) Evolution des positions (1), (2) et (3) en fonction de la température. Insert : zoom sur l'évolution de la position (3).

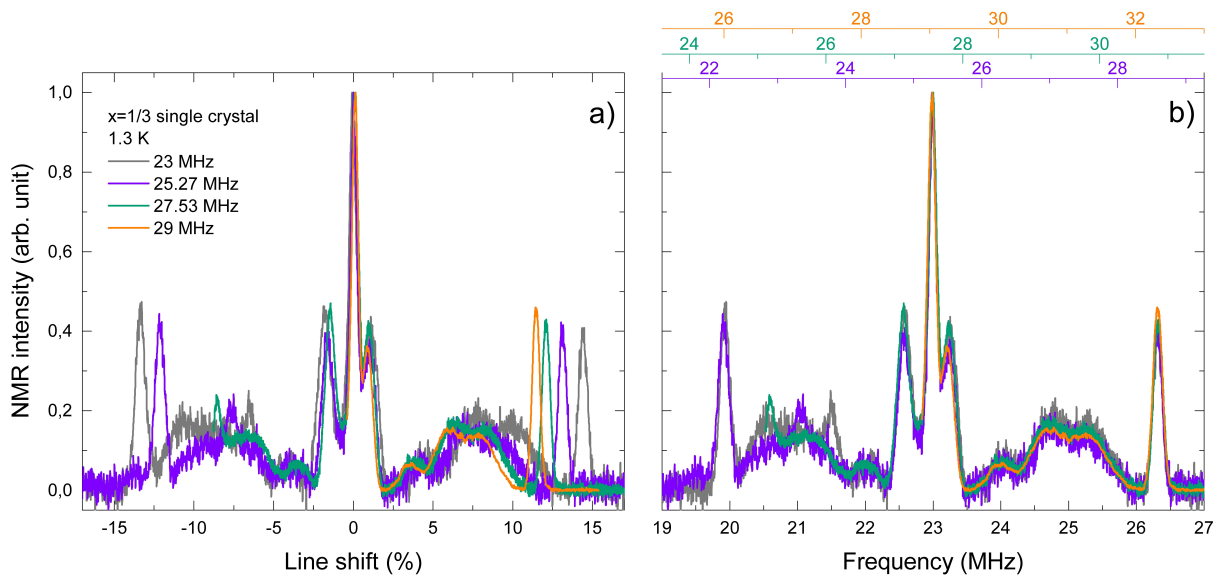


FIGURE 9.4 – Spectres RMN du  $^{35}\text{Cl}$  obtenus à 1.3 K sur un monocristal du composé  $x = 1/3$  dans la configuration  $\mathbf{B}_{\text{ext.}} \parallel \mathbf{c}$  pour différentes fréquences d'irradiation : 23, 25.27, 27.53 et 29 MHz. a) Sur une échelle de déplacement. On attendrait une superposition des spectres pour toute variation linéaire en champ de type paramagnétique. b) En traduisant les différentes échelles de fréquence pour faire coïncider les raies centrales.

Nous avons suivi les déplacements de la position correspondant au maximum d'intensité et des positions des deux nouvelles contributions ; ils sont représentés en Figure 9.3. D'après leur allure en fonction de la température, la transition magnétique se produit entre 2 et 2.5 K. Elle coïncide donc avec le pic de chaleur spécifique et le maximum étalé de susceptibilité magnétique observés sur poudre et monocristal, voir Chapitre 7, ainsi qu'avec le ralentissement brutal des fluctuations constaté avec la  $\mu\text{SR}$  sur poudre, voir Chapitre 8. Pour le monocristal, une fraction

gelée coexiste avec une fraction paramagnétique aux températures étudiées, mais il est possible que la transition ne soit pas encore terminée et que pour des températures  $T < 1.3$  K, la phase paramagnétique disparaisse totalement.

#### 9.4 Comparaison du monocristal à l'échantillon polycristallin utilisé en $\mu\text{SR}$

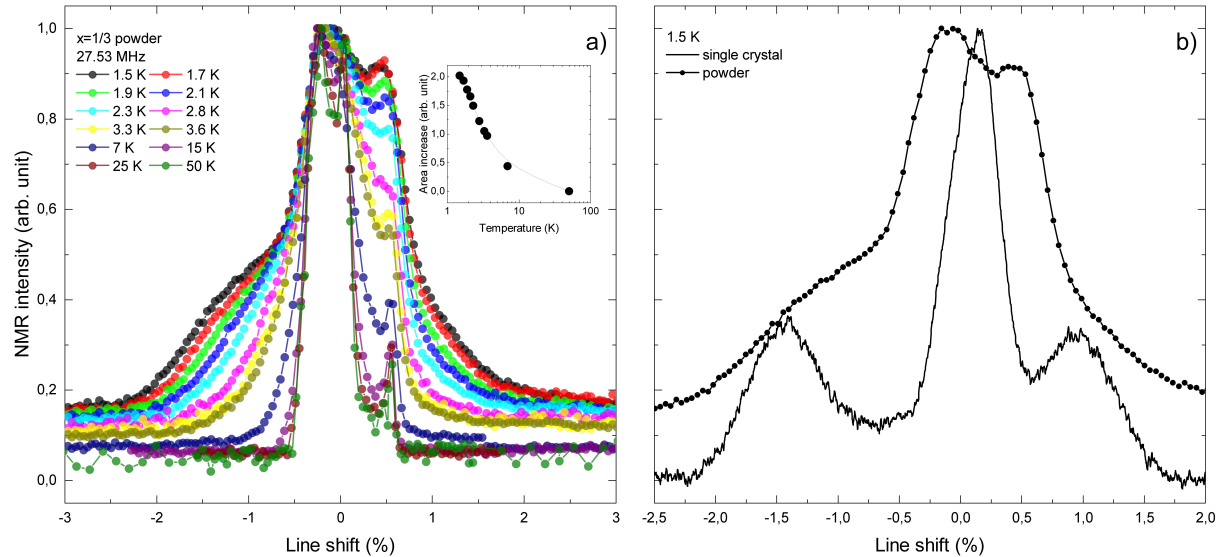


FIGURE 9.5 – a) Spectres RMN du  $^{35}\text{Cl}$  obtenus à différentes températures entre 50 et 1.5 K sur un échantillon polycristallin du composé  $x = 1/3$ . Les spectres sont normalisés au maximum d'intensité pour mieux rendre compte de leur élargissement en fonction de la température. Insert : Augmentation de l'aire intégrée entre 50 et 1.5 K. Les spectres étant normalisés au maximum d'intensité, l'évolution de l'aire traduit l'élargissement spectral. b) Comparaison du spectre de poudre au spectre de monocristal à 1.5 K, au centre. Les élargissements sont comparables.

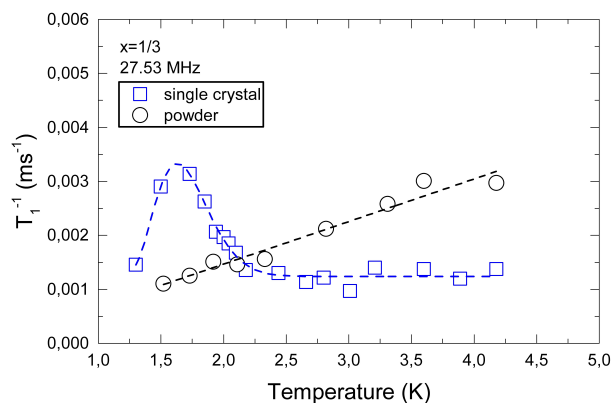


FIGURE 9.6 – Evolution des taux de relaxation spin-réseau déterminés aux positions spectrales d'intensité maximale entre 1 et 5 K : comparaison entre le cas de l'échantillon polycristallin et le cas du monocristal. Seules les données correspondant au cas du monocristal présentent un pic aux températures inférieures à 2.5 K.

Les résultats obtenus sur le monocristal appellent à une comparaison avec des mesures du même type sur l'échantillon polycristallin utilisé en  $\mu\text{SR}$ . En Figure 9.5, nous présentons une série de spectres obtenus sur cet échantillon entre 50 et 1.5 K, avec la même fréquence d'irradiation que celle utilisée précédemment. Rappelons que nous n'avons pas détecté de magnétisme statique dans cet échantillon polycristallin, voir Chapitre 8. Il est donc étonnant de noter que les spectres

obtenus sur poudre et monocristal sont caractérisés par un élargissement comparable aux plus basses températures. On ne peut pas exclure à ce stade que le champ extérieur (de l'ordre de 7 T) aide à stabiliser la phase magnétique dans l'échantillon polycristallin (les mesures de  $\mu\text{SR}$  ont été effectuées en champ nul ou très faible).

Même si les mesures de temps de relaxation spin-réseau peuvent être biaisées par les élargissements et les dédoublement de raies, nous avons comparé l'évolution des taux de relaxation  $T_1^{-1}(T)$  entre l'échantillon polycristallin et le monocristal pour des températures comprises entre 1.5 et 4.2 K, voir Figure 9.6. Les mesures sont effectuées au maximum d'intensité, avec une séquence  $\pi/2-t_d-\pi/2-\tau-\pi$ . Les courbes de relaxation sont ajustées de la même façon pour les deux échantillons, suivant la forme :

$$M(t) = M_{\text{sat.}} \left[ 1 - \left[ a \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_1} \right)^\beta \right] + b \exp \left[ - \left( \frac{6t}{T_1} \right)^\beta \right] \right] \right], \text{ où } a + b = 1 \text{ et } \beta \simeq 0.6. \quad (9.1)$$

Nous notons la présence d'un pic à une température de 1.7 K environ dans le cas du monocristal, qui est le signe du ralentissement critique de la dynamique de spins associé à une transition magnétique même si l'augmentation du  $T_1^{-1}(T)$  reste modeste. En revanche, aucune anomalie n'est relevée dans le cas de l'échantillon polycristallin, en accord qualitatif avec l'absence de transition dans les mesures de  $\mu\text{SR}$ .

La nature de l'état fondamental du composé  $x = 1/3$  reste donc à clarifier mais la situation rappelle celle rencontrée dans le cas des échantillons de volborthite ou plus récemment de vesigneite : les premières études sur le composé *kagome* vesigneite avaient mis en évidence une coexistence entre champs locaux statiques et champs locaux dynamiques alors que les dernières études sur des échantillons de meilleure qualité montrent un gel magnétique complet [Colman et al., 2011, Quilliam et al., 2011, Verrier et al., 2020]. Durant les derniers moments de la rédaction de ce manuscrit, des mesures de  $\mu\text{SR}$  et de diffusion neutronique ont été effectuées par le groupe sur des monocristaux du composé  $x = 1/3$  et confirment un état fondamental gelé, avec une mise en ordre originale qui semble confinée dans les plans *kagome*. La cristallinité des échantillons joue donc un rôle important sur les propriétés de l'état fondamental, probablement car de nombreux états proches en énergie sont en compétition, ce qui est souvent le cas dans les matériaux quantiques bi-dimensionnels frustrés où de très légères perturbations semblent suffirent à favoriser l'un de ces états.

**✓ Chapitre 9 — Résumé**

Les mesures de RMN du  $^{35}\text{Cl}$  sur un échantillon monocristallin du composé  $x = 1/3$  nous permettent de nuancer le résultat annoncé avec les mesures de  $\mu\text{SR}$ . L'état fondamental n'est pas un liquide de spins puisque nous observons l'apparition de champs locaux statiques même si ces derniers se développent à très basse température devant l'échelle des interactions antiferromagnétiques dominantes ( $J \sim 100$  K). Il est toutefois possible qu'une partie des degrés de liberté des spins électroniques demeure fluctuante. Nos conclusions, pour l'instant très qualitatives, devront être affinées : les mesures de RMN devront être complétées (comparaison avec un autre échantillon du même *batch*, ajustement des spectres à haute température, rotation de l'échantillon, enrichissement en  $^{17}\text{O}$ , etc.) et interprétées aux côtés des mesures récentes de  $\mu\text{SR}$  et de diffusion neutronique.



## Conclusions et perspectives



## Conclusions et perspectives

Cette thèse a été consacrée à l'étude expérimentale de matériaux antiferromagnétiques quantiques à géométrie *kagome*. Nous nous sommes concentrés dans le manuscrit sur les systèmes bidimensionnels suivants : l'herbertsmithite  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  et les nouveaux composés yttrium-kapellasites  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{O}_x\text{Cl}_{3-x}$  ( $x = 0, 1/3$ ). Ces matériaux ont été examinés au moyen de mesures magnétiques macroscopiques (susceptibilité SQUID, chaleur spécifique en champs intenses) et de mesures magnétiques locales ( $\mu\text{SR}$  et RMN : susceptibilités locales statique et dynamique). Dans les trois systèmes étudiés, les spins  $1/2$  des ions cuivre décorent des plans *kagome* découplés, dans lesquels les interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins dominent les interactions entre voisins plus lointains. Néanmoins, chacun matérialise un modèle distinct du modèle d'Heisenberg pur (HAQK) car des termes perturbateurs sont à considérer, en proportions différentes : défauts, interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, distorsions, etc. Nous résumons ci-dessous les principaux résultats du manuscrit et indiquons les perspectives expérimentales.

**Herbertsmithite :** Ce fut la première et c'est encore à ce jour la meilleure matérialisation du modèle HAQK : le réseau *kagome* est géométriquement parfait et met en jeu de fortes interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins  $J \sim 180$  K ; les seules perturbations reconnues par l'ensemble de la communauté sont la présence d'ions cuivre sur les sites de zinc inter-plans – à l'origine d'une assemblée de spins quasi-libres hors-plans et de défauts induits dans les plans – et l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya – qui intervient principalement par le biais de la composante hors-plans  $D_z/J \sim 0.06$ . Les études présentées dans ce manuscrit s'inscrivent dans la continuité de nombreux travaux ayant notamment permis de montrer que l'état fondamental n'est pas gelé [Mendels et al., 2007] et qu'il supporte des excitations fractionnaires [Han et al., 2012b]. En particulier, nous mettons un terme au débat relatif à la présence d'un gap dans le spectre d'excitations [Olariu et al., 2008, Fu et al., 2015]. Les mesures par RMN permettent d'accéder directement à la physique des plans *kagome*. Grâce à nos mesures de taux de relaxation spin-réseau de l' $^{17}\text{O}$ , effectuées en contrastant la contribution des défauts, nous démontrons sans ambiguïté l'absence de gap [Khuntia et al., 2020]. Le taux de relaxation  $T_1^{-1}(T)$  évolue en loi de puissance, caractéristique d'un liquide de spins algébrique. Les mesures de chaleur spécifique en champs intenses (pour s'affranchir de la contribution des spins quasi-libres) et leur interprétation au moyen de la méthode numérique HTSE+ $s(e)$  révèlent un comportement intrinsèque quasiment indépendant du champ de 0 à 34 T, suivant une loi de puissance originale :  $C_v^{\text{Kagome}}(T) \propto T^{1.45}$ . Ces dernières observations n'apparaissent pas compatibles avec un liquide de spins supportant des excitations fermioniques : la formation de poches sous champ impliquerait une variation trop importante de la chaleur spécifique. Sur la base de calculs numériques, nous excluons le liquide de spins correspondant à l'ansatz  $U(1)[0, \pi]$  [Hermele et al., 2008] même si sa susceptibilité semblait cohérente avec les données de déplacement RMN [Khuntia et al., 2020]. La nature exacte des excitations reste énigmatique. Est-il possible qu'elles ne portent pas de spin [Ryu et al., 2007] ? Quels champs de jauge émergents leur sont associés et quelles corrections attendre pour les quantités thermodynamiques ? Ces questions restent



ouvertes et bénéficieront tant d'expériences complémentaires (des mesures de transport thermique par exemple) que de nouveaux développements théoriques, qui devraient être maintenant davantage guidés. A ce sujet, nous rappelons qu'il serait judicieux d'étudier précautionneusement l'évolution du taux de relaxation en fonction du champ. Par ailleurs, des mesures de  $\mu$ SR sous pression nous ont permis de montrer que l'état fondamental est robuste jusqu'à 28 kbar (au moins). L'effet de la pression est d'affaiblir l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya : l'application de la pression éloigne le système du point critique quantique  $D_c/J \sim 0.1$  marquant la transition vers un état ordonné à longue portée de type  $\mathbf{q} = 0$  [Cépas et al., 2008]. Il reste à déterminer si c'est la proximité du point critique quantique qui est responsable de la stabilisation d'un liquide de spins critique comme état fondamental. Néanmoins, nous avons noté que l'application de la pression a peu d'effet sur la dynamique. Enfin, nos mesures de taux de relaxation spin-réseau et de chaleur spécifique mettent en évidence différentes transitions induites par le champ magnétique à très basse température ( $T < 1.5$  K). La transition mise en évidence par RMN de l' $^{17}\text{O}$  est caractérisée par la stabilisation d'un état gelé [Jeong et al., 2011]. La transition mise en évidence par la chaleur spécifique n'est pas comprise pour le moment mais a déjà été identifiée avec d'autres techniques [Asaba et al., 2014]. Nous avons construit un diagramme de phases préliminaire qui gagnerait à être complété en combinant les résultats donnés par d'autres méthodes. Par exemple, il serait particulièrement intéressant de vérifier si ces deux transitions sont détectées avec la technique de propagation d'ondes acoustiques ultrasoniques, qui est extrêmement sensible aux fines variations des couplages magnéto-élastiques.

**Yttrium-kapellasites  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{O}_x\text{Cl}_{3-x}$  ( $x = 0, 1/3$ ) :** Ces nouveaux composés sont des résultats fortuits des tentatives de dopage de l'herbertsmithite par la substitution d'ions yttrium aux ions zinc [Sun et al., 2016, Puphal et al., 2017]. Ce sont des isolants, avec une structure proche de celle de la kapellsite (empilement AA des plans *kagome*). Pour les deux composés, les températures de Weiss extraites des mesures de susceptibilité macroscopique à haute température sont de l'ordre de 100 K, indiquant des échanges antiferromagnétiques dominants entre premiers voisins. Du fait de la différence de rayons ioniques entre les ions yttrium et les ions cuivre, ils sont en principe exempts de défauts de substitution. Le réseau *kagome* est géométriquement parfait dans le cas  $x = 0$ . Néanmoins, nos mesures de  $\mu$ SR sur un échantillon polycristallin ont mis en évidence un état fondamental partiellement gelé [Barthélemy et al., 2019]. Cette transition magnétique partielle se produit à une température de l'ordre de 14 K, à laquelle nous avons observé des anomalies dans les données de susceptibilité macroscopique et de chaleur spécifique. De récentes études concurrentes sur le composé  $x = 0$  ont permis d'exposer un gel complet à basse température, associé à l'établissement d'un ordre à longue portée de type  $\mathbf{q} = 0$  qui est engendré par une forte interaction de Dzyaloshinskii-Moriya [Zorko et al., 2019b, Zorko et al., 2019a, Arh et al., 2020]. Le composé  $x = 0$  est pratiquement le symétrique de l'herbertsmithite par rapport au point critique quantique  $D_c$ , avec  $D_z/J \sim 0.25$ . Il serait donc particulièrement intéressant d'étudier l'évolution de ses propriétés sous l'effet de la pression, qui pourrait affaiblir l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya comme dans le cas de l'herbertsmithite. Ce serait un moyen de franchir le point critique quantique et de stabiliser l'état liquide de spins propre au modèle HAQK dans un matériau dépourvu de défauts de substitution. Dans le cas  $x = 1/3$ , le réseau *kagome* est légèrement distordu. Le schéma d'interactions a été précisé par des calculs de DFT [Jeschke et al., 2016] (à vérifier avec la composition corrigée) : deux des trois interactions entre premiers voisins sont comparables et la troisième est négligeable. Le réseau magnétique est donc un réseau *shuriken* : un réseau *kagome* dépourvu de certains liens, en forme d'étoile de ninja (moins frustré ?). Nos mesures de  $\mu$ SR sur un échantillon

---

polycristallin montrent un ralentissement brutal des fluctuations à une température de l'ordre de 2 K, à laquelle nous avons observé une anomalie dans les données de chaleur spécifique. L'état fondamental reste cependant totalement dynamique, compatible avec un état fondamental liquide de spins [Barthélemy et al., 2019]. Comme les propriétés des échantillons semblent dépendre fortement de leur cristallinité, nous sommes revenus sur le cas  $x = 1/3$ . Nous avons effectué une étude comparative de RMN du  $^{35}\text{Cl}$  sur l'échantillon polycristallin et sur un monocristal. Nous montrons dans ce dernier cas que le magnétisme devient statique à basse température.

L'herbertsmithite et les composés  $x = 0$  et  $x = 1/3$  constituent une palette de matériaux encore limitée, que l'on peut compléter avec la zinc-barlowite, la zinc-claringbullite ou encore la zinc-averievite par exemple, qui permettront d'étudier de petites variations autour du modèle HAQK et leur impact sur l'état fondamental stabilisé. Au-delà des systèmes bidimensionnels, j'ai effectué des mesures de  $\mu\text{SR}$  et de RMN (non présentées dans ce manuscrit) sur les composés hyper-*kagome* décorés de spins  $1/2$   $\text{Na}_3\text{Ir}_3\text{O}_8$  et  $\text{Zn}_x\text{PbCu}_{1-x}\text{Te}_2\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ). Ces composés au magnétisme frustré tri-dimensionnel ouvrent une nouvelle voie expérimentale originale pour étudier les liquides de spins quantiques.



## Annexes



## Annexe A

### Propriétés électroniques du réseau *kagome* : liaisons fortes

Nous présentons ici le calcul de la structure de bandes du réseau *kagome*, avec une orbitale par site, dans l'approche des liaisons fortes. Le réseau est tripartite (il y a trois sites inéquivalents par cellule unité) et caractérisé par les vecteurs de base notés  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ , voir Figure A.1. Les sites sont notés A, B et C. Nous définissons trois vecteurs de voisinage :  $\mathbf{d}_1 \equiv \mathbf{a}_1/2$ ,  $\mathbf{d}_2 \equiv \mathbf{a}_2/2$  et  $\mathbf{d}_3 \equiv (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)/2$ . Avec un paramètre de saut  $t$  commun à toutes les paires de plus proches voisins  $\langle ij \rangle$ , l'Hamiltonien des liaisons fortes s'exprime :

$$\mathcal{H}^{\text{LF}} = -t \sum_{\langle ij \rangle} \left( c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i \right). \quad (\text{A.1})$$

Il se décompose donc comme suit (sauts entre sites plus proches voisins) :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{LF}} = -t & \left[ \sum_{\mathbf{r} \in \mathcal{R}_A} c_{\mathbf{r}}^\dagger (c_{\mathbf{r}-\mathbf{d}_1} + c_{\mathbf{r}+\mathbf{d}_1}) + \sum_{\mathbf{r} \in \mathcal{R}_B} c_{\mathbf{r}}^\dagger (c_{\mathbf{r}-\mathbf{d}_3} + c_{\mathbf{r}+\mathbf{d}_3}) \right. \\ & \left. + \sum_{\mathbf{r} \in \mathcal{R}_C} c_{\mathbf{r}}^\dagger (c_{\mathbf{r}-\mathbf{d}_2} + c_{\mathbf{r}+\mathbf{d}_2}) \right] + \text{c. h.} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

A l'aide du théorème de Bloch, nous pouvons le transformer dans l'espace réciproque selon :

$$\mathcal{H}^{\text{LF}} = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger h^{\text{LF}} c_{\mathbf{k}}, \quad (\text{A.3})$$

avec :

$$h^{\text{LF}} = -2t \begin{pmatrix} 0 & \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1) & \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2) \\ \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1) & 0 & \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3) \\ \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2) & \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3) & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

Les bandes sont les valeurs propres de  $h^{\text{LF}}$ . Le polynôme caractéristique s'écrit  $\chi(\lambda) = \lambda^3 - \lambda(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) + 2\alpha_1\alpha_2\alpha_3$  avec la notation  $\alpha_i = 2t \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_i)$ . En introduisant  $p = \prod_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_i)$  et en remarquant que  $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 4t^2(2p + 1)$ , le polynôme caractéristique peut être factorisé simplement :  $\chi(\lambda) = (2t - \lambda)(8pt^2 - 2t\lambda - \lambda^2)$ . Les trois racines sont  $2t$  et  $-t \pm \sqrt{(8p + 1)t^2}$ . La première bande ne disperse pas : c'est une bande plate. Les deux secondes se touchent aux points  $K$ , voir Figure A.1, en formant des cônes de Dirac. La structure de bandes suivant le chemin de haute symétrie  $\Gamma - K - M - \Gamma$  est représentée en Figure A.2.

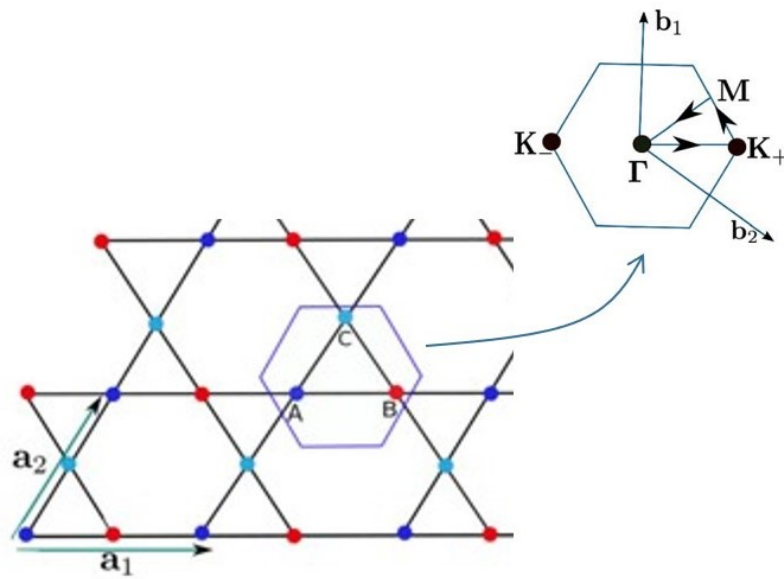


FIGURE A.1 – Réseau *kagome* et première zone de Brillouin. — D’après [Owerre et al., 2016].

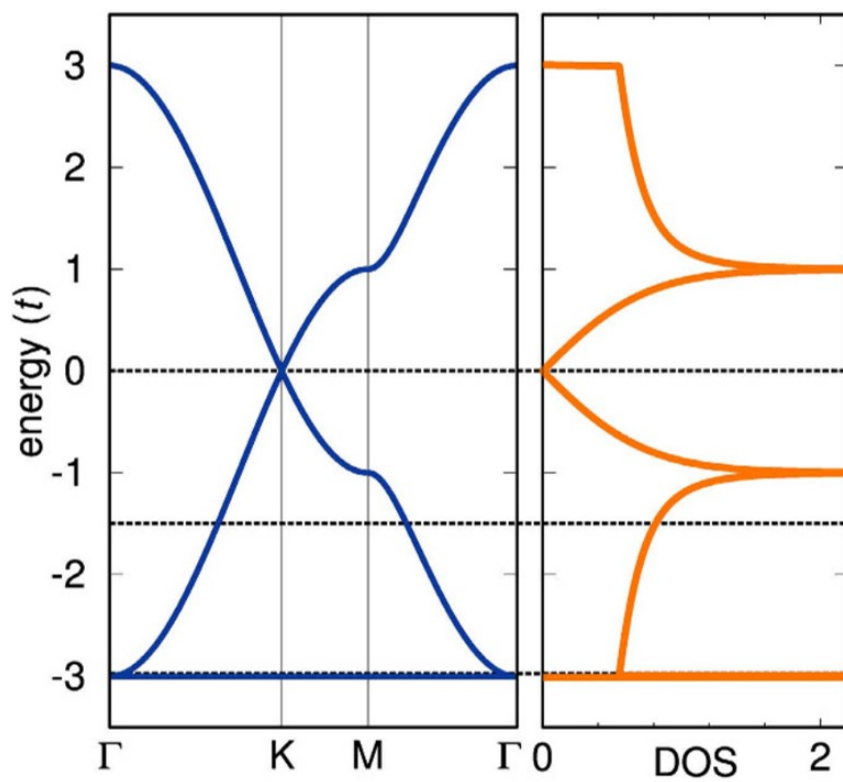


FIGURE A.2 – Structure de bandes suivant le chemin de haute symétrie  $\Gamma - K - M - \Gamma$ , et densité d’états. — D’après [Guterding et al., 2016a].

## Annexe B

### Poches de spinons : petits calculs de magnéto-thermodynamique

La foule de propositions pour l'état fondamental du modèle HAQK peut laisser perplexe, mais les études numériques semblent maintenant converger vers un état liquide de spins sans gap, avec des excitations fermioniques qui dispersent suivant des cônes (ou quasi-cônes) de Dirac à basse énergie. La nature exacte des excitations émergentes et la symétrie de jauge associée restent énigmatiques. Les observables accessibles expérimentalement sont la susceptibilité  $\chi(T, B)$  et la chaleur spécifique  $C_v(T, B)$ . Elles ne donnent pas d'information directe sur le degré d'intrication ou sur la symétrie de jauge mais peuvent permettre de valider la nature fermionique des excitations, d'évaluer leur densité à basse énergie et leur comportement sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. Nous déterminons ci-dessous  $\chi(T, B)$  et  $C_v(T, B)$  pour des excitations fermioniques dont la relation de dispersion présente des nœuds au niveau de Fermi.

Relation de dispersion linéaire (cônes de Dirac), voir Figure B.1 :

$$\varepsilon_{\mathbf{k}, \pm} = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}|. \quad (\text{B.1})$$

Densité d'états pour  $\varepsilon > 0$  :

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= 2_{\text{spin}} \tau_{\text{vallée}} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{2\tau\mathcal{A}}{(2\pi)^2} \int \delta(\varepsilon - \hbar v_F |\mathbf{k}|) d^2\mathbf{k} \\ &= \frac{\tau\mathcal{A}}{\pi} \int_0^\infty \delta(\varepsilon - \hbar v_F k) k dk \\ &= \frac{\tau\mathcal{A}}{\pi \hbar v_F} \int_0^\infty \delta\left(k - \frac{\varepsilon}{\hbar v_F}\right) k dk \\ &= \frac{\tau\mathcal{A}\varepsilon}{\pi (\hbar v_F)^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Densité d'états :

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\tau\mathcal{A}|\varepsilon|}{\pi (\hbar v_F)^2}. \quad (\text{B.3})$$

Définition de la fonction de Fermi-Dirac :

$$f(\varepsilon, \mu) \equiv \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \equiv \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1}. \quad (\text{B.4})$$



A  $T = 0$ ,  $\mu = \varepsilon_F = 0$ . Différence des nombres moyens :

$$\begin{aligned}
 \delta N(T) &= \bar{N}(T) - \bar{N}(T=0) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, \mu) d\varepsilon - \int_{-\infty}^0 \rho(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_{-\infty}^0 \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, \mu) d\varepsilon + \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, \mu) d\varepsilon - \int_{-\infty}^0 \rho(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, \mu) d\varepsilon - \int_{-\infty}^0 \rho(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon, \mu)] d\varepsilon \\
 &= \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, \mu) d\varepsilon - \int_0^{\infty} \rho(-\varepsilon) [1 - f(-\varepsilon, \mu)] d\varepsilon \\
 &= \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, \mu) d\varepsilon - \int_0^{\infty} \rho(-\varepsilon) f(\varepsilon, -\mu) d\varepsilon.
 \end{aligned} \tag{B.5}$$

Limite thermodynamique et  $\rho(\varepsilon) = \rho(-\varepsilon) \implies \forall T, \mu = 0$ . Energie d'activation :

$$\begin{aligned}
 \delta E(T) &= \bar{E}(T) - \bar{E}(T=0) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, 0) d\varepsilon - \int_{-\infty}^0 \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, 0) d\varepsilon + \int_0^{\infty} \varepsilon \rho(-\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_0^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, 0) d\varepsilon + \int_0^{\infty} \varepsilon \rho(-\varepsilon) [1 - f(-\varepsilon, 0)] d\varepsilon \\
 &= 2 \int_0^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, 0) d\varepsilon \\
 &= \frac{2\tau \mathcal{A}}{\pi (\hbar v_F)^2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) + 1} \\
 &= \frac{2\tau \mathcal{A} (k_B T)^3}{\pi (\hbar v_F)^2} \int_0^{\beta\infty} \frac{u^2 du}{\exp(u) + 1} \\
 &= \frac{3\tau \xi(3) \mathcal{A} (k_B T)^3}{\pi (\hbar v_F)^2}.
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

Chaleur spécifique :

$$C_v(T) = \frac{\partial [\delta E(T)]}{\partial T} = \frac{9\tau \xi(3) \mathcal{A} k_B}{\pi} \left( \frac{k_B T}{\hbar v_F} \right)^2. \tag{B.7}$$

Pour deux vallées ( $\tau = 2$ ), on retrouve le résultat de [Ran et al., 2007] :

$$\frac{C_v(T)}{T^2} = \frac{18\xi(3) \mathcal{A} k_B}{\pi} \left( \frac{k_B}{\hbar v_F} \right)^2 = \frac{72\xi(3) \pi k_B^3 \mathcal{A}}{(2\pi \hbar v_F)^2}. \tag{B.8}$$

Relation de dispersion linéaire (cônes de Dirac) sous champ, voir Figure B.1 :

$$\begin{cases} \varepsilon_{\mathbf{k},\pm}^{\uparrow} + \mu_B B = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}|, \\ \varepsilon_{\mathbf{k},\pm}^{\downarrow} - \mu_B B = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}|. \end{cases} \tag{B.9}$$

Densités d'états :

$$\begin{cases} \rho^{\uparrow}(\varepsilon, B) = \frac{\tau \mathcal{A} |\varepsilon + \mu_B B|}{2\pi (\hbar v_F)^2}, \\ \rho^{\downarrow}(\varepsilon, B) = \frac{\tau \mathcal{A} |\varepsilon - \mu_B B|}{2\pi (\hbar v_F)^2}. \end{cases} \tag{B.10}$$

Aimantation à température nulle :

$$\begin{aligned}
 m(T=0, B) &= \mu_B \left[ \overline{N}^\uparrow(T=0, B) - \overline{N}^\downarrow(T=0, B) \right] \\
 &= \mu_B \left[ \int_{-\mu_B B}^0 \rho^\uparrow(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^{\mu_B B} \rho^\downarrow(\varepsilon) d\varepsilon \right] \\
 &= \frac{\tau \mu_B \mathcal{A}}{2\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \int_0^{\mu_B B} |\varepsilon - \mu_B B| d\varepsilon + \int_{-\mu_B B}^0 |\varepsilon + \mu_B B| d\varepsilon \right] \\
 &= \frac{\tau \mu_B \mathcal{A}}{2\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \int_{-\mu_B B}^0 |u| du + \int_0^{\mu_B B} |u| du \right] \\
 &= \frac{\tau \mu_B \mathcal{A}}{\pi (\hbar v_F)^2} \int_0^{\mu_B B} |u| du \\
 &= \frac{\tau \mu_B^3 \mathcal{A}}{2\pi} \left( \frac{B}{\hbar v_F} \right)^2.
 \end{aligned} \tag{B.11}$$

Aimantation à température non nulle (Li<sub>2</sub> est la fonction dilogarithme) :

$$\begin{aligned}
 \delta m(T, B) &= m(T, B) - m(T=0, B) = \mu_B \int_{-\infty}^{\infty} [\rho^\uparrow(\varepsilon) - \rho^\downarrow(\varepsilon)] [f(\varepsilon, 0) - \theta_H(-\varepsilon)] d\varepsilon \\
 &= \frac{\tau \mu_B \mathcal{A}}{2\pi (\hbar v_F)^2} \int_{-\infty}^{\infty} (|\varepsilon + \mu_B B| - |\varepsilon - \mu_B B|) [f(\varepsilon, 0) - \theta_H(-\varepsilon)] d\varepsilon \\
 &= \frac{\tau \mu_B \mathcal{A}}{2\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \int_0^{\infty} f(\varepsilon, 0) (|\varepsilon + \mu_B B| - |\varepsilon - \mu_B B|) d\varepsilon \right. \\
 &\quad \left. - \int_{-\infty}^0 f(-\varepsilon, 0) (|\varepsilon + \mu_B B| - |\varepsilon - \mu_B B|) d\varepsilon \right] \\
 &= \frac{\tau \mu_B \mathcal{A}}{\pi (\hbar v_F)^2} \int_0^{\infty} f(\varepsilon, 0) (\varepsilon + \mu_B B - |\varepsilon - \mu_B B|) d\varepsilon \\
 &= \frac{2\tau \mu_B \mathcal{A}}{\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \int_0^{\mu_B B} \varepsilon f(\varepsilon, 0) d\varepsilon + \mu_B B \int_{\mu_B B}^{\infty} f(\varepsilon, 0) d\varepsilon \right] \\
 &= \frac{2\tau \mu_B \mathcal{A}}{\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \int_0^{\mu_B B} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) + 1} + \mu_B B \int_{\mu_B B}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) + 1} \right] \\
 &= \frac{2\tau \mu_B \mathcal{A}}{\pi (\hbar v_F)^2} \left[ (k_B T)^2 \int_0^{\beta \mu_B B} \frac{u du}{\exp(u) + 1} + \mu_B B k_B T \int_{\beta \mu_B B}^{\infty} \frac{du}{\exp(u) + 1} \right] \\
 &= \frac{2\tau \mu_B \mathcal{A}}{\pi} \left( \frac{k_B T}{\hbar v_F} \right)^2 \left[ \frac{\pi^2}{12} + \text{Li}_2 \left[ -\exp\left(\frac{-\mu_B B}{k_B T}\right) \right] \right].
 \end{aligned} \tag{B.12}$$

Susceptibilité différentielle :

$$\begin{aligned}
 \chi(T, B) &\equiv \left. \frac{\partial m(T, B)}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0} \\
 &= \frac{\tau \mathcal{A} \mu_B^2}{\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \mu_B B + 2k_B T \ln \left[ 1 + \exp\left(\frac{-\mu_B B}{k_B T}\right) \right] \right].
 \end{aligned} \tag{B.13}$$

Susceptibilité « expérimentale » :

$$\begin{aligned}
 \chi_{\text{exp.}}(T, B) &\equiv \frac{m(T, B)}{B} \\
 &= \frac{\tau \mathcal{A} \mu_B^2}{\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \frac{\mu_B B}{2} + \frac{2(k_B T)^2}{\mu_B B} \left[ \frac{\pi^2}{12} + \text{Li}_2 \left[ -\exp\left(\frac{-\mu_B B}{k_B T}\right) \right] \right] \right].
 \end{aligned} \tag{B.14}$$

Energie d'activation ( $\text{Li}_3$  est la fonction trilogarithme) :

$$\begin{aligned}
 \delta E(T, B) &= \bar{E}(T, B) - \bar{E}(T=0, B) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \left[ \rho^\uparrow(\varepsilon) + \rho^\downarrow(\varepsilon) \right] [f(\varepsilon, 0) - \theta_H(-\varepsilon)] d\varepsilon \\
 &= \frac{\tau \mathcal{A}}{2\pi (\hbar v_F)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon (|\varepsilon + \mu_B B| + |\varepsilon - \mu_B B|) [f(\varepsilon, 0) - \theta_H(-\varepsilon)] d\varepsilon \\
 &= \frac{\tau \mathcal{A}}{2\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon, 0) (|\varepsilon + \mu_B B| + |\varepsilon - \mu_B B|) d\varepsilon \right. \\
 &\quad \left. - \int_{-\infty}^0 \varepsilon f(-\varepsilon, 0) (|\varepsilon + \mu_B B| + |\varepsilon - \mu_B B|) d\varepsilon \right] \\
 &= \frac{\tau \mathcal{A}}{\pi (\hbar v_F)^2} \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon, 0) (\varepsilon + \mu_B B + |\varepsilon - \mu_B B|) d\varepsilon \\
 &= \frac{2\tau \mathcal{A}}{\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \mu_B B \int_0^{\mu_B B} \varepsilon f(\varepsilon, 0) d\varepsilon + \int_{\mu_B B}^{\infty} \varepsilon^2 f(\varepsilon, 0) d\varepsilon \right] \tag{B.15} \\
 &= \frac{2\tau \mathcal{A}}{\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \mu_B B \int_0^{\mu_B B} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) + 1} + \int_{\mu_B B}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) + 1} \right] \\
 &= \frac{2\tau \mathcal{A}}{\pi (\hbar v_F)^2} \left[ \mu_B B (k_B T)^2 \int_0^{\beta\mu_B B} \frac{u du}{\exp(u) + 1} + (k_B T)^3 \int_{\beta\mu_B B}^{\infty} \frac{u^2 du}{\exp(u) + 1} \right] \\
 &= \frac{\tau \mathcal{A}}{6\pi} \left( \frac{k_B T}{\hbar v_F} \right)^2 \left[ \mu_B B \pi^2 - 12\mu_B B \text{Li}_2 \left[ -\exp\left(\frac{-\mu_B B}{k_B T}\right) \right] \right. \\
 &\quad \left. - 24k_B T \text{Li}_3 \left[ -\exp\left(\frac{-\mu_B B}{k_B T}\right) \right] \right].
 \end{aligned}$$

Chaleur spécifique :

$$\begin{aligned}
 C_v(T, B) &= \frac{\partial [\delta E(T, B)]}{\partial T} \\
 &= \frac{\tau \mathcal{A} k_B \mu_B B}{3\pi (\hbar v_F)^2} \left[ k_B T \pi^2 + 6\mu_B B \ln \left[ 1 + \exp\left(\frac{-\mu_B B}{k_B T}\right) \right] - 24k_B T \text{Li}_2 \left[ -\exp\left(\frac{-\mu_B B}{k_B T}\right) \right] \right. \\
 &\quad \left. - \frac{36(k_B T)^2}{\mu_B B} \text{Li}_3 \left[ -\exp\left(\frac{-\mu_B B}{k_B T}\right) \right] \right]. \tag{B.16}
 \end{aligned}$$

Relation de dispersion plus générale (quasi-cônes de Dirac), voir Figure B.2 :

$$\varepsilon_{\mathbf{k}, \pm} \equiv \pm \hbar v_F |\mathbf{k}|^p \equiv \pm \hbar v_F |\mathbf{k}|^{2/\alpha}. \tag{B.17}$$

Densité d'états :

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\tau \alpha \mathcal{A} |\varepsilon|^{\alpha-1}}{2\pi (\hbar v_F)^\alpha}. \tag{B.18}$$

Densité d'états sous champ, voir Figure B.2 :

$$\begin{cases} \rho^\uparrow(\varepsilon, B) = \frac{\tau \alpha \mathcal{A} |\varepsilon + \mu_B B|^{\alpha-1}}{4\pi (\hbar v_F)^\alpha}, \\ \rho^\downarrow(\varepsilon, B) = \frac{\tau \alpha \mathcal{A} |\varepsilon - \mu_B B|^{\alpha-1}}{4\pi (\hbar v_F)^\alpha}. \end{cases} \tag{B.19}$$

Par exemple, aimantation à température nulle :

$$m(T=0, B) = \frac{\tau \mathcal{A} \mu_B^{\alpha+1}}{2\pi} \left( \frac{B}{\hbar v_F} \right)^\alpha. \tag{B.20}$$

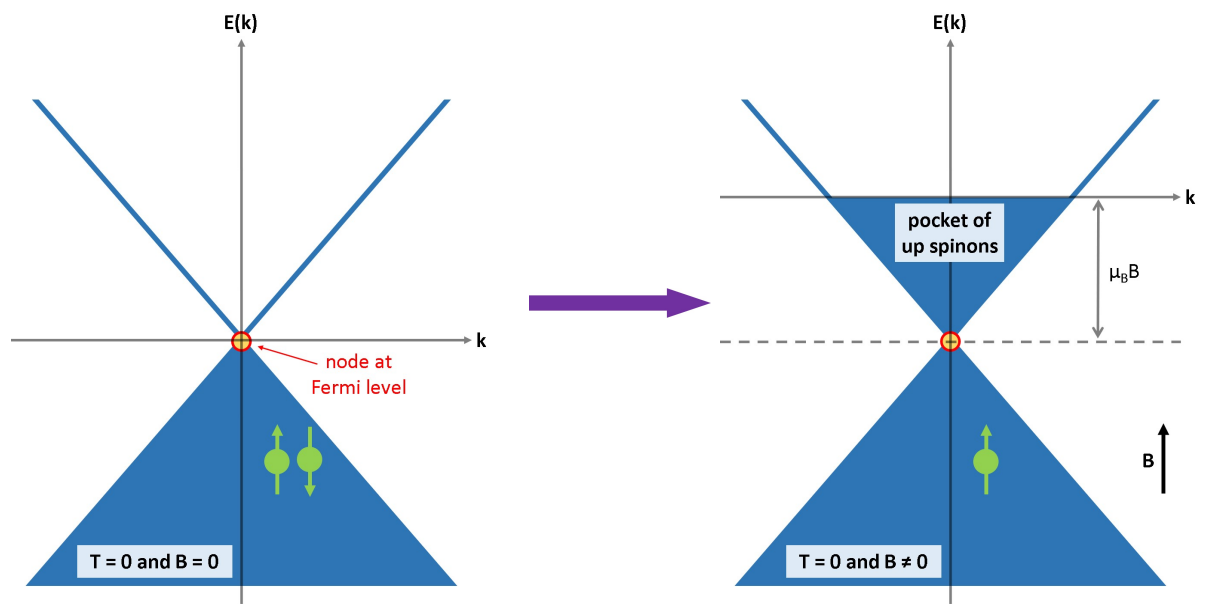


FIGURE B.1 – Gauche : situation où des spinons fermioniques ont une structure de bandes conique ( $\alpha = 2$ ) avec un nœud au niveau de Fermi (un spinon par site). Droite : sous l'effet du champ magnétique, les spinons forment des poches (ici, on représente seulement la poche « électrons » des spinons *up* ; les spinons *down* forment une poche « trous »).

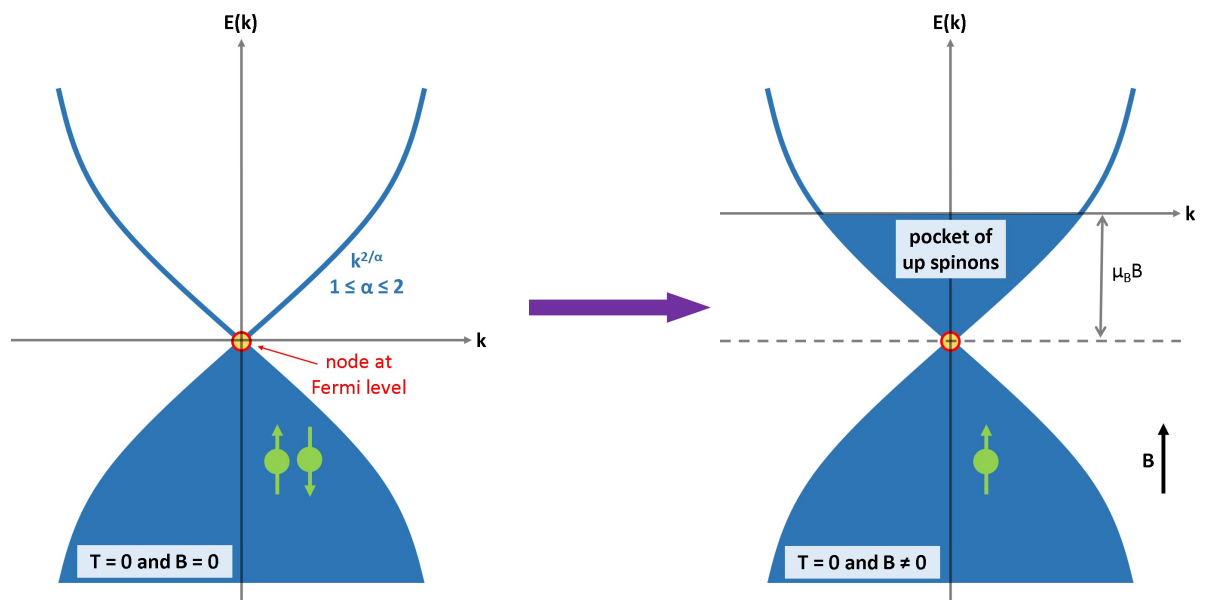


FIGURE B.2 – Gauche : situation où des spinons fermioniques ont une structure de bandes quasi-conique ( $1 \leq \alpha < 2$ ) avec un nœud au niveau de Fermi (un spinon par site). Droite : sous l'effet du champ magnétique, les spinons forment des poches (ici, on représente seulement la poche « électrons » des spinons *up* ; les spinons *down* forment une poche « trous »).



## Annexe C

### Anomalies de Schottky : impuretés magnétiques et noyaux

Nous donnons ci-dessous les formes des anomalies de Schottky correspondant à différents systèmes à plusieurs niveaux (spins électroniques et spins nucléaires sous champ). Elles sont établies à l'aide des fonctions de partition déterminées à partir des spectres Zeeman  $Z = \text{Tr}[\exp(-\beta\mathcal{H}^{\text{Zeeman}})]$  :  $C_v(T) = \partial\langle E \rangle / \partial T$  avec  $\langle E \rangle = -\partial \log Z / \partial \beta$ . Nous notons  $\Delta$  le gap Zeeman en kelvin et  $f$  la fraction molaire considérée.

Pour un spin  $I = 1/2$ , voir Figure C.1 :

$$\frac{C_v(T, \Delta)}{f\mathcal{N}_A k_B} = \frac{\Delta^2 \exp(\Delta/T)}{T^2 [1 + \exp(\Delta/T)]^2} = \frac{\Delta^2 \text{sech}^2(\Delta/2T)}{4T^2}. \quad (\text{C.1})$$

Pour un spin  $I = 1$ , voir Figure C.1 :

$$\frac{C_v(T, \Delta)}{f\mathcal{N}_A k_B} = \frac{2\Delta^2 [2 + \cosh(\Delta/T)]}{[T + 2T \cosh(\Delta/T)]^2}. \quad (\text{C.2})$$

Pour un spin  $I = 3/2$ , voir Figure C.1 :

$$\frac{C_v(T, \Delta)}{f\mathcal{N}_A k_B} = \frac{\Delta^2 [\text{sech}^2(\Delta/2T) + 4 \text{sech}^2(\Delta/T)]}{4T^2}. \quad (\text{C.3})$$

Pour un spin  $I = 5/2$ , voir Figure C.1 :

$$\begin{aligned} \frac{C_v(T, \Delta)}{f\mathcal{N}_A k_B} &= \frac{\Delta^2 [36 + 29 \cosh(\Delta/T) + 12 \cosh(2\Delta/T) + 3 \cosh(3\Delta/T)]}{T^2 [1 + 2 \cosh(\Delta/T) + 3 \cosh(2\Delta/T) - \sinh(2\Delta/T)]^2} \\ &- \frac{\Delta^2 [9 \sinh(\Delta/T) + 4 \sinh(2\Delta/T) + \sinh(3\Delta/T)]}{T^2 [1 + 2 \cosh(\Delta/T) + 3 \cosh(2\Delta/T) - \sinh(2\Delta/T)]^2}. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

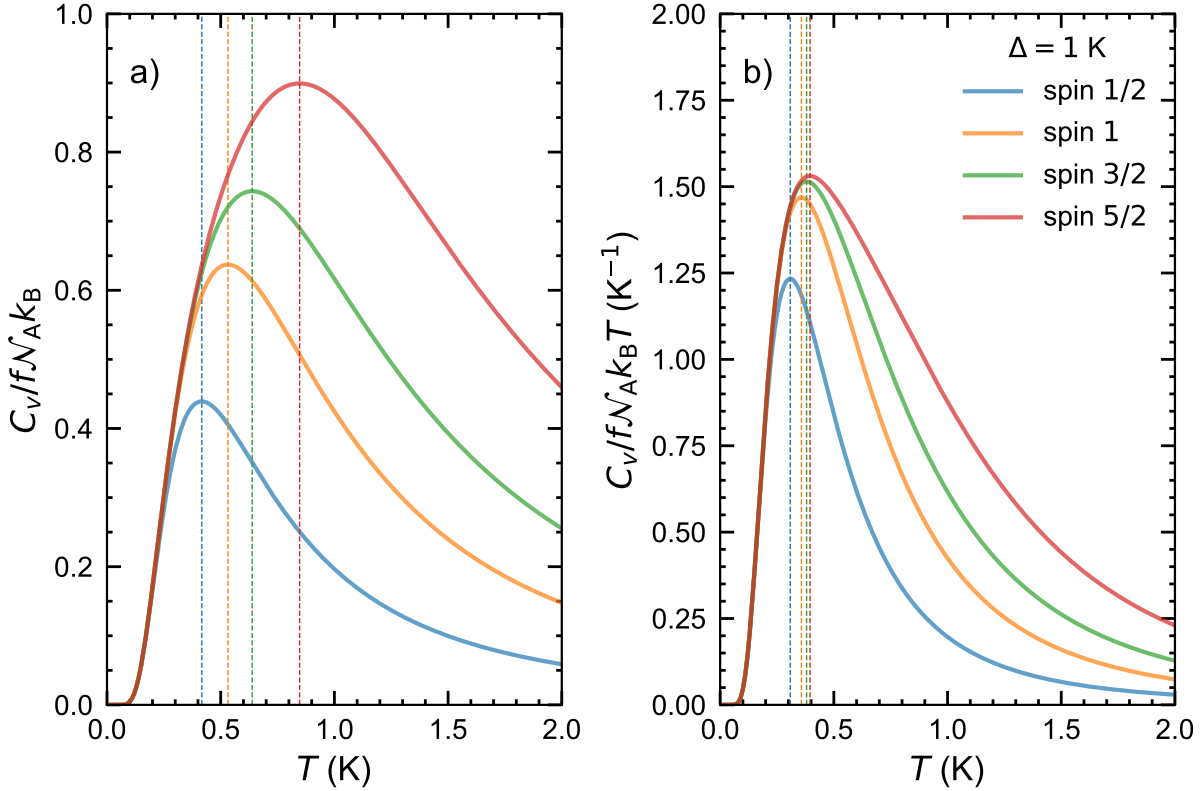


FIGURE C.1 – Anomalies de Schottky. Positions des maxima : a) 0.42 ( $I = 1/2$ ), 0.53 ( $I = 1$ ), 0.64 ( $I = 3/2$ ), 0.85 ( $I = 5/2$ ) et b) 0.31 ( $I = 1/2$ ), 0.36 ( $I = 1$ ), 0.38 ( $I = 3/2$ ), 0.40 ( $I = 5/2$ ).

| Source  | Spin                 | Gap   | Fraction par mole de formule  |
|---|----------------------|---|---|
| Impuretés   | $S = 1/2$            | $\Delta = g\mu_B B/k_B$<br>avec $g = 2.2$   | $f = 0.18 \times 1 = 0.18$ (PHS)<br>ou $f = 0.23 \times 1 = 0.23$ (DHS) |
| Noyaux $^{67}\text{Zn}$                                   | $I = 5/2$            | $\Delta = \hbar\gamma B/k_B$<br>avec $\gamma/2\pi = 2.663 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$  | $f = 0.04 \times 1 = 0.04$  |
| Noyaux $^{63}\text{Cu}$                                   | $I = 3/2$            | $\Delta = \hbar\gamma B/k_B$<br>avec $\gamma/2\pi = 11.285 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$   | $f = 0.69 \times 3 = 2.07$  |
| Noyaux $^{65}\text{Cu}$                                   | $I = 3/2$            | $\Delta = \hbar\gamma B/k_B$<br>avec $\gamma/2\pi = 12.089 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$   | $f = 0.31 \times 3 = 0.93$  |
| Noyaux $^1\text{H}$ (PHS)<br>ou noyaux $^2\text{D}$ (DHS) | $I = 1/2$<br>$I = 1$ | $\Delta = \hbar\gamma B/k_B$<br>avec $\gamma/2\pi = 42.575 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$<br>$\Delta = \hbar\gamma B/k_B$<br>avec $\gamma/2\pi = 6.536 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ | $f = 1 \times 6 = 6$  |
| Noyaux $^{35}\text{Cl}$                                   | $I = 3/2$            | $\Delta = \hbar\gamma B/k_B$<br>avec $\gamma/2\pi = 4.172 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$  | $f = 0.76 \times 2 = 1.52$  |
| Noyaux $^{37}\text{Cl}$                                   | $I = 3/2$            | $\Delta = \hbar\gamma B/k_B$<br>avec $\gamma/2\pi = 3.472 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$  | $f = 0.24 \times 2 = 0.48$  |

TABLE C.1 – Résumé des contributions de Schottky dans la chaleur spécifique de l'herbertsmithite.

## Références bibliographiques





## Références bibliographiques

- [I, www] (www). ISIS : Muon Instruments. <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Muon-Instrument-Comparison.aspx>.
- [N, www] (www). The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.
- [P, www] (www). PSI SMUS : Muon Instruments. <https://www.psi.ch/en/smus/instruments>.
- [Abragam, 1961] Abragam, A. (1961). *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford Clarendon Press.
- [Aeppli et al., 1989] Aeppli, G., Hayden, S. M., Mook, H. A., Fisk, Z., Cheong, S.-W., Rytz, D., Remeika, J. P., Espinosa, G. P., and Cooper, A. S. (1989). Magnetic Dynamics of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 62(17) :2052–2055, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.2052>.
- [Aidoudi et al., 2011] Aidoudi, F. H., Aldous, D. W., Goff, R. J., Slawin, A. M. Z., Attfield, J. P., Morris, R. E., and Lightfoot, P. (2011). An Ionothermally Prepared  $S = 1/2$  Vanadium Oxyfluoride Kagome Lattice. *Nat. Chem.*, 3(10) :801–806, DOI : <https://doi.org/10.1038/nchem.1129>.
- [Alvarez et al., 1970] Alvarez, L. W., Anderson, J. A., Bedwei, F. E., Burkhard, J., Fakhry, A., Girgis, A., Goneid, A., Hassan, F., Iverson, D., Lynch, G., Miligy, Z., Moussa, A. H., Sharkawi, M., and Yazolino, L. (1970). Search for Hidden Chambers in the Pyramids. *Science*, 167(3919) :832–839, DOI : <https://doi.org/10.1126/science.167.3919.832>.
- [Amato et al., 2017] Amato, A., Luetkens, H., Sedlak, K., Stoykov, A., Scheuermann, R., Elender, M., Raselli, A., and Graf, D. (2017). The New Versatile General Purpose Surface-Muon Instrument (GPS) Based on Silicon Photomultipliers for  $\mu\text{SR}$  Measurements on a Continuous-Wave Beam. *Rev. Sci. Instrum.*, 88(9) :093301, DOI : <https://doi.org/10.1063/1.4986045>.
- [Anderson and Neddermeyer, 1936] Anderson, C. D. and Neddermeyer, S. H. (1936). Cloud Chamber Observations of Cosmic Rays at 4300 Meters Elevation and Near Sea-Level. *Phys. Rev.*, 50(4) :263–271, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.50.263>.
- [Anderson, 1950] Anderson, P. W. (1950). Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. *Phys. Rev.*, 79(2) :350–356, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.79.350>.
- [Anderson, 1973] Anderson, P. W. (1973). Resonating Valence Bonds : A New Kind of Insulator? *Mat. Res. Bull.*, 8(2) :153–160, DOI : [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90167-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90167-0).
- [Anderson, 1978] Anderson, P. W. (1978). The Concept of Frustration in Spin Glasses. *Journal of the Less-Common Metals*, 62(C) :291–294, DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90040-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90040-1).
- [Anderson, 1987] Anderson, P. W. (1987). The Resonating Valence Bond State in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and Superconductivity. *Science*, 235(4793) :1196–1198, DOI : <https://doi.org/10.1126/science.235.4793.1196>.
- [Andrew and Tunstall, 1961] Andrew, E. R. and Tunstall, D. P. (1961). Spin-Lattice Relaxation in Imperfect Cubic Crystals and in Non-Cubic Crystals. *Proc. Phys. Soc.*, 78(1) :1–11, DOI : <https://doi.org/10.1088/0370-1328/78/1/302>.

- [Arh et al., 2020] Arh, T., Gomilšek, M., Prelovšek, P., Pregelj, M., Klanjšek, M., Ozarowski, A., Clark, S. J., Lancaster, T., Sun, W., Mi, J.-X., and Zorko, A. (2020). Origin of Magnetic Ordering in a Structurally Perfect Quantum Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 125(2) :027203, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.027203>.
- [Asaba et al., 2014] Asaba, T., Han, T.-H., Lawson, B. J., Yu, F., Tinsman, C., Xiang, Z., Li, G., Lee, Y. S., and Li, L. (2014). High-Field Magnetic Ground State in  $S = 1/2$  Kagome Lattice Antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. B*, 90(6) :064417, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.064417>.
- [Auerbach, 1998] Auerbach, A. (1998). *Interacting Electrons and Quantum Magnetism*. Springer.
- [Balents, 2010] Balents, L. (2010). Spin Liquids in Frustrated Magnets. *Nature*, 464(7286) :199–208, DOI : <https://doi.org/10.1038/nature08917>.
- [Barthélemy et al., 2019] Barthélemy, Q., Puphal, P., Zoch, K. M., Krellner, C., Luetkens, H., Baines, C., Sheptyakov, D., Kermarrec, E., Mendels, P., and Bert, F. (2019). Local Study of the Insulating Quantum Kagome Antiferromagnets  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{O}_x\text{Cl}_{3-x}$  ( $x = 0, 1/3$ ). *Phys. Rev. Materials*, 3(7) :074401, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.074401>.
- [Baskaran et al., 1987] Baskaran, G., Zou, Z., and Anderson, P. W. (1987). The Resonating Valence Bond State and High- $T_c$  Superconductivity - A Mean Field Theory. *Solid State Commun.*, 63(11) :973–976, DOI : [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90256-M](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90256-M).
- [Baughner et al., 1969] Baughner, J. F., Taylor, P. C., Oja, T., and Bray, P. J. (1969). Nuclear Magnetic Resonance Powder Patterns in the Presence of Completely Asymmetric Quadrupole and Chemical Shift Effects : Application to Metavanadates. *J. Chem. Phys.*, 50(11) :4914–4925, DOI : <https://doi.org/10.1063/1.1670988>.
- [Bednorz and Müller, 1986] Bednorz, J. G. and Müller, K. A. (1986). Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Z. Phys. B*, 64 :189–193, DOI : <https://doi.org/10.1007/BF01303701>.
- [Bernu and Lhuillier, 2015] Bernu, B. and Lhuillier, C. (2015). Spin Susceptibility of Quantum Magnets from High to Low Temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 114(5) :057201, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.057201>.
- [Bernu et al., 2013] Bernu, B., Lhuillier, C., Kermarrec, E., Bert, F., Mendels, P., Colman, R. H., and Wills, A. S. (2013). Exchange Energies of Kapellasite from High-Temperature Series Analysis of the Kagome Lattice  $J_1 - J_2 - J_d$ -Heisenberg Model. *Phys. Rev. B*, 87(15) :155107, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.155107>.
- [Bernu et al., 1992] Bernu, B., Lhuillier, C., and Pierre, L. (1992). Signature of Néel Order in Exact Spectra of Quantum Antiferromagnets on Finite Lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 69(17) :2590–2593, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.2590>.
- [Bernu et al., 2020] Bernu, B., Pierre, L., Essafi, K., and Messio, L. (2020). Effect of Perturbations on the Kagome  $S = \frac{1}{2}$  Antiferromagnet at All Temperatures. *Phys. Rev. B*, 101(14) :140403, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.140403>.
- [Bert, 2014] Bert, F. (2014). Local Probes of Magnetism, NMR and  $\mu\text{SR}$  : A Short Introduction. *Collection SFN*, 13 :03001, DOI : <https://doi.org/10.1051/sfn/20141303001>.
- [Bert et al., 2005] Bert, F., Bono, D., Mendels, P., Ladieu, F., Duc, F., Trombe, J.-C., and Millet, P. (2005). Ground State of the Kagomé-Like  $S = 1/2$  Antiferromagnet Volborthite  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 95(8) :087203, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.087203>.
- [Bert et al., 2007] Bert, F., Nakamae, S., Ladieu, F., L’Hôte, D., Bonville, P., Duc, F., Trombe, J.-C., and Mendels, P. (2007). Low Temperature Magnetization of the  $S =$

- $\frac{1}{2}$  Kagome Antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. B*, 76(13) :132411, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.132411>.
- [Bethe, 1931] Bethe, H. (1931). Zur Theorie der Metalle. *Z. Physik*, 71(3-4) :205–226, DOI : <https://doi.org/10.1007/BF01341708>.
- [Bieri et al., 2016] Bieri, S., Lhuillier, C., and Messio, L. (2016). Projective Symmetry Group Classification of Chiral Spin Liquids. *Phys. Rev. B*, 93(9) :094437, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.094437>.
- [Bloch et al., 1946] Bloch, F., Hansen, W. W., and Packard, M. (1946). The Nuclear Induction Experiment. *Phys. Rev.*, 70(7-8) :474–485, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.474>.
- [Blundell, 1999] Blundell, S. J. (1999). Spin-Polarized Muons in Condensed Matter Physics. *Contemp. Phys.*, 40(3) :175–192, DOI : <https://doi.org/10.1080/001075199181521>.
- [Boldrin et al., 2018] Boldrin, D., Fåk, B., Canévet, E., Ollivier, J., Walker, H. C., Manuel, P., Khalyavin, D. D., and Wills, A. S. (2018). Vesignieite : An  $S = \frac{1}{2}$  Kagome Antiferromagnet with Dominant Third-Neighbor Exchange. *Phys. Rev. Lett.*, 121(10) :107203, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.107203>.
- [Boldrin et al., 2016] Boldrin, D., Knight, K., and Wills, A. S. (2016). Orbital Frustration in the  $S = 1/2$  Kagome Magnet Vesignieite,  $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ . *J. Mater. Chem. C*, 4(43) :10315–10322, DOI : <https://doi.org/10.1039/c6tc02935c>.
- [Boldrin and Wills, 2015] Boldrin, D. and Wills, A. S. (2015).  $\text{SrCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  — Dynamic Jahn-Teller Distortions and Orbital Frustration in a New  $S = 1/2$  Kagome Antiferromagnet. *J. Mater. Chem. C*, 3(17) :4308–4315, DOI : <https://doi.org/10.1039/C5TC00259A>.
- [Braithwaite et al., 2004] Braithwaite, R. S. W., Mereiter, K., Paar, W. H., and Clark, A. M. (2004). Herbertsmithite,  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , a New Species, and the Definition of Paratacamite. *Mineralogical Magazine*, 68(3) :527–539, DOI : <http://dx.doi.org/10.1180/0026461046830204>.
- [Budnik and Auerbach, 2004] Budnik, R. and Auerbach, A. (2004). Low-Energy Singlets in the Heisenberg Antiferromagnet on the Kagome Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 93(18) :187205, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.187205>.
- [Carr and Purcell, 1954] Carr, H. Y. and Purcell, E. M. (1954). Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Phys. Rev.*, 94(3) :630–638, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.630>.
- [Chakravarty et al., 1989] Chakravarty, S., Halperin, B. I., and Nelson, D. R. (1989). Two-Dimensional Quantum Heisenberg Antiferromagnet at Low Temperatures. *Phys. Rev. B*, 39(4) :2344–2371, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.2344>.
- [Chen et al., 2018] Chen, X., Ran, S.-J., Liu, T., Peng, C., Huang, Y.-Z., and Su, G. (2018). Thermodynamics of Spin-1/2 Kagomé Heisenberg Antiferromagnet : Algebraic Paramagnetic Liquid and Finite-Temperature Phase Diagram. *Science Bulletin*, 63(23) :1545–1550, DOI : <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.11.007>.
- [Chillal et al., 2020] Chillal, S., Iqbal, Y., Jeschke, H. O., Rodriguez-Rivera, J. A., Bewley, R., Manuel, P., Khalyavin, D., Steffens, P., Thomale, R., Islam, A. T. M. N., Reuther, J., and Lake, B. (2020). Evidence for a Three-Dimensional Quantum Spin Liquid in  $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ . *Nat. Commun.*, 11(1) :2348, DOI : <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15594-1>.
- [Chu, 2011] Chu, S. (2011). Magnetic Properties of Geometrically Frustrated Polymorphic Crystals of  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *J. Phys. Conf. Ser.*, 273(1) :012123, DOI : <https://doi.org/10.1088/1742-6596/273/1/012123>.

- [Chu et al., 2010] Chu, S., McQueen, T. M., Chisnell, R., Freedman, D. E., Müller, P., Lee, Y. S., and Nocera, D. G. (2010). A  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) Kagomé Antiferromagnet :  $\text{Mg}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 132(16) :5570–5571, DOI : <https://doi.org/10.1021/ja1008322>.
- [Clark et al., 2013a] Clark, B. K., Kinder, J. M., Neuscamman, E., Chan, G. K. L., and Lawler, M. J. (2013a). Striped Spin Liquid Crystal Ground State Instability of Kagome Antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 111(18) :187205, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.187205>.
- [Clark et al., 2013b] Clark, L., Orain, J.-C., Bert, F., de Vries, M. A., Aidoudi, F. H., Morris, R. E., Lightfoot, P., Lord, J. S., Telling, M. T. F., Bonville, P., Attfield, J. P., Mendels, P., and Harrison, A. (2013b). Gapless Spin Liquid Ground State in the  $S = 1/2$  Vanadium Oxyfluoride Kagome Antiferromagnet  $[\text{NH}_4]_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$ . *Phys. Rev. Lett.*, 110(20) :207208, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.207208>.
- [Cohen and Reif, 1957] Cohen, M. H. and Reif, F. (1957). Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids. *Solid State Physics*, 5(C) :321–438, DOI : [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60105-8](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60105-8).
- [Coldea et al., 2001] Coldea, R., Hayden, S. M., Aeppli, G., Perring, T. G., Frost, C. D., Mason, T. E., Cheong, S.-W., and Fisk, Z. (2001). Spin Waves and Electronic Interactions in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 86(23) :5377–5380, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5377>.
- [Colman et al., 2011] Colman, R. H., Bert, F., Boldrin, D., Hillier, A. D., Manuel, P., Mendels, P., and Wills, A. S. (2011). Spin Dynamics in the  $S = \frac{1}{2}$  Quantum Kagome Compound Vesignieite,  $\text{Cu}_3\text{Ba}(\text{VO}_5\text{H})_2$ . *Phys. Rev. B*, 83(18) :180416, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.180416>.
- [Colman et al., 2010] Colman, R. H., Sinclair, A., and Wills, A. S. (2010). Comparisons between Haydeeite,  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Mg}(\text{OD})_6\text{Cl}_2$ , and Kapellasite,  $\alpha\text{-Cu}_3\text{Zn}(\text{OD})_6\text{Cl}_2$ , Isostructural  $S = 1/2$  Kagome Magnets. *Chem. Mater.*, 22(20) :5774–5779, DOI : <https://doi.org/10.1021/cm101594c>.
- [Cottrell et al., 1998] Cottrell, S. P., Cox, S. F. J., Lord, J. S., and Scott, C. A. (1998). Radio-Frequency  $\mu\text{SR}$  Experiments at the ISIS Pulsed Muon Facility. *Appl. Magn. Reson.*, 15(3-4) :469–476, DOI : <https://doi.org/10.1007/BF03162029>.
- [Cox, 1987] Cox, S. F. J. (1987). Implanted Muon Studies in Condensed Matter Science. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 20(22) :3187–3319, DOI : <https://doi.org/10.1088/0022-3719/20/22/005>.
- [Cépas et al., 2008] Cépas, O., Fong, C. M., Leung, P. W., and Lhuillier, C. (2008). Quantum Phase Transition Induced by Dzyaloshinskii-Moriya Interactions in the Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 78(14) :140405, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.140405>.
- [Crawford et al., 1976] Crawford, V. H., Richardson, H. W., Wasson, J. R., Hodgson, D. J., and Hatfield, W. E. (1976). Relation Between the Singlet-Triplet Splitting and the Copper-Oxygen-Copper Bridge Angle in Hydroxo-Bridged Copper Dimers. *Inorg. Chem.*, 15(9) :2107–2110, DOI : <https://doi.org/10.1021/ic50163a019>.
- [Dalmas de Réotier and Yaouanc, 1997] Dalmas de Réotier, P. and Yaouanc, A. (1997). Muon Spin Rotation and Relaxation in Magnetic Materials. *J. Phys. : Condens. Matter*, 9(43) :9113–9166, DOI : <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/43/002>.
- [de Vries et al., 2008] de Vries, M. A., Kamenev, K. V., Kockelmann, W. A., Sanchez-Benitez, J., and Harrison, A. (2008). Magnetic Ground State of an Experimental  $S = 1/2$  Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 100(15) :157205, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.157205>.

- [de Vries et al., 2012] de Vries, M. A., Wulferding, D., Lemmens, P., Lord, J. S., Harrison, A., Bonville, P., Bert, F., and Mendels, P. (2012). Extension of the Zinc Paratacamite Phase Diagram : Probing the Effect of Spin Vacancies in an  $S = \frac{1}{2}$  Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 85(1) :014422, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.014422>.
- [Depenbrock et al., 2012] Depenbrock, S., McCulloch, I. P., and Schollwöck, U. (2012). Nature of the Spin-Liquid Ground State of the  $S = 1/2$  Heisenberg Model on the Kagome Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 109(6) :067201, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.067201>.
- [Dyson et al., 1978] Dyson, F. J., Lieb, E. H., and Simon, B. (1978). Phase Transitions in Quantum Spin Systems with Isotropic and Nonisotropic Interactions. *J. Stat. Phys.*, 18(4) :335–383, DOI : <https://doi.org/10.1007/BF01106729>.
- [Eiling and Schilling, 1980] Eiling, A. and Schilling, J. S. (1980). Pressure and Temperature Dependence of Electrical Resistivity of Pb and Sn from 1 – 300 K and 0 – 10 GPa-Use as Continuous Resistive Pressure Monitor Accurate over Wide Temperature Range ; Superconductivity under Pressure in Pb, Sn and In. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 11(3) :623–639, DOI : <https://doi.org/10.1088/0305-4608/11/3/010>.
- [El Shawish et al., 2010] El Shawish, S., Cépas, O., and Miyashita, S. (2010). Electron Spin Resonance in  $S = \frac{1}{2}$  Antiferromagnets at High Temperature. *Phys. Rev. B*, 81(22) :224421, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.224421>.
- [Evenbly and Vidal, 2010] Evenbly, G. and Vidal, G. (2010). Frustrated Antiferromagnets with Entanglement Renormalization : Ground State of the Spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg Model on a Kagome Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 104(18) :187203, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.187203>.
- [Faddeev and Takhtajan, 1981] Faddeev, L. D. and Takhtajan, L. A. (1981). What is the Spin of a Spin Wave? *Physics Letters A*, 85(6-7) :375–377, DOI : [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(81\)90335-2](https://doi.org/10.1016/0375-9601(81)90335-2).
- [Fazekas and Anderson, 1974] Fazekas, P. and Anderson, P. W. (1974). On the Ground State Properties of the Anisotropic Triangular Antiferromagnet. *Philosophical Magazine*, 30(2) :423–440, DOI : <https://doi.org/10.1080/14786439808206568>.
- [Feng et al., 2017] Feng, Z., Li, Z., Meng, X., Yi, W., Wei, Y., Zhang, J., Wang, Y.-C., Jiang, W., Liu, Z., Li, S., Liu, F., Luo, J., Li, S., Zheng, G.-Q., Meng, Z. Y., Mei, J.-W., and Shi, Y. (2017). Gapped Spin-1/2 Spinon Excitations in a New Kagome Quantum Spin Liquid Compound  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{FBr}$ . *Chinese Phys. Lett.*, 34(7) :077502, DOI : <https://doi.org/10.1088/0256-307X/34/7/077502>.
- [Feng et al., 2018] Feng, Z., Yi, W., Zhu, K., Wei, Y., Miao, S., Ma, J., Luo, J., Li, S., Meng, Z. Y., and Shi, Y. (2018). From Claringbullite to a New Spin Liquid Candidate  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{FCl}$ . *Chinese Phys. Lett.*, 36(1) :017502, DOI : <https://doi.org/10.1088/0256-307X/36/1/017502>.
- [Fåk et al., 2012] Fåk, B., Kermarrec, E., Messio, L., Bernu, B., Lhuillier, C., Bert, F., Mendels, P., Koteswararao, B., Bouquet, F., Ollivier, J., Hillier, A. D., Amato, A., Colman, R. H., and Wills, A. S. (2012). Kapellasite : A Kagome Quantum Spin Liquid with Competing Interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 109(3) :037208, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.037208>.
- [France, 1991] France, P. W. (1991). Effect of the Anisotropic Magnetic Shift on Polycrystalline First-Order Quadrupole Lineshapes for Noncoincident Principal Axes. *J. Magn. Reson.*, 92(1) :30–44, DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(91\)90245-0](https://doi.org/10.1016/0022-2364(91)90245-0).
- [Freedman et al., 2010] Freedman, D. E., Han, T.-H., Prodi, A., Müller, P., Huang, Q.-Z., Chen, Y.-S., Webb, S. M., Lee, Y. S., McQueen, T. M., and Nocera, D. G. (2010).

- Site Specific X-ray Anomalous Dispersion of the Geometrically Frustrated Kagomé Magnet, Herbertsmithite,  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 132(45) :16185, DOI : <https://doi.org/10.1021/ja1070398>.
- [Frisch and Smith, 1963] Frisch, D. H. and Smith, J. H. (1963). Measurement of the Relativistic Time Dilation Using  $\mu$ -Mesons. *Am. J. Phys.*, 31(5) :342–355, DOI : <https://doi.org/10.1119/1.1969508>.
- [Fu et al., 2015] Fu, M., Imai, T., Han, T.-H., and Lee, Y. S. (2015). Evidence for a Gapped Spin-Liquid Ground State in a Kagome Heisenberg Antiferromagnet. *Science*, 350(6261) :655, DOI : <https://doi.org/10.1126/science.aab2120>.
- [Fukaya et al., 2003] Fukaya, A., Fudamoto, Y., Gat, I. M., Ito, T., Larkin, M. I., Savici, A. T., Uemura, Y. J., Kyriakou, P. P., Luke, G. M., Rovers, M. T., Kojima, K. M., Keren, A., Hanawa, M., and Hiroi, Z. (2003). Muon Spin Relaxation and Susceptibility Studies of the Pure and Diluted Spin  $\frac{1}{2}$  Kagomé-Like Lattice System  $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 91(20) :207603, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.207603>.
- [Fukushima and Roeder, 1981] Fukushima, E. and Roeder, S. B. W. (1981). *Experimental Pulse NMR : A Nuts and Bolts Approach*. Boca Raton : CRC Press.
- [Garwin et al., 1957] Garwin, R. L., Lederman, L. M., and Weinrich, M. (1957). Observations of the Failure of Conservation of Parity and Charge Conjugation in Meson Decays : the Magnetic Moment of the Free Muon. *Phys. Rev.*, 105(4) :1415–1417, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.1415>.
- [Geertsma, 1990] Geertsma, W. (1990). Exchange Interactions in Insulators and Semiconductors. *Physica B*, 164(3) :241–260, DOI : [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(90\)90812-9](https://doi.org/10.1016/0921-4526(90)90812-9).
- [Geertsma and Khomskii, 1996] Geertsma, W. and Khomskii, D. (1996). Influence of Side Groups on  $90^\circ$  Superexchange : A Modification of the Goodenough-Kanamori-Anderson Rules. *Phys. Rev. B*, 54(5) :3011–3014, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.3011>.
- [Giamarchi, 2003] Giamarchi, T. (2003). *Quantum Physics in One Dimension*. Oxford University Press.
- [Gomilšek et al., 2019] Gomilšek, M., Žitko, R., Klanjšek, M., Pregelj, M., Baines, C., Li, Y., Zhang, Q. M., and Zorko, A. (2019). Kondo Screening in a Charge-Insulating Spinon Metal. *Nat. Phys.*, 15(8) :754–758, DOI : <https://doi.org/10.1038/s41567-019-0536-2>.
- [Gomilšek et al., 2017] Gomilšek, M., Klanjšek, M., Žitko, R., Pregelj, M., Bert, F., Mendels, P., Li, Y., Zhang, Q., and Zorko, A. (2017). Field-Induced Instability of a Gapless Spin Liquid with a Spinon Fermi Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 119(13) :137205, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.137205>.
- [Gomilšek et al., 2016a] Gomilšek, M., Klanjšek, M., Pregelj, M., Coomer, F. C., Luetkens, H., Zaharko, O., Fennell, T., Li, Y., Zhang, Q. M., and Zorko, A. (2016a). Instabilities of Spin-Liquid States in a Quantum Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 93(6) :060405, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.060405>.
- [Gomilšek et al., 2016b] Gomilšek, M., Klanjšek, M., Pregelj, M., Luetkens, H., Li, Y., Zhang, Q. M., and Zorko, A. (2016b).  $\mu$ SR Insight into the Impurity Problem in Quantum Kagome Antiferromagnets. *Phys. Rev. B*, 94(2) :024438, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.024438>.
- [Goodenough, 1955] Goodenough, J. B. (1955). Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites  $[\text{La},\text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev.*, 100(2) :564–573, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.564>.

- [Goodenough, 1958] Goodenough, J. B. (1958). An Interpretation of the Magnetic Properties of the Perovskite-Type Mixed Crystals  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ . *J. Phys. Chem. Solids*, 6(2-3) :287–297, DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90107-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90107-0).
- [Götze et al., 2011] Götze, O., Farnell, D. J. J., Bishop, R. F., Li, P. H. Y., and Richter, J. (2011). Heisenberg Antiferromagnet on the Kagome Lattice with Arbitrary Spin : A Higher-Order Coupled Cluster Treatment. *Phys. Rev. B*, 84(22) :224428, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.224428>.
- [Guterding et al., 2016a] Guterding, D., Jeschke, H. O., and Valentí, R. (2016a). Prospect of Quantum Anomalous Hall and Quantum Spin Hall Effect in Doped Kagome Lattice Mott Insulators. *Sci. Rep.*, 6(1) :25988, DOI : <https://doi.org/10.1038/srep25988>.
- [Guterding et al., 2016b] Guterding, D., Valentí, R., and Jeschke, H. O. (2016b). Reduction of Magnetic Interlayer Coupling in Barlowite through Isoelectronic Substitution. *Phys. Rev. B*, 94(12) :125136, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.125136>.
- [Gutierrez et al., 2002] Gutierrez, L., Alzuet, G., Real, J. A., Cano, J., Borrás, J., and Castiñeiras, A. (2002). Strong Ferromagnetic Coupling in Linear Mixed  $\mu$ -Acetato,  $\mu$ -Hydroxo Trinuclear Copper(II) Complexes with *N*-Sulfonamide Derivatives — Synthesis, Structure, EPR and Magnetic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002(8) :2094–2102, DOI : [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200208\)2002:8<2094::AID-EJIC2094>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200208)2002:8<2094::AID-EJIC2094>3.0.CO;2-Z).
- [Hahn, 1950] Hahn, E. L. (1950). Spin Echoes. *Phys. Rev.*, 80(4) :580–594, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>.
- [Han et al., 2012a] Han, T.-H., Chu, S., and Lee, Y. S. (2012a). Refining the Spin Hamiltonian in the Spin- $\frac{1}{2}$  Kagome Lattice Antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  Using Single Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 108(15) :157202, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.157202>.
- [Han et al., 2012b] Han, T.-H., Helton, J. S., Chu, S., Nocera, D. G., Rodriguez-Rivera, J. A., Broholm, C., and Lee, Y. S. (2012b). Fractionalized Excitations in the Spin-Liquid State of a Kagome-Lattice Antiferromagnet. *Nature*, 492(7429) :406–410, DOI : <https://doi.org/10.1038/nature11659>.
- [Han et al., 2011] Han, T.-H., Helton, J. S., Chu, S., Prodi, A., Singh, D. K., Mazzoli, C., Müller, P., Nocera, D. G., and Lee, Y. S. (2011). Synthesis and Characterization of Single Crystals of the spin- $\frac{1}{2}$  Kagome-Lattice Antiferromagnets  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. B*, 83(10) :100402, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.100402>.
- [Han et al., 2016] Han, T.-H., Norman, M. R., Wen, J. J., Rodriguez-Rivera, J. A., Helton, J. S., Broholm, C., and Lee, Y. S. (2016). Correlated Impurities and Intrinsic Spin-Liquid Physics in the Kagome Material Herbertsmithite. *Phys. Rev. B*, 94(6) :060409, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.060409>.
- [Hastings, 2000] Hastings, M. B. (2000). Dirac Structure, RVB, and Goldstone Modes in the Kagomé Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 63(1) :014413, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.014413>.
- [Hayano et al., 1979] Hayano, R. S., Uemura, Y. J., Imazato, J., Nishida, N., Yamazaki, T., and Kubo, R. (1979). Zero- and Low-Field Spin Relaxation Studied by Positive Muons. *Phys. Rev. B*, 20(3) :850–859, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.850>.
- [He et al., 2017] He, Y.-C., Zaletel, M. P., Oshikawa, M., and Pollmann, F. (2017). Signatures of Dirac Cones in a DMRG Study of the Kagome Heisenberg Model. *Phys. Rev. X*, 7(3) :031020, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.031020>.
- [Helton, 2009] Helton, J. S. (2009). *The Ground State of the Spin-1/2 Kagome Lattice Antiferromagnet : Neutron Scattering Studies of the Zinc-Paratacamite Mineral Family*. Massachusetts Institute of Technology.



- [Helton et al., 2007] Helton, J. S., Matan, K., Shores, M. P., Nytko, E. A., Bartlett, B. M., Yoshida, Y., Takano, Y., Suslov, A., Qiu, Y., Chung, J.-H., Nocera, D. G., and Lee, Y. S. (2007). Spin Dynamics of the Spin-1/2 Kagome Lattice Antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 98(10) :107204, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.107204>.
- [Herbert Smith and Prior, 1906] Herbert Smith, G. F. and Prior, G. T. (1906). Paratacamite, a New Oxychloride of Copper. *Mineralogical Magazine*, 14(65) :170–177, DOI : <https://doi.org/10.1180/minmag.1906.014.65.09>.
- [Hering and Reuther, 2017] Hering, M. and Reuther, J. (2017). Functional Renormalization Group Analysis of Dzyaloshinsky-Moriya and Heisenberg Spin Interactions on the Kagome Lattice. *Phys. Rev. B*, 95(5) :054418, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.054418>.
- [Hering et al., 2019] Hering, M., Sonnenschein, J., Iqbal, Y., and Reuther, J. (2019). Characterization of Quantum Spin Liquids and their Spinon Band Structures via Functional Renormalization. *Phys. Rev. B*, 99(10) :100405, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.100405>.
- [Hermele et al., 2008] Hermele, M., Ran, Y., Lee, P. A., and Wen, X.-G. (2008). Properties of an Algebraic Spin Liquid on the Kagome Lattice. *Phys. Rev. B*, 77(22) :224413, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.224413>.
- [Hiroi et al., 2001] Hiroi, Z., Hanawa, M., Kobayashi, N., Nohara, M., Takagi, H., Kato, Y., and Takigawa, M. (2001). Spin-1/2 Kagomé-Like Lattice in Volborthite  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 70(11) :3377–3384, DOI : <https://doi.org/10.1143/JPSJ.70.3377>.
- [Hotta and Asano, 2018] Hotta, C. and Asano, K. (2018). Magnetic Susceptibility of Quantum Spin Systems Calculated by Sine Square Deformation : One-Dimensional, Square Lattice, and Kagome Lattice Heisenberg Antiferromagnets. *Phys. Rev. B*, 98(14) :140405, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.140405>.
- [Hoult, 1978] Hoult, D. I. (1978). The NMR Receiver : A Description and Analysis of Design. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 12(1) :41–77, DOI : [https://doi.org/10.1016/0079-6565\(78\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0079-6565(78)80002-8).
- [Huh et al., 2010] Huh, Y., Fritz, L., and Sachdev, S. (2010). Quantum Criticality of the Kagome Antiferromagnet with Dzyaloshinskii-Moriya Interactions. *Phys. Rev. B*, 81(14) :144432, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144432>.
- [Hulthén, 1938] Hulthén, L. (1938). *Über das Austauschproblem eines Kristalles*. Almqvist & Wiksell.
- [Imai and Lee, 2016] Imai, T. and Lee, Y. S. (2016). Do Quantum Spin Liquids Exist? *Physics Today*, 69(8) :30–36, DOI : <https://doi.org/10.1063/PT.3.3266>.
- [Imai et al., 2008] Imai, T., Nytko, E. A., Bartlett, B. M., Shores, M. P., and Nocera, D. G. (2008).  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ , and  $^1\text{H}$  NMR in the  $S = \frac{1}{2}$  Kagome Lattice  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 100(7) :077203, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.077203>.
- [Iqbal et al., 2011] Iqbal, Y., Becca, F., and Poilblanc, D. (2011). Projected Wave Function Study of  $\mathbb{Z}_2$  Spin Liquids on the Kagome Lattice for the Spin- $\frac{1}{2}$  Quantum Heisenberg Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 84(2) :020407, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.020407>.
- [Iqbal et al., 2013] Iqbal, Y., Becca, F., Sorella, S., and Poilblanc, D. (2013). Gapless Spin-Liquid Phase in the Kagome Spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 87(6) :060405, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.060405>.
- [Iqbal et al., 2014] Iqbal, Y., Poilblanc, D., and Becca, F. (2014). Vanishing Spin Gap in a Competing Spin-Liquid Phase in the Kagome Heisenberg Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 89(2) :020407, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.020407>.

- [Janson et al., 2010] Janson, O., Richter, J., Sindzingre, P., and Rosner, H. (2010). Coupled Frustrated Quantum Spin-1/2 Chains with Orbital Order in Volborthite  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 82(10) :104434, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.104434>.
- [Jeong et al., 2011] Jeong, M., Bert, F., Mendels, P., Duc, F., Trombe, J. C., de Vries, M. A., and Harrison, A. (2011). Field-Induced Freezing of a Quantum Spin Liquid on the Kagome Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 107(23) :237201, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.237201>.
- [Jeschke et al., 2016] Jeschke, H. O., Guterding, D., and Valentí, R. (2016). private communication.
- [Jeschke et al., 2013] Jeschke, H. O., Salvat-Pujol, F., and Valentí, R. (2013). First-Principles Determination of Heisenberg Hamiltonian Parameters for the Spin-1/2 Kagome Antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. B*, 88(7) :075106, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.075106>.
- [Jiang et al., 2008] Jiang, H. C., Weng, Z. Y., and Sheng, D. N. (2008). Density Matrix Renormalization Group Numerical Study of the Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 101(11) :117203, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.117203>.
- [Jones et al., 2007] Jones, L. F., Kilner, C. A., and Halcrow, M. A. (2007). Variable Temperature Structural and Magnetic Characterisation of the Cubane Cluster  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{L})_4][\text{ClO}_4]_4$  (L= 5-*tert*-butyl-3-(pyrid-2-yl)-1*H*-pyrazole). *Polyhedron*, 26(9-11) :1977–1983, DOI : <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.09.049>.
- [Kanamori, 1959] Kanamori, J. (1959). Superexchange Interaction and Symmetry Properties of Electron Orbitals. *J. Phys. Chem. Solids*, 10(2-3) :87–98, DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90061-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90061-7).
- [Karbach et al., 1997] Karbach, M., Müller, G., Bougourzi, A. H., Fledderjohann, A., and Mütter, K.-H. (1997). Two-Spinon Dynamic Structure Factor of the One-Dimensional  $s = \frac{1}{2}$  Heisenberg Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 55(18) :12510–12517, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.12510>.
- [Kelly et al., 2016] Kelly, Z. A., Gallagher, M. J., and McQueen, T. M. (2016). Electron Doping a Kagome Spin Liquid. *Phys. Rev. X*, 6(4) :041007, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.6.041007>.
- [Kennedy et al., 1988] Kennedy, T., Lieb, E. H., and Shastry, B. S. (1988). Existence of Néel Order in Some Spin-1/2 Heisenberg Antiferromagnets. *J. Stat. Phys.*, 53(5/6) :1019–1030, DOI : <https://doi.org/10.1007/BF01023854>.
- [Keren, 1994] Keren, A. (1994). Generalization of the Abragam Relaxation Function to a Longitudinal Field. *Phys. Rev. B*, 50(14) :10039–10042, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.10039>.
- [Keren, 2004] Keren, A. (2004). Muons as Probes of Dynamical Spin Fluctuations : Some New Aspects. *J. Phys. Condens. Matter*, 16(40) :S4603–S4618, DOI : <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/40/011>.
- [Keren et al., 1993] Keren, A., Le, L. P., Luke, G. M., Sternlieb, B. J., Wu, W. D., Uemura, Y. J., Tajima, S., and Uchida, S. (1993). Muon-Spin-Rotation Measurements in Infinite-Layer and Infinite-Chain Cuprate Antiferromagnets :  $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 48(17) :12926–12935, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.12926>.
- [Kermerrec, 2012] Kermerrec, E. (2012). *Nouveaux Etats Quantiques de Spin Induits par Frustration Magnétique sur le Réseau Kagome*. Université Paris-Sud.

- [Kermarrec et al., 2017] Kermarrec, E., Gaudet, J., Fritsch, K., Khasanov, R., Guguchia, Z., Ritter, C., Ross, K. A., Dabkowska, H. A., and Gaulin, B. D. (2017). Ground State Selection Under Pressure in the Quantum Pyrochlore Magnet  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Nat. Commun.*, 8(1) :14810, DOI : <https://doi.org/10.1038/ncomms14810>.
- [Kermarrec et al., 2011] Kermarrec, E., Mendels, P., Bert, F., Colman, R. H., Wills, A. S., Strobel, P., Bonville, P., Hillier, A., and Amato, A. (2011). Spin-Liquid Ground State in the Frustrated Kagome Antiferromagnet  $\text{MgCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. B*, 84(10) :100401, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.100401>.
- [Kermarrec et al., 2014] Kermarrec, E., Zorko, A., Bert, F., Colman, R. H., Koteswararao, B., Bouquet, F., Bonville, P., Hillier, A., Amato, A., van Tol, J., Ozarowski, A., Wills, A. S., and Mendels, P. (2014). Spin Dynamics and Disorder Effects in the  $S = \frac{1}{2}$  Kagome Heisenberg Spin-Liquid Phase of Kapellasite. *Phys. Rev. B*, 90(20) :205103, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.205103>.
- [Khasanov et al., 2016] Khasanov, R., Guguchia, Z., Maisuradze, A., Andreica, D., Elender, M., Raselli, A., Shermadini, Z., Goko, T., Knecht, F., Morenzoni, E., and Amato, A. (2016). High Pressure Research Using Muons at the Paul Scherrer Institute. *High Pressure Res.*, 36(2) :140–166, DOI : <https://doi.org/10.1080/08957959.2016.1173690>.
- [Khasanov et al., 2018] Khasanov, R., Luetkens, H., Morenzoni, E., Simutis, G., Schönecker, S., Östlin, A., Chioncel, L., and Amato, A. (2018). Superconductivity of Bi-III Phase of Elemental Bismuth : Insights from Muon-Spin Rotation and Density Functional Theory. *Phys. Rev. B*, 98(14) :140504, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.140504>.
- [Khuntia et al., 2016] Khuntia, P., Bert, F., Mendels, P., Koteswararao, B., Mahajan, A. V., Baenitz, M., Chou, F. C., Baines, C., Amato, A., and Furukawa, Y. (2016). Spin Liquid State in the 3D Frustrated Antiferromagnet  $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$  : NMR and Muon Spin Relaxation Studies. *Phys. Rev. Lett.*, 116(10) :107203, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.107203>.
- [Khuntia et al., 2020] Khuntia, P., Velázquez, M., Barthélemy, Q., Bert, F., Kermarrec, E., Legros, A., Bernu, B., Messio, L., Zorko, A., and Mendels, P. (2020). Gapless Ground State in the Archetypal Quantum Kagome Antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Nat. Phys.*, 16(4) :469–474, DOI : <https://doi.org/10.1038/s41567-020-0792-1>.
- [Kim et al., 1997] Kim, D. H., Lee, P. A., and Wen, X.-G. (1997). Massless Dirac Fermions, Gauge Fields, and Underdoped Cuprates. *Phys. Rev. Lett.*, 79(11) :2109–2112, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2109>.
- [Koteswararao et al., 2014] Koteswararao, B., Kumar, R., Khuntia, P., Bhowal, S., Panda, S. K., Rahman, M. R., Mahajan, A. V., Dasgupta, I., Baenitz, M., Kim, K. H., and Chou, F. C. (2014). Magnetic Properties and Heat Capacity of the Three-Dimensional Frustrated  $S = \frac{1}{2}$  Antiferromagnet  $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ . *Phys. Rev. B*, 90(3) :035141, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035141>.
- [Kozlenko et al., 2012] Kozlenko, D. P., Kusmartseva, A. F., Lukin, E. V., Keen, D. A., Marshall, W. G., de Vries, M. A., and Kamenev, K. V. (2012). From Quantum Disorder to Magnetic Order in an  $s = 1/2$  Kagome Lattice : A Structural and Magnetic Study of Herbertsmithite at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 108(18) :187207, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.187207>.
- [Kramers, 1934] Kramers, H. A. (1934). L’Interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique. *Physica*, 1(1-6) :182–192, DOI : [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90023-9](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90023-9).
- [Kubo, 1981] Kubo, R. (1981). A Stochastic Theory of Spin Relaxation. *Hyperfine Interact.*, 8(4-6) :731–738, DOI : <https://doi.org/10.1007/BF01037553>.

- [Lacroix et al., 2011] Lacroix, C., Mendels, P., and Mila, F. (2011). *Introduction to Frustrated Magnetism : Materials, Experiments, Theory*. Springer.
- [Lancaster et al., 2007] Lancaster, T., Blundell, S. J., Baker, P. J., Brooks, M. L., Hayes, W., Pratt, F. L., Manson, J. L., Conner, M. M., and Schlueter, J. A. (2007). Muon-Fluorine Entangled States in Molecular Magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 99(26) :267601, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.267601>.
- [Laughlin, 1983] Laughlin, R. B. (1983). Anomalous Quantum Hall Effect : An Incompressible Quantum Fluid with Fractionally Charged Excitations. *Phys. Rev. Lett.*, 50(18) :1395–1398, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1395>.
- [Lee et al., 2018] Lee, C.-Y., Normand, B., and Kao, Y.-J. (2018). Gapless Spin Liquid in the Kagome Heisenberg Antiferromagnet with Dzyaloshinskii-Moriya Interactions. *Phys. Rev. B*, 98(22) :224414, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.224414>.
- [Lee et al., 2006] Lee, P. A., Nagaosa, N., and Wen, X.-G. (2006). Doping a Mott Insulator : Physics of High-Temperature Superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 78(1) :17–85, DOI : <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.17>.
- [Lee et al., 1999] Lee, S. L., Kilcoyne, S. H., and Cywinski, R. (1999). *Muon Science : Muons in Physics, Chemistry and Materials*. SUSSP.
- [Lee and Yang, 1956] Lee, T. D. and Yang, C. N. (1956). Question of Parity Conservation in Weak Interactions. *Phys. Rev.*, 104(1) :254–258, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.104.254>.
- [Li et al., 2014] Li, Y., Pan, B., Li, S., Tong, W., Ling, L., Yang, Z., Wang, J., Chen, Z., Wu, Z., and Zhang, Q. (2014). Gapless Quantum Spin Liquid in the  $S = 1/2$  Anisotropic Kagome Antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4$ . *New J. Phys.*, 16(9) :093011, DOI : <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/093011>.
- [Li and Zhang, 2013] Li, Y.-S. and Zhang, Q.-M. (2013). Structure and Magnetism of  $S = 1/2$  Kagome Antiferromagnets  $\text{NiCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  and  $\text{CoCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *J. Phys. : Condens. Matter*, 25(2) :026003, DOI : <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/2/026003>.
- [Liao et al., 2017] Liao, H. J., Xie, Z. Y., Chen, J., Liu, Z. Y., Xie, H. D., Huang, R. Z., Normand, B., and Xiang, T. (2017). Gapless Spin-Liquid Ground State in the  $S = 1/2$  Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 118(13) :137202, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.137202>.
- [Lieb et al., 1961] Lieb, E., Schultz, T., and Mattis, D. (1961). Two Soluble Models of an Antiferromagnetic Chain. *Annals of Physics*, 16(3) :407–466, DOI : [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(61\)90115-4](https://doi.org/10.1016/0003-4916(61)90115-4).
- [Lindsey and Patterson, 1980] Lindsey, C. P. and Patterson, G. D. (1980). Detailed Comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson Functions. *J. Chem. Phys.*, 73(7) :3348–3357, DOI : <https://doi.org/10.1063/1.440530>.
- [Liu et al., 2018] Liu, Q., Yao, Q., Kelly, Z. A., Pasco, C. M., McQueen, T. M., Lany, S., and Zunger, A. (2018). Electron Doping of Proposed Kagome Quantum Spin Liquid Produces Localized States in the Band Gap. *Phys. Rev. Lett.*, 121(18) :186402, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.186402>.
- [Lord et al., 2000] Lord, J. S., Cottrell, S. P., and Williams, W. G. (2000). Muon Spin Relaxation in Strongly Coupled Systems. *Physica B*, 289-290 :495–498, DOI : [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00444-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00444-0).
- [Lu et al., 2017] Lu, Y.-M., Cho, G. Y., and Vishwanath, A. (2017). Unification of Bosonic and Fermionic Theories of Spin Liquids on the Kagome Lattice. *Phys. Rev. B*, 96(20) :205150, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.205150>.

- [Lu et al., 2011] Lu, Y.-M., Ran, Y., and Lee, P. A. (2011).  $\mathbb{Z}_2$  Spin Liquids in the  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg Model on the Kagome Lattice : A Projective Symmetry-Group Study of Schwinger Fermion Mean-Field States. *Phys. Rev. Lett.*, 83(22) :224413, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.224413>.
- [Läuchli et al., 2019] Läuchli, A. M., Sudan, J., and Moessner, R. (2019).  $S = \frac{1}{2}$  Kagome Heisenberg Antiferromagnet Revisited. *Phys. Rev. B*, 100(15) :155142, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.155142>.
- [Lukyanov and Terras, 2003] Lukyanov, S. and Terras, V. (2003). Long-Distance Asymptotics of Spin-Spin Correlation Functions for the XXZ Spin Chain. *Nuclear Physics B*, 654(3) :323–356, DOI : [https://doi.org/10.1016/S0550-3213\(02\)01141-0](https://doi.org/10.1016/S0550-3213(02)01141-0).
- [Löw, 2007] Löw, U. (2007). Néel Order in the Two-Dimensional  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg Model. *Phys. Rev. B*, 76(22) :220409, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.220409>.
- [Ma and Marston, 2008] Ma, O. and Marston, J. B. (2008). Weak Ferromagnetic Exchange and Anomalous Specific Heat in  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 101(2) :027204, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.027204>.
- [Malavi et al., 2020] Malavi, P., Pal, S., Muthu, D. V. S., Sahoo, S., Karmakar, S., and Sood, A. K. (2020). Pressure-Induced Tuning of Quantum Spin Liquid State in  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. B*, 101(21) :214402, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.214402>.
- [Mazin et al., 2014] Mazin, I. I., Jeschke, H. O., Lechermann, F., Lee, H., Fink, M., Thomale, R., and Valentí, R. (2014). Theoretical Prediction of a Strongly Correlated Dirac Metal. *Nat. Commun.*, 5(1) :4261, DOI : <https://doi.org/10.1038/ncomms5261>.
- [Mcdowell, 1995] Mcdowell, A. F. (1995). Magnetization-Recovery Curves for Quadrupolar Spins. *J. Magn. Reson., Series A*, 113(2) :242–246, DOI : <https://doi.org/10.1006/jmra.1995.1087>.
- [McMullen and Zaremba, 1978] McMullen, T. and Zaremba, E. (1978). Positive-Muon Spin Depolarization in Solids. *Phys. Rev. B*, 18(7) :3026–3040, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.3026>.
- [McQueen et al., 2011] McQueen, T. M., Han, T.-H., Freedman, D. E., Stephens, P. W., Lee, Y. S., and Nocera, D. G. (2011).  $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  : A New Layered Hydroxide Chloride. *J. Solid State Chem*, 184(12) :3319–3323, DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.015>.
- [Mei et al., 2017] Mei, J.-W., Chen, J.-Y., He, H., and Wen, X.-G. (2017). Gapped Spin Liquid with  $\mathbb{Z}_2$  Topological Order for the Kagome Heisenberg Model. *Phys. Rev. B*, 95(23) :235107, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.235107>.
- [Mendels and Bert, 2016] Mendels, P. and Bert, F. (2016). Quantum Kagome Frustrated Antiferromagnets : One Route to Quantum Spin Liquids. *C. R. Physique*, 17(3-4) :455–470, DOI : <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2015.12.001>.
- [Mendels et al., 2007] Mendels, P., Bert, F., de Vries, M. A., Olariu, A., Harrison, A., Duc, F., Trombe, J. C., Lord, J. S., Amato, A., and Baines, C. (2007). Quantum Magnetism in the Paratacamite Family : Towards an Ideal Kagomé Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 98(7) :077204, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.077204>.
- [Mendels et al., 2005] Mendels, P., Bono, D., Bobroff, J., Collin, G., Colson, D., Blanchard, N., Alloul, H., Mukhamedshin, I., Bert, F., Amato, A., and Hillier, A. D. (2005). Cascade of Bulk Magnetic Phase Transitions in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  as Studied by Muon Spin Rotation. *Phys. Rev. Lett.*, 94(13) :136403, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.136403>.
- [Mermin and Wagner, 1966] Mermin, N. D. and Wagner, H. (1966). Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Phys. Rev. Lett.*, 17(22) :1133–1136, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.1133>.

- [Messio et al., 2012] Messio, L., Bernu, B., and Lhuillier, C. (2012). Kagome Antiferromagnet : A Chiral Topological Spin Liquid? *Phys. Rev. Lett.*, 108(20) :207204, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.207204>.
- [Messio et al., 2017] Messio, L., Bieri, S., Lhuillier, C., and Bernu, B. (2017). Chiral Spin Liquid on a Kagome Antiferromagnet Induced by the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction. *Phys. Rev. Lett.*, 118(26) :267201, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.267201>.
- [Messio et al., 2010] Messio, L., Cépas, O., and Lhuillier, C. (2010). Schwinger-Boson Approach to the Kagome Antiferromagnet with Dzyaloshinskii-Moriya Interactions : Phase Diagram and Dynamical Structure Factors. *Phys. Rev. B*, 81(6) :064428, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.064428>.
- [Messio et al., 2011] Messio, L., Lhuillier, C., and Misguich, G. (2011). Lattice Symmetries and Regular Magnetic Orders in Classical Frustrated Antiferromagnets. *Phys. Rev. B*, 83(18) :184401, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184401>.
- [Misguich and Sindzingre, 2007] Misguich, G. and Sindzingre, P. (2007). Magnetic susceptibility and specific heat of the spin-1/2 heisenberg model on the kagome lattice and experimental data on  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Eur. Phys. J. B*, 59(3) :305–309, DOI : <https://doi.org/10.1140/epjb/e2007-00301-6>.
- [Morenzoni et al., 2001] Morenzoni, E., Forgan, E. M., Glückler, H., Jackson, T. J., Luetkens, H., Niedermayer, C., Prokscha, T., Riseman, T. M., Birke, M., Hofer, A., Litterst, J., Pleines, M., and Schatz, G. (2001). Muon Spin Rotation and Relaxation Experiments on Thin Films. *Hyperfine Interact.*, 133(1-4) :179–195, DOI : <https://doi.org/10.1023/A:1012268825876>.
- [Morishima et al., 2017] Morishima, K., Kuno, M., Nishio, A., Kitagawa, N., Manabe, Y., Moto, M., Takasaki, F., Fujii, H., Satoh, K., Kodama, H., Hayashi, K., Odaka, S., Procureur, S., Attié, D., Bouteille, S., Calvet, D., Filosa, C., Magnier, P., Mandjavidze, I., Riallot, M., Marini, B., Gable, P., Date, Y., Sugiura, M., Elshayeb, Y., Elnady, T., Ezzy, M., Guerriero, E., Steiger, V., Serikoff, N., Mouret, J.-B., Charlès, B., Helal, H., and Tayoubi, M. (2017). Discovery of a Big Void in Khufu’s Pyramid by Observation of Cosmic-Ray Muons. *Nature*, 552(7685) :386–390, DOI : <https://doi.org/10.1038/nature24647>.
- [Mott, 1949] Mott, N. F. (1949). The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals. *Proc. Phys. Soc. A*, 62(7) :416–422, DOI : <https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/7/303>.
- [Mourigal et al., 2013] Mourigal, M., Enderle, M., Klöpperpieper, A., Caux, J.-S., Stunault, A., and Rønnow, H. M. (2013). Fractional Spinon Excitations in the Quantum Heisenberg Antiferromagnetic Chain. *Nat. Phys.*, 9(7) :435–441, DOI : <https://doi.org/10.1038/nphys2652>.
- [Narita et al., 1966] Narita, K., Umeda, J.-I., and Kusumoto, H. (1966). Nuclear Magnetic Resonance Powder Patterns of the Second-Order Nuclear Quadrupole Interaction in Solids with Asymmetric Field Gradient. *J. Chem. Phys.*, 44(7) :2719–2723, DOI : <https://doi.org/10.1063/1.1727118>.
- [Nilsen et al., 2011] Nilsen, G. J., Coomer, F. C., de Vries, M. A., Stewart, J. R., Deen, P. P., Harrison, A., and Rønnow, H. M. (2011). Pair Correlations, Short-Range Order, and Dispersive Excitations in the Quasi-Kagome Quantum Magnet Volborthite. *Phys. Rev. B*, 84(17) :172401, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.172401>.
- [Nishimoto et al., 2013] Nishimoto, S., Shibata, N., and Hotta, C. (2013). Controlling Frustrated Liquids and Solids with an Applied Field in a Kagome Heisenberg Antiferromagnet. *Nat. Commun.*, 4(1) :3287, DOI : <https://doi.org/10.1038/ncomms3287>.

- [Norman, 2016] Norman, M. R. (2016). Colloquium : Herbertsmithite and the Search for the Quantum Spin Liquid. *Rev. Mod. Phys.*, 88(4) :041002, DOI : <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.041002>.
- [Ofer and Keren, 2009] Ofer, O. and Keren, A. (2009). Symmetry of the Spin Hamiltonian for Herbertsmithite : A Spin- $\frac{1}{2}$  Kagome Lattice. *Phys. Rev. B*, 79(13) :134424, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.134424>.
- [Ofer et al., 2011] Ofer, O., Keren, A., Brewer, J. H., Han, T.-H., and Lee, Y. S. (2011). The Herbertsmithite Hamiltonian :  $\mu$ SR Measurements on Single Crystals. *J. Phys. : Condens. Matter*, 23(16) :164207, DOI : <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/16/164207>.
- [Okamoto et al., 2009] Okamoto, Y., Yoshida, H., and Hiroi, Z. (2009). Vesignieite  $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  as a Candidate Spin-1/2 Kagome Antiferromagnet. *J. Phys. Soc. Japan*, 78(3) :033701, DOI : <https://doi.org/10.1143/JPSJ.78.033701>.
- [Olariu et al., 2008] Olariu, A., Mendels, P., Bert, F., Duc, F., Trombe, J. C., de Vries, M. A., and Harrison, A. (2008).  $^{17}\text{O}$  NMR Study of the Intrinsic Magnetic Susceptibility and Spin Dynamics of the Quantum Kagome Antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 100(8) :087202, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.087202>.
- [Orain, 2015] Orain, J.-C. (2015). *Frustration Géométrique et Nouveaux Etats Quantiques de Spins dans les Composés Vanadates Fluorés à Géométrie Kagomé*. Université Paris-Sud.
- [Orain et al., 2017] Orain, J.-C., Bernu, B., Mendels, P., Clark, L., Aidoudi, F. H., Lightfoot, P., Morris, R. E., and Bert, F. (2017). Nature of the Spin Liquid Ground State in a Breathing Kagome Compound Studied by NMR and Series Expansion. *Phys. Rev. Lett.*, 118(23) :237203, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.237203>.
- [Orain et al., 2014] Orain, J.-C., Clark, L., Bert, F., Mendels, P., Attfield, P., Aidoudi, F. H., Morris, R. E., Lightfoot, P., Amato, A., and Baines, C. (2014).  $\mu$ SR Study of a Quantum Spin Liquid Candidate : the  $S = 1/2$  Vanadium Oxyfluoride Kagome Antiferromagnet. *J. Phys. Conf. Ser.*, 551(1) :012004, DOI : <https://doi.org/10.1088/1742-6596/551/1/012004>.
- [Owerre et al., 2016] Owerre, S. A., Burkov, A. A., and Melko, R. G. (2016). Linear Spin-Wave Study of a Quantum Kagome Ice. *Phys. Rev. B*, 93(14) :144402, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.144402>.
- [PDG, 2004] PDG (2004). Review of Particle Physics. *Phys. Lett. B*, 592(1-4) :1–1109, DOI : <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2004.06.001>.
- [Poilblanc and Misguich, 2011] Poilblanc, D. and Misguich, G. (2011). Competing Valence Bond Crystals in the Kagome Quantum Dimer Model. *Phys. Rev. B*, 84(21) :214401, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214401>.
- [Punk et al., 2014] Punk, M., Chowdhury, D., and Sachdev, S. (2014). Topological Excitations and the Dynamic Structure Factor of Spin Liquids on the Kagome Lattice. *Nat. Phys.*, 10(4) :289–293, DOI : <https://doi.org/10.1038/nphys2887>.
- [Puphal et al., 2017] Puphal, P., Bolte, M., Sheptyakov, D., Pustogow, A., Kliemt, K., Dressel, M., Baenitz, M., and Krellner, C. (2017). Strong Magnetic Frustration in  $\text{Y}_3\text{Cu}_9(\text{OH})_{19}\text{Cl}_8$  : a Distorted Kagome Antiferromagnet. *J. Mater. Chem. C*, 5(10) :2629–2635, DOI : <https://doi.org/10.1039/C6TC05110C>.
- [Puphal et al., 2019] Puphal, P., Ranjith, K. M., Pustogow, A., Müller, M., Rogalev, A., Kummer, K., Orain, J.-C., Baines, C., Baenitz, M., Dressel, M., Kermarrec, E., Bert, F., Mendels, P., and Krellner, C. (2019). Tuning of a Kagome Magnet : Insulating Ground State in Ga-Substituted  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Status Solidi B*, 256(9) :1800663, DOI : <https://doi.org/10.1002/pssb.201800663>.

- [Purcell et al., 1946] Purcell, E. M., Torrey, H. C., and Pound, R. V. (1946). Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys. Rev.*, 69(1-2) :37–38, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.37>.
- [Pustogow et al., 2017] Pustogow, A., Li, Y., Voloshenko, I., Puphal, P., Krellner, C., Mazin, I. I., Dressel, M., and Valentí, R. (2017). Nature of Optical Excitations in the Frustrated Kagome Compound Herbertsmithite. *Phys. Rev. B*, 96(24) :241114, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.241114>.
- [Quilliam et al., 2011] Quilliam, J. A., Bert, F., Colman, R. H., Boldrin, D., Wills, A. S., and Mendels, P. (2011). Ground State and Intrinsic Susceptibility of the Kagome Antiferromagnet Vesignieite as Seen by  $^{51}\text{V}$  NMR. *Phys. Rev. B*, 84(18) :180401, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.180401>.
- [Rabi et al., 1938] Rabi, I. I., Zacharias, J. R., Millman, S., and Kusch, P. (1938). A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment. *Phys. Rev.*, 53(4) :318, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.53.318>.
- [Ran et al., 2007] Ran, Y., Hermele, M., Lee, P. A., and Wen, X.-G. (2007). Projected-Wave-Function Study of the Spin-1/2 Heisenberg Model on the Kagomé Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 98(11) :117205, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.117205>.
- [Ran et al., 2009] Ran, Y., Ko, W.-H., Lee, P. A., and Wen, X.-G. (2009). Spontaneous Spin Ordering of a Dirac Spin Liquid in a Magnetic Field. *Phys. Rev. Lett.*, 102(4) :047205, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.047205>.
- [Roduner, 1997] Roduner, E. (1997). Muon Spin Resonance – A Variant of Magnetic Resonance. *Appl. Magn. Reson.*, 13(1-2) :1–14, DOI : <https://doi.org/10.1007/BF03161967>.
- [Rousochatzakis et al., 2009] Rousochatzakis, I., Manmana, S. R., Läuchli, A. M., Normand, B., and Mila, F. (2009). Dzyaloshinskii-Moriya Anisotropy and Nonmagnetic Impurities in the  $s = 1/2$  Kagome System  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. B*, 79(21) :214415, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.214415>.
- [Ryu et al., 2007] Ryu, S., Motrunich, O. I., Alicea, J., and Fisher, M. P. A. (2007). Algebraic Vortex Liquid Theory of a Quantum Antiferromagnet on the Kagome Lattice. *Phys. Rev. B*, 75(18) :184406, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.184406>.
- [Sachdev, 1992] Sachdev, S. (1992). Kagomé- and Triangular-Lattice Heisenberg Antiferromagnets : Ordering from Quantum Fluctuations and Quantum-Disordered Ground States with Unconfined Bosonic Spinons. *Phys. Rev. B*, 45(21) :12377–12396, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.12377>.
- [Sarkar et al., 2007] Sarkar, B., Ray, M.-S., Li, Y.-Z., Song, Y., Figuerola, A., Ruiz, E., Cirera, J., Cano, J., and Ghosh, A. (2007). Ferromagnetic Coupling in Trinuclear, Partial Cubane  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Complexes with a  $\mu_3\text{-OH}$  Core : Magnetostructural Correlations. *Chem. Eur. J.*, 13(33) :9297–9309, DOI : <https://doi.org/10.1002/chem.200700628>.
- [Schenck and Crowe, 1971] Schenck, A. and Crowe, K. M. (1971). “Slow” Muon Depolarization in a Single Crystal of Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ ). *Phys. Rev. Lett.*, 26(2) :57–61, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.26.57>.
- [Schnack et al., 2018] Schnack, J., Schulenburg, J., and Richter, J. (2018). Magnetism of the  $N = 42$  Kagome Lattice Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 98(9) :094423, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.094423>.
- [Shannon, 1976] Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.*, 32(5) :751–767, DOI : <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.



- [Sheradini et al., 2017] Sheradini, Z., Khasanov, R., Elender, M., Simutis, G., Guguchia, Z., Kamenev, K. V., and Amato, A. (2017). A Low-Background Piston–Cylinder-Type Hybrid High Pressure Cell for Muon-Spin Rotation/Relaxation Experiments. *High Pressure Res.*, 37(4) :449–464, DOI : <https://doi.org/10.1080/08957959.2017.1373773>.
- [Shores et al., 2005] Shores, M. P., Nytko, E. A., Bartlett, B. M., and Nocera, D. G. (2005). A Structurally Perfect  $S = 1/2$  Kagome Antiferromagnet. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(39) :13462–13463, DOI : <https://doi.org/10.1021/ja053891p>.
- [Shull et al., 1951] Shull, C. G., Strauser, W. A., and Wollan, E. O. (1951). Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances. *Phys. Rev.*, 83(2) :333–345, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.333>.
- [Singh and Huse, 2007] Singh, R. R. P. and Huse, D. A. (2007). Ground State of the Spin- $1/2$  Kagome-Lattice Heisenberg Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 76(18) :180407, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.180407>.
- [Singh and Huse, 2008] Singh, R. R. P. and Huse, D. A. (2008). Triplet and Singlet Excitations in the Valence Bond Crystal Phase of the Kagome Lattice Heisenberg Model. *Phys. Rev. B*, 77(14) :144415, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.144415>.
- [Slichter, 1963] Slichter, C. P. (1963). *Principles of Magnetic Resonance*. Springer.
- [Sonier, 2002] Sonier, J. E. (2002). Muon Spin Rotation/Relaxation/Resonance ( $\mu$ SR). <http://musr.ca/intro/musr/muSRBrochure.pdf>.
- [Sørensen et al., 2009] Sørensen, E. S., Lawler, M. J., and Kim, Y. B. (2009). Néel and Valence-Bond Crystal Order on a Distorted Kagome Lattice : Implications for Zn-paratacamite. *Phys. Rev. B*, 79(17) :174403, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.174403>.
- [Stone, 2005] Stone, N. J. (2005). Table of Nuclear Magnetic Dipole and Electric Quadrupole Moments. *ADNDT*, 90(1) :75–176, DOI : <https://doi.org/10.1016/j.adt.2005.04.001>.
- [Sulewski et al., 1990] Sulewski, P. E., Fleury, P. A., Lyons, K. B., Cheong, S.-W., and Fisk, Z. (1990). Light Scattering from Quantum Spin Fluctuations in  $R_2\text{CuO}_4$  ( $R = \text{La, Nd, Sm}$ ). *Phys. Rev. B*, 41(1) :225–230, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.225>.
- [Sun et al., 2016] Sun, W., Huang, Y.-X., Nokhrin, S., Pan, Y., and Mi, J.-X. (2016). Perfect Kagomé Lattices in  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3$  : a New Candidate for the Quantum Spin Liquid State. *J. Mater. Chem. C*, 4(37) :8772–8777, DOI : <https://doi.org/10.1039/C6TC02399A>.
- [Suter et al., 1998] Suter, A., Mali, M., Roos, J., and Brinkmann, D. (1998). Mixed Magnetic and Quadrupolar Relaxation in the Presence of a Dominant Static Zeeman Hamiltonian. *J. Phys. : Condens. Matter*, 10(26) :5977–5994, DOI : <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/26/022>.
- [Tsui et al., 1982] Tsui, D. C., Stormer, H. L., and Gossard, A. C. (1982). Two-Dimensional Magnetotransport in the Extreme Quantum Limit. *Phys. Rev. Lett.*, 48(22) :1559–1562, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.1559>.
- [Tustain et al., 2020] Tustain, K., Ward-O’Brien, B., Bert, F., Han, T.-H., Luetkens, H., Lancaster, T., Huddart, B. M., Baker, P. J., and Clark, L. (2020). From Magnetic Order to Quantum Disorder : a  $\mu$ SR Study of the Zn-Barlowite Series of  $S = 1/2$  Kagomé Antiferromagnets,  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{FBr}$ . <https://arxiv.org/abs/2005.12615>.
- [Uemura et al., 1985] Uemura, Y. J., Yamazaki, T., Harshman, D. R., Senba, M., and Ansaldo, E. J. (1985). Muon-Spin Relaxation in AuFe and CuMn Spin Glasses. *Phys. Rev. B*, 31(1) :546–563, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.546>.
- [Velázquez et al., 2020] Velázquez, M., Bert, F., Mendels, P., Denux, D., Veber, P., Lahaye, M., and Labrugère, C. (2020). Aqueous Solution Growth at 200 °C and Characterizations of

- Pure,  $^{17}\text{O}$ - or D-based herbertsmithite  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  Single Crystals. *Journal of Crystal Growth*, 531 :125372, DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125372>.
- [Verrier et al., 2020] Verrier, A., Bert, F., Parent, J. M., El-Amine, M., Orain, J. C., Bol-drin, D., Wills, A. S., Mendels, P., and Quilliam, J. A. (2020). Canted Antiferromagnetic Order in the Kagome Material Sr-Vesignieite. *Phys. Rev. B*, 101(5) :054425, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.054425>.
- [Waldtmann et al., 1998] Waldtmann, C., Everts, H.-U., Bernu, B., Lhuillier, C., Sindzingre, P., Lecheminant, P., and Pierre, L. (1998). First Excitations of the Spin 1/2 Heisenberg Antiferromagnet on the Kagomé Lattice. *Eur. Phys. J. B*, 2(4) :501–507, DOI : <https://doi.org/10.1007/s100510050274>.
- [Wang et al., 2007] Wang, F., Vishwanath, A., and Kim, Y. B. (2007). Quantum and Classical Spins on the Spatially Distorted Kagomé Lattice : Applications to Volborthite  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 76(9) :094421, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.094421>.
- [White, 1983] White, R. M. (1983). *Quantum Theory of Magnetism*. Springer.
- [White and Chernyshev, 2007] White, S. and Chernyshev, A. (2007). Néel Order in Square and Triangular Lattice Heisenberg Models. *Phys. Rev. Lett.*, 99(12) :127004, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.127004>.
- [Wilkinson and Blundell, 2020] Wilkinson, J. M. and Blundell, S. J. (2020). Information and Decoherence in a Muon-Fluorine Coupled System. *Phys. Rev. Lett.*, 125(8) :087201, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.087201>.
- [Wills and Henry, 2008] Wills, A. S. and Henry, J.-Y. (2008). On the Crystal and Magnetic Ordering Structures of Clinoatacamite,  $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OD})_3\text{Cl}$ , a Proposed Valence Bond Solid. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20(47) :472206, DOI : <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/47/472206>.
- [Yamashita et al., 2008] Yamashita, S., Nakazawa, Y., Oguni, M., Oshima, Y., Nojiri, H., Shimizu, Y., Miyagawa, K., and Kanoda, K. (2008). Thermodynamic Properties of a Spin-1/2 Spin-Liquid State in a  $\kappa$ -Type Organic Salt. *Nat. Phys.*, 4(6) :459–462, DOI : <https://doi.org/10.1038/nphys942>.
- [Yamashita et al., 2011] Yamashita, S., Yamamoto, T., Nakazawa, Y., Tamura, M., and Kato, R. (2011). Gapless Spin Liquid of an Organic Triangular Compound Evidenced by Thermodynamic Measurements. *Nat. Commun.*, 2(275), DOI : <https://doi.org/10.1038/ncomms1274>.
- [Yan et al., 2011] Yan, S., Huse, D. A., and White, S. R. (2011). Spin-Liquid Ground State of the  $S = 1/2$  Kagome Heisenberg Antiferromagnet. *Science*, 332(6034) :1173–1176, DOI : <https://doi.org/10.1126/science.1201080>.
- [Yaouanc and Dalmas de Réotier, 1995] Yaouanc, A. and Dalmas de Réotier, P. (1995). Comment on « Generalization of the Abragam Relaxation Function to a Longitudinal Field ». *Phys. Rev. B*, 51(17) :12011–12012, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.12011>.
- [Yaouanc and Dalmas de Réotier, 2010] Yaouanc, A. and Dalmas de Réotier, P. (2010). *Muon Spin Rotation, Relaxation, and Resonance*. Oxford University Press.
- [Yavors’kii et al., 2007] Yavors’kii, T., Apel, W., and Everts, H.-U. (2007). Heisenberg Antiferromagnet with Anisotropic Exchange on the Kagomé Lattice : Description of the Magnetic Properties of Volborthite. *Phys. Rev. B*, 76(6) :064430, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064430>.
- [Yoshida et al., 2013] Yoshida, M., Okamoto, Y., Takigawa, M., and Hiroi, Z. (2013). Magnetic Order in the Spin-1/2 Kagome Antiferromagnet Vesignieite. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 82(1) :013702, DOI : <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.013702>.

- [Yoshida et al., 2012] Yoshida, M., Takigawa, M., Krämer, S., Mukhopadhyay, S., Horvatić, M., Berthier, C., Yoshida, H., Okamoto, Y., and Hiroi, Z. (2012). High-Field Phase Diagram and Spin Structure of Volborthite  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81(2) :024703, DOI : <https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.024703>.
- [Yoshida et al., 2009] Yoshida, M., Takigawa, M., Yoshida, H., Okamoto, Y., and Hiroi, Z. (2009). Phase Diagram and Spin Dynamics in Volborthite with a Distorted Kagome Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 103(7) :077207, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.077207>.
- [Zhitomirsky, 2008] Zhitomirsky, M. E. (2008). Octupolar Ordering of Classical Kagome Antiferromagnets in Two and Three Dimensions. *Phys. Rev. B*, 78(9) :094423, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.094423>.
- [Zhu et al., 2018] Zhu, W., Chen, X., He, Y.-C., and Witczak-Krempa, W. (2018). Entanglement Signatures of Emergent Dirac Fermions : Kagome Spin Liquid and Quantum Criticality. *Sci. Adv.*, 4(11) :eaat5535, DOI : <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat5535>.
- [Zhu et al., 2019] Zhu, W., Gong, S.-S., and Sheng, D. N. (2019). Identifying Spinon Excitations from Dynamic Structure Factor of spin-1/2 Heisenberg Antiferromagnet on the Kagome Lattice. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 116(12) :5437–5441, DOI : <https://doi.org/10.1073/pnas.1807840116>.
- [Zorko et al., 2013] Zorko, A., Bert, F., Ozarowski, A., Van Tol, J., Boldrin, D., Wills, A. S., and Mendels, P. (2013). Dzyaloshinsky-Moriya Interaction in Vesignieite : A Route to Freezing in a Quantum Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 88(14) :144419, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.144419>.
- [Zorko et al., 2017] Zorko, A., Herak, M., Gomilšek, M., Van Tol, J., Velázquez, M., Khuntia, P., Bert, F., and Mendels, P. (2017). Symmetry Reduction in the Quantum Kagome Antiferromagnet Herbertsmithite. *Phys. Rev. Lett.*, 118(1) :017202, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.017202>.
- [Zorko et al., 2008] Zorko, A., Nellutla, S., Van Tol, J., Brunel, L. C., Bert, F., Duc, F., Trombe, J. C., de Vries, M. A., Harrison, A., and Mendels, P. (2008). Dzyaloshinsky-Moriya Anisotropy in the Spin-1/2 Kagome Compound  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 101(2) :026405, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026405>.
- [Zorko et al., 2019a] Zorko, A., Pregelj, M., Gomilšek, M., Klanjšek, M., Zaharko, O., Sun, W., and Mi, J. X. (2019a). Negative-Vector-Chirality  $120^\circ$  Spin Structure in the Defect- and Distortion-Free Quantum Kagome Antiferromagnet  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_3$ . *Phys. Rev. B*, 100(14) :144420, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.144420>.
- [Zorko et al., 2019b] Zorko, A., Pregelj, M., Klanjšek, M., Gomilšek, M., Jagličić, Z., Lord, J. S., Verezhak, J. A. T., Shang, T., Sun, W., and Mi, J. X. (2019b). Coexistence of Magnetic Order and Persistent Spin Dynamics in a Quantum Kagome Antiferromagnet with no Intersite Mixing. *Phys. Rev. B*, 99(21) :214441, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.214441>.

**Titre :** *Études par RMN,  $\mu$ SR et chaleur spécifique de liquides de spins quantiques dans des matériaux à géométrie kagome*

**Mots clés :** Techniques spectroscopiques locales, Basses températures, Champs magnétiques intenses, Magnétisme quantique, Antiferromagnétisme, Frustration magnétique

**Résumé :** Le modèle d'Heisenberg antiferromagnétique pour des spins 1/2 sur le réseau *kagome* joue un rôle clé dans la recherche d'états quantiques exotiques, dont les liquides de spins, qui, par dopage, pourraient engendrer de la supraconductivité. Malgré son apparente simplicité, la nature de l'état fondamental et du spectre d'excitations reste très débattue. Grâce à un nombre croissant de matériaux *kagome*, chacun ayant ses propres déviations par rapport au modèle d'Heisenberg, il devient possible de confronter expérience et théorie et d'étudier l'effet des perturbations inhérentes aux différents matériaux. Le travail expérimental décrit dans ce manuscrit présente deux volets.

L'herbertsmithite  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , dont le réseau magnétique est formé par des plans *kagome* géométriquement parfaits, représente la meilleure matérialisation du modèle d'Heisenberg à ce jour ( $J \sim 180$  K). Comme attendu pour un liquide de spins, il ne présente pas d'ordre magnétique à basse température mais une dynamique de spins persistante. La présence d'impuretés magnétiques inter-plans et l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya ( $D_z \sim 0.06J$ ) sont les perturbations dominantes. Grâce à une étude locale par RMN de  $^{17}\text{O}$  sur un monocristal, nous avons pu mesurer les susceptibilités statique et dynamique des plans *kagome* à basse température, et nous prouvons que le spectre d'excitations est sans gap. L'état fondamental stabilisé est donc distinct des états de type VBC et de nombreux états liquides de spins avec gap. L'analyse de la susceptibilité statique est compatible avec un modèle fermionique de cônes de Dirac, désormais proposé dans la plupart des travaux numériques. La chaleur spécifique intrinsèque aux plans *kagome* ne peut être mesurée que sous des champs magnétiques intenses. Elle complète nos informations sur la densité d'états à basse énergie et la nature des excitations. Sa quasi-indépendance en champ jusqu'à 34 T semble en contradiction avec la nature fermionique des excitations, qui devraient former des poches de Fermi sous champ. Pourtant, comme prévu pour des particules de Dirac, la densité d'états semble s'annuler à température nulle. Bien que la nature exacte des excitations reste donc incertaine, nos résultats limitent fortement les développements théoriques futurs. En outre, grâce à la RMN et à la chaleur spécifique, nous avons également pu identifier des transitions induites par le champ à très basse température, et nous ébauchons un premier diagramme de phases. Nous avons également utilisé la  $\mu$ SR pour sonder la robustesse de l'état liquide de spins sous pression, qui persiste au moins jusqu'à 28 kbar.

Nous présentons ensuite les systèmes isolants yttrium-kapellasites  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{O}_x\text{Cl}_{3-x}$ , avec  $x = 0$  et  $x = 1/3$ , deux variantes de l'herbertsmithite, issus de tentatives infructueuses de dopage de l'herbertsmithite par substitution des cations de zinc divalents par des cations monovalents ou trivalents. Dans ces composés aussi à base de cuivre, la structure exclut la présence d'impuretés magnétiques inter-plans. Les propriétés de l'état fondamental sont déterminées à l'aide de mesures thermodynamiques macroscopiques et de  $\mu$ SR sur des échantillons polycristallins. Le composé  $x = 0$  présente un réseau *kagome* géométriquement parfait mais son état fondamental est ordonné à longue portée, attribué à une forte interaction de Dzyaloshinskii-Moriya. Le réseau *kagome* légèrement distordu du composé  $x = 1/3$  est à l'origine d'échanges anisotropes, mais son état fondamental présente toutes les caractéristiques d'un liquide de spins. Toutefois, nous montrons au moyen d'une étude comparative de RMN du  $^{35}\text{Cl}$  sur des échantillons du composé  $x = 1/3$ , que les monocristaux développent un magnétisme statique, à l'inverse des échantillons polycristallins. Pour le composé  $x = 1/3$ , nous concluons que l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya et /ou le réseau magnétique distordu sont certainement à l'origine de la transition magnétique à basse température.

**Title:** *NMR,  $\mu$ SR and specific heat studies of quantum spin liquids in kagome based materials*

**Keywords:** Local spectroscopic techniques, Low temperatures, High magnetic fields, Quantum magnetism, Antiferromagnetism, Magnetic frustration

**Abstract:** The *kagome* Heisenberg antiferromagnet decorated with quantum spins is a fascinating model where to look for exotic quantum states including the elusive spin liquids. Despite its apparent simplicity, there is still no consensus on the exact nature of the ground state and of the excitation spectrum. The current availability of quantum *kagome* materials, each with their own deviation from the pure Heisenberg model, allows to confront a fair amount of experimental results to theoretical predictions and study the effect of perturbations inherent to real materials. The experimental work presented in this manuscript examines two directions.

First, we focus on the emblematic herbertsmithite  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , with perfect *kagome* planes. It is the closest materialization of the pure Heisenberg model so far ( $J \sim 180$  K) and exhibits attributes of a quantum spin liquid at low temperatures, with the absence of magnetic long-range order and the persistence of spin dynamics. As main perturbations, we can mention magnetic impurities between the kagome planes and a finite out-of-plane Dzyaloshinskii-Moriya component ( $D_z \sim 0.06J$ ). With a comprehensive  $^{17}\text{O}$  NMR study on a high-quality single crystal, we were able to measure the intrinsic (*kagome*) low-temperature static spin susceptibility and spin dynamics, and we show unambiguously that the excitation spectrum is gapless, at variance with valence bond crystal states and numerous spin liquid candidates that are characterized by gapped excitations. Moreover, the disclosed static spin susceptibility restores some convergence with a fermionic Dirac cone model that is now advocated for in most numerical works. To shed another light on the low energy density of states, we measured the specific heat on high-quality single crystals. The *kagome* intrinsic specific heat is obtained in high magnetic fields only: at low magnetic fields, another dominant contribution prevents any conclusive analysis. Remarkably, the *kagome* specific heat is found to be almost field-independent up to 34 T. This seems to be at odds with a fermionic nature for the excitations, which in such a case would form field-induced Fermi pockets. Yet, as expected for Dirac particles, the density of states appears to vanish in the zero-temperature limit. Although the exact nature of the excitations remains unclear, our results severely constrain future theoretical developments. Furthermore, thanks to NMR and specific heat, we were also able to identify field-induced transitions or crossovers at very low temperatures, and we present a tentative phase diagram. We also used  $\mu$ SR to investigate the robustness of the spin liquid state under pressure, which extends at least up to 28 kbar.

Second, we introduce two new closely related materials that implement interesting variants of herbertsmithite: the insulating yttrium kapellasites  $\text{YCu}_3(\text{OH})_6\text{O}_x\text{Cl}_{3-x}$ , with compositions  $x = 0$  and  $x = 1/3$ . These two compounds are fortuitous outcomes of the ongoing – and still unsuccessful – effort for doping herbertsmithite, by replacing the divalent zinc cations by monovalent or trivalent cations. In yttrium kapellasites, copper ions also build a *kagome* lattice with antiferromagnetic in-plane couplings, and the structure forbids interlayer impurities. The ground state properties are determined using bulk thermodynamics and  $\mu$ SR measurements on powdered samples. The  $x = 0$  compound has a perfect *kagome* geometry but displays an ordered ground state, which is attributed to a large Dzyaloshinskii-Moriya anisotropy. The  $x = 1/3$  compound has a slightly distorted *kagome* geometry displaying anisotropic interactions, but exhibits features of spin liquid physics. Yet, we show with a comparative  $^{35}\text{Cl}$  NMR study, that single crystal samples of the latter material actually develop static magnetism at variance with the polycrystalline samples. We conclude that Dzyaloshinskii-Moriya anisotropy and /or the modified *kagome* magnetic lattice in the  $x = 1/3$  compound are likely at the origin of the low-temperature magnetic transition.