



**HAL**  
open science

# Fragmentation quantique dans les systèmes magnétiques frustrés

Mélanie Léger

► **To cite this version:**

Mélanie Léger. Fragmentation quantique dans les systèmes magnétiques frustrés. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALY082 . tel-03651162v2

**HAL Id: tel-03651162**

**<https://theses.hal.science/tel-03651162v2>**

Submitted on 25 Apr 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Mélanie Léger**

Thèse dirigée par **Elsa Lhotel**, Institut Néel, CNRS  
et **Sylvain Petit**, LLB, CEA-CNRS

préparée au sein du **Laboratoire Institut Néel**  
dans l'**École Doctorale Physique**

# Fragmentation quantique dans les systèmes magnétiques frustrés

Thèse soutenue publiquement le **Judi 9 Décembre 2021**,  
devant le jury composé de :

**Fabienne DUC**

LNCMI Toulouse, Rapporteuse

**Alain PAUTRAT**

CRISMAT, Rapporteur

**Nicolas ROUGEMAILLE**

Institut Néel, Président du jury

**Grégory CHABOUSSANT**

LLB, Examineur

**Ludovic JAUBERT**

LOMA, Examineur





## REMERCIEMENTS

Dans un premier temps, je remercie les membres de mon jury qui ont pris le temps de lire et de me donner un retour sur mon manuscrit et ma soutenance de thèse. Je commencerai par **Nicolas Rougemaille** qui a accepté de présider le jury et qui m'a apporté des conseils précieux pour le déroulement de la thèse pendant les CSI. Egalement un grand merci à mes deux rapporteurs, **Fabienne Duc** et **Alain Pautrat**, qui m'ont tous deux donné des retours très intéressants et importants pour mon travail et qui ont fait preuve d'une grande bienveillance. Enfin, je remercie aussi mes examinateurs **Grégory Chaboussant** et **Ludovic Jaubert** pour leur regard critique sur mon manuscrit.

Un grand merci aussi à la fédération française de neutrons qui a financé la thèse, particulièrement **Fabrice Cousin** et **Virginie Simonet** mais aussi le service administratif.

Si maintenant je me concentre plus particulièrement sur l'équipe dont je faisais partie à l'Institut Néel : l'équipe MAGSUP ! Je remercie de nouveau **Virginie Simonet** mais également **Sophie De Brion**, **Julien Robert**, **Rafik Ballou** pour votre aide au cours de la thèse et votre participation aux réunions nous permettant de discuter dans un cadre non formel, mais aussi pour vos encouragements, votre bonne humeur et votre bienveillance. Merci aussi à **Florence Levy-Bertrand**, **Marie-Aude Measson**, **Hervé Cercellier** et **Pierre Rodière** du côté de la supraconductivité, pour m'avoir guidée avant la thèse, et pour certains d'entre vous pour votre soutien moral. Dans le même enchaînement, merci à **Carley Paulsen** pour m'avoir aidée sur les mesures de magnétométrie et pour ta gentillesse.

Merci aussi aux différents pôles et principalement **Didier Dufeu** du pôle ingénierie expérimentale pour les mesures de magnétométrie sur des appareils commerciaux, pour ton aide et ta bienveillance mais également **Jérôme Debray** du pôle des cristaux massifs pour m'avoir aidée à préparer et orienter les échantillons pour mes mesures ainsi que votre bienveillance à tous les deux.

Enfin, de l'Institut Néel, merci à tous les services administratifs et tous les techniciens ou ingénieurs qui ont pu m'aider au cours de ces trois années. Et particulièrement, un grand merci à **Christine Martinelli**, **Elodie Ferrara** et **Laurie Boyer** pour m'avoir aidée avec la partie administrative et avoir fait preuve de grande patience à de nombreux moments, vous êtes d'une grande aide pour tout le personnel.

Une grande partie de mes résultats provenant des deux laboratoires de grands instruments (ILL et LLB), je vais maintenant remercier les locaux contacts, scientifiques, ingénieurs et services administratifs m'ayant

accompagnée au cours de cette thèse.

Je commence par l'Institut Laue-Langevin, particulièrement **Ketty Beauvois** (D23 et Orient Express), **Eric Ressouche** (CEA D23), **Stéphane Raymond** (CEA IN12) qui a également fait partie de mon CSI et qui m'a prodigué de bons conseils pour la suite de la thèse, **Jacques Ollivier** (IN5), **Björn Fåk** (PANTHER) et **Emmanuelle Suard** (D2B) pour votre gentillesse et les discussions scientifiques (ou non) pendant les expériences.

Un très grand merci aux membres du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay, notamment **Françoise Damay** (G4.1) et **Yvan Sidis** (1T et 2T) pour votre pédagogie et votre bienveillance, mais également le service administratif et les scientifiques m'ayant accueillie et aidée. Merci aussi à **Dalila Bounoua** et **Elodie Tailleur** d'avoir été aussi gentilles avec moi lors de mes venues au LLB.

Pour finir le tour des différents laboratoires qui ont contribué à ma thèse, un grand merci à **Monica Ciomaga Hatnean** pour avoir pris le temps de m'expliquer la synthèse des échantillons dont nous allons parler par la suite, mais aussi d'avoir répondu à mes questions et merci à **Geetha Balakrishnan**, toutes deux travaillant à l'Université de Warwick en Angleterre.

J'en viens à une des parties les plus importantes de mes remerciements, un ENORME merci à vous **Elsa Lhotel** et **Sylvain Petit**. Vous êtes deux personnes très gentilles et extrêmement bienveillantes et vous m'avez énormément aidé pendant ces trois années. Vous êtes des tuteurs très impliqués et j'ai été très heureuse et eu de la chance d'être sous votre tutelle. Merci pour votre ouverture d'esprit et je suis navrée qu'il y ait eu parfois des soucis de communication, principalement de ma part. Le COVID n'a pas toujours facilité le travail d'équipe quotidien, mais vous avez réussi à trouver des solutions pour garder le contact. Vous êtes tous les deux de grands exemples de scientifiques de part votre rigueur et votre curiosité, et même si je ne suis pas cette voie, j'ai appris de nombreuses choses à votre contact, sur le plan professionnel mais pas uniquement.

Et maintenant, pour vous les coupains. Merci à tous les coupains de Grenoble, avec qui j'ai ri, pleuré, joué et pleins d'autres choses. Merci Romain et Chloé, Loïc Doudoulin, Yann, Tristan, Maria, Stéphanie, Aline, Pablo. Vous êtes tous de très belles personnes et je vous souhaite à tous un bon courage pour la suite. Que l'on réalise tous nos rêves et qu'on soit tous satisfaits de ce que l'on fait. Et également merci à ceux qui ne sont pas de Grenoble, ma team PWEG ! Vous m'avez tous aidée à un moment ou à un autre moralement, et vous m'avez accompagnée (pour certains) depuis bien avant la thèse. Je vous souhaite le meilleur et vous remercie encore mille fois de m'avoir fait autant rire et de m'accompagner au quotidien. Alors merci à Shei, Matthio, Torio, Dr.Repharille, Léa, TO, MA et Jibé, Jrom, Soso, Hugo, Mr.Papier et Sam et à tous ceux que je n'ai pas cités car vous êtes beaucoup trop nombreux.

Et enfin, un IMMENSE merci à ma famille, à commencer par mes parents et mon frère qui m'ont aidée à tenir le bon bout et qui m'ont appuyée dans les périodes de doutes, ma sœur et mes grands parents. Mais aussi ma petite patate Freddie qui est restée toute mignonne et qui me tenait compagnie au quotidien. Et tous les autres membres de ma famille, qui m'ont soutenue sur internet pour ma soutenance et qui m'ont fait passer de bons moments.

En conclusion merci à tous et d'avance pardon pour les personnes qui auraient été oubliées dans les remerciements.

<b>1</b>	<b>Etat de l'art</b>	<b>5</b>
1.1	La frustration magnétique . . . . .	5
1.1.1	Introduction à la frustration . . . . .	5
1.1.2	La frustration géométrique de réseaux magnétiques : exemples classiques . . . . .	6
1.2	Introduction aux oxydes de terre rare sur réseau pyrochlore . . . . .	8
1.2.1	Une myriade de nouveaux composés . . . . .	8
1.2.2	Description du Hamiltonien général pour les pyrochlores . . . . .	10
1.3	États fondamentaux dans le cas de spins Ising . . . . .	11
1.3.1	Cas d'interactions antiferromagnétiques . . . . .	11
1.3.2	Cas d'interactions ferromagnétiques . . . . .	12
1.3.3	La fragmentation magnétique "classique" . . . . .	13
1.4	État de l'art du composé $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . . . . .	16
1.4.1	Propriétés structurales et champ cristallin du composé $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . . . . .	16
1.4.2	Propriétés magnétiques . . . . .	18
1.4.3	Excitations et fragmentation dynamique . . . . .	19
1.4.4	Phase de Coulomb non conventionnelle . . . . .	20
1.5	Motivations et buts de l'étude . . . . .	22
1.5.1	Le rôle du désordre . . . . .	22
1.5.2	Diagrammes de phase . . . . .	23
1.5.3	Composés substitués au lanthane et au titane . . . . .	24
1.5.4	Démarches expérimentales de l'étude . . . . .	24
<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>27</b>
2.1	Mesures de magnétométrie . . . . .	27
2.1.1	Appareillage . . . . .	27
2.1.2	Mesures expérimentales . . . . .	30

2.2	Diffusion de neutrons . . . . .	32
2.2.1	Principe général . . . . .	32
2.2.2	Diffusion élastique de neutrons . . . . .	35
2.2.3	Diffusion inélastique des neutrons . . . . .	37
2.2.4	Evolution des spins sous l'effet du champ . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Étude du champ cristallin</b>	<b>45</b>
3.1	Composés à base de terres rares et champ cristallin . . . . .	45
3.1.1	Terres rares . . . . .	45
3.1.2	Construction du Hamiltonien . . . . .	45
3.1.3	Le champ cristallin du composé $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . . . . .	50
3.2	Détermination du champ cristallin dans les composés substitués . . . . .	55
3.2.1	Mesures et analyses du champ cristallin . . . . .	55
3.2.2	Le champ cristallin des composés substitués au lanthane . . . . .	57
3.2.3	Le champ cristallin des composés substitués au titane . . . . .	62
3.2.4	Discussions et conclusions . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Détermination des propriétés des échantillons <math>\text{Nd}_{2(1-x)}\text{La}_{2x}\text{Zr}_2\text{O}_7</math></b>	<b>67</b>
4.1	Propriétés structurales . . . . .	67
4.1.1	Fabrication des échantillons . . . . .	67
4.1.2	Détermination des paramètres structuraux . . . . .	67
4.2	Propriétés magnétiques . . . . .	68
4.2.1	Détermination des facteurs de champ démagnétisant . . . . .	68
4.2.2	Mesures à "hautes" températures . . . . .	69
4.2.3	Mesures d'aimantation . . . . .	70
4.2.4	Loi de Curie-Weiss . . . . .	71
4.2.5	Mesures de susceptibilité AC . . . . .	72
4.2.6	Mesures de ZFC-FC . . . . .	73
4.2.7	Détermination de l'état fondamental en champ nul . . . . .	74
4.3	Premières conclusions . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Détermination des propriétés des échantillons <math>\text{Nd}_2\text{Zr}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_7</math></b>	<b>77</b>
5.1	Propriétés structurales . . . . .	77
5.1.1	Fabrication et orientation des échantillons . . . . .	77
5.1.2	Détermination des paramètres structuraux . . . . .	78
5.2	Propriétés magnétiques . . . . .	80
5.2.1	Propriétés sur poudres . . . . .	80
5.2.2	Détermination des facteurs de champ démagnétisant . . . . .	82
5.2.3	Mesures à "hautes" températures . . . . .	83
5.2.4	Mesures d'aimantation . . . . .	84

## TABLE DES MATIÈRES

5.2.5	Loi de Curie-Weiss . . . . .	85
5.2.6	Mesures de susceptibilité AC . . . . .	87
5.2.7	Structure magnétique à champ nul . . . . .	88
5.2.8	Bilan général . . . . .	90
5.3	Détermination des paramètres d'échanges . . . . .	91
5.3.1	Démarches expérimentales et méthodes . . . . .	91
5.3.2	Résultats et conclusion . . . . .	92
<b>6</b>	<b>Diagrammes de phase des composés <math>\text{Nd}_2\text{Zr}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_7</math></b>	<b>95</b>
6.1	Démarche expérimentale . . . . .	95
6.2	Application d'un champ selon la direction [001] . . . . .	97
6.2.1	Mesures de magnétométrie . . . . .	97
6.2.2	Mesures de neutrons : les collectes . . . . .	99
6.2.3	Mesures de neutrons : les rampes . . . . .	100
6.2.4	Mesures ZFC-FC . . . . .	102
6.2.5	Bilan intermédiaire . . . . .	103
6.3	Application d'un champ selon la direction [1-10] . . . . .	105
6.3.1	Mesures de magnétométrie . . . . .	105
6.3.2	Mesures de neutrons : les collectes . . . . .	107
6.3.3	Mesures de neutrons : les rampes . . . . .	109
6.3.4	Mesures ZFC-FC . . . . .	110
6.3.5	Bilan intermédiaire . . . . .	112
6.4	Application d'un champ selon la direction [111] . . . . .	114
6.4.1	Mesures de magnétométrie . . . . .	115
6.4.2	Mesures de neutrons : les collectes . . . . .	115
6.4.3	Mesures de neutrons : les rampes . . . . .	117
6.4.4	Mesures ZFC-FC . . . . .	118
6.4.5	Bilan intermédiaire . . . . .	120
6.5	Diagrammes de phases ( $H, T$ ) . . . . .	122
6.6	Calcul des paysages énergétiques . . . . .	124
6.6.1	Modèle pour les paysages énergétiques . . . . .	124
6.6.2	Code numérique pour les cartes en énergie . . . . .	125
6.6.3	Direction [001] . . . . .	127
6.6.4	Direction [110] . . . . .	131
6.6.5	Direction [111] . . . . .	134
6.7	Premières conclusions . . . . .	138
<b>7</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>139</b>

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	1
<b>8 Annexes</b>	<b>143</b>
8.1 Champ cristallin . . . . .	143
8.1.1 Opérateurs équivalents de Stevens . . . . .	143
8.1.2 Calcul numérique des paramètres des vecteurs propres . . . . .	144
8.1.3 Calcul analytique du schéma de champ cristallin . . . . .	145
8.2 Code numérique reliant rampes et collectes . . . . .	150
8.3 Conversion d'unité des mesures d'aimantation . . . . .	152
<b>Bibliographie</b>	<b>153</b>



Le moment magnétique des terres rares, placées dans un environnement approprié, possède des propriétés d'anisotropie très particulières, par exemple de type Ising, ou au contraire planaires. Si de plus les ions de terre rare sont situés sur un réseau dit frustré, il est possible de stabiliser des états fondamentaux non conventionnels, qui éventuellement ne possèdent pas d'ordre à longue distance.

Dans cette thèse, nous nous intéressons au réseau frustré de type pyrochlore, construit sur la base de tétraèdres connectés par leurs sommets. Les atomes magnétiques de terre rare se situent aux sommets de ces tétraèdres. Dans cette configuration, l'état fondamental le plus connu est l'état de glace de spins. Il est constitué de configurations magnétiques dégénérées respectant la loi : chaque tétraèdre doit porter deux spins entrants et deux spins sortants. Cet état peut être décrit par un électromagnétisme émergent. Ce cadre théorique a permis de prévoir l'existence de phases fragmentées, dans lesquelles le moment magnétique se décompose en une composante ordonnée et une composante présentant des corrélations de type glace de spins. Au travers de la frustration, de nouveaux états fondamentaux peuvent ainsi être atteints, créant une physique très riche.

Dans ce contexte, le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  présente un attrait particulier. Des mesures de susceptibilité magnétique ont montré que la température de Curie-Weiss est positive, signe d'interactions ferromagnétiques. On pouvait alors s'attendre à ce qu'un état ferromagnétique glace de spins soit stabilisé. Toutefois, expérimentalement, un ordre antiferromagnétique partiel est observé, où tous les spins d'un tétraèdre sont alternativement entrants ou sortants. Cet ordre se nomme "all in all out".

De plus, les mesures de diffusion inélastique des neutrons par temps de vol ont permis d'observer des excitations singulières : un mode plat situé à une énergie non nulle, au dessus duquel apparaissent des modes dispersifs, liés au déplacement de quasiparticules. Ce mode plat présente un facteur de structure spécifique, caractérisé par des points de pincement, signe de corrélations dynamiques de type glace de spins.

Ces excitations ont pu être interprétées dans le cadre de la théorie de la fragmentation dynamique. Cette théorie sert également de cadre pour tenter de déterminer un Hamiltonien qui pourrait expliquer l'ensemble des phénomènes physiques observés expérimentalement.

Cette thèse a pour objectif principal de comprendre et d'étudier l'influence du désordre dans le système de référence  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et son impact sur le diagramme de phase. L'introduction de ce désordre se fait au travers de deux substitutions : du lanthane sur le site du néodyme et du titane sur le site du zirconium. Le lanthane a comme effet de directement diminuer le nombre d'ions magnétiques. De plus, au même titre que la substitution par le titane sur les sites de zirconium, il contribue à modifier l'environnement et les échanges entre atomes.

Le but de cette thèse est donc d'examiner l'évolution des paramètres d'échanges dans ces différents systèmes ainsi que l'évolution des propriétés de champ cristallin pour comprendre les effets d'une modification de l'environnement de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Nous cherchons également à étudier l'évolution de l'état fondamental et de la fragmentation dynamique, tout ceci au travers, d'une part, de la construction de diagrammes de phase en champ et température et d'autre part, de l'étude des excitations magnétiques.

Dans ce manuscrit, j'introduis dans un premier temps les principaux concepts associés à ma thèse : la frustration magnétique, la fragmentation magnétique dite classique et dynamique ainsi que les résultats trouvés pour le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . La démarche que j'ai suivie dans ce travail combine des mesures de magnétométrie à très basses températures et des mesures de diffusion et diffraction des neutrons, elles aussi à basses températures. Je présente donc ces techniques expérimentales, utiles pour une étude tant microscopique (au travers des neutrons) que macroscopique (au travers des mesures de magnétométrie). Avant d'aborder la suite du manuscrit, je prends le temps de présenter les mesures de champ cristallin, pour les composés substitués au lanthane et au titane. Ce chapitre détaille le cheminement permettant de définir le Hamiltonien de champ cristallin ainsi que la détermination des coefficients de ce Hamiltonien pour les quatre composés que nous allons étudier. Ce travail permet une comparaison avec les résultats obtenus sur le composé pur. La suite du manuscrit se concentre sur la détermination des propriétés structurales et magnétiques des deux composés substitués au lanthane, puis, de même pour les deux composés substitués au titane. Dans ces deux chapitres, je détaille la détermination des paramètres de maille, des températures de transition ainsi que la nature des interactions. Enfin, la dernière partie du manuscrit se focalise sur la construction des diagrammes de phase, en champ et température, pour les deux échantillons dopés en titane. Une grande partie du chapitre se concentre sur la construction de ces diagrammes, avant d'aborder, dans une seconde moitié, la comparaison à des calculs numériques.

## 1.1 La frustration magnétique

### 1.1.1 Introduction à la frustration

Le terme de frustration dans le domaine de la physique des solides a été introduit pour la première fois en 1977 par Toulouse [1] pour le cas particulier des verres de spins, suivi de près par Villain [2]. C'est à cette époque qu'est apparue une première définition de la frustration comme l'impossibilité pour un système de satisfaire simultanément toutes ses interactions. Son apparition coïncide de fait avec la découverte des verres de spins.

Même si le terme n'est apparu qu'à partir de 1977, la physique de la frustration avait déjà été observée bien des années avant : dès 1950, par Houtappel et Wannier dans le cas de systèmes de spins Ising uniaxiaux soumis à des interactions antiferromagnétiques sur un réseau triangulaire [3,4], puis en 1956, sur un réseau pyrochlore étudié par Anderson [5]. Cette dernière étude a permis de faire le lien avec les résultats obtenus par Pauling en 1935 sur l'entropie résiduelle à température nulle trouvée dans la glace d'eau [6].

L'étude des systèmes frustrés s'est par la suite diversifiée au travers des systèmes frustrés quantiques [7,8] à propos des états à liaisons de valence résonantes. C'est néanmoins au travers des verres de spins que le sujet a trouvé son essor de part l'existence de systèmes expérimentaux [9].

Comme indiqué ci-dessus, la frustration magnétique émerge lorsque toutes les interactions de paires ne peuvent pas être satisfaites simultanément. Ceci peut mener à de nouveaux états fondamentaux non conventionnels et dégénérés, différents des ordres magnétiques habituels. Cette frustration peut avoir différentes origines et est influencée par des paramètres tels que l'anisotropie des moments magnétiques, les interactions dans le réseau et la topologie du réseau ainsi que le désordre.

Deux types de frustration magnétique peuvent être distingués : la frustration d'interactions et la frustration géométrique. Dans le cas de la frustration d'interactions, la frustration provient de l'existence de plusieurs types d'interactions incompatibles, c'est-à-dire que les spins interagissent au travers de plusieurs interac-

tions en compétition. Par exemple dans le réseau carré  $J_1 - J_2$  (schéma 1.1), les échanges entre premiers voisins (selon  $J_1$ ) sont satisfaits mais les échanges de deuxième voisin (selon  $J_2$ ) verront émerger la frustration.

La frustration géométrique est associée à la topologie du réseau, plus particulièrement dans la façon dont sont reliés les moments magnétiques entre eux. Les exemples les plus connus sont les réseaux construits à base de motifs triangulaires.

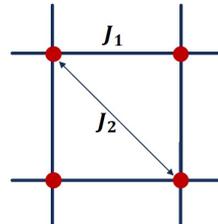


FIGURE 1.1 – Schéma du réseau carré  $J_1 - J_2$ .

### 1.1.2 La frustration géométrique de réseaux magnétiques : exemples classiques

L'exemple de base pour la frustration géométrique est le motif triangulaire avec des spins Ising, c'est-à-dire qui ne peuvent avoir que deux orientations de sens opposés.

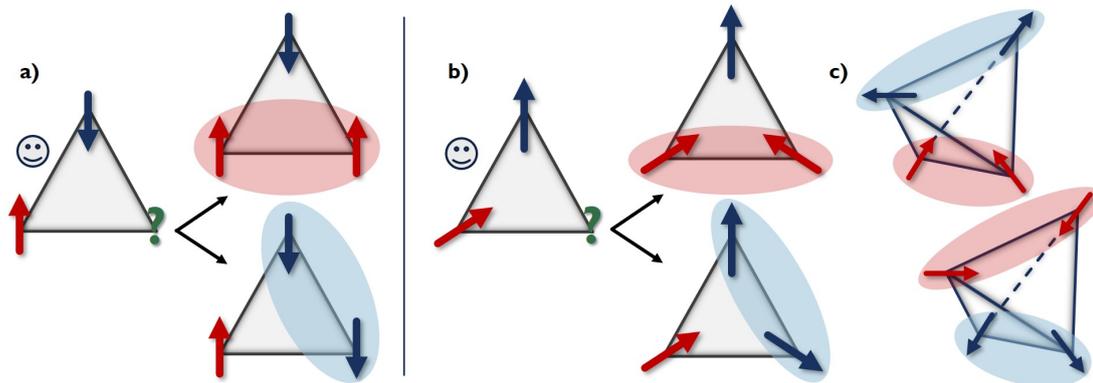


FIGURE 1.2 – Schémas de spins placés aux sommets d'un triangle pour deux cas : (a) pour des spins Ising avec des interactions antiferromagnétiques et (b) pour des spins Ising multiaxes avec des interactions ferromagnétiques. Chacun des deux cas présente le placement des deux premiers spins qui satisfont l'interaction, puis le placement du troisième qui entraîne la frustration magnétique (zones bleue ou rouge). c - Schéma d'un tétraèdre avec des spins Ising avec une anisotropie multiaxes les forçant à s'aligner selon le centre du tétraèdre pour des interactions ferromagnétiques avec les zones bleues ou rouges marquant la liaison d'où émerge la frustration.

La figure 1.2.(a-b) présente deux cas sur le motif triangulaire. Le premier cas considère des interactions antiferromagnétiques avec des spins de nature Ising sur un triangle (1.2.a) : il est possible de placer les deux premiers spins qui satisfont l'interaction. Mais l'ajout du troisième spin entraîne une frustration du système quel que soit le choix retenu comme indiqué sur les schémas (la frustration est marquée par la zone bleue ou rouge sur les schémas, mettant en avant la paire de spins entraînant la frustration).

Si maintenant nous considérons des interactions ferromagnétiques avec des spins Ising multiaxes pointant

vers le centre du triangle (1.2.b), les deux premiers spins placés satisfont l'interaction. De la même façon que précédemment, ajouter le troisième spin entraîne l'émergence de la frustration pour les deux choix possibles. Cette frustration existe également dans un motif 3D : le tétraèdre. Dans ce cas (1.2.c), en conservant des interactions ferromagnétiques et des spins Ising orientés selon les directions qui joignent les sommets au centre du tétraèdre, alors nous observons de la même façon l'émergence de frustration au travers, cette fois, de deux couples de spins (zones bleue et rouge).

De ces deux briques, le triangle et le tétraèdre, il est possible d'obtenir des réseaux susceptibles de présenter de la frustration. Les schémas de la figure 1.3 montrent quatre réseaux, les réseaux 2D triangulaire et kagomé formés à partir de triangles respectivement reliés par leurs côtés ou par leurs sommets (schémas 1.3.(a-b)), ainsi que les réseaux 3D cubique faces centrées et pyrochlore formés de tétraèdres reliés respectivement par leurs côtés ou par leurs sommets (schémas 1.3.(c-d)). Chacun de ces réseaux frustrés montre une physique non conventionnelle très particulière [10]. Dans le cadre de ma thèse je me suis concentrée sur le cas du réseau pyrochlore.

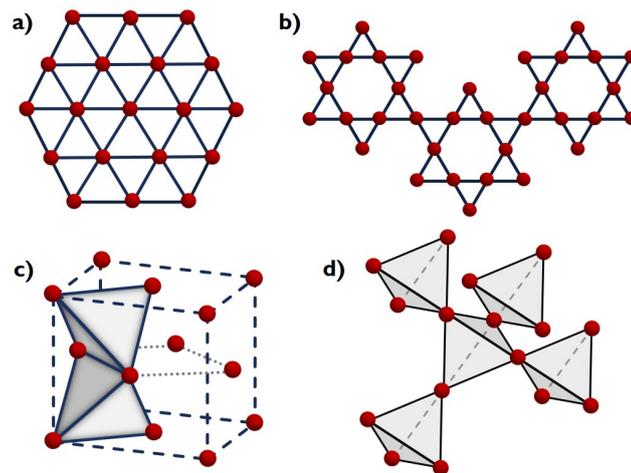


FIGURE 1.3 – Schémas de réseaux donnant lieu à l'émergence de frustration géométrique : réseaux 2D triangulaire (a) et kagomé (b), réseaux 3D cubique faces centrées (c) et pyrochlore (d).

Les liquides de spins sont un exemple de cette physique non conventionnelle. Les liquides de spins “classiques” représentent des systèmes corrélés mais qui ne s'ordonnent pas, les glaces de spins sont un cas particulier [11]. Cependant, dès lors que des termes transverses sont présents, par oppositions aux termes Ising qui couplent les spins lorsqu'ils sont alignés selon leur direction d'anisotropie Ising, des fluctuations quantiques sont permises, c'est ainsi que peuvent être stabilisés des liquides de spins quantiques. Ce sont des systèmes non ordonnés avec de très fortes corrélations et dont l'état fondamental est intriqué, c'est-à-dire qui peut être décrit comme une superposition quantique d'états [12, 13].

## 1.2 Introduction aux oxydes de terre rare sur réseau pyrochlore

### 1.2.1 Une myriade de nouveaux composés

Parmi les composés frustrés utilisant des tétraèdres, nous retrouvons les oxydes de terre rare construits sur le réseau pyrochlore. Ces composés sont constitués de tétraèdres reliés par leurs sommets tels que représentés dans le schéma 1.3.d. Ces oxydes cristallisent dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  et ils suivent une formule chimique :  $R_2M_2O_7$  avec R une terre rare et M un métal [14]. Le tableau 1.1 récapitule les positions cristallographiques pour cette formule chimique où l'on remarque que seule la position de l'un des oxygènes est libre.

Dans ces oxydes, les atomes de terre rare et de métal sont situés sur deux sous réseaux pyrochlores imbriqués tel que présenté dans le schéma 1.4.a. Les terres rares ainsi que les métaux peuvent être magnétiques ou non magnétiques et il est possible de synthétiser une très large gamme de composés avec des combinaisons d'interactions et d'anisotropies variées. C'est cette variété qui permet d'obtenir une grande multitude de nouveaux états fondamentaux non conventionnels et de conduire à une physique très riche.

Atome	Position de Wyckoff	Coordonnées minimales
R	16d	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
M	16c	0,0,0
O2	48f	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$
O1	8b	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$

TABLE 1.1 – Les positions cristallographiques pour le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  pour le réseau pyrochlore  $R_2M_2O_7$  issues de la référence [14].

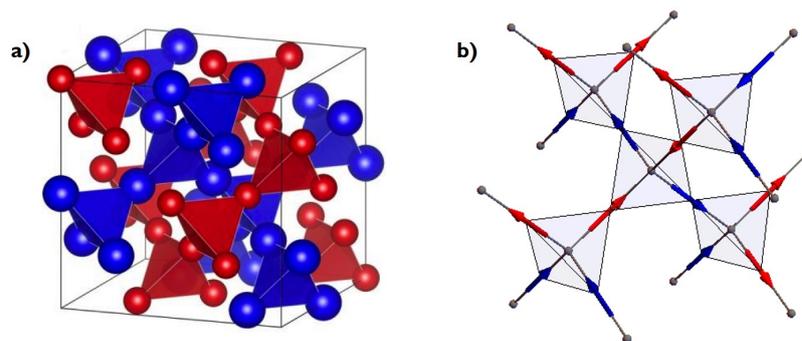


FIGURE 1.4 – a - Schéma montrant les oxydes de pyrochlores où les atomes de terre rare et de métal sont imbriqués en deux sous réseaux pyrochlores. b- Schéma dans le cas du diamant.

Il y a en tout dix-sept éléments faisant partie de la famille des terres rares et le simple fait de changer le métal, pour une terre rare donnée, peut changer l'état fondamental stabilisé. Certains de ces états seront détaillés plus loin dans le manuscrit. Par exemple, les composés  $Ho_2Ti_2O_7$  [15] et  $Dy_2Ti_2O_7$  [16] stabilisent l'état glace de spins (dit "spin ice"),  $Er_2Ti_2O_7$  [17] et  $Er_2Sn_2O_7$  [18] stabilisent des ordres anti-ferromagnétiques originaux,  $Ce_2Sn_2O_7$  [19] ainsi que  $Pr_2Hf_2O_7$  [20],  $Pr_2Zr_2O_7$  [21–23] et  $Tb_2Ti_2O_7$  [24]

font partie de la famille des liquides de spins quantiques qui intéressent de nombreux chercheurs, et enfin  $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [25] et  $\text{Dy}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [26] stabilisent des états dits fragmentés sous l'influence de l'ion iridium qui est magnétique.

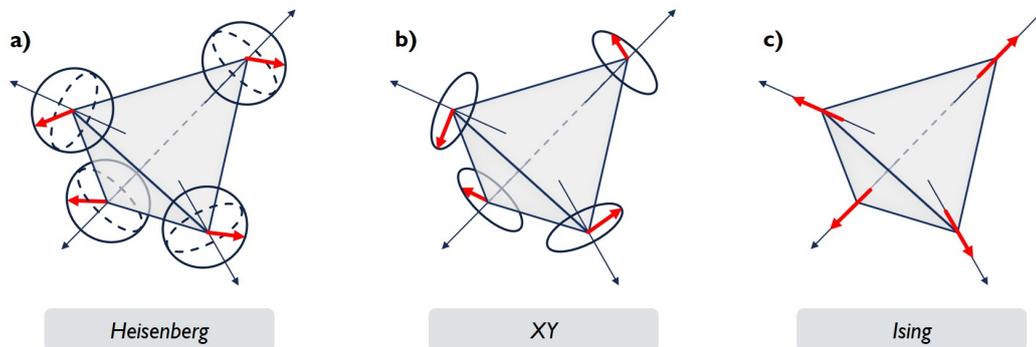


FIGURE 1.5 – Schémas des différentes anisotropies, la flèche rouge une des directions possible du spin parmi toutes les possibilités dépendantes de la nature de l'anisotropie. a - Anisotropie Heisenberg où l'orientation du spin est isotrope (toutes les directions sont possibles d'où la sphère comme contour). b - Anisotropie XY où les spins s'orientent dans le plan (xy) perpendiculaire à la direction z (zone possible représentée par le disque). c - Anisotropie Ising où les spins vont s'orienter selon la direction z correspondant à l'axe  $\langle 111 \rangle$  local.

En plus de la nature de la terre rare, l'état fondamental dépend de son environnement c'est-à-dire de la nature du métal et des distances avec les atomes d'oxygène. Il est tout de même important de noter que la nature de l'ion de terre rare va définir la nature de l'anisotropie magnéto-cristalline présente dans le système, on en dénombre trois : l'anisotropie Heisenberg, l'anisotropie XY et l'anisotropie Ising. Les schémas 1.5 présentent ces trois anisotropies que je vais rapidement présenter.

#### ANISOTROPIE HEISENBERG :

Dans le cas de cette anisotropie, les spins peuvent se placer comme ils le souhaitent selon une sphère qui entoure le sommet d'un tétraèdre (voir schéma 1.5.a). Dans ce cas, en présence d'interactions antiferromagnétiques, le système stabilise un liquide de spins. Cependant cet état est très sensible à l'introduction de perturbations qui auront tendance à stabiliser des états ordonnés. Les systèmes  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sont de bons exemples des effets de cette anisotropie.

#### ANISOTROPIE XY :

Les spins avec ce type d'anisotropie sont orientés selon le plan local (xy) perpendiculaire aux directions locales  $\langle 111 \rangle$  du réseau pyrochlore (voir schéma 1.5.b). Le cas d'interactions ferromagnétiques conduit à un état ordonné, tandis que dans le cas d'interactions antiferromagnétiques, le résultat est plus complexe. La minimisation du Hamiltonien fait émerger une dégénérescence continue. Cependant cette dégénérescence est levée en présence de fluctuations quantiques et thermiques ou d'un terme d'ordre 6 dans le Hamiltonien, ce qui induit un état ordonné. C'est le cas du composé  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [17].

#### ANISOTROPIE ISING :

Ici, les spins sont orientés selon les axes  $z$  locaux  $\langle 111 \rangle$  (voir schéma 1.5.c). Cette anisotropie concerne de nombreux systèmes pyrochlores et notamment ceux composés des terres rares suivantes : Pr (praséodyme), Nd (néodyme), Tb (terbium), Dy (dysprosium), Ho (holmium). Cette fois, ce sont les interactions ferromagnétiques qui font émerger la frustration et non les interactions antiferromagnétiques.

Une signature de l'anisotropie Ising est observée dans les mesures d'aimantation. En effet, cette anisotropie va mener à trois valeurs différentes d'aimantation à saturation qui dépendent de la direction de haute symétrie du cube selon laquelle le champ magnétique est appliqué, à savoir [001], [110] ou [111]. Il est possible de calculer ces valeurs en projetant le moment magnétique des spins selon la direction du champ, ce qui donne :

$$M_{001} = \frac{M}{\sqrt{3}} \quad M_{110} = \frac{M}{\sqrt{6}} \quad M_{111} = \frac{M}{2} \quad (1.1)$$

où  $M_{001}$ ,  $M_{110}$  et  $M_{111}$  sont les aimantations à saturation selon les directions respectives [001], [110] et [111], et  $M$  est l'aimantation à saturation qui serait obtenue si les moments magnétiques étaient colinéaires.

## 1.2.2 Description du Hamiltonien général pour les pyrochlores

Le Hamiltonien permettant de décrire la physique de ces oxydes est extrêmement dépendant des contraintes de symétrie induites par le réseau. Ces symétries ont une influence sur les opérateurs retenus dans chacun des cas. Le Hamiltonien est décrit tel que :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CEF} + \mathcal{H}_{exc} + \mathcal{H}_{dip} \quad (1.2)$$

avec  $\mathcal{H}_{CEF}$  le Hamiltonien de champ cristallin qui est contraint par la distribution des charges autour des ions de terre rare,  $\mathcal{H}_{exc}$  est le Hamiltonien d'échange et  $\mathcal{H}_{dip}$  est le Hamiltonien dipolaire.

Les approches théoriques, pour définir un Hamiltonien général dans le cas des pyrochlores, se sont attachées à proposer un modèle entre pseudo-spins 1/2 proches voisins, c'est-à-dire un Hamiltonien bilinéaire dans les variables de pseudo-spin et qui respecte la symétrie du réseau. Il s'agit des rotations d'angle  $2\pi/3$  autour des axes  $\langle 111 \rangle$ , la symétrie d'inversion présente aux sommets des tétraèdres et des plans miroirs.

Ce pseudo-spin 1/2, dont les composantes  $\sigma^z$ ,  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  sont décrites par des matrices de Pauli, est défini dans le sous-espace du doublet fondamental défini par le champ cristallin. L'anisotropie du doublet est incluse dans les paramètres d'échanges. Le Hamiltonien obtenu est décrit dans le repère local lié aux terres rares où l'axe  $z$  correspond à la direction locale  $\langle 111 \rangle$  [27, 28] :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}^{zz} \sigma_i^z \sigma_j^z \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}^{\pm} \left( \sigma_i^+ \sigma_j^- + \sigma_i^- \sigma_j^+ \right) + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}^{\pm\pm} \left( \gamma_{ij} \sigma_i^+ \sigma_j^+ + \gamma_{ij}^* \sigma_i^- \sigma_j^- \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}^{z\pm} \left( \xi_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^+ + \xi_{ij}^* \sigma_i^z \sigma_j^- \right) \end{aligned} \quad (1.3)$$

avec les termes  $\mathcal{J}^{zz}$ ,  $\mathcal{J}^{\pm}$ ,  $\mathcal{J}^{\pm\pm}$  et  $\mathcal{J}^{z\pm}$  qui sont des paramètres d'échanges effectifs et  $\gamma_{ij}$  et  $\xi_{ij}$  des matrices de nombres complexes [27]. Le paramètre  $\mathcal{J}^{zz}$  correspond aux échanges selon les axes locaux  $z$  des pseudo-spins, les paramètres  $\mathcal{J}^{\pm}$ ,  $\mathcal{J}^{\pm\pm}$  et  $\mathcal{J}^{z\pm}$  sont nommés “paramètres transverses” et peuvent être à l'origine de fluctuations du pseudo-spin en dehors de son axe local  $z$ . Cette définition du Hamiltonien est correcte dans le cas d'ions Kramers. Pour des ions non-Kramers il faut considérer que  $\mathcal{J}^{z\pm} \equiv 0$ . Nous allons nous intéresser aux états fondamentaux dans le cas d'une anisotropie de spins Ising, régie par le signe du paramètre d'échange dominant le système, ce qui correspond à un paramètre  $\mathcal{J}^{zz}$  dominant.

## 1.3 États fondamentaux dans le cas de spins Ising

### 1.3.1 Cas d'interactions antiferromagnétiques

Dans le cas où le paramètre d'échange  $\mathcal{J}^{zz}$  est négatif ce qui correspond à des interactions antiferromagnétiques, l'état qui va alors minimiser l'énergie est antiferromagnétique “All in All out” (d'abréviation AIAO). Cet état correspond au schéma 1.6 où, d'un tétraèdre à l'autre, les spins pointent tous vers l'intérieur ou l'extérieur d'un tétraèdre. Cet état fondamental n'est pas frustré.

Bien que cet état fondamental semble trivial, il a peu souvent été observé. Le premier composé connu comme stabilisant un état fondamental AIAO est  $\text{FeF}_3$  [29]. Jusqu'à présent, les oxydes de terre rare sur réseau pyrochlore stabilisant un état AIAO sont essentiellement les composés au Néodyme avec des métaux pouvant être Zr, Hf ou Sn.

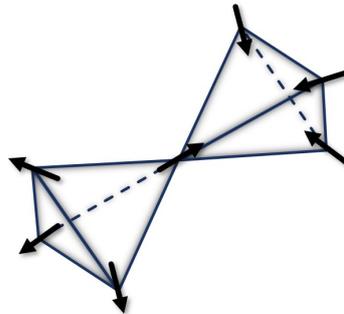


FIGURE 1.6 – Schéma présentant deux tétraèdres reliés par leurs sommets avec les spins orientés selon la direction  $\langle 111 \rangle$  locale. L'état représenté est “All in all out” (AIAO) avec tous les spins pointant à l'extérieur ou à l'intérieur d'un tétraèdre à l'autre.

Avec des mesures de diffraction de neutrons, cet état antiferromagnétique se traduit par la présence de pics de Bragg. Ces pics de Bragg traduisent la répétition d'un motif, dans le cas présent l'alternance de tétraèdres “all out” et “all in”. Ce motif a la même périodicité que la structure nucléaire, on dit que le vecteur de propagation de la structure magnétique est  $k = 0$ . L'intensité magnétique apparaît donc aux mêmes positions que l'intensité nucléaire. La signature de l'ordre magnétique est donc une intensité des pics des Bragg.

### 1.3.2 Cas d'interactions ferromagnétiques

Dans le cas d'interactions ferromagnétiques ( $\mathcal{J}^{zz}$  positif), les spins Ising multiaxes stabilisent l'état "Spin ice" ou glace de spins de par l'analogie avec les positions de l'atome d'hydrogène dans la glace d'eau (figure 1.7.a). L'énergie est minimisée lorsque la règle de la glace est satisfaite c'est-à-dire avec deux spins entrants et deux spins sortants dans chaque tétraèdre. Cette configuration se nomme "2in 2out" (soit 2i2o) [30].

Cet état est dégénéré car six configurations sont possibles pour obéir à cette règle de la glace (figure 1.7.b). Cette dégénérescence persiste lorsque l'on étend la règle de la glace au réseau pyrochlore. Il en résulte une dégénérescence macroscopique, se traduisant par une entropie résiduelle à température nulle. De fait cet état est désordonné et frustré mais très corrélé.

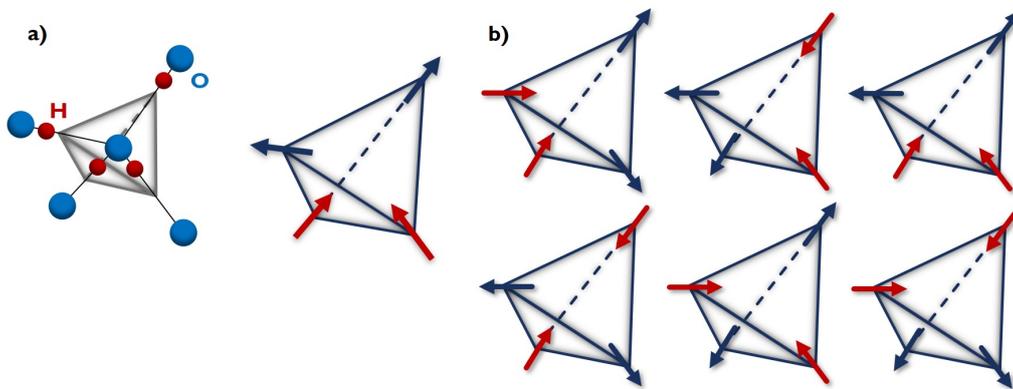


FIGURE 1.7 – a - Schémas de l'analogie entre des molécules d'eau et les quatre spins dans un tétraèdre formant l'état 2i2o selon la règle de la glace. Les spins sont entrants lorsque les atomes d'hydrogène sont proches du centre du tétraèdre formé par les atomes d'oxygène, sinon ils sont sortants [31]. b - Schémas montrant les six configurations de l'état dégénéré 2i2o.

Il a été montré que l'état glace de spins est une phase de Coulomb [32], c'est-à-dire qu'il obéit à des contraintes locales qui peuvent être décrites par un flux qui vérifie une loi de conservation et qu'il reste désordonné aux plus basses températures.

Dans la glace de spins, le flux est défini sur les liens qui joignent deux noeuds du réseau formé par les centres des tétraèdres. Il s'agit d'un réseau diamant (schéma 1.4), dual du réseau pyrochlore. Le flux ainsi défini est parallèle à l'aimantation réelle de chacun des moments magnétiques. La règle de la glace "2i2o" impose donc deux flux entrants et deux flux sortants sur chaque tétraèdre, de sorte que le flux total est conservé en chaque noeud, c'est-à-dire au centre du tétraèdre. La divergence du champ de vecteur "flux" est alors nulle. Une conséquence importante est que la dépendance spatiale des corrélations dans une phase de Coulomb est la même qu'une interaction dipôle-dipôle : elle est anisotrope et suit une loi de puissance dans certaines directions.

Expérimentalement, ces corrélations magnétiques peuvent être sondées par des mesures de diffusion de neutrons polarisés. Elles sont caractérisées par des points de pincement ("pinch point"). Ce motif a été observé dans le composé  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , notamment dans le plan  $(h,h,0) - (0,0,l)$  du réseau réciproque (figures 1.8) [33].

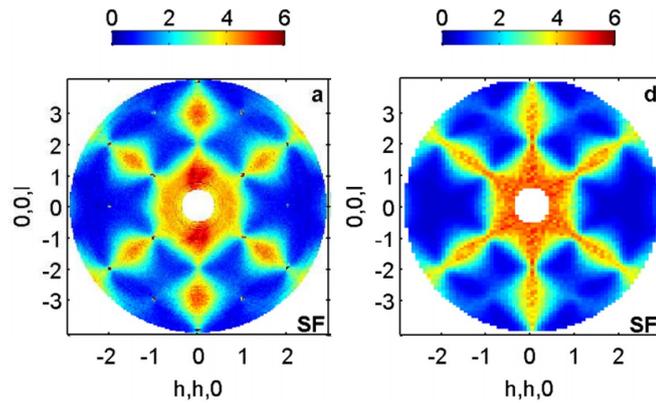


FIGURE 1.8 – Cartes de diffusion de neutrons polarisés réalisées à  $T = 1.7\text{K}$  sur le composé pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (gauche) et le calcul Monte Carlo associé (droite), toutes deux issues de l'article [33].

Ce motif est très important car c'est une signature de l'état glace de spins : pas de pics de Bragg mais diffusion diffuse selon un pattern particulier de "pinch points". Ces points singuliers sont retrouvés dans d'autres systèmes tels que le réseau kagome (figure 1.3.b) avec des spins Heisenberg en interaction antiferromagnétique ou encore le pyrochlore Heisenberg ou bien le kagome ice [34] avec des spins Ising.

### 1.3.3 La fragmentation magnétique "classique"

#### Monopoles magnétiques et cristal de monopoles

Pour expliquer au mieux la fragmentation et ses implications, nous allons voir morceaux par morceaux les éléments permettant de caractériser la fragmentation dite classique telle qu'elle a été définie par la référence [35]. La figure 1.9 montre le cheminement de la création d'un monopole et d'un cristal de monopoles.

Si nous prenons une configuration glace de spins avec deux spins entrants et deux spins sortants sur un tétraèdre, alors, en considérant un flux suivant les directions données par les spins, ce flux est conservé. Cela signifie qu'il y a autant de lignes de flux entrantes que sortantes (phase de Coulomb) et donc la divergence est nulle. Si nous considérons également qu'un spin est constitué d'une charge positive (boule rouge) et d'une charge négative (boule bleue) à chaque extrémité de la flèche noire, alors on comptabilise au centre du tétraèdre une charge totale neutre car il y a autant de charges négatives que de charges positives (figure 1.9.a).

Si maintenant une excitation est créée par le retournement d'un spin entrant ou sortant, alors une configuration respectivement avec trois spins sortants et un spin entrant ou trois spins entrants et un spin sortant va se stabiliser : il y a la création d'une charge que nous pouvons quantifier, c'est-à-dire d'un monopole magnétique [31]. Nous avons donc un surplus de charge négative ou positive au centre des tétraèdres (figure 1.9.b). Ici, une fois créés, les monopoles vont pouvoir se déplacer d'un site à l'autre par le retournement d'un spin (sur l'ensemble du réseau, sans coût d'énergie supplémentaire dans le modèle premiers voisins). Et dans ce cas, sa divergence n'est plus nulle.

Avec une seconde excitation sur le tétraèdre, nous pouvons retourner le dernier spin entrant ou sortant et

stabiliser une configuration respectivement “all out” ou “all in”. Cette configuration AIAO sur l'ensemble du réseau va maximiser la charge au centre des tétraèdres, négativement ou positivement (figure 1.9.c). Sa divergence va atteindre un maximum négatif ou positif.

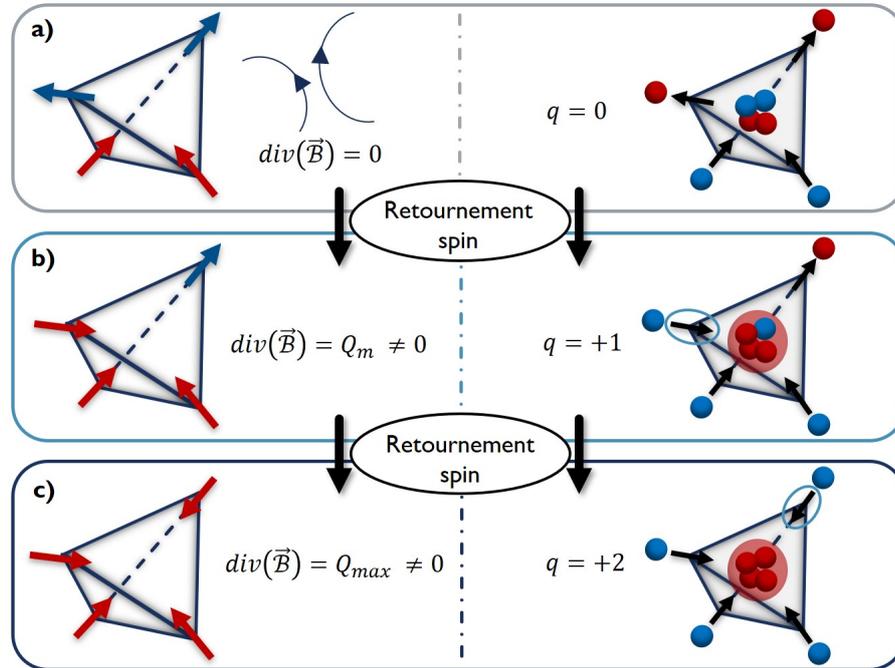


FIGURE 1.9 – a - Configuration glace de spins (2 spins entrants 2 spins sortants) où le flux est conservé (phase de Coulomb et divergence nulle). En considérant une haltère avec à ses extrémités une charge positive (boule rouge) et une charge négative (boule bleue), on comptabilise au centre d'un tétraèdre autant de charges positives et négatives, le tout étant donc neutre. b - Après une excitation menant au retournement d'un spin, la configuration 3i1o est stabilisée avec 3 spins entrants et 1 spin sortant : il y a création d'un monopole magnétique avec une charge positive au centre du tétraèdre. Nous pouvons également avoir le cas de la configuration 1i3o avec cette fois une charge négative au centre. c - Une autre excitation permet de retourner le dernier spin sortant menant à la stabilisation de la configuration “all in” avec une maximisation de la charge au centre du tétraèdre.

Lorsque la densité de monopoles magnétiques est suffisamment importante pour en avoir un par tétraèdre sur l'ensemble du réseau et qu'ils interagissent par l'interaction de Coulomb, alors nous avons un cristal de monopoles, ordonné du point de vue de la charge mais dont les spins sont désordonnés. La fragmentation magnétique repose sur ce principe de monopole magnétique et de cristal de monopoles.

### Décomposition de Helmholtz

Une autre façon de voir la fragmentation est de s'appuyer sur le théorème de décomposition de Helmholtz. Dans le cas du pyrochlore, un champ vectoriel  $\vec{B}$  (flux) émerge à chaque sommet d'un tétraèdre, il devient alors possible de calculer la divergence de ce champ pour toutes les configurations possibles. La décomposition de Helmholtz stipule qu'il est possible de décomposer le champ vectoriel en deux composantes : une de divergence nulle (appelée “divergence free” en anglais) et une maximisant la divergence (soit “divergence full”).

D'un point de vue général, cette décomposition est principalement utilisée en mécanique des fluides ou

bien en électromagnétisme où l'on considère un champ vectoriel  $\vec{\mathcal{V}}$  tel que :

$$\vec{\mathcal{V}} = \text{rot}\vec{\mathcal{A}} - \text{grad}\phi \quad (1.4)$$

avec  $\vec{\mathcal{A}}$  et  $\phi$  qui sont respectivement un vecteur et un champ scalaire. Par construction,  $\text{div}(\text{rot}\vec{\mathcal{A}}) = 0$  qui est la partie de divergence nulle, de sorte que  $\text{div}(\vec{\mathcal{V}}) = \text{div}(\text{grad}\phi) = \Delta\phi = \rho_m$  est la partie portant la divergence.

Il est alors possible d'appliquer ce théorème de décomposition dans le cas du cristal de monopoles afin d'extraire une partie de divergence nulle (phase de Coulomb) et une partie maximisant la divergence ("all in out") du champ émergent.

### La fragmentation magnétique

En se basant sur la figure 1.9 et la décomposition unique de Helmholtz nous pouvons noter au sein d'un tétraèdre :

- Dans la configuration glace de spins (2i2o), les spins obéissent à la règle de la glace et le flux émergent aux sommets du tétraèdre est de divergence nulle (conservation du flux) et de charge neutre. La décomposition ne contient que le terme de divergence nulle.
- Après retournement d'un spin, une configuration 3i1o ou 3o1i se stabilise et la divergence du flux n'est plus nulle mais possède une valeur finie égale à la valeur de la charge du monopole.
- Et enfin le retournement du dernier spin qui va stabiliser une configuration "all out" ou "all in". La divergence est maximisée ainsi que la charge au centre du tétraèdre. La décomposition ne contient que le terme de divergence non nulle.

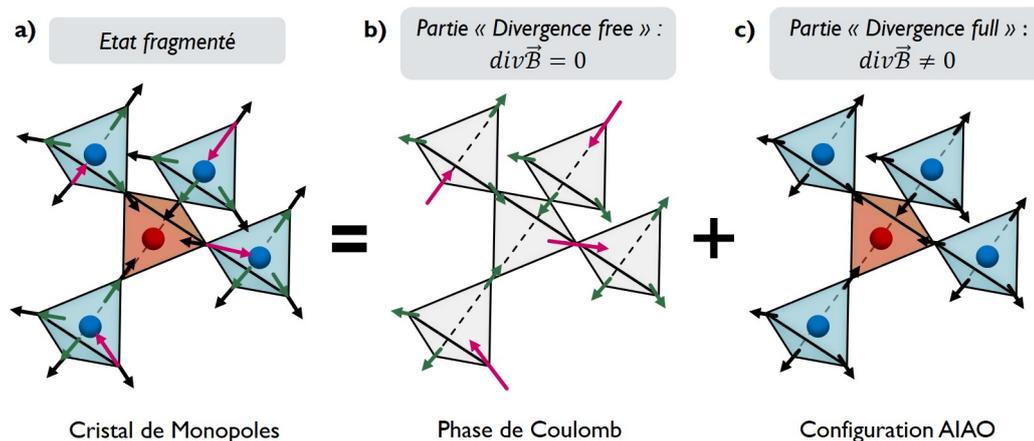


FIGURE 1.10 – a - État fragmenté : cristal de monopoles (configuration 3i1o ou 3o1i). b - Partie "divergence free" : la divergence du flux émergent est nulle et on a une phase de Coulomb qui est désordonnée et dégénérée car le spin rose peut se situer à n'importe quel sommet d'un tétraèdre. c - Partie "divergence full" : la divergence est maximisée et on a une configuration AIAO ordonnée qui porte la charge.

En appliquant la décomposition de Helmholtz au cas d'un cristal de monopoles, il a été montré que l'état fondamental peut être décrit comme une fragmentation magnétique. La figure 1.10 illustre cette

décomposition : un ordre de charges mais des états de spins désordonnés. Pour une configuration de charge identique, plusieurs configurations des spins sont possibles ce qui a comme effet d'avoir une entropie résiduelle dans le système. Néanmoins ces spins désordonnés restent très fortement corrélés et décrits par une phase de Coulomb.

De ce cristal de monopoles, le moment magnétique peut se fragmenter en deux parties (figure 1.10.a) [35]. La première composante désordonnée avec des demi-moments (spins verts de la figure 1.10.b) et un moment plus grand (spin rose), est responsable de la dégénérescence. Avec ces spins désordonnés mais fortement corrélés, cette première composante est mise en lumière par un motif de diffusion diffuse avec des "pinch points" aux neutrons polarisés. La seconde composante, ordonnée avec une configuration AIAO, porte la charge. Toutefois, seulement la moitié du moment magnétique total s'ordonne, et par diffraction de neutrons nous observons des pics de Bragg avec des intensités réduites.

## 1.4 État de l'art du composé $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

### 1.4.1 Propriétés structurales et champ cristallin du composé $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Le composé au centre de notre étude est le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  avec comme terre rare magnétique le néodyme et pour métal non magnétique le zirconium. Des mesures de diffraction de rayons X et de neutrons ont permis de déterminer ses propriétés structurales. La structure obtenue est bien de type pyrochlore  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  [36] dont le paramètre de maille varie entre  $10.62\text{\AA}$  et  $10.69\text{\AA}$  selon que les études soient menées sur des composés monocristallins ou polycristallins [36, 37].

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques de l'ion de terre rare de néodyme et plus particulièrement au champ cristallin (d'abréviation CEF pour "Crystal Electric Field") ressenti par l'ion Nd. Cela nous donne accès aux propriétés à basse énergie de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans son environnement en l'absence d'interactions magnétiques. L'environnement de charges est ici composé des atomes de zirconium et des atomes d'oxygène : cet environnement va lever la dégénérescence des états associés au moment magnétique du néodyme. Le néodyme a un moment cinétique total de  $9/2$ , les états dégénérés sont au moins sous forme de doublets (ou plus). C'est la levée de cette dégénérescence qui va définir les propriétés de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont permis de sonder les niveaux d'énergies induits par le champ cristallin [37, 38] comme indiqué sur la figure 1.11.

L'analyse de ces mesures a mis en évidence l'existence de cinq doublets qui se situent à des énergies de 0 (doublet fondamental), 22, 34 et 35 et 104meV. On voit sur la figure 1.11 les niveaux à 22meV, à 34 et 35meV. La connaissance de ces niveaux va permettre de définir les fonctions d'ondes au travers du Hamiltonien de champ cristallin (détaillé dans la partie 3). Les informations déduites de ces fonctions d'ondes montrent que l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  a une forte anisotropie Ising.

Les spins vont donc s'aligner selon les directions locales  $z <111>$ . Le moment effectif obtenu dans le doublet fondamental vaut  $2.4\mu_B$  et est le résultat du mélange des composantes  $\pm 3/2$  et  $\pm 9/2$ . Il est également à noter que l'écart en énergie entre le doublet fondamental et le premier doublet excité, situé à 22meV, est

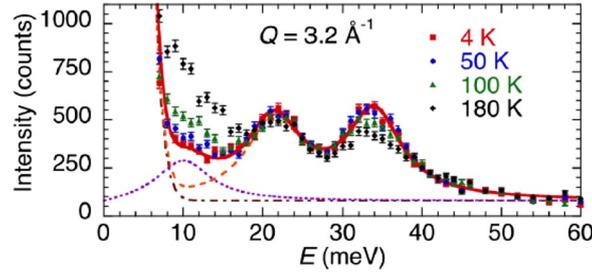


FIGURE 1.11 – Figure issue de la référence [38]. Spectre de mesures inélastiques de neutrons à une valeur de  $Q = 3.2\text{\AA}^{-1}$  pour plusieurs températures. La ligne rouge représente les contributions ajustées et sommées à 4K en incluant le pic élastique incohérent autour de 0meV. La ligne en pointillés violette représente un mode de phonon à 10meV et la ligne en pointillés rouge les modes de CEF à 22meV et 34meV.

grand devant d'autres paramètres tels que les échanges qui sont attendus de l'ordre de 0.1meV. Le doublet fondamental est donc suffisamment isolé pour utiliser un modèle de pseudo-spin 1/2.

Dans notre cas, le doublet est représenté par un pseudo-spin 1/2, il ne se transforme cependant pas comme un pseudo-vecteur habituel. Il a en effet été montré que la composante selon z a bien les propriétés d'une composante dipolaire mais les composantes selon x et y ont un comportement singulier [39,40]. Elles restent inchangées par l'action des plans miroir du réseau pyrochlore induisant un comportement similaire à un tenseur octupolaire magnétique. Cette définition s'applique parfaitement à la composante selon y, directement reliée à un opérateur octupolaire. La composante x est une composante octupolaire mais qui se transforme comme un dipôle. Elle peut donc se coupler avec la composante z. Ce doublet fondamental de pseudo-spins 1/2 a pris le nom particulier de "doublet dipolaire-octupolaire" (dit DO). Un nouvel Hamiltonien a été défini pour décrire les propriétés des pyrochlores à base de néodyme [39] :

$$\mathcal{H}_{DO} = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}^x \tau_i^x \tau_j^x + \mathcal{J}^y \tau_i^y \tau_j^y + \mathcal{J}^z \tau_i^z \tau_j^z + \mathcal{J}^{xz} (\tau_i^x \tau_j^z + \tau_i^z \tau_j^x) \quad (1.5)$$

avec de nouvelles constantes d'échanges  $\mathcal{J}^x$ ,  $\mathcal{J}^y$ ,  $\mathcal{J}^z$  et  $\mathcal{J}^{xz}$ . Cet Hamiltonien est uniforme et les constantes ne dépendent pas explicitement des sites  $i$  et  $j$  contrairement au Hamiltonien général (équation 1.4).

Il est possible de simplifier ce Hamiltonien (équation 1.5). Par une rotation des pseudo-spins dans le plan (xz), le Hamiltonien défini par l'équation 1.5 devient un Hamiltonien XYZ dans le repère tilté défini tel que :

$$\mathcal{H}_{XYZ}^{DO} = \sum_{\langle ij \rangle} (\tilde{J}_x \tilde{\tau}_i^{\tilde{x}} \tilde{\tau}_j^{\tilde{x}} + \tilde{J}_y \tilde{\tau}_i^{\tilde{y}} \tilde{\tau}_j^{\tilde{y}} + \tilde{J}_z \tilde{\tau}_i^{\tilde{z}} \tilde{\tau}_j^{\tilde{z}}) \quad (1.6)$$

avec  $\theta$  l'angle entre le repère de base et le repère tilté et  $\tilde{J}_x$ ,  $\tilde{J}_y$  et  $\tilde{J}_z$  les paramètres d'échange reliés aux paramètres d'échanges dans le repère de base par les formules :

$$\begin{aligned} \tan(2\theta) &= \frac{2\mathcal{J}^{xz}}{\mathcal{J}^x - \mathcal{J}^z} \\ \mathcal{J}^{xz} &= (\tilde{J}_x - \tilde{J}_z) \sin(\theta) \cos(\theta) \\ \mathcal{J}^x &= \tilde{J}_x \cos^2(\theta) + \tilde{J}_z \sin^2(\theta) \\ \mathcal{J}^z &= \tilde{J}_z \cos^2(\theta) + \tilde{J}_x \sin^2(\theta) \end{aligned} \quad (1.7)$$

## 1.4.2 Propriétés magnétiques

Suite aux mesures de champ cristallin, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques du système, ainsi qu'à la nature de l'état fondamental et des excitations.

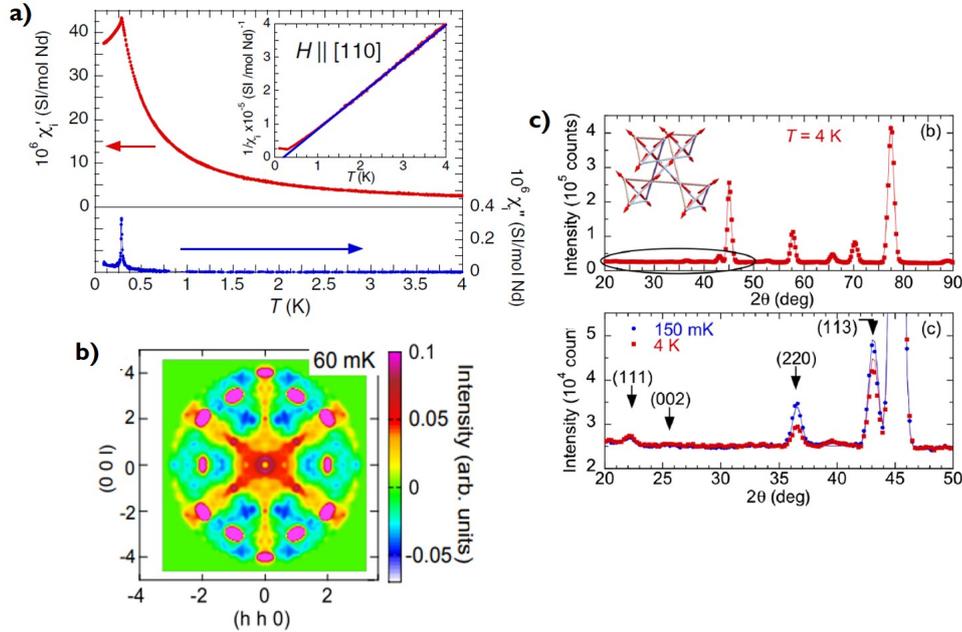


FIGURE 1.12 – a - Figures issues de la référence [38] : mesures de susceptibilité AC  $\chi'$  et  $\chi''$  en fonction de la température pour un champ appliqué selon [110] à une fréquence de  $f = 5.7$  Hz. Dans l'inset de la figure se trouve l'inverse de la susceptibilité  $1/\chi'$  en fonction de la température où la ligne bleue représente le fit de la loi de Curie-Weiss. b - Figures issues de la référence [22] : (haut) Résultats des mesures de neutrons polarisés dans une gamme d'énergie comprise entre 45 et 55  $\mu$ eV mesurés à 60 mK. Les points rouges indiquent les positions des pics de Bragg apparaissant à énergie nulle. (bas) Résultat du calcul dans un modèle de pseudospin 1/2. Les flèches bleues indiquent la position des points de pincement. c - Figures issues de la référence [38] : diffractogrammes de poudres réalisés à 4 K (haut) dont la ligne correspond à l'affinement de la structure pyrochlore et un zoom sur ce diffractogramme (bas) comparant des mesures réalisées à 150 mK (bleu) et 4 K (rouge).

Dans un premier temps, des mesures de la susceptibilité ont montré que le système possédait une température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$  positive (insert de la figure 1.12.a) indiquant des interactions effectives ferromagnétiques dans le système. L'état fondamental stabilisé attendu est alors celui de la glace de spins avec deux spins entrants et deux spins sortants selon la règle de la glace pour chaque tétraèdre [38]. Des mesures de neutrons polarisés ont mis en évidence une diffusion diffuse présentant des points de pincement (figures 1.12.b), semblant effectivement indiquer un état glace de spins [22].

Cependant, dans les mesures de susceptibilité sur ce composé (figures 1.12.a), un pic est observé à une température  $T_N$  de 285 mK, bien définie, à la fois dans la partie réelle et imaginaire de la susceptibilité AC [38]. La valeur de cette température varie selon les échantillons et selon leur nature, monocristalline ou polycristalline [37, 41]. Ce pic à la température de Néel  $T_N$  est le signe d'une transition antiferromagnétique qui n'était pas attendue. Des mesures de diffraction de neutrons (figures 1.12.c) sur un échantillon de poudre ont mis en avant que des pics magnétiques émergeaient, en dessous de  $T_N$ . L'affinement de l'intensité de ces pics magnétiques a permis de déterminer la structure magnétique en dessous de la température de Néel.

L'état fondamental stabilisé s'est révélé être AIAO antiferromagnétique avec un moment ordonné de  $0.8\mu_B$  soit seulement un tiers du moment magnétique effectif déterminé lors des mesures de champ cristallin.

Le système a donc un comportement très singulier avec des corrélations ferromagnétiques et un état fondamental partiellement ordonné antiferromagnétique.

### 1.4.3 Excitations et fragmentation dynamique

Pour mieux comprendre cet état, les excitations [22, 34, 42, 43] du composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ont été étudiées et notamment par des mesures de diffusion inélastique de neutrons [22]. La détermination des excitations permet de déterminer la valeur des paramètres d'échanges définis par le Hamiltonien décrivant le système 1.5 [39,40]. La mesure des excitations a mis en évidence que le signal observé en neutrons polarisés à basses températures n'est pas à énergie nulle. Les mesures mettent en avant des excitations particulières composées d'un mode plat à une énergie non nulle avec un facteur de structure spin ice et d'un mode dispersif (figures 1.13) [22].

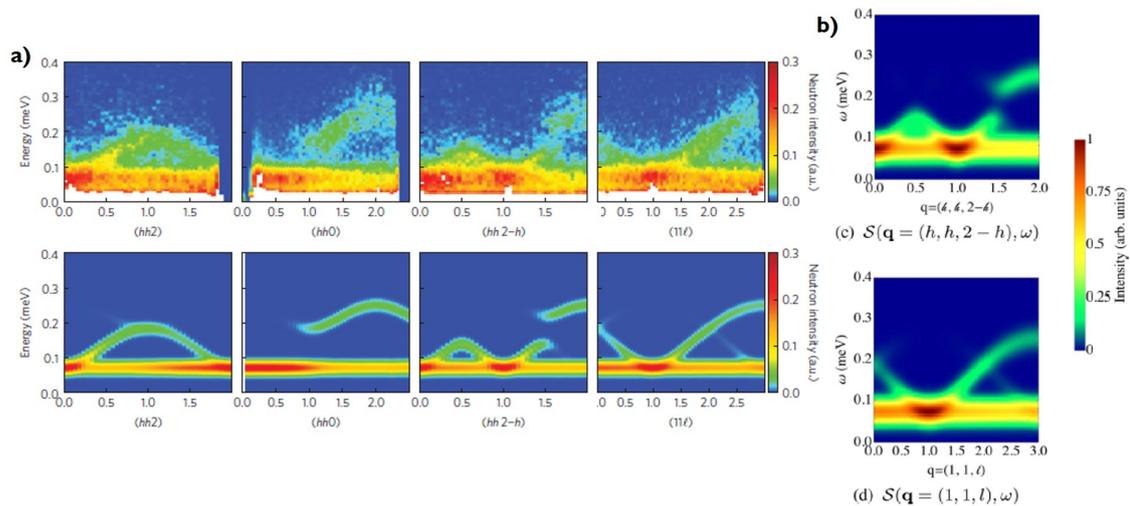


FIGURE 1.13 – a - Figures issues de la référence [22]. Spectre des excitations magnétiques, (haut) spectres des mesures inélastique de neutrons à 60mK pour différentes directions de symétrie (bas) calculs correspondant pour un modèle de pseudospin 1/2. b - Figures issues de la référence [44], figures de diffusion diffuse calculées grâce à la théorie d'onde de spin linéaire de l'Hamiltonien 1.6.

Comme le moment est partiellement ordonné AIAO et que les interactions, déduites du signe de la température de Curie-Weiss, sont ferromagnétiques, il est naturel de penser à la fragmentation magnétique. Cependant, la description ne fonctionne pas si bien car on n'a pas 1/2 de moment ordonné mais 1/3 et le mode spin ice est à énergie finie et donc pas dans l'état fondamental.

Pour comprendre les résultats obtenus, il faut revenir au Hamiltonien XYZ (équation 1.6). Dans un premier temps, il faut déterminer les paramètres d'échanges pour reproduire les excitations, puis choisir une des solutions possibles (car plusieurs combinaisons de paramètres d'échanges vont fonctionner). Il est donc primordial d'imposer des conditions liées à l'ordre AIAO dans le fondamental. Les valeurs des paramètres d'échanges suivants ont été obtenues [44] :

$$\theta = 1.23\text{rad} \quad \tilde{J}_x = 0.103\text{meV} \quad \tilde{J}_y = 0.0\text{meV} \quad \tilde{J}_z = -0.047\text{meV} \quad (1.8)$$

L'idée de base (figure 1.14) est que le pseudo-spin est partiellement “all in all out” le long de l'axe  $z$  ce qui justifie un moment magnétique mesuré à seulement un tiers de la valeur du moment magnétique total attendu. Néanmoins selon un axe  $\tilde{z}$ , du plan  $(xz)$  et tilté par rapport à l'axe  $z$  d'un angle  $\theta$ , le pseudo-spin effectif est entièrement ordonné. Nous retrouvons alors la valeur du moment magnétique total attendu, mais il est à noter qu'expérimentalement il n'est possible que de mesurer la composante magnétique selon l'axe  $z$ .

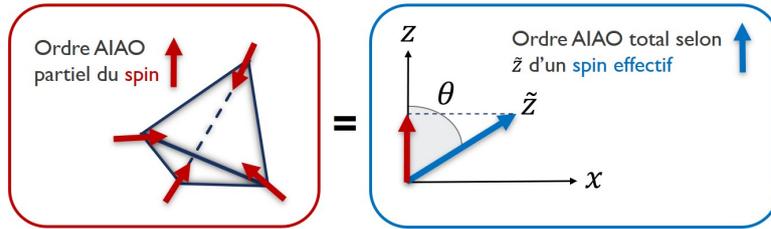


FIGURE 1.14 – Schéma d'explication : le spin est partiellement AIAO le long de l'axe  $z$  (flèche rouge) mais entièrement ordonné le long de l'axe  $\tilde{z}$  situé sur le plan  $(xz)$  (flèche bleue). L'angle  $\theta$  décrit l'angle de tilt entre l'axe  $z$  et l'axe  $\tilde{z}$ .

Ces paramètres d'échanges (équation 1.8) obtenus en fittant les excitations, permettent notamment de retrouver une température de Curie-Weiss du même ordre que les valeurs expérimentales [38]. Le paramètre  $\tilde{J}_z$  étant négatif, nous retrouvons un état fondamental AIAO. Le calcul du spectre des excitations permet de retrouver la bande plate à énergie finie non nulle, avec son pattern de “pinch point” (figures 1.13.b) en accord avec les résultats expérimentaux [22, 34, 42, 43].

Dans ce modèle, appelé fragmentation dynamique (ou quantique), il a été montré que la décomposition de Helmholtz peut s'appliquer aux composantes dynamiques du moment magnétique, et donc aux excitations. Dans ce modèle, le mode plat correspond à la partie de divergence nulle et la partie dispersive à celle de divergence non nulle [44].

#### 1.4.4 Phase de Coulomb non conventionnelle

Pour mieux comprendre les propriétés observées, nous avons réalisé une étude des excitations en fonction de la température. Cette étude permet de mettre en évidence une phase de Coulomb non conventionnelle [45].

Des mesures de neutrons polarisés en fonction de la température montrent (figures 1.15.a) :

- La présence d'une phase de Coulomb (corrélation spin ice) à  $T > T_N$ .
- Des tâches au dessus de  $T_N$  apparaissant autour de positions telles que (220) ou (113) qui sont des raies magnétiques caractéristiques de l'état AIAO. Ces tâches finissent par devenir des pics de Bragg en dessous de cette température de transition.

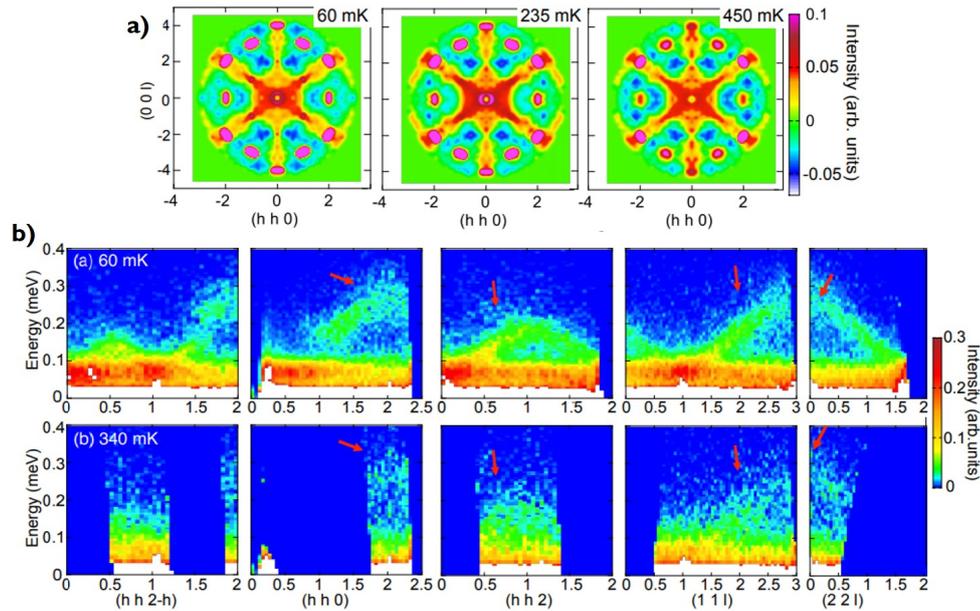


FIGURE 1.15 – a - Corrélations magnétiques dans le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en fonction de la température (de 60mK à 450mK). Les résultats ont été symétrisés pour obtenir les figures dans l'ensemble du plan dont le bruit de fond a été enlevé grâce à des mesures à 10K. b - Spectres INS de l'échantillon  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pour des directions de haute symétrie à 60mK (figure haut) et 340mK (figure bas) mesurés sur IN5 (@ILL). Les flèches rouges indiquent la position des modes dispersifs.

En parallèle, les mesures d'excitations en fonction de la température sur IN5 montrent que le spectre inélastique existe toujours au dessus de la température  $T_N$  avec cependant la valeur du gap en énergie qui diminue (figures 1.16).

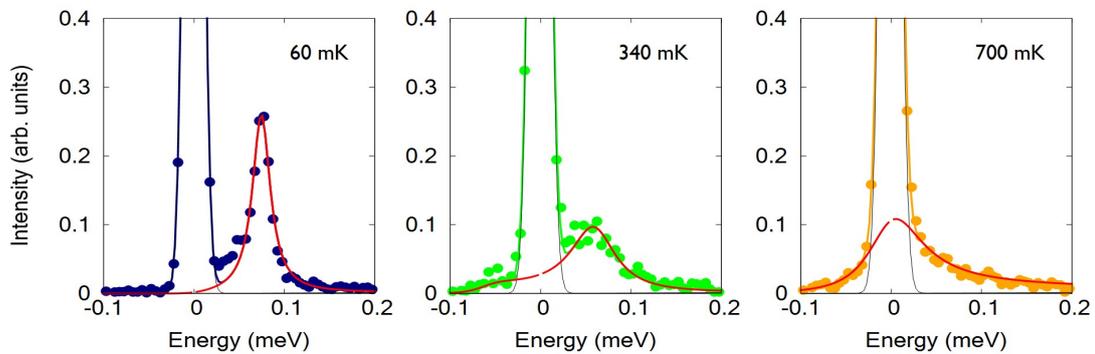


FIGURE 1.16 – Figures représentant la fonction spectrale  $S(E)$  à différentes températures pour une résolution en énergie de  $20\mu\text{eV}$  intégré autour de  $Q = (0.8, 0.8, 0.8)$ . Les lignes grise et rouge correspondent à l'affinement respectivement élastique incohérent et inélastique.

Ces résultats montrent que deux contributions du type glace de spins coexistent : élastique et inélastique. Ces contributions ont chacune des dépendances liées à la température différentes et des origines différentes. Deux régimes sont donc attendus dans cette description, un régime élastique dans la phase de Coulomb bien au dessus de la température de transition  $T_N$  (avec une entropie non nulle) et inélastique dans la phase AIAO ordonnée (accompagnée d'excitations dispersives).

L'évolution de ces régimes en fonction de la température est définie par les mesures réalisées et présentées

dans les figures 1.15. Elle peut être interprétée dans le modèle XYZ de cette façon :

- A 1K, des signatures caractéristiques de l'état élastique de glace de spins liées à la composante  $\tilde{\tau}^x$  de l'Hamiltonien XYZ (équation 1.6) apparaissent.
- En baissant la température, et autour de  $T_N$  des contributions inélastiques de glace de spins définies par des bandes dispersives apparaissant, il y a alors coexistence entre les contributions élastique et inélastique.
- En dessous de  $T_N$  selon  $\tilde{\tau}^z$ , l'état AIAO s'ordonne. A partir de là, le spectre des excitations est gappé à une énergie  $E_0 = 70 \mu\text{eV}$ . A ces très basses températures, lorsque l'état AIAO est complètement établi, la composante inélastique ainsi que des pics de Bragg se développent aux dépens de la composante élastique.

Les valeurs des paramètres d'échanges 1.8 définie dans le cadre du Hamiltonien XYZ, mettent en avant deux facteurs importants. Le paramètre  $\tilde{J}_z$  étant négatif, il favorise la stabilisation de l'état AIAO, tandis que le paramètre  $\tilde{J}_x$  positif va favoriser une phase de Coulomb similaire à un état de glace de spins. C'est cette forte compétition entre les deux paramètres d'échanges qui induit le comportement observé.

D'autres composés à base de terre rare de néodyme existent tel que le  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  [46] qui présentent des résultats similaires au composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ou encore  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [47], un composé avec des résultats différents.

## 1.5 Motivations et buts de l'étude

### 1.5.1 Le rôle du désordre

Afin d'étudier cet état fondamental non conventionnel, mélangeant des corrélations ferromagnétiques et un état partiellement ordonné "all in all out", il paraît intéressant d'introduire du désordre dans le composé. La frustration est connue pour être très sensible à l'introduction de défauts. Des études l'ont illustré dans le cas des composés  $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$  [48],  $\text{Er}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_7$  [49] et  $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$  [50]. Ces trois composés pyrochlore montrent une sensibilité de l'état fondamental stabilisé selon le pourcentage de dopage sur différents sites, aussi bien au niveau de la terre rare qu'au niveau du métal de transition.

Les changements peuvent être rapides et brutaux, pour de très petits taux de substitution (de l'ordre de 1%). Dans l'échantillon à base d'erbium [49], pour un faible dopage, la structure magnétique de l'échantillon va complètement être modifiée. Dans les échantillons à base d'ytterbium [50] et de terbium [48], les propriétés physiques de l'état fondamental changent à partir d'un très faible taux de substitution.

Nous avons choisi lors de cette thèse de substituer de deux façons le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  afin d'observer l'évolution et la robustesse de ses propriétés singulières.

De plus, les substitutions pourraient aussi jouer le rôle de pression chimique. Avec ces résultats, l'auteur de la référence [44] s'est intéressé à l'établissement d'un diagramme de phase de  $\Delta_{flat}/\tilde{J}_z$ , où  $\Delta_{flat}$  est l'énergie où se situe la bande plate, en fonction de  $\tilde{J}_x/|\tilde{J}_z|$  (figure 1.17.b) se reposant sur le Hamiltonien 1.6. Le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  se situerait relativement proche de la phase de liquide de spins quantiques (QSL), des systèmes très fortement corrélés et pour lesquels l'état fondamental est constitués d'états intriqués. Il

pourrait donc être possible d'observer cette phase dans ce composé en appliquant une pression chimique ou physique.

## 1.5.2 Diagrammes de phase

Des études se sont portées sur l'évolution sous champ du composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  afin de définir des diagrammes de phase en champ et température pour [38, 41, 43, 44].

Les figures 1.17 mettent en lumière une partie de ces résultats dans le cadre expérimental (figure 1.17.a) et théorique (figure 1.17.(b-c)). Expérimentalement, les diagrammes de phase ( $H, T$ ) pour les trois directions de haute symétrie [001], [110] et [111], sont obtenus au travers des dérivées des mesures d'aimantation  $dM/dH_i$  en prenant le maximum de ces dérivées pour plusieurs températures [38]. Les mesures d'aimantation dans le cas d'un champ appliqué selon la direction [111] ont notamment montré la présence d'hystérésis dans le système, signe d'une métastabilité [41, 42]. De façon globale, les diagrammes de phase ( $H, T$ ) valident un état fondamental AIAO antiferromagnétique et des phases saturées différentes au-delà de la ligne de transition en fonction de la direction d'application du champ.

Les diagrammes théoriques ne collent pas parfaitement aux résultats expérimentaux avec notamment des divergences parfois très grandes entre les valeurs de champs critiques expérimentaux et théoriques [43], montrant que des mécanismes méconnus ne sont sûrement pas pris en compte dans les modèles théoriques.

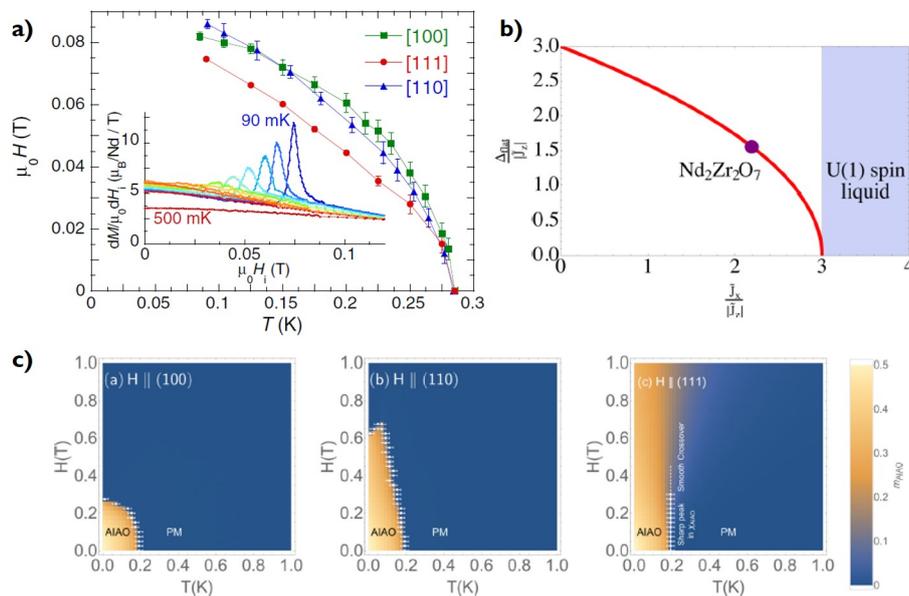


FIGURE 1.17 – a - Figure issue de la référence [38]. Diagramme de phase ( $H, T$ ) obtenu pour les trois directions de hautes symétrie du réseau pyrochlore : [001], [110] et [111]. Les points sont déterminés en prenant le maximum des dérivées de mesures d'aimantation (dans l'inset). b - Figure issue de la référence [44]. Diagramme de phase de  $\Delta_{flat}/\tilde{J}_z$  en fonction de  $\tilde{J}_x/|\tilde{J}_z|$  permettant de placer le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en fonction des paramètres d'échanges trouvés dans le repère tilté, la zone bleue correspond au régime de liquide de spins quantique. c - Figure issue de la référence [43]. Diagrammes de phase ( $H, T$ ) obtenus par des simulations Monte Carlo. L'échelle de couleur indique la valeur du paramètre du moment magnétique ordonné AIAO et les points blancs sont issus de mesures de susceptibilité.

### 1.5.3 Composés substitués au lanthane et au titane

Pour cette étude deux substitutions ont été choisies : une sur le site du néodyme et une sur le site du zirconium. Ces deux substitutions ont des effets bien spécifiques, bien que pouvant se recouper. Deux composés limites sont retenus dans cet optique,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Les atomes de lanthane sont non magnétiques, nous remplaçons donc des ions magnétiques par des ions non magnétiques. Par cette substitution, nous espérons directement affecter le magnétisme en réduisant de façon croissante le nombre d'ions magnétiques [51]. A ces fins, deux échantillons sont synthétisés à un taux de 10% et de 20%, qui sont de très forts taux puisque pour 20% environ trois atomes sur seize dans une maille seront des atomes de lanthane (schémas 1.18.a).

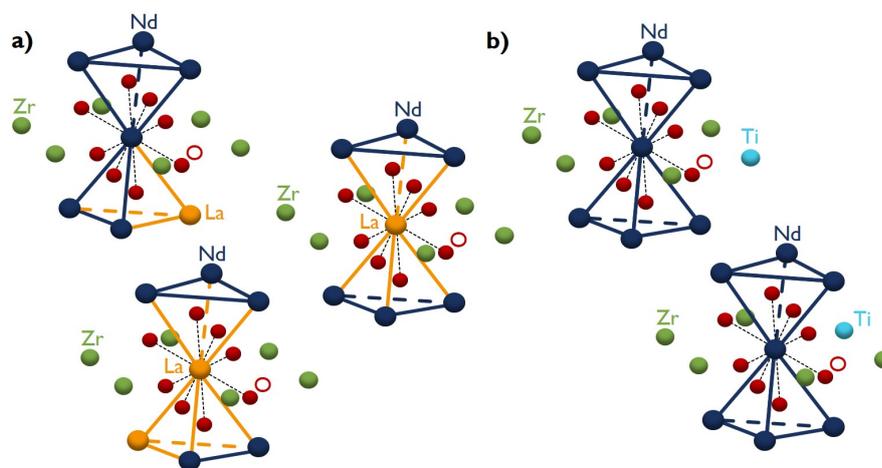


FIGURE 1.18 – Schémas représentant les deux types de substitution : en lanthane (a) et en titane (b). A chaque fois, plusieurs sites de dopage sont montrés, principalement dans le cas du lanthane où le site substitué peut amener de nombreux changements.

Dans le cas de la substitution sur le site du zirconium, il est remplacé par du titane. La substitution est possible car les deux métaux ont globalement des tailles identiques bien que le titane soit plus petit. Cette substitution a pour but de modifier l'environnement du néodyme en affectant les valeurs de ses paramètres d'échanges. Deux échantillons sont synthétisés, un à 2.5% et un à 10%. Ces dopages, si l'on prend exemple sur l'effet des défauts sur la frustration, sont assez importants (schémas 1.18.b).

Comme nous souhaitons conserver une structure pyrochlore, il faut faire attention au dosage des substitutions. Notamment dans le cas du dopage en titane où l'on sait que la structure devient monoclinique [51–53] et il est possible d'avoir une bi-phase mélangeant pyrochlore et monoclinique. Ceci a beaucoup restreint le taux de substitution possible sur le site du zirconium.

Ces quatre échantillons sont synthétisés par Monica Ciomaga Hatnean de l'Université Warwick au Royaume Uni.

### 1.5.4 Démarches expérimentales de l'étude

Pour mener à bien notre étude, nous sommes amenés à réaliser une même série de mesures sur les quatre échantillons synthétisés. Ces mesures combinent des expériences sur grands instruments, utilisant les neutrons comme sonde, et des expériences de magnétométrie et équipées de système à dilution pour mesurer

à basses températures. La démarche sera similaire pour les quatre échantillons à la seule différence d'une étude selon les trois directions de haute symétrie des systèmes pyrochlores ([001], [110] et [111]) pour les composés monocristallins et d'une étude plus globale pour les composés sous forme de poudres.

La première étape consiste à étudier les propriétés structurales puis les propriétés de champ cristallin afin de définir les propriétés magnétiques, telle que la présence d'une anisotropie, de l'ion terre rare  $\text{Nd}^{3+}$  de par des mesures de neutrons. Ensuite il faut déterminer les propriétés magnétiques en champ nul pour connaître l'état fondamental en  $H = 0\text{T}$  ainsi qu'obtenir des informations sur la nature des interactions dans le système (température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$ ), de l'éventuelle transition et des changements entre le composé pur  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et ses composés substitués.

Une autre grosse étape est de définir l'évolution de la structure magnétique sous champ et notamment l'évolution des quatre spins d'un tétraèdre avec la variation du champ appliqué. Cette étude se fait pour les trois directions de haute symétrie du système car des comportements différents sont attendus pour chacune d'elles. Pour ces trois directions nous procédons à une étude en faisant varier le champ et la température pour définir le diagramme de phase  $(H, T)$  pour les trois directions et pour tous les échantillons sous forme monocristalline. On combine des mesures d'aimantation et de neutrons, l'aimantation pour définir précisément les valeurs de température et champ critiques, et les neutrons pour connaître la structure aux différents paliers.

Finalement, l'étude des excitations réalisées par des mesures de neutrons en temps de vol nous permet d'accéder aux valeurs des paramètres d'échanges, eux-mêmes indispensables pour des simulations numériques permettant de comparer résultats expérimentaux et modèles théoriques. Ces simulations numériques représentent une part importante dans mon analyse des résultats où je me suis efforcée d'apporter un maximum d'éléments de comparaison entre l'expérience et la théorie.



## 2.1 Mesures de magnétométrie

### 2.1.1 Appareillage

#### Réfrigérateur à dilution $^3\text{He}^4\text{He}$

Les phénomènes physiques du système  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  qui nous intéressent se déroulent à très basses températures, en dessous du Kelvin. Afin d'avoir accès à toutes les propriétés de ce système et des composés substitués, il faut donc descendre à des températures avoisinant les 60mK. La grande majorité des dispositifs utilisés au cours de ma thèse sont équipées d'un système de réfrigérateur à dilution inclus dans les cryostats permettant d'atteindre ces valeurs de température.

Le principe d'un réfrigérateur à dilution a été d'abord proposé par Heinz London au début des années 1950, avant d'être utilisé expérimentalement en 1964 à l'Université de Leiden. C'est jusqu'à présent, la seule méthode connue de réfrigération continue pour atteindre et se maintenir à des températures en dessous de 300mK.

Le fonctionnement d'une dilution se base sur les propriétés du mélange entre les deux isotopes de l'hélium :  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ . Il se forme un équilibre entre une phase concentrée, majoritairement constituée de  $^3\text{He}$  située au-dessus d'une phase diluée constituée principalement de  $^4\text{He}$ . Le passage des molécules de  $^3\text{He}$  de la phase concentrée à la phase diluée est un processus endothermique et va donc induire une diminution de la température du mélange. En faisant circuler le  $^3\text{He}$  en boucle, une puissance froide continue va être générée et permettre de refroidir l'environnement de l'échantillon à très basses températures.

Le schéma 2.1.a met en avant l'exemple d'un système de dilution plus en détails. L'hélium 3 sous forme de gaz va entrer dans le cryostat à très faible pression. Dans le réfrigérateur à dilution, l' $^3\text{He}$  est peu à peu liquéfié par le bain d'hélium 4 (autour de 4K) qui absorbe sa chaleur de condensation. Il est refroidi le long de son trajet jusqu'à la chambre de mélange (chambre de dilution) par un ensemble d'échangeurs et d'impédances thermiques, la zone de mélange est la partie la plus froide du dispositif.

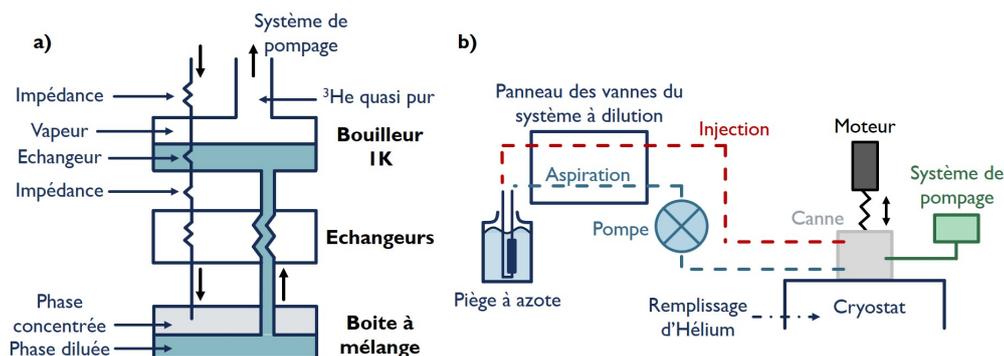


FIGURE 2.1 – a - Schéma de la partie froide du système de réfrigérateur à dilution. b - Schéma simplifié de l'environnement de mesure permettant de conserver notre échantillon à basses températures. Le piège à azote permet de récupérer une grande partie des impuretés pouvant se trouver dans le circuit

### Magnétomètre à SQUID

Les magnétomètres à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) sont utilisés pour mesurer les moments magnétiques très faibles. Ils utilisent une détection à SQUID qui est constitué de deux jonctions Josephson montées en parallèle dans une boucle supraconductrice. Le fonctionnement du SQUID se base sur l'effet Josephson qui se manifeste par l'apparition d'un courant entre deux matériaux supraconducteurs séparés par une couche faite d'un matériau isolant.

Les magnétomètres à SQUID donnent accès aux propriétés magnétiques macroscopiques des différents échantillons. Il est possible de sonder à la fois ces propriétés en fonction de la température, de la fréquence et du champ et d'observer la faculté du composé à s'aimer sous l'action d'un champ magnétique.

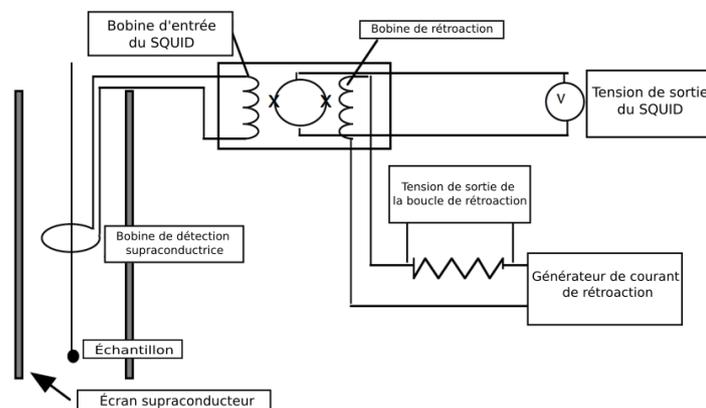


FIGURE 2.2 – Schéma de fonctionnement d'un magnétomètre à SQUID.

Les magnétomètres ont un fonctionnement qui se base sur le déplacement de l'échantillon à l'intérieur d'un jeu de bobines de mesures. Le flux détecté par les bobines est transféré au SQUID via une bobine d'entrée (schéma 2.2). Le SQUID délivre alors une tension strictement proportionnelle au courant circulant dans sa boucle d'entrée. Pour accéder à la susceptibilité magnétique macroscopique d'un échantillon, un champ magnétique est appliqué et on mesure la réponse d'un échantillon à ce champ. Pour une mesure, c'est la variation de flux qui est enregistrée due au déplacement de l'échantillon au sein des deux bobines

(schéma 2.2).

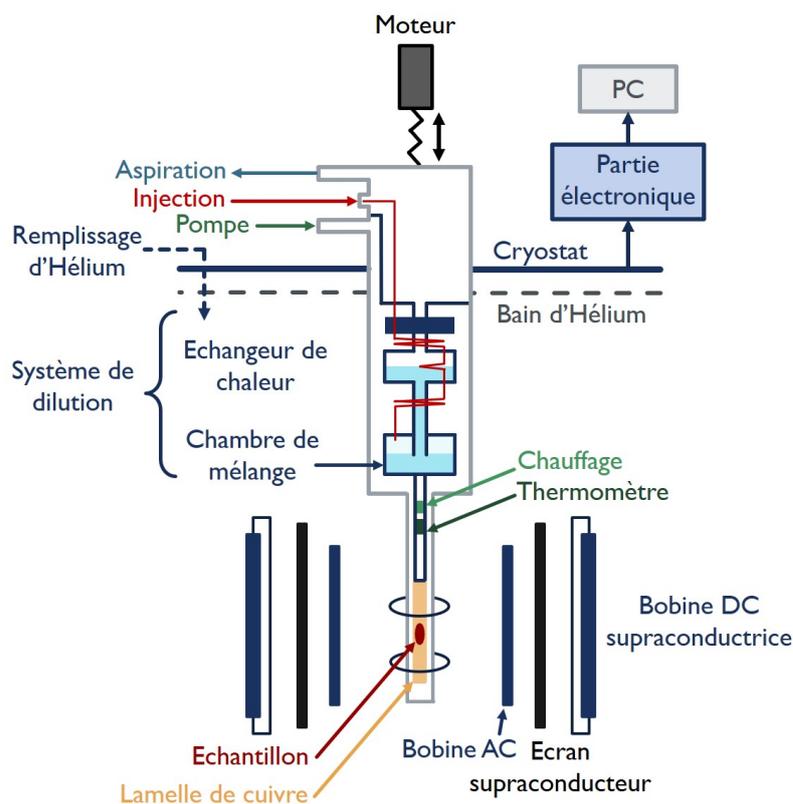


FIGURE 2.3 – Schéma simplifié du magnétomètre à SQUID développé par C.Paulsen [54].

#### MAGNÉTOMÈTRE BASSES TEMPÉRATURES :

Pour ma thèse, j'ai utilisé les magnétomètres développés par C. Paulsen [54] à l'Institut Néel au département MCBT. Ils ont été optimisés dans le but de réaliser des mesures en champ alternatif en plus des mesures en champ continu.

Il y a deux magnétomètres, l'un permettant des mesures à "hauts champs" jusqu'à des champs appliqués d'une valeur de 8T et l'autre permettant des mesures plus fines à "bas champs" avec des pas en champs beaucoup plus précis. Le dernier est particulièrement efficace pour suivre l'évolution des dérivées de l'aimantation en fonction du champ et donc suivre une éventuelle transition à bas champs. Pour les deux systèmes, l'échantillon se déplace entre une bobine haute et basse par le biais d'un moteur qui s'occupe de monter et descendre l'échantillon.

Dans le cas du magnétomètre "haut champ", le principe de fonctionnement est décrit par la suite. Pour éviter toute fluctuation du champ magnétique appliqué, un écran cylindrique supraconducteur entoure l'échantillon ainsi que le circuit de détection ce qui permet de piéger le champ (schéma 2.3).

Les deux systèmes sont équipés d'un appareil permettant de sélectionner des fréquences allant du mHz au kHz. Ils sont tous deux conçus pour utiliser un système fermé de dilution ce qui permet d'accéder aux propriétés à très basses températures de l'ordre de 70mK.

L'échantillon mesuré est collé sur une lamelle en cuivre selon la direction d'étude (qui aide à la thermalisation du système) et recouvert de graisse thermique. Cette lamelle en cuivre est ensuite insérée entre deux

tiges en cuivre qui constituent le porte échantillon de la canne 2.3. Dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre, on crée une pochette à partir d'une feuille de cuivre afin de déposer la poudre dans le petit sachet, recouvert de graisse et directement placé entre les deux tiges de cuivre.

#### MAGNÉTOMÈTRE HAUTES TEMPÉRATURES :

J'appelle mesures à "hautes températures" les mesures réalisées sur le magnétomètre commercial conçu par Quantum Design (SQUID VSM) présent à l'Institut Néel. Il y a deux types de mesures à distinguer : DC ou RSO (Reciprocating Sample Option) où l'échantillon oscille rapidement autour d'une position donnée.

Il permet de faire des mesures pour des températures allant de 2K à 400K et jusqu'à un champ appliqué de 7T. L'échantillon est placé sur une tige en quartz puis entouré de papier cellophane. L'ensemble est ensuite positionné dans une paille que l'on fixe au porte échantillon de l'appareil.

### 2.1.2 Mesures expérimentales

J'ai pu réaliser de nombreuses mesures sur les magnétomètres à SQUID afin d'accéder aux propriétés magnétiques macroscopiques telles que la température d'ordre du système, les valeurs d'aimantation à saturation, la nature des interactions et le moment effectif des ions magnétiques.

Ces mesures, couplées aux mesures de diffusion de neutrons, permettent d'apporter des informations sur les gammes d'énergies ou de températures importantes pour le système. Il est alors possible d'explorer les bonnes gammes pour observer les phénomènes physiques qui nous intéressent.

Il faut distinguer quatre mesures pour les résultats de magnétométrie que je vais présenter dans le manuscrit.

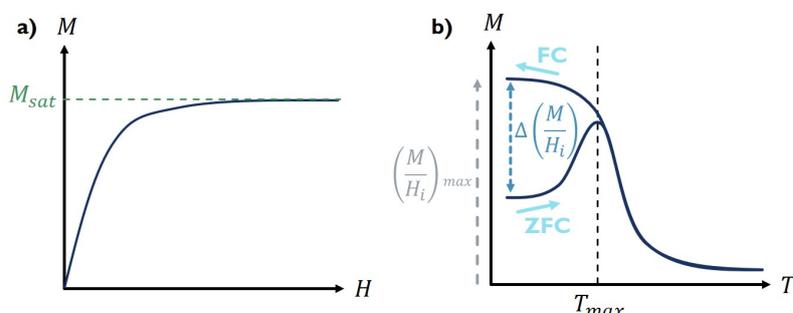


FIGURE 2.4 – Schémas de résultats types. a - Dans le cas d'une détermination d'aimantation à saturation. b - Dans le cas de mesures ZFC-FC où l'on peut mesurer le pourcentage de gel du système via l'ouverture entre la courbe ZFC et FC.

#### MESURES D'AIMANTATION EN FONCTION DU CHAMP :

Pour avoir accès aux valeurs d'aimantation à saturation en fonction des trois directions de hautes symétries des système ([001], [110] et [111]), nous mesurons l'aimantation en fonction du champ (schéma 2.4.a). Ces mesures permettent notamment de déterminer l'anisotropie du système étudié. Pour définir ces valeurs, nous utilisons le magnétomètre à SQUID des "hauts" champs pouvant aller jusqu'à 8T.

Grâce au magnétomètre bas champ qui peut réaliser des mesures d'aimantation avec des pas en champ beaucoup plus précis que le précédent, il est également possible d'avoir accès aux dérivées de l'aimantation en

fonction du champ appliqué qui nous permet d'observer, ou non, des valeurs de champ critique  $H_c$  pour les trois directions de hautes symétries.

Ces mesures mettent également en valeur les possibles phénomènes d'hystérésis qui sont liés à la métastabilité du système.

#### MESURES DE SUSCEPTIBILITÉ AC :

Dans le cas de mesures de susceptibilité AC, un champ alternatif  $H_{AC}$  est appliqué et on mesure la réponse du système à ce champ. J'ai utilisé cette mesure pour accéder aux paramètres tels que la température d'ordre du système, la nature des interactions grâce à la température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$  et le moment effectif  $\mu_{eff}$ . En réalisant le fit linéaire de l'inverse de la susceptibilité AC, nous avons accès à la constante  $C$  et la température  $\theta_{CW}$  au travers des lois présentées dans les schémas 2.5 en fonction de la nature du système : loi de Curie (paramagnétique), loi de Curie-Weiss (ferromagnétique) et loi de Néel (antiferromagnétique).

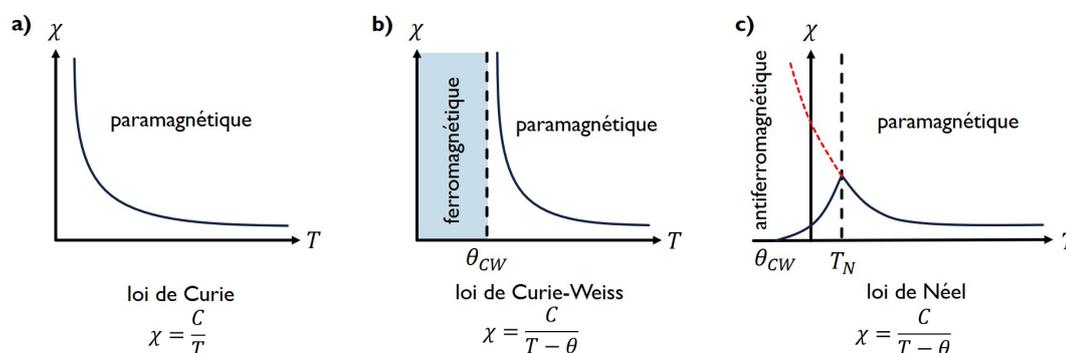


FIGURE 2.5 – Schémas de résultats types  $\chi$  versus  $T$ . a - Dans le cas d'un matériau paramagnétique qui suit une loi de Curie  $\chi = \frac{C}{T}$ . b - Dans le cas d'un matériau ferromagnétique qui suit une loi de Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{T-\theta}$  avec  $\theta > 0$ . c - Dans le cas d'un matériau antiferromagnétique qui suit une loi de Néel  $\chi = \frac{C}{T-\theta}$  avec  $\theta < 0$ .

Les mesures en champ alternatif donnent accès à la susceptibilité magnétique alternative :

$$\chi_{AC} = \chi' - i\chi'' \quad (2.1)$$

avec  $\chi'$  la partie réelle en phase avec le champ  $H_{AC}$  et  $\chi''$  la partie imaginaire, en quadrature de phase indiquant la dissipation au sein de l'échantillon, ce qui nous donne des informations sur les processus de relaxation au sein du système magnétique. Les paramètres permettent un suivi en fonction de la température, du champ continu ou alternatif, de l'amplitude et/ou de la fréquence.

#### MESURES DE ZFC-FC :

J'ai réalisé des mesures de ZFC-FC (Zero-Field Cooled Field Cooled). Le principe des mesures de ZFC-FC est que l'échantillon est chauffé au delà de 1K (car on sait dans notre cas que l'état paramagnétique est atteint au delà de 1K) puis il est refroidi en champ nul. A basse température, le champ est appliqué avec la valeur choisie puis on mesure l'aimantation en chauffant ce qui permet d'obtenir la courbe ZFC (schéma 2.4.b). Puis, en gardant la même valeur de champ appliquée, on refroidit l'échantillon jusqu'à de très basses températures en continuant de mesurer l'aimantation ce qui nous donne la courbe FC.

Il est possible d'observer une ouverture entre les courbes ZFC et FC, comme représenté sur le schéma 2.4.b. Cette ouverture est le signe d'irréversibilité du système, c'est-à-dire qu'il ne parvient pas à être à l'équilibre à basse température. Ces irréversibilités sont souvent associées à l'existence de barrières en énergies que les moments magnétiques n'arrivent pas à franchir, figeant le système avec des longs temps de relaxation (domaines ou parois de domaines, défauts dans le système...). L'ouverture est donc souvent associée au pourcentage de gel ("spin gelés") du système que l'on peut calculer de la façon suivante :

$$P_{\%gel} = \frac{\Delta(M/H_i)}{(M/H_i)_{max}} \quad (2.2)$$

MESURES À "HAUTES TEMPÉRATURES" :

Ces mesures permettent de définir le système au dessus de 4K, et d'ainsi vérifier la présence ou non de transition "parasite". Elles peuvent aussi être fittés par les coefficients de champs cristallins définis expérimentalement. Elles sont à comparer avec les mesures réalisées à plus basses températures pour une bonne cohérence des mesures entre-elles.

L'ensemble des mesures réalisées sur des échantillons sous forme monocristalline doivent être corrigées avec le facteur de champ démagnétisant, cette correction sera détaillée dans la partie 5.2.2.

## 2.2 Diffusion de neutrons

Les mesures de diffusion des neutrons ont été réalisées auprès de "Grands Instruments", en utilisant une grande variété d'appareils. Les deux instituts concernés dans le cadre de ma thèse sont l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble et le Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay. Cette partie résume brièvement les techniques expérimentales utilisées.

### 2.2.1 Principe général

#### Production et propriétés des neutrons

L'existence des neutrons a été mise en évidence en 1931 par James Chadwick avant d'être utilisés pour la première fois en tant que sonde pour des expériences en 1946 grâce à Clifford Schull.

Le neutron est une particule subatomique neutre importante pour l'étude de la matière condensée. C'est une particule massive pouvant être définie par son moment et son énergie telle que :

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad E = \frac{h^2}{2m_n\lambda^2} \quad (2.3)$$

avec  $h$  la constante de Planck,  $m_n = 1.675 \cdot 10^{-27}$  kg la masse du neutron et  $\lambda$  sa longueur d'onde. Il se trouve que de ce fait, les neutrons thermiques, dont l'énergie va jusqu'à environ 100meV, ont des longueurs d'ondes de l'ordre de quelques angströms, bien adaptées aux distances inter-atomiques dans la matière.

Mais le neutron possède également de nombreuses autres propriétés intéressantes qui lui confèrent cette efficacité dans le domaine de la matière condensée. En particulier, il possède une très grande longueur de pénétration dans la matière et un caractère non destructif de par une interaction très faible avec la matière. Contrairement aux rayons X, le neutron interagit avec les noyaux atomiques par l'interaction forte, il est donc capable de détecter des éléments légers (hydrogènes, oxygènes..). De plus, le neutron porte un spin  $S = 1/2$  et est ainsi sensible au champ magnétique permettant l'étude du magnétisme à l'échelle des atomes. Il est donc possible de mesurer à la fois des phénomènes d'origine nucléaire et magnétique ce qui permet une étude complète du composé sondé.

L'une des dernières propriétés remarquables provient des techniques de production des faisceaux de neutrons. Dans un réacteur, le faisceau "classique" blanc de neutrons se caractérise par une fonction de distribution maxwellienne. On peut modifier la valeur moyenne de cette distribution grâce à un dispositif appelé "source". On distingue ainsi trois types de faisceaux (2.6) : un faisceau de neutrons chauds (source chaude) avec  $0.4\text{\AA} < \lambda < 1.2\text{\AA}$  ( $60\text{meV} < E < 500\text{meV}$ ), un faisceau de neutrons thermiques avec  $0.8\text{\AA} < \lambda < 3\text{\AA}$  ( $10\text{meV} < E < 130\text{meV}$ ) et un faisceau de neutrons froids (source froide) avec  $\lambda > 2\text{\AA}$  ( $E < 20\text{meV}$ ). Ces trois faisceaux permettent de choisir celui qui est le plus approprié en fonction des longueurs caractéristiques du système à étudier et des énergies étudiées. Nous avons donc la possibilité de sélectionner l'énergie des neutrons et adapter leur longueur d'onde aux phénomènes que l'on souhaite mesurer.

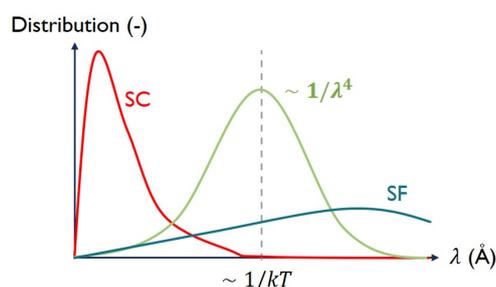


FIGURE 2.6 – Schéma de l'évolution globale de la fonction de distribution en fonction des différents faisceaux de neutrons : neutrons chauds (ou source chaude) en rouge, neutrons thermiques en vert et neutrons froids (ou source froide) en bleu.

Jusqu'à ce jour, deux types de sources sont connues pour obtenir des neutrons : les réacteurs nucléaires dans lesquels les neutrons sont produits par fission de l'uranium (enrichi en isotope fissile) par des neutrons thermiques, et les sources à spallation dans lesquelles un grand accélérateur de protons envoie un faisceau de protons accélérés sur une cible ce qui permet d'évaporer des neutrons. A l'ILL et au LLB, ce sont des réacteurs nucléaires qui produisent les faisceaux de neutrons.

### Section efficace des neutrons

Les instruments sont construits en fonction des grandes classes de phénomènes spécifiques à observer et donc en fonction du type de mesures. Ils ont donc chacun leurs longueurs d'ondes caractéristiques : on a un faisceau de neutrons avec une certaine valeur de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  et d'énergie  $E_i$ . Il faut donc monochromatiser le faisceau de neutrons et pour cela un monochromateur (ou des choppers) est placé en tête de chaque instrument afin de sélectionner la longueur d'onde d'étude. L'échantillon est alors soumis à

un flux incident de neutrons  $(\vec{k}_i, E_i)$  et diffuse les neutrons qui passent à un état final  $(\vec{k}_f, E_f)$ . On définit le transfert d'impulsion et d'énergie au cours du processus de diffusion par :

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad \hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar}{2m}(k_i^2 - k_f^2) \quad (2.4)$$

Les processus de diffusion de neutrons sont décrits au travers de la section efficace de diffusion. Elle correspond au nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide  $d\Omega$  avec une énergie finale  $E_f$ . Le choix de cet angle solide et de l'énergie finale va définir une position  $(\Omega, \omega)$  dans l'espace, le moment  $Q$  défini par l'équation 2.4 dépend de la valeur de  $\vec{k}_f$  et  $\vec{k}_i$ . La section efficace dépend de l'ensemble de ces variables et est définie par :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \vec{k}_f \lambda' | \vec{V}(\vec{r}) | \vec{k}_i \lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f) \quad (2.5)$$

avec  $\lambda$  et  $\lambda'$  l'état initial et final de l'échantillon.  $\vec{V}$  est le potentiel d'interaction entre le neutron et la cible et  $\delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f)$  la fonction de Dirac qui traduit la conservation de l'énergie totale pendant le processus d'interaction.

Cette expression 2.5 reste très générale, il est possible de l'exprimer comme la somme de deux contributions : une contribution nucléaire et une contribution magnétique. L'équation 2.5 met en avant que la section efficace est dépendante de la forme du potentiel d'interaction  $\vec{V}$  entre le neutron et l'échantillon, cette forme est définie par ces deux contributions nucléaire et magnétique. Nous allons par la suite expliquer brièvement ces deux contributions.

#### LA CONTRIBUTION NUCLÉAIRE :

Cette contribution est due à l'interaction entre les neutrons et les noyaux atomiques via l'interaction nucléaire forte. Dans le cas d'un noyau isolé, le potentiel d'interaction s'écrit comme un pseudo-potentiel de Fermi :

$$\vec{V}(\vec{r}) = b \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \right) \delta(\vec{r}) \quad (2.6)$$

avec  $r$  la distance entre le neutron et l'atome et  $b$  la longueur de diffusion.  $b$  dépend du nombre de protons et de neutrons de l'atome qui entraîne la diffusion et varie donc d'un noyau à l'autre. Dans le cas où l'interaction est réalisée avec un réseau cristallin alors l'expression 2.6 s'étend pour devenir :

$$\vec{V}(\vec{r}) = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \right) \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (2.7)$$

où  $b_j$  est la longueur de diffusion de l'atome  $j$  à la position  $R_j$ . Cette expression peut être utilisée pour le calcul de la section efficace 2.5 où deux termes vont se distinguer : un terme de diffusion cohérente et un terme de diffusion incohérente. Le premier terme donne un signal structuré en  $Q$  et en énergie qui traduit la périodicité du réseau et/ou des excitations. Il est possible de séparer ce terme en deux sous parties, une élastique et l'autre inélastique. La partie élastique dépend de la structure cristalline du réseau et va permettre de définir la structure du composé. Quant à la partie inélastique elle traduit les processus de création

ou d'annihilation des excitations de ce réseau par les neutrons.

Le terme de diffusion incohérente est quant-à-lui uniquement structuré en énergie et permet d'accéder aux corrélations temporelles sur un site défini.

#### LA CONTRIBUTION MAGNÉTIQUE :

Cette contribution est due à l'interaction entre le spin du neutron et le spin des électrons non appariés. En effet, les neutrons portent un spin qui peut interagir avec les moments magnétiques provenant des nuages électroniques des atomes de l'échantillon. Grâce à cette contribution, il est donc possible d'accéder à la structure magnétique d'un matériau en utilisant notamment la diffraction.

L'interaction entre le neutron et le champ magnétique des électrons se fait selon le potentiel  $\vec{V} = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B}$  avec  $\vec{\mu}_n = \gamma \mu_B \vec{\sigma}$  où  $\vec{\sigma}$  correspond aux matrices de Pauli. Le champ  $\vec{B}$  dépend d'une contribution due au spin des électrons et d'une contribution due au mouvement orbital des électrons. Il est alors possible d'utiliser ce potentiel et de l'injecter dans l'équation 2.5.

Au niveau des résultats expérimentaux, le désordre des moments magnétiques entraîne une diffusion des neutrons (par exemple dans un état paramagnétique). Ainsi, si une transition de phase se produit et amène les moments magnétiques à s'ordonner, le bruit de fond diminue grandement et la diffusion incohérente se transforme en diffusion cohérente avec l'apparition de réflexions magnétiques et/ou un changement au niveau des intensités des réflexions nucléaires (dans le cas d'une structure  $k = 0$  par exemple) présentes dans l'état désordonné.

### 2.2.2 Diffusion élastique de neutrons

#### Principe général

La diffusion élastique de neutrons est une interaction sans transfert d'énergie. L'énergie du neutron est conservée mais la direction de propagation dans l'état final est modifiée. Comme expliqué précédemment, ce type de diffusion est utilisé pour la détermination des structures, et il est possible de sonder à la fois la structure des atomes et la structure magnétique au travers des contributions nucléaire et magnétique élastiques de la section efficace.

Les appareils dont le principe de mesure repose sur la diffusion élastique sont principalement les spectromètres 2-axes ou diffractomètres.

#### Spectromètres 2-axes

Les spectromètres 2-axes, appelés aussi diffractomètres, sont utilisés pour déterminer des informations structurales sur l'échantillon : structure du réseau ou structure magnétique. Une petite partie du faisceau incident qui arrive sur l'échantillon est absorbé ou diffusé, tandis que le reste du faisceau transmis est stoppé par un "beamstop". Dans le cas d'un spectromètre 2-axes, l'échantillon peut tourner autour de l'axe vertical au plan de diffusion  $(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ . Ceci permet de faire coïncider le vecteur  $Q$  du réseau réciproque avec le vecteur  $\vec{k}_i - \vec{k}_f$  et ainsi accéder aux vecteurs de diffusions intéressants dans le cas d'un monocristal. Dans le cas d'une poudre, il n'y a pas d'orientation spécifique et faire tourner l'échantillon n'est pas nécessaire.

Pour les diffractomètres, le signal mesuré correspond en fait à l'intégration en énergie des processus de diffusions élastiques et inélastiques entre les bornes  $-kT$  et  $E_i$ , mais dans cette intégration, l'intensité diffusée dépend en majeure partie des processus élastiques. Pour la thèse, j'ai utilisé les diffractomètres G4.1 (LLB) et D23 (ILL).

#### DIFFRACTOMÈTRE 2-AXES SUR POUDRE :

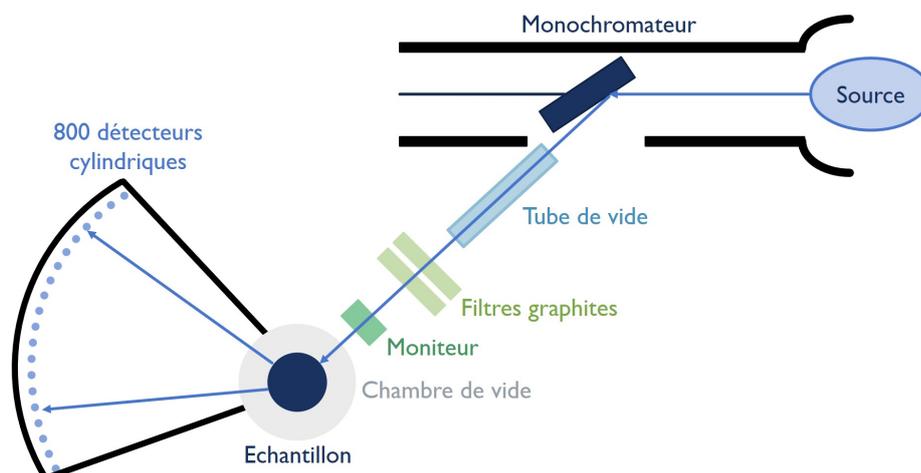


FIGURE 2.7 – Schéma du diffractomètre 2-axes sur poudre G4.1 au LLB.

G4.1 est un diffractomètre 2-axes de neutrons froids [55] qui permet de déterminer la structure magnétique d'un échantillon sous forme de poudre. Il est équipé d'un multidétecteur constitué de 800 cellules couvrant une gamme de  $80^\circ$  et la longueur d'onde incidente est de  $2.4226\text{\AA}$  (schéma 2.7). Nous avons utilisé ce diffractomètre pour déterminer la structure magnétique principalement en fonction de la température. Dans le cas de notre étude, les structures magnétiques sont de type  $\vec{k} = 0$ , les pics de Bragg magnétiques sont aux mêmes positions que les pics de Bragg structuraux.

Pour l'analyse des résultats, nous procédons par différence entre les basses températures (de l'ordre de 80mK) où les raies magnétiques sont présentes, et les hautes températures (de l'ordre de 2K) où il n'y a pas de signal magnétique. L'analyse des données se fait via le logiciel Fullprof.

#### DIFFRACTOMÈTRE 2-AXES SUR MONOCRISTAUX :

D23 est un diffractomètre de neutrons thermiques [56] permettant de déterminer la structure magnétique d'un échantillon sous forme de monocristal, au préalable orienté pour appliquer le champ magnétique (verticalement) dans une direction cristallographique choisie (schéma 2.8). La longueur d'onde incidente pour cet instrument est comprise entre 1 et  $3\text{\AA}$ . Il peut accueillir des environnements échantillons très divers et de grande taille (dilution, bobines de champs magnétiques...). La table d'échantillon peut tourner (mais aussi se translater très légèrement) pour un alignement très précis de l'échantillon.

L'analyse de données se fait via le logiciel Fullprof, éventuellement couplé et complété par des codes numériques dans le cadre de ma thèse.

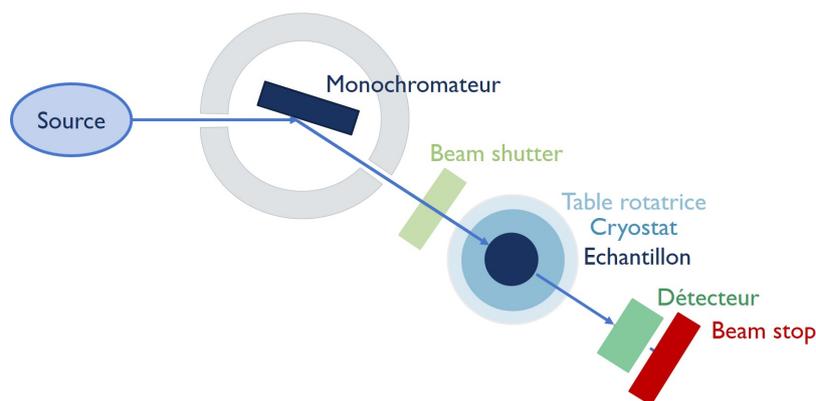


FIGURE 2.8 – Schéma du diffractomètre sur monocristaux D23 à l'ILL.

### 2.2.3 Diffusion inélastique des neutrons

#### Principe général

La diffusion inélastique de neutrons correspond au cas où il y a échange d'énergie entre le neutron et la cible. En particulier, le neutron peut céder une partie de son énergie pour la donner à l'échantillon qui va alors passer dans un état excité. Il est alors possible d'accéder aux excitations du système notamment les excitations de champ cristallin, mais aussi les phonons et les excitations magnétiques au travers des différentes contributions nucléaire et magnétique.

Les appareils qui utilisent cette diffusion inélastique sont principalement les spectromètres 3-axes et les spectromètres à temps de vol.

#### Spectromètres 3-axes

Les spectromètres 3-axes reprennent les caractéristiques des spectromètres 2-axes mais ils permettent en plus d'analyser l'énergie finale  $E_f$  des neutrons. On a accès au transfert d'énergie entre les neutrons et l'échantillon grâce à l'analyseur qui est placé entre l'échantillon et le détecteur. L'analyseur va se positionner en réflexion de Bragg selon la loi de Bragg pour le vecteur d'onde final  $\vec{k}_f$  et représente le troisième axe du spectromètre.

Il est possible de mesurer de façon précise n'importe quel point  $(\vec{Q}, \omega)$  du plan de diffusion permettant donc de cartographier l'espace de tous ces points. Cette spécificité fait du spectromètre 3-axes un outil pratique pour étudier les excitations et les dispersions dans la matière. Dans la thèse, j'ai utilisé le spectromètre 3-axes 2T (LLB).

#### SPECTROMÈTRE 3-AXES SUR POUDRE :

2T est un spectromètre 3-axes qui permet l'étude d'échantillons sous forme de monocristaux. Il utilise des neutrons thermiques [55] (schéma 2.9). Néanmoins, dans le cadre de notre étude, nous l'avons utilisé pour avoir une idée de base des transitions entre les différents états électroniques de champ cristallin. Habituellement, il est plus commode d'utiliser un instrument de temps de vol pour le champ cristallin mais le spectromètre approprié Panther (ILL) n'était pas disponible. Une spécificité de 2T est que l'on peut atteindre de grands transferts d'énergie pour voir un bon nombre des transitions attendues. L'instrument possède

une résolution nécessaire pour l'observation de ces transitions, c'est-à-dire une résolution de 1meV pour  $k_f = 2.662\text{\AA}$  et 3.5meV pour  $k_f = 4.1\text{\AA}$ .

Pour l'analyse des données, les résultats sont traités via un code python.

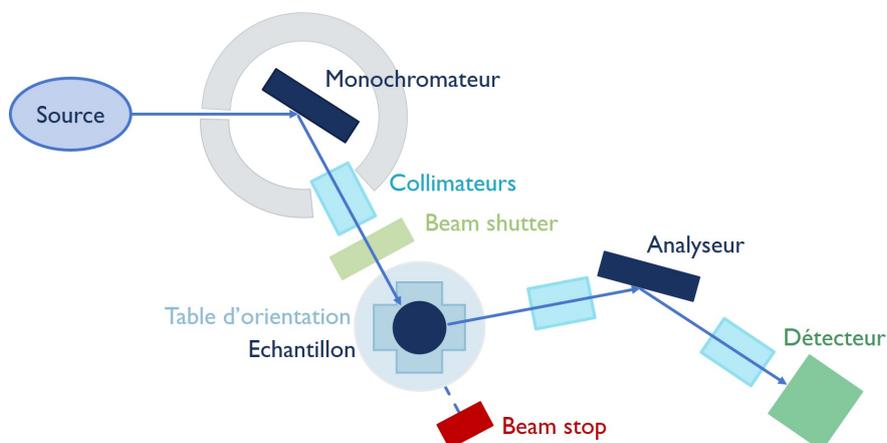


FIGURE 2.9 – Schéma du spectromètre 3-axes 2T au LLB.

### Spectromètres à temps de vol

La technique du temps de vol consiste à mesurer l'énergie des neutrons via le temps qui leur est nécessaire pour parcourir une distance connue à partir de l'équation classique  $v = L/t$  avec  $v$  la vitesse,  $L$  la longueur et  $t$  le temps. C'est l'échange d'énergie entre les neutrons et l'échantillon qui va induire un étalement temporel des neutrons sur la distance entre l'échantillon et les détecteurs; c'est-à-dire que les neutrons gagnant de l'énergie arrivent en premier sur les détecteurs, suivis par les neutrons élastiques, enfin les neutrons ayant perdu de l'énergie au contact du système arrivent en dernier.

Le signal obtenu sur ces spectromètres dépend de quelques corrections afin d'obtenir des résultats exploitables : bruit de fond, normalisation de la réponse individuelle de chaque détecteur et position du pic élastique. Au cours de la thèse, j'ai eu accès aux instruments IN5 et PANTHER (ILL) présentés ci-dessous.

### SPECTROMÈTRE À TEMPS DE VOL :

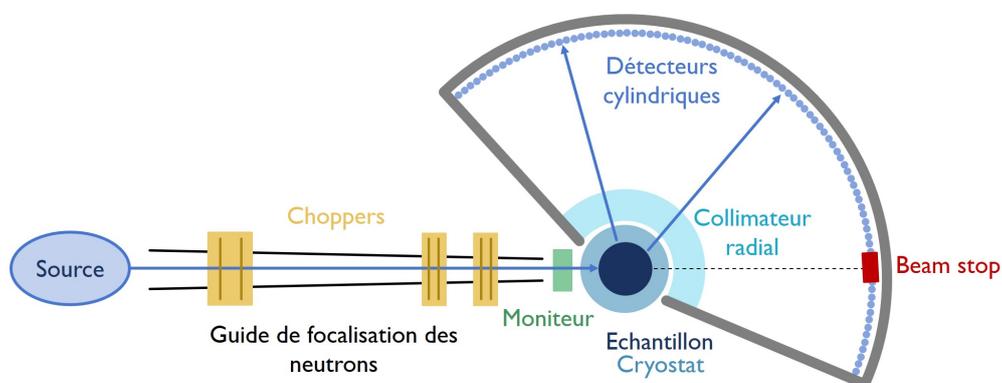


FIGURE 2.10 – Schéma du spectromètre à temps de vol IN5 à l'ILL.

IN5 est un spectromètre à temps de vol utilisant les neutrons froids [56] (schéma 2.10). Il est ainsi possible d'étudier les excitations du système en fonction de l'énergie et de la valeur du vecteur  $\vec{Q}$ . L'instrument possède une très bonne résolution ( $<20$  à  $200\mu\text{eV}$  selon les conditions) ce qui permet d'obtenir des courbes de dispersion des excitations précises. Nous avons réalisé ces mesures sur des monocristaux afin d'étudier les excitations selon une direction précise. Une des spécificités de l'instrument est que le faisceau est monochromatisé puis mis sous forme de paquets ("pulse") à l'aide de choppers. Les choppers aident grandement à améliorer le bruit de fond, à éliminer les harmoniques et jouent sur la résolution.

Il est également possible de se servir de cet instrument pour étudier le champ cristallin en utilisant un échantillon sous forme de poudre, ou bien l'évolution des excitations en fonction de la température. Dans cette thèse, nous avons essentiellement utilisé cet instrument pour mesurer les excitations à basses températures et déterminer les paramètres d'échanges qui définissent l'Hamiltonien 1.6 du système.

#### SPECTROMÈTRE À TEMPS DE VOL SUR POUDRE :

Le spectromètre à temps de vol PANTHER utilise des neutrons thermiques [56] (schéma 2.11). Dans le cas de cette thèse, les mesures ont été réalisées sur des échantillons de poudre. L'instrument permet de réaliser des mesures de diffusion inélastique de neutrons avec une très bonne résolution jusqu'à des énergies de  $70\text{meV}$ . Il a été optimisé récemment pour des transferts d'énergies compris entre  $2\text{meV}$  et  $60\text{meV}$ .

L'ajout d'un filtre de saphir couplé à des choppers permet de réduire grandement le bruit de fond des expériences, augmentant la qualité des résultats. Le chopper de Fermi permet de produire de petits pulses de neutrons, de la même façon que les choppers "classiques".

Pour analyser les résultats, on utilise des scripts Mantid (très semblable au langage Python) disponibles sur l'instrument. On élimine également une partie du bruit de fond en réalisant des mesures de "boite vide", que l'on soustrait aux mesures brutes.

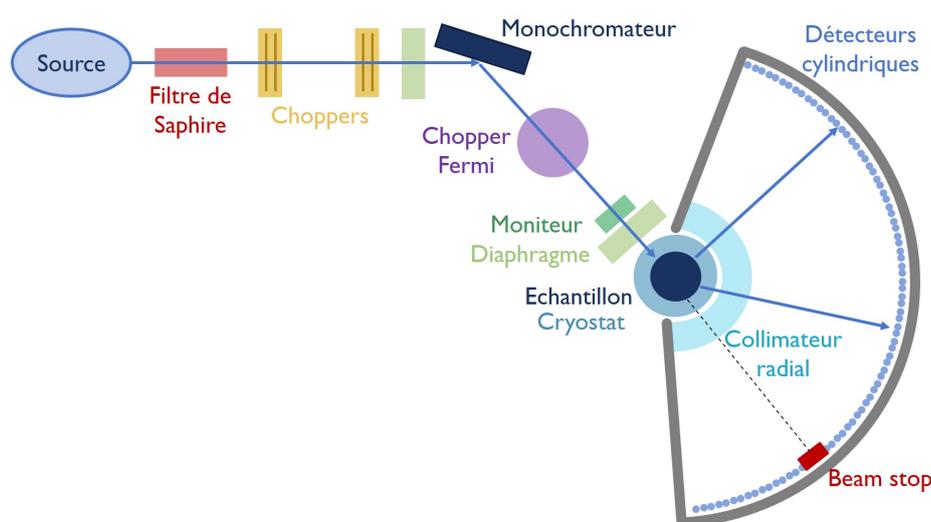


FIGURE 2.11 – Schéma du spectromètre à temps de vol PANTHER à l'ILL.

### 2.2.4 Evolution des spins sous l'effet du champ

Dans le système pyrochlore  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , une anisotropie Ising force les spins à rester selon leur direction principale de champ cristallin. Il s'agit de l'axe local  $\langle 111 \rangle$ , propre à chaque spin. Comme présenté dans le schéma 2.12.a, il y a, dans une maille, seize atomes de néodyme : ils portent le magnétisme. On peut repérer les quatre spins d'un tétraèdre grâce à leur axe local, ces directions étant définies par les équations 2.8 :

$$\vec{z}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \vec{z}_2 = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \vec{z}_3 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{z}_4 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Pour repérer et noter les seize spins de la maille, on utilise la convention du schéma 2.12.b, qui est une projection du schéma 2.12.a sur le plan (110). On remarque que les atomes peuvent être regroupés : en effet, par symétrie, les spins (1,5,9,13), (2,6,10,14), (3,7,11,15) et (4,8,12,16) ont la même direction d'anisotropie. Par ailleurs, une convention de signe doit être choisie. Pour toutes nos analyses FullProf [57], nous avons choisi de considérer les tétraèdres bleus du schéma 2.12.a. De plus, par convention, les valeurs des moments magnétiques sur ces tétraèdres sont positifs lorsqu'ils sont sortants, c'est-à-dire dans la direction  $\vec{z}_i$  définie plus haut. La numérotation est celle de la figure 2.12 et nous garderons cette notation pour toute notre étude. Nous aurions les mêmes résultats aux signes près si le tétraèdre de base était celui de couleur verte. Ceci résulte du caractère bipartite du réseau diamant formé par les centres des tétraèdres.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence du champ sur les quatre spins d'un tétraèdre pour les trois directions [001], [1-10] et [111] comme montré dans les trois schémas 2.13.(a-c). Pour cette discussion, nous supposons que les spins des tétraèdres bleus de la figure 2.12 sont alignés selon leur axe d'anisotropie  $\vec{z}_i$  et forment une configuration "all out".

Pour un champ appliqué selon [001], le calcul du produit scalaire entre les spins et le champ donne le résultat ci-dessous :

$$\begin{aligned} \vec{z}_1 \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -1 & \quad \vec{z}_2 \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -1 \\ \vec{z}_3 \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 & \quad \vec{z}_4 \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Ceci nous permet de distinguer les spins qui sont antiparallèles au champ et qui vont donc se retourner, de ceux qui restent dans la direction du champ.

Les équations combinées avec les schémas 2.13.a montrent que les spins 1 et 2 initialement opposés au

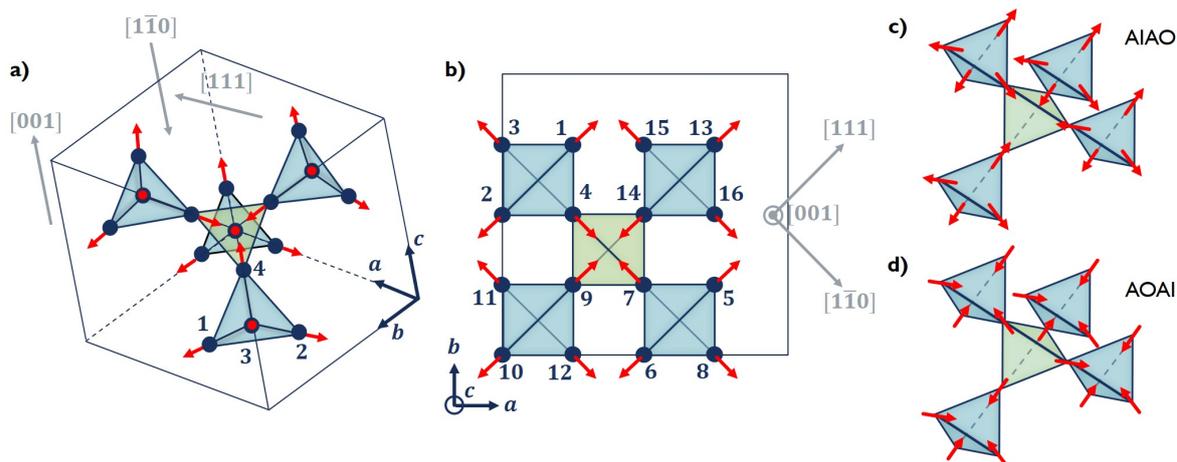


FIGURE 2.12 – a - Schéma de l'état "all in all out" pour la maille pyrochlore du néodyme. En bleu, les tétraèdres sont "all out" et en vert le tétraèdre est "all in". Les ions  $\text{Nd}^{3+}$  sont numérotés en accord avec les définitions utilisées pour les mesures de diffraction de neutrons. b - La projection de ces tétraèdres sur le plan (110) avec les spins numérotés de 1 à 16 en respectant les équivalences définies dans le texte. c - Le domaine AIAO avec les tétraèdres bleus "all out" et le tétraèdre vert "all in". d - Le domaine AOAI avec les tétraèdres bleus "all in" et le tétraèdre vert "all out".

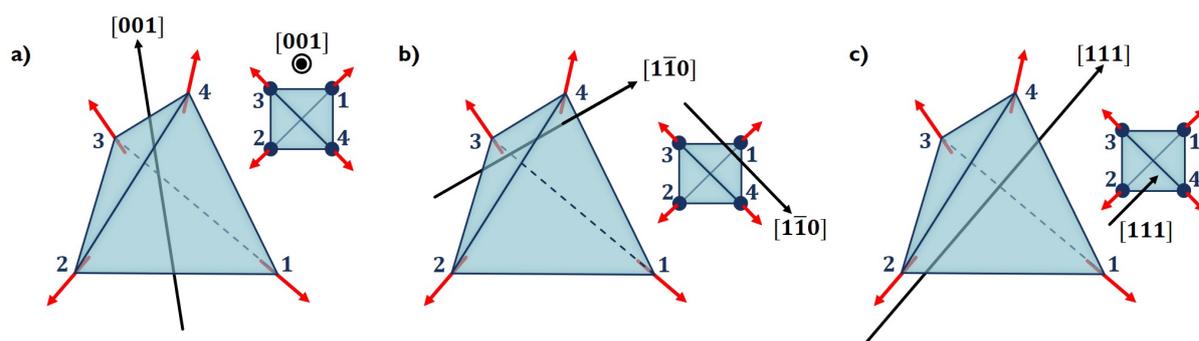


FIGURE 2.13 – Schémas d'un tétraèdre selon les trois cas de figure correspondant aux trois directions de hautes symétries selon lesquelles le champ est appliqué et les projections associées : [001] (a), [1-10] (b) et [111] (c), permettant ainsi de visualiser l'effet du champ sur ces quatre spins.

champ vont se retourner avec l'application du champ magnétique alors que les spins 3 et 4 sont déjà alignés avec le champ. Ainsi la configuration "all out" sera supprimée au profit d'une phase  $2i2o$  avec les spins 3 et 4, sortants, et les spins 1 et 2 entrants. Dans ce cas, nous pouvons calculer l'aimantation à saturation avec l'équation 2.10 :

$$M_{001} = \frac{M}{\sqrt{3}} \quad (2.10)$$

Si le champ est maintenant appliqué selon la direction [1-10], le résultat du produit scalaire entre les spins et le champ appliqué est référencé dans l'équation 2.11 :

$$\begin{aligned}
\vec{z}_1 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 & \quad \vec{z}_2 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \\
\vec{z}_3 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = -2 & \quad \vec{z}_4 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = 2
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Ces équations combinées aux schémas 2.13.b nous indiquent clairement que les spins 1 et 2 ne sont pas influencés directement par le champ car le produit scalaire est nul. Ils en dépendent tout de même de manière indirecte, par l'intermédiaire des spins 3 et 4 avec qui ils interagissent. Ainsi, il est difficile de prévoir cette évolution en fonction du champ appliqué. Les spins 3 et 4 sont eux colinéaires au champ, et pourront donc se retourner pour s'aligner avec lui. Ici, ce sera le spin 3 qui se retournera pour s'aligner dans la direction du champ et ainsi briser la configuration "all out". Toutefois, la structure reste "indéterminée" car plusieurs configurations sont possibles : 3o1i ou 3i1o ou 2i2o. Dans ce cas, nous pouvons calculer l'aimantation à saturation avec l'équation 2.12 :

$$M_{1-10} = \frac{M}{\sqrt{6}} \tag{2.12}$$

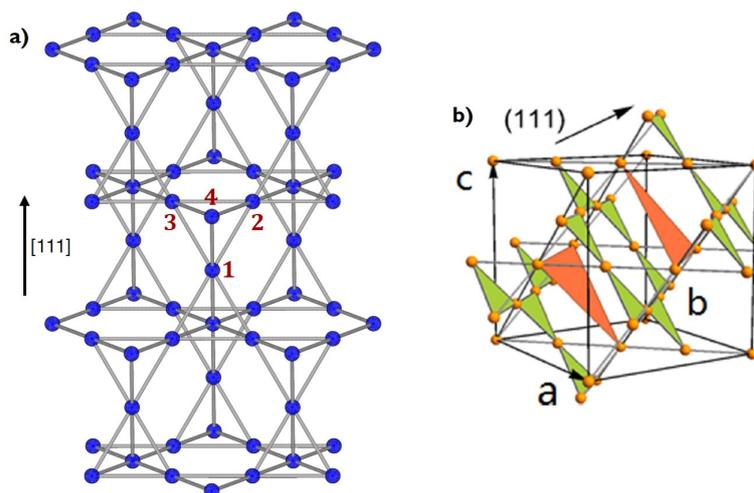


FIGURE 2.14 – a - Schémas du réseau pyrochlore et son découpage en deux sous-réseaux lorsqu'on regarde selon la diagonale [111] : un sous-réseau triangulaire et un sous-réseau kagome. b - Autre schéma pour visualiser les deux sous-réseaux issu de la référence [43] : triangulaire (orange) et kagome (vert).

Pour un champ appliqué selon la direction [111], le résultat du produit scalaire entre les spins et le champ est présenté dans les équations 2.13, à combiner aux schémas 2.13.c :

$$\begin{aligned}
\vec{z}_1 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 & \quad \vec{z}_2 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = -3 \\
\vec{z}_3 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 & \quad \vec{z}_4 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Le champ appliqué est directement aligné avec le spin 2 d'où une très forte influence sur celui là. Les spins 1,3 et 4 seront influencés par le champ mais moins fortement. Pour ce cas de figure, deux groupes peuvent être distingués : d'une part, le spin 2 (dit apical), qui appartient à un réseau triangulaire, et d'autre part les spins 1,3 et 4, qui se situent en réalité sur un réseau kagomé (voir schémas 2.14) et qui évolueront en même temps. La configuration "all in" laissera place à un état 3o1i avec le spin apical entrant et les trois spins du réseau kagomé sortants. Dans ce cas, nous pouvons calculer l'aimantation à saturation avec l'équation 2.14 :

$$M_{111} = \frac{M}{2} \tag{2.14}$$



# CHAPITRE 3

## ÉTUDE DU CHAMP CRISTALLIN

### 3.1 Composés à base de terres rares et champ cristallin

#### 3.1.1 Terres rares

Les terres rares sont un groupe de métaux pouvant être magnétiques ou non magnétiques. Ce groupe est composé de dix sept éléments : scandium (Sc), yttrium (Y), lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), prométhium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), et lutécium (Lu). Ils sont notamment présents, en particulier les lanthanides, dans les composés pyrochlores au centre de cette étude.

Les propriétés électromagnétiques des lanthanides sont liées à la configuration électronique de leur couche 4f. Celle-ci conditionne notamment l'anisotropie du moment magnétique électronique, ce qui permet d'obtenir une large variété de propriétés magnétiques.

La configuration électronique de la couche 4f est obtenue comme solution du Hamiltonien électronique. Nous allons expliquer sa construction pour mieux comprendre l'origine des propriétés du moment magnétique.

#### 3.1.2 Construction du Hamiltonien

##### Configuration électronique et multiplets

Les descriptions usuelles de ce Hamiltonien électronique font intervenir :

- L'énergie cinétique d'un électron et son interaction coulombienne avec le noyau central.
- L'interaction de Coulomb entre les électrons au sein de la couche 4f.
- Le couplage spin-orbite.
- Les interactions coulombiennes exercées par les charges situées dans l'environnement de l'ion 4f (notamment issues des atomes d'oxygène et des métaux situés sur le site B de la structure) : ce sont ces

charges qui forment une cage dont la symétrie conditionne les opérateurs constituant le Hamiltonien de champ cristallin.

Nous suivons cette description en l'adaptant aux cas des terres rares. Il est possible de considérer que la base des états à un électron est composée des orbitales habituelles :

$$\psi_{n,\ell,m,\sigma} = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi) |\sigma\rangle$$

$R_{n,\ell}(r)$  désigne la partie radiale et  $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$  est une harmonique sphérique. C'est la base classique des ions hydrogénoïdes, qui résulte du potentiel central coulombien créé par le noyau. Nous pouvons construire la base des états à plusieurs électrons (aussi appelés micro-états) en distribuant les  $n$  électrons de l'ion de terre rare parmi les  $2(2l+1)$  états de moment orbital et de spin disponibles dans la couche  $l = 3$  des ions 4f.

Nous allons maintenant nous concentrer sur le deuxième terme, en tenant compte des interactions de Coulomb entre les électrons au sein de la couche 4f. Il est donc question de la répulsion coulombienne entre les électrons 4f. Les fonctions d'onde 4f sont orthogonales à celles des couches internes (1s, 2s, ...) uniquement de par leur partie angulaire. De ce fait, leur partie radiale n'est pas repoussée vers des régions éloignées du noyau et reste donc concentrée à proximité de ce noyau. Ainsi, deux électrons de la couche 4f sont proches l'un de l'autre en moyenne, de sorte que leur répulsion coulombienne mutuelle est forte. Toutefois, la répulsion coulombienne entre deux électrons reste très faible en comparaison de la force de Coulomb due au noyau.

Nous pouvons évaluer l'effet de l'interaction coulombienne dans la base à  $n$  électrons, et calculer les éléments de matrice de la forme  $\langle \phi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} | \phi_2 \rangle$  ( $|\phi_1\rangle$  et  $|\phi_2\rangle$  sont deux vecteurs quelconques de la base à plusieurs électrons). Ceci est à l'origine des deux premières règles de Hund : la répulsion coulombienne scinde les états à plusieurs électrons en "multiplets" tels que :

- le spin total  $S = \sum_i s_i$  est maximum,
- le moment orbital total  $L = \sum_i \ell_i$  est maximum,

On peut ensuite introduire le couplage spin-orbite, qui couple les moments individuels de spin et d'orbite :

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \lambda \sum_{i=1,n} \ell_i s_i$$

et ce qui amène à introduire le moment cinétique total  $J = L + S$ . Sa valeur dépend du remplissage de la bande 4f, et vaut  $|L - S|$  ou  $L + S$  selon que la bande est moins ou plus que à moitié remplie. C'est la troisième règle de Hund.

A ce stade, la diagonalisation du Hamiltonien permet de définir une nouvelle base par blocs, en accord avec les règles de Hund. Ces blocs, ou multiplets, caractérisent des états à  $n$  électrons de moment cinétique total  $J$ . Le bloc de plus basse énergie est appelé multiplet fondamental.

Le dernier terme à considérer décrit l'influence de l'environnement formé par la distribution des charges autour de l'ion 4f de terre rare. C'est le Hamiltonien de champ cristallin proprement dit. Cette contribution prend en compte le développement multipolaire des interactions coulombiennes (en  $1/r$ ) exercée par chacune de ces charges environnantes (modèle des charges ponctuelles) :

$$V_{\text{CEF}}(r) = \sum_k \sum_{m=-k}^k \left( \sum_i Z_i \frac{r^k}{R_i^{k+1}} C_{k,m}^*(\theta_i, \phi_i) \right) C_{k,m}(\theta, \phi)$$

avec  $Z_i$  et  $R_i$  qui désignent respectivement la charge et le rayon associés à la charge  $i$ . Cette équation suppose une approximation, selon laquelle la fonction d'onde n'est définie que lorsque  $r \ll R_i$ . On note également que  $C_{\ell,m} = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell,m}$ . Ces opérateurs sont nommés opérateurs de Wybourne. Nous allons chercher à calculer les éléments de matrice de la forme  $\langle \phi_1 | V_{\text{CEF}}(r) | \phi_2 \rangle$ . L'intégration sur les variables d'espace qui intervient dans ce calcul fait apparaître des intégrales radiales, aussi appelés coefficients de Wybourne définis tels que :

$$B_{k,m} \approx \int r^2 dr r^k R_{n,\ell}(r)^2 \sum_i \frac{Z_i}{R_i^{k+1}} C_{k,m}^*(\theta_i, \phi_i)$$

Ils peuvent être calculés dans le modèle des charges ponctuelles, mais généralement ils sont plutôt ajustés en fonction des résultats expérimentaux. De plus, nous pouvons noter que dans le développement multipolaire ci-dessus, un grand nombre de termes sont en fait éliminés dans le calcul des éléments de matrice : on ne conserve que les termes tels que  $k = 0, 2, 4, 6$ . Ce résultat résulte des propriétés du produit d'harmoniques sphériques, intégré sur les angles  $(\theta, \phi)$ .

### Description dans le multiplet fondamental

Lorsque l'écart en énergie entre les multiplets excités et le multiplet fondamental est suffisamment grand, on peut restreindre l'analyse au multiplet fondamental et considérer qu'il n'y a pas de contribution des multiplets excités. Dans cette approximation,  $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$  se diagonalise dans la base définie par le multiplet fondamental et  $V_{\text{CEF}}(r)$  lève sa dégénérescence pour former  $2J + 1$  états distincts. Le moment magnétique  $m = -(L + 2S)$  de la configuration électronique fondamentale s'écrit alors à l'aide de l'opérateur moment cinétique  $m = g_J J$ .

Lorsque cette approximation est vérifiée, les calculs précédents sont simplifiés car réalisés dans un sous-espace nettement plus petit que celui des micro-états. Le Hamiltonien s'écrit alors traditionnellement sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{n,m} B^{nm} \hat{O}_{nm} \quad (3.1)$$

où les  $\hat{O}_{nm}$  sont les opérateurs équivalents de Stevens qui s'écrivent en puissances des composantes du moment cinétique total  $J$ , et où ces opérateurs sont eux mêmes définis dans le sous-espace du multiplet fondamental.

Les coefficients  $B^{nm}$  sont les coefficients de Stevens que l'on peut relier aux coefficients de Wybourne, définis précédemment, par l'équation de la référence [58] (pour plus de détails, voir l'annexe 8.1.1) :

$$B^{k,m} = \lambda_{k,m} \theta_k B_{k,m} \quad (3.2)$$

En utilisant des mesures de diffusion inélastique de neutrons, nous pourrions déterminer les coefficients de Stevens.

### Rôle de la symétrie dans le cas du réseau pyrochlore

Nous pouvons maintenant nous intéresser à la distribution des charges environnantes : celle-ci apporte notamment des contraintes liées aux symétries. Dans le cas d'un réseau pyrochlore, nous avons une symétrie trigonale sur le site occupé par la terre rare. L'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$  va alors pouvoir être simplifié sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B^{20}\hat{O}_{20} + B^{40}\hat{O}_{40} + B^{43}\hat{O}_{43} + B^{60}\hat{O}_{60} + B^{63}\hat{O}_{63} + B^{66}\hat{O}_{66} \quad (3.3)$$

où les opérateurs équivalents de Stevens  $\hat{O}_{nm}$  de l'équation 3.3 sont définis dans l'annexe 8.1.1 par les équations 8.2. Les opérateurs  $\hat{O}_{20}$ ,  $\hat{O}_{40}$  et  $\hat{O}_{60}$  ne font intervenir que les puissances de  $\hat{J}_z$ , ce qui se traduit par une contribution diagonale dans l'expression matricielle du Hamiltonien.

Les opérateurs  $\hat{O}_{43}$ ,  $\hat{O}_{63}$  et  $\hat{O}_{66}$  vont également faire intervenir des termes en  $\hat{J}_{\pm}^3$  et  $\hat{J}_{\pm}^6$  et donner une contribution non diagonale.

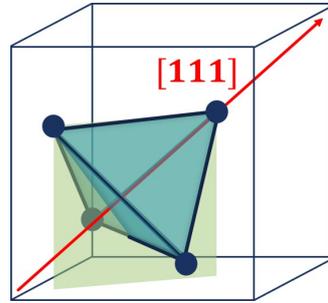


FIGURE 3.1 – Schéma d'un tétraèdre avec ses éléments de symétrie : rotation d'angle  $2\pi/3$  autour de l'axe rouge  $[111]$  ainsi que l'inversion présente sur un des sommets du tétraèdre et un plan miroir en vert.

L'ensemble de ces opérateurs est défini par la position des atomes qui entourent la terre rare et notamment les atomes d'oxygène. Cet Hamiltonien est valable pour l'ensemble des pyrochlores de par la symétrie  $D_{3d}$  du site de la terre rare qui est la même pour tous, imposant certains facteurs tels que  $B_{22}$  ou  $B_{64}$  à être de valeur nulle.

Le calcul de l'effet des opérateurs sur les fonctions d'onde sera développé dans le cas du néodyme dans la partie 3.1.3. La nature du moment cinétique (par exemple, Ising) ainsi que les opérateurs pertinents pour le système ne sont pas systématiquement les mêmes pour tous les composés pyrochlores, et dépendent de la nature de l'ion de terre rare.

### Fonction d'onde fondamentale et multipôles

Il est possible d'accéder à des informations supplémentaires relatives à la fonction d'onde fondamentale en s'intéressant aux puissances des composantes du moment cinétique total : on pourra savoir quels multipôles caractérisent cette fonction d'onde.

Dans ce cadre, on peut être amené à rencontrer des opérateurs de différentes natures : dipolaires, quadrupolaires, octupolaires ... Leur nature traduit la distribution des charges.

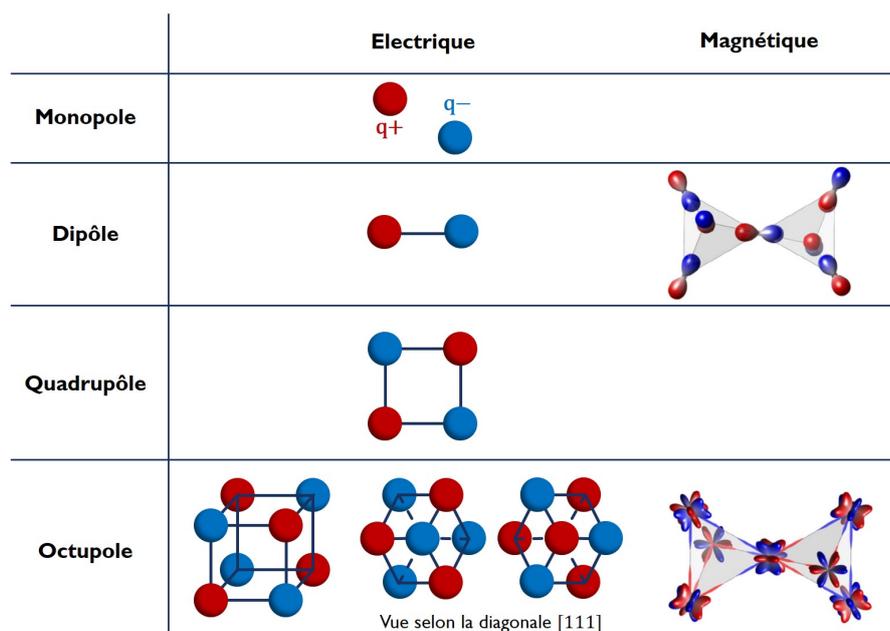


FIGURE 3.2 – Figures de différents multipôles allant des monopoles aux octupoles avec les charges positives  $q+$  en rouge et les charges négatives  $q-$  en bleues, et les configurations de ces multipôles pour le dipôle et l'octupole magnétique (ces dernières figures sont issues de la référence [19] dans le cas du composé  $Ce_2Sn_2O_7$ ).

Les symétries du système auront une grande influence dans la distribution des charges, et plus particulièrement les charges situés sur les couches électroniques périphériques et donc sur les fonctions d'onde associées au moment magnétique [59].

Les schémas de la figure 3.2 font l'analogie entre les multipôles électriques, avec les charges positives  $q+$  en rouge et les charges négatives  $q-$  en bleu, et la densité de moment cinétique contenue dans la fonction d'onde. Celle-ci peut notamment se présenter sous la forme d'un dipôle ou d'un octupole. Les figures de droite illustrent les distributions associées pour deux tétraèdres reliés par leurs sommets afin de montrer dans le cas d'un dipôle ou d'un octupole sur le réseau pyrochlore [19].

D'un point de vue plus mathématique, les opérateurs dipolaires sont définis par  $\hat{J}_x$ ,  $\hat{J}_y$  et  $\hat{J}_z$  à la puissance 1. Pour des opérateurs quadrupolaires, la puissance des  $\hat{J}_x$ ,  $\hat{J}_y$  et  $\hat{J}_z$  est 2. Enfin, dans le cas d'opérateurs octupolaires, la puissance devient 3.

### 3.1.3 Le champ cristallin du composé $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Maintenant que le Hamiltonien défini par le champ cristallin est établi pour l'ensemble des composés pyrochlores, nous allons nous concentrer sur sa construction dans le cadre du composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  avec un ion de terre rare de néodyme.

#### Configuration électronique et détermination du schéma de champ cristallin

Nous suivons le même raisonnement que ci-dessus en l'appliquant au cas du composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  où la terre rare est l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Son environnement est formé par les atomes d'oxygène et de zirconium (schéma 3.3.b). Ces charges imposent une symétrie telle que seuls les opérateurs  $\hat{O}_{20}, \hat{O}_{40}, \hat{O}_{43}, \hat{O}_{60}, \hat{O}_{63}, \hat{O}_{66}$  de l'équation 3.1, donnant l'équation 3.3, doivent être pris en compte.

Dans le cas de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , trois électrons sont présents sur la couche  $l = 3$  et sont à distribuer parmi  $2 \times (2 \times 3 + 1) = 14$  états. Il y a donc  $C_{14}^3 = \frac{14!}{3!(14-3)!} = 364$  micro-états à trois électrons. Si l'on suit les règles de Hund établies dans la partie 3.1.2 alors ces 364 micro-états se scindent en plusieurs blocs. Plus particulièrement le premier bloc est composé de 10 états avec un moment orbital effectif  $L = 6$  et un spin  $S = 3/2$  pour un moment cinétique total  $J = 9/2$ . Ces 10 états composant le premier multiplet sont :  $J_z = -9/2, -7/2, -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$  et  $9/2$ .

Le premier multiplet excité est lui composé de 12 états allant de  $J_z = -11/2$  à  $11/2$  avec un moment orbital effectif  $L = 6$  et un spin  $3/2$ . Dans le cas du  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , le premier multiplet excité se situe à 237meV.

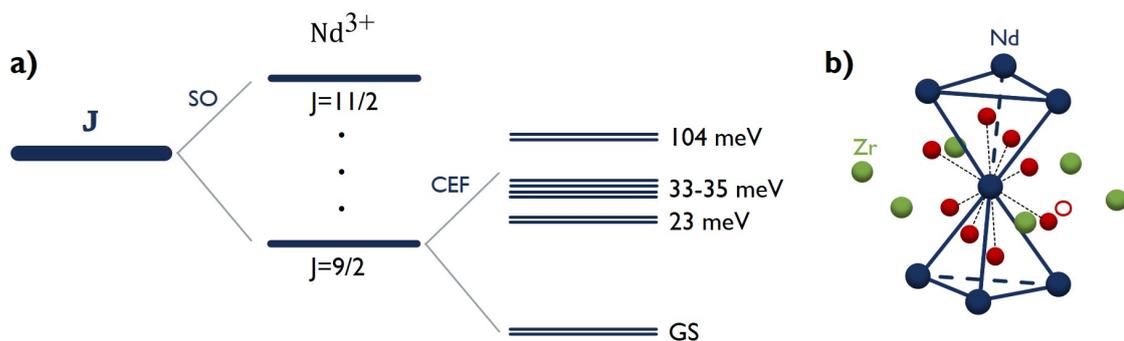


FIGURE 3.3 – a - Schéma montrant les dix états dégénérés  $J = 9/2$  qui avec la levée de dégénérescence du champ cristallin donne les cinq doublets allant de 0meV à 104meV. En amont est présente la levée de dégénérescence Spin Orbite (SO). b - Schéma de l'environnement des ions de terre rare de néodyme (bleu) composé de zirconium (vert) et d'oxygène (rouge). On y voit six atomes de zirconium et huit atomes d'oxygène entourant l'ion central  $\text{Nd}^{3+}$ .

Le moment cinétique total étant de  $J = 9/2$ , la levée de dégénérescence du champ cristallin scinde le multiplet en 5 doublets. Cette levée de dégénérescence est à l'origine des propriétés magnétiques de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Les auteurs des références [36–38] ont proposé des valeurs pour les coefficients  $B_{n,m}$ . Ces coefficients sont reportés dans le tableau 3.1. Les auteurs des références [36, 37] ont tenu compte de tous les multiplets (fondamental et excité). Les auteurs des références [38] se sont placés dans le cadre du formalisme de Stevens dans lequel seul le multiplet fondamental est considéré pour définir le champ cristallin.

Pour affiner ces coefficients, il faut ajuster la valeur des niveaux en énergie  $E_i$  observés par des mesures de diffusion inélastique de neutrons et les confronter à des mesures de chaleur spécifique ou du moment

magnétique.

$(n, m)$	$B_{n,m}$ (meV)		
	[38]	[36]	[37]
(2, 0)	-16.4	57.0	49.2
(4, 0)	509.5	396.7	408.9
(4, 3)	9.5	140.3	121.6
(6, 0)	242.2	122.9	148.1
(6, 3)	0.86	-73.5	-98.0
(6, 6)	-76.7	126.6	139.1

TABLE 3.1 – Tableau des coefficients  $B_{n,m}$  déterminés dans la littérature des auteurs [36–38] exprimés en meV.

A partir des valeurs de ces coefficients  $B_{n,m}$  et en diagonalisant  $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$ , nous obtenons les énergies et les facteurs  $g$  récapitulés dans le tableau 3.2.

Paramètre	[38]	[38]*	[36]	[36]*	[37]	[37]*
$E_{3,4}$	21.1	21.8	22.1	23.3	23.4	24.1
$E_{5,6}$	32.3	33.5	31.2	38.5	34.3	42.2
$E_{7,8}$	34.3	34.5	32.3	39.7	35.8	43.6
$E_{9,10}$	102.5	109.3	96.4	99.7	106.2	108.2
$g_{\parallel}$	5.6	4.55	5.2	4.9	5.0	4.6
$g_{\perp}$	0	0	0	0	0	0

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif des différents niveaux d'énergie  $E_i$  pour les trois références et dans les deux formalismes : multiplet fondamental isolé (colonne marquée d'une \*) et multiplet fondamental couplé aux multiplets excités (colonne non marquée d'une \*).

Des coefficients  $B_{n,m}$ , il est également possible de calculer les fonctions d'onde (dont le calcul est plus détaillé par la suite et dans l'annexe 8.1.2) qui sont récapitulées dans le tableau 3.3 :

Ces trois tableaux permettent d'établir le schéma de champ cristallin selon les deux approches possibles : multiplet fondamental isolé (colonnes marquées d'une \*) ou couplé aux contributions des multiplets excités (colonnes non marquées d'une \*).

Le multiplet fondamental se compose de 5 doublets situés autour de 0meV, 23meV, 34meV, 35meV et 104meV, selon la levée de dégénérescence présentée sur le schéma 3.3.a). L'ensemble de ces calculs et mesures montrent que la levée de dégénérescence induit un très fort splitting au sein du multiplet fondamental. Les doublets du multiplet fondamental vont en effet de 0meV à 100meV, ce qui n'est pas négligeable face à l'énergie du premier multiplet excité  $J = 11/2$  se trouvant à 237meV. Les deux étant du même ordre d'énergie, l'approximation qui consiste à considérer un multiplet fondamental isolé n'est donc pas parfaitement justifiée : la fonction d'onde obtenue s'écrit donc principalement comme une combinaison linéaire

$J_z$	[38]		[36]		[37]		[37]*	
-9/2	0.878	0.008	0.898	0.009	0.871	0.035	0.894	0.0
-7/2								
-5/2								
-3/2	0.047	-0.477	-0.057	0.435	-0.211	0.442	-0.260	-0.336
-1/2								
+1/2								
+3/2	-0.477	-0.047	0.435	0.057	0.442	0.211	0.336	-0.260
+5/2								
+7/2								
+9/2	-0.008	0.878	-0.009	0.898	-0.036	0.872	0.0	0.894

TABLE 3.3 – Tableau récapitulatif des coefficients associés aux fonctions d’onde des deux états du doublet dans les deux formalismes pour la référence [37] : multiplet fondamental isolé (colonne marquée d’une \*) et multiplet fondamental couplé aux multiplets excités (colonne non marquée d’une \*).

des états du multiplet fondamental avec une légère contribution du premier multiplet excité  $J = 11/2$  (en rouge dans les résultats des calculs présentés en annexe 8.1.2, et plus particulièrement le tableau 8.3).

Il est à noter que la fonction d’onde du doublet fondamental est uniquement composée de composantes  $\pm 3/2$  et  $\pm 9/2$ .

### Nature dipolaire-octupolaire

Il a été établi que les terres rares de type Kramers peuvent potentiellement être de type dipôle-octupole. Néanmoins cette seule condition n’est pas suffisante pour obtenir une nature dipolaire-octupolaire, ce cas se rencontre en particulier lorsque l’anisotropie est de type Ising. Les terres rares pouvant satisfaire ces conditions sont les terres rares présentés dans les schémas 3.4 présentant les configurations électroniques du néodyme où  $J = 9/2$  (3.4.a), du dysprosium où  $J = 15/2$  (3.4.b), du cérium où  $J = 5/2$  (3.4.c) et du samarium où  $J = 5/2$  (3.4.d).

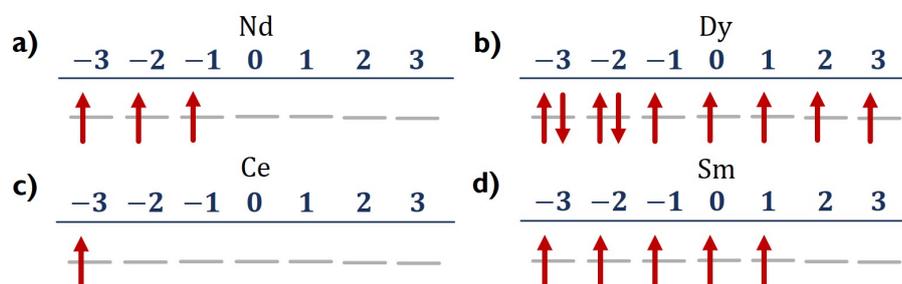


FIGURE 3.4 – Schémas des configurations électroniques pour différents terres rares de type Kramers ayant une anisotropie de type Ising et pouvant ainsi prétendre à une nature dipolaire-octupolaire : Nd ( $n = 3$ ) (a), Dy ( $n = 9$ ) (b), Ce ( $n = 1$ ) (c) et Sm ( $n = 5$ ) (d).  $n$  représente le nombre d’électron de la couche 4f.

Nous allons voir comment comprendre cette appellation “dipolaire-octupolaire”. Pour le multiplet fondamental dans le cas du néodyme, en ne considérant pas la petite contribution provenant du multiplet excité,

il est possible d'écrire :

$$|\phi\rangle \approx \sum_{m=-J, J} a_m |J = 9/2, m\rangle \quad (3.4)$$

c'est à dire une combinaison linéaire des états du multiplet fondamental  $J = 9/2$ . Il est maintenant intéressant de regarder quels opérateurs particuliers ont des effets sur le moment magnétique afin d'en déduire les propriétés de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Comme indiqué dans l'annexe 8.1.2, dans le cas du néodyme les fonctions d'onde du doublet fondamental et des doublets excités sont décrites par l'une de ces formes :

$$\begin{aligned} |u_1\rangle &= (a_1, 0, 0, b_1, 0, 0, c_1, 0, 0, d_1), \\ |u_2\rangle &= (0, a_2, 0, 0, b_2, 0, 0, c_2, 0, 0), \\ |u_3\rangle &= (0, 0, a_3, 0, 0, b_3, 0, 0, c_3, 0) \end{aligned} \quad (3.5)$$

avec la condition de normalisation  $a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1$ ,  $a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1$  et  $a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 = 1$  et sont respectivement des sous-espaces à 4, 3 et 3 dimensions (selon le nombre de coefficients à déterminer). Les calculs numériques présentés dans l'annexe 8.1.2 indiquent que la fonction d'onde fondamentale est de la forme  $|u_1\rangle$ , et de la même façon, le second vecteur composant le doublet est de la forme :

$$|u'_1\rangle = (-d_1, 0, 0, c_1, 0, 0, -b_1, 0, 0, a_1) \quad (3.6)$$

Toutes les autres fonctions d'onde permettant de décrire les doublets à 23meV, 34meV, 35meV et 104meV ont la forme d'une des équations 3.5. Le premier doublet excité étant à 23meV ( $\approx 260\text{K}$ ), on peut considérer qu'à basses températures, les propriétés magnétiques sont déterminées par le doublet fondamental uniquement.

A partir de ces approximations, nous pouvons définir un pseudo-spin 1/2 dont les propriétés découlent de celles du doublet fondamental. En utilisant la formulation explicite de la fonction d'onde, nous pouvons calculer la projection de différents opérateurs (de nature multipolaire) sur le sous-espace formé par  $|u_1\rangle$  et  $|u'_1\rangle$ . Par la suite, pour alléger l'écriture, on considère les projections telles que  $\hat{J}_{x,y,z} = \langle u_1 | \hat{J}_{x,y,z} | u_1 \rangle$ .

Dans un premier temps, on rappelle :

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= \frac{1}{2}(J^+ + J^-) \\ \hat{J}_y &= \frac{1}{2i}(J^+ - J^-) \end{aligned}$$

Pour les opérateurs dipolaires  $\hat{J}_x$ ,  $\hat{J}_y$  et  $\hat{J}_z$  :

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= 0 \\ \hat{J}_y &= 0 \\ \hat{J}_z &= \begin{pmatrix} -\mu & v_x \\ v_x & \mu \end{pmatrix} \end{aligned}$$

où  $v_x$  et  $\mu$  sont les coefficients des opérateurs calculés. On trouve que seul  $\hat{J}_z$  est non nul, indiquant des moments Ising parfaits. Ces deux coefficients s'écrivent :

$$\begin{aligned}\mu &= 3/2 (\cos 2\phi + 2 \cos 2\theta) \\ v_x &= -3 \sin 2\phi \sin 2\theta\end{aligned}$$

Avec les angles  $\phi$  et  $\theta$  qui sont reliés à la définition des vecteurs propres (en annexe 8.1.3). Si maintenant on s'intéresse à des opérateurs quadrupolaires :

$$\begin{aligned}\hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_x &= 0 \\ \hat{J}_x \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_x &= 0 \\ \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y &= 0\end{aligned}$$

Le résultat de la projection est nul, indiquant que l'ion néodyme ne porte pas ces moments quadrupolaires.

Nous pouvons maintenant regarder le cas des opérateurs de nature octupolaire. Par exemple :

$$\begin{aligned}\hat{O}_{3+3} = (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) &= \begin{pmatrix} -\gamma & w_x \\ w_x & \gamma \end{pmatrix} \\ \hat{O}_{3-3} = i(\hat{J}_+^3 - \hat{J}_-^3) &= \begin{pmatrix} 0 & -iw_y \\ iw_y & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{O}_{30} = \hat{J}_z + 5\hat{J}_z^3 - J^2 \hat{J}_z &= \begin{pmatrix} \gamma' & w'_x \\ w'_x & -\gamma' \end{pmatrix}\end{aligned}$$

avec les coefficients  $\mu, v_x, \gamma, w_x, w_y, \gamma', w'_x$  qui dépendent des valeurs des coefficients  $a_1, b_1, c_1$  et  $d_1$  (le calcul de ses coefficients est développé dans l'annexe 8.1.3) et qui ont été calculés dans l'approximation du doublet isolé. Ils sont référencés dans le tableau 3.4 pour les différentes références. Nous pouvons représenter la projection de ces opérateurs en termes de matrice de Pauli. Pour rappel :

$$\sigma_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

où  $i$  est l'unité imaginaire des nombres complexes. Il est alors possible de réécrire ces opérateurs sous la forme :

$$\begin{aligned}
\hat{J}_z &= 2 (\mu\tau^z + v_x\tau^x) \\
\hat{O}_{3+3} &= 2 (\gamma\tau^z + w_x\tau^x) \\
\hat{O}_{3-3} &= 2 w_y\tau^y \\
\hat{O}_{30} &= 2 (\gamma'\tau^z + w'_x\tau^x)
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Paramètre	[38]	[36]	[37]
$\mu$	3.13	3.35	3.18
$v_x$	0	0	0
$\gamma$	0.38	12.1	44.3
$w_x$	18.9	65.2	59.6
$w_y$	-73.5	-19.9	-14.4

TABLE 3.4 – Tableau récapitulatif des paramètres  $\mu, v_x, \gamma, w_x, w_y$  calculé dans l’approximation du doublet fondamental isolé.

Nous pouvons rapidement remarquer que la combinaison de  $\tau^z$  et  $\tau^x$  est présente à la fois dans l’opérateur dipolaire  $J_z$  ainsi que dans les opérateurs octupolaires  $\hat{O}_{3+3}$  et  $\hat{O}_{30}$ . Quant à  $\tau^y$ , nous le retrouvons uniquement dans la définition de l’opérateur octupolaire  $\hat{O}_{3-3}$ .

Les fonctions d’onde définies pour le néodyme dans les équations 3.5 mettent en avant que le pseudo-spin ne se transforme pas comme un pseudo-vecteur habituel. En comparant les équations avec les valeurs des paramètres déterminés dans le tableau 3.4, il est possible de remarquer que  $v_x$  est nul ou presque nul. Ce résultat indique que l’opérateur dipolaire  $J_z$  ne s’exprime en réalité qu’en fonction de la composante  $\tau^z$  et donc confirme que cette dernière est purement dipolaire dans le cas de ce composé.

De façon intéressante, la composante  $\tau^x$ , qui est de nature octupolaire, peut se coupler avec la composante  $\tau^z$ . C’est l’origine du terme  $\mathcal{J}^{xz}$  dans le Hamiltonien 1.5. La composante  $\tau^y$  est quant-à-elle directement reliée à un opérateur octupolaire.

Cette association de composantes dipolaires et octupolaires a donné naissance à l’expression “dipôle-octupole”, utilisée pour qualifier le doublet fondamental de l’ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Le modèle se base donc sur le Hamiltonien 1.5 introduit lors du premier chapitre.

## 3.2 Détermination du champ cristallin dans les composés substitués

### 3.2.1 Mesures et analyses du champ cristallin

Les résultats sur l’échantillon pur ont été mesurés avant le commencement de ma thèse. Les résultats des quatre échantillons dopés ont été réalisés sur l’instrument 2T (@LLB) et les deux échantillons dopés au lanthane ont également pu être mesurés sur l’instrument PANTHER (@ILL), entré en fonctionnement en

2020.

Pour les mesures PANTHER, nous avons également réalisé des mesures dites “boite vide” sans échantillon afin de mieux visualiser les niveaux de CEF pouvant être masqués par des phonons liés à l’instrument. Pour des raisons de temps de mesure, ces mesures supplémentaires n’ont pu être réalisées sur 2T que pour les échantillons dopés au lanthane.

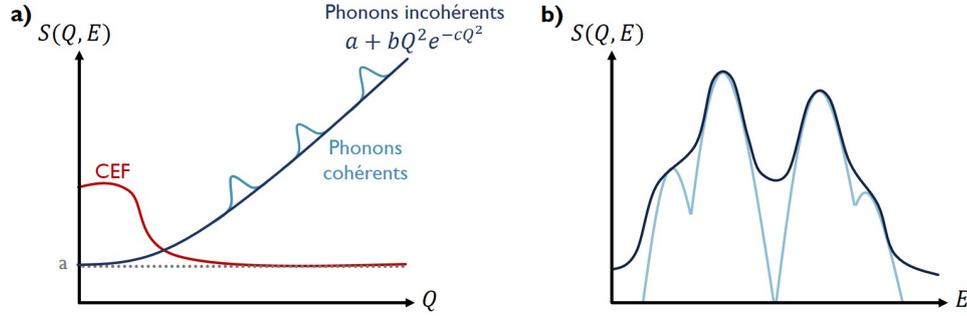


FIGURE 3.5 – a - Schéma d’un coupe à une énergie choisie présentant l’évolution de l’intensité  $S(Q, E)$  en fonction de  $Q$ . En rouge, l’évolution attendue lorsque le niveau d’énergie est lié au champ cristallin (noté CEF) avec une forte intensité à faibles valeurs de  $Q$ . En bleu, l’évolution attendu lorsque l’on observe un phonon incohérent (bleu foncé) avec une intensité qui augmente de façon quadratique en fonction de  $Q$ , si les phonons sont cohérents nous observerons des bosses à intervalle fixe (bleu clair). b - Schéma d’une coupe à un  $Q$  choisi présentant l’évolution de l’intensité  $S(Q, E)$  en fonction de  $E$ . En bleu foncé le  $S(Q, E)$  expérimental et en bleu clair le  $S(Q, E)$  calculé par le code numérique mis en place pour l’analyse des mesures de champ cristallin.

Dans ces expériences, nous mesurons des cartes des niveaux d’énergie liés au champ cristallin puis nous analysons des coupes à ces niveaux d’énergie pour interpréter ce que nous observons.

La figure 3.5.a met en avant que dans le cas d’un niveau de champ cristallin, on observe une bosse à basses valeurs de  $Q$ . Pour des phonons incohérents, l’intensité va croître avec l’augmentation de la valeur de  $Q$  avec parfois des signaux périodiques, dans le cas de phonons cohérents.

Des coupes à des valeurs de  $Q$  choisies sont aussi réalisées. C’est à partir de celles-ci que nous pouvons déterminer la valeur des coefficients de Stevens  $B_{n,m}$  et ainsi les comparer aux coefficients estimés pour le composé pur.

Dans ce code numérique, nous nous basons sur le Hamiltonien défini par l’équation 3.3 dans l’approximation du doublet fondamental, dont les opérateurs de Stevens  $O_{n,m}$  (équation 8.2) sont définis en annexe 8.1.1. Nous réalisons le calcul des vecteurs et valeurs propres  $\{|n\rangle, E_n\}$  à travers la diagonalisation de cet Hamiltonien, puis nous nous en servons pour calculer  $S_{Q,\omega}$  défini par :

$$S_{Q,\omega} = \sum_{n,m} \left( \sum_{a,b} \langle n|S^a|m\rangle \langle m|S^b|n\rangle \times (\delta_{ab} - \frac{Q^a Q^b}{Q^2}) \right) \delta(\omega - (E_n - E_m)) \quad (3.8)$$

Le calcul permet de comparer les coupes expérimentales à  $Q$  donné aux niveaux d’énergies déterminés par le calcul (figure 3.5.b) afin de fitter les coefficients  $B_{n,m}$ .

Nous suivons cette méthode pour les quatre échantillons substitués.

### 3.2.2 Le champ cristallin des composés substitués au lanthane

Les premières déterminations du champ cristallin se font sur les deux composés de poudre substitués au lanthane sur le site du néodyme.

#### Premières mesures du champ cristallin sur l'instrument 2T

Les premières mesures ont été réalisées sur l'instrument 2T (@LLB). Le but était d'avoir une première idée de l'évolution du champ cristallin. Le flux sur cet instrument permet d'utiliser des neutrons de hautes énergies (petites longueurs d'ondes) ce qui nous permet d'étudier les transitions dans une grande gamme d'énergies. Ces transitions sont caractérisées par une intensité maximale à petite valeur de  $Q$ , au contraire des phonons qui sont caractérisés par une forte augmentation avec l'augmentation de  $Q$ .

Nous avons pu réaliser des mesures entre 0meV et 50meV pour des  $Q$  allant de  $1\text{\AA}^{-1}$  à  $5\text{\AA}^{-1}$ . Pour ces deux mesures nous avons pu procéder à des mesures de boîte vide permettant de nous affranchir d'une partie du bruit de fond lié à l'expérience. Ces transitions sont présentées sur les figures 3.6.(a-b) pour le composé substitué 10% (a) et 20% (b) à une température de 4K. Avec ces mesures, nous ne pouvons pas atteindre les énergies à plus de 100meV, il est toutefois possible de voir les trois premiers niveaux d'énergie décrits dans les sections précédentes : niveaux se situant à 24meV et 34-35meV (qui comprend deux niveaux très proches).

Nous pouvons constater que les niveaux d'énergies sont similaires à ceux trouvés pour le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  à 1meV près soulignant que le champ cristallin ne semble pas affecté par la substitution au lanthane. La figure 3.6.c est une coupe réalisée en moyennant sur l'ensemble des valeurs de  $Q$  (afin d'augmenter la statistique) montrant l'évolution de l'intensité en fonction de l'énergie avec le calcul du code numérique pour fitter les niveaux en énergie : en rouge pour le composé dopé 10% et en bleu pour le composé dopé 20%. Cette coupe met en avant que les niveaux d'énergie sont identiques pour les deux échantillons substitués. Les mesures réalisées sur PANTHER permettront de mettre plus en valeur ces résultats.

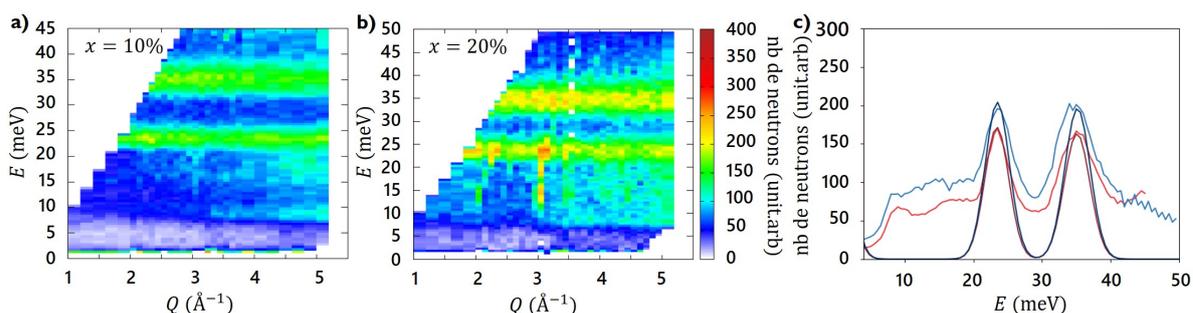


FIGURE 3.6 – (a-b) - Cartes en intensité (nombre de neutrons) de l'énergie  $E$  en meV en fonction du paramètre  $Q$  en  $\text{\AA}^{-1}$  réalisées à 4K pour une énergie incidente de 50meV pour les deux composés dopés : 10% (a) et 20% (b). Les résultats sont soustraits avec les mesures de boîte vide. c - Coupes en moyenne sur l'ensemble des valeurs en  $Q$  présentant l'évolution de l'intensité en fonction de l'énergie ainsi que le résultat du fit par le code numérique pour les deux échantillons : 10% (rouge) et 20% (bleue).

Nous avons également pu réaliser des mesures à un  $Q$  choisi, ici  $2.8\text{\AA}^{-1}$  pour lequel nous avons accès aux trois niveaux d'énergie 24meV et 34-35meV et à la transition entre ces niveaux. Cette transition apparaît lorsque la température augmente et doit être observée aux alentours de 10meV. Nous avons donc mesuré à

ce  $Q = 2.8\text{\AA}^{-1}$  l'évolution de l'intensité en fonction de l'énergie à plusieurs températures allant de 5K à 300K. Les résultats de ces expériences sont montrés dans les figures 3.7.(a-c) en dégradé de rouge pour le composé 10% et en dégradé de bleu pour le composé 20%. Les courbes n'ont pas une bonne statistique car les mesures ont été réalisées très rapidement mais nous pouvons tout de même les comparer aux résultats des calculs du codes via les figures 3.7.(b-d).

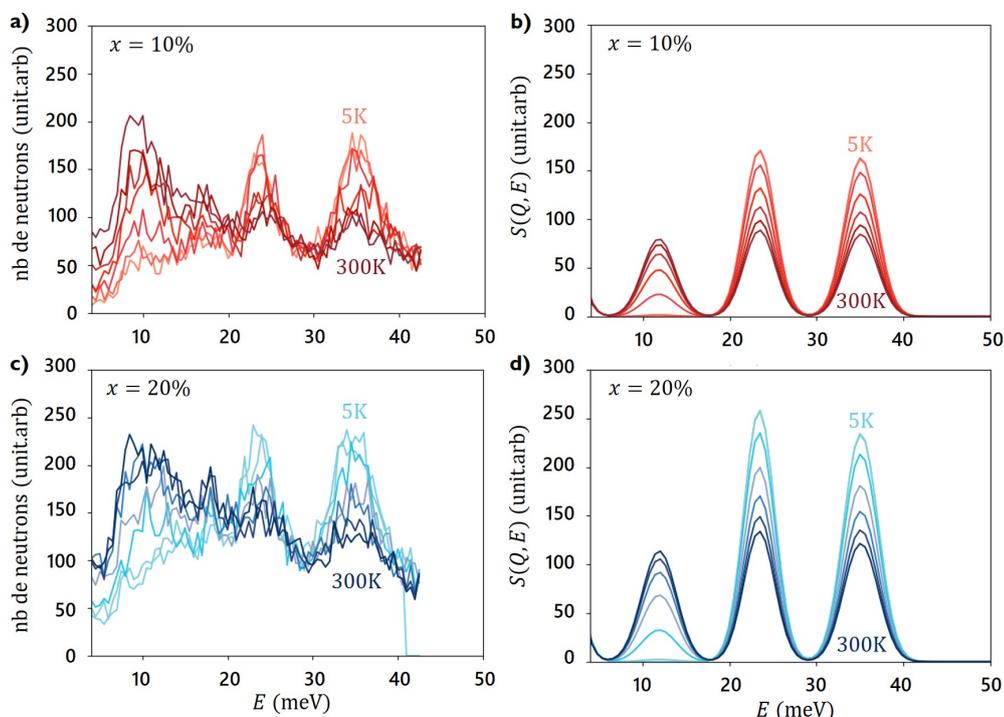


FIGURE 3.7 – Coupes réalisées à  $Q = 2.8\text{\AA}^{-1}$  présentant l'intensité en fonction de l'énergie pour les deux échantillons dopés 10% (a) et 20% (c) pour plusieurs températures allant de 5K à 300K, ainsi que les résultats des calculs du code numérique dans les mêmes conditions pour les deux échantillons (10% (b) et 20%(d)).

Ces figures mettent en avant un comportement similaire, et attendu, pour les deux composés : avec l'augmentation de la température et les échanges entre les niveaux d'énergie 24meV et 34-35meV, un niveau d'énergie apparaît à 10meV et dont l'intensité croit avec l'augmentation de la température. On observe des différences d'intensité relative entre les prévisions numériques et l'expérience, ce qui peut en partie s'expliquer par le fait que le calcul ne tient pas compte du background expérimental.

Ces premiers résultats permettent d'avoir une bonne idée de l'évolution du champ cristallin pour les deux échantillons substitués en comparaison avec le composé pur, que nous pouvons mieux définir sur l'instrument PANTHER.

### Mesures du champ cristallin sur l'instrument PANTHER

A la suite des premières mesures sur l'instrument 2T, nous avons pu réaliser des mesures sur l'instrument PANTHER, un instrument en temps de vol idéal pour étudier le champ cristallin des échantillons. Dans le cadre de ces mesures, nous avons suivi la même démarche pour les deux échantillons dopés au lanthane,  $\text{Nd}_{2(1-x)}\text{La}_{2x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Les cartes représentant les différents niveaux d'énergie du champ cristallin

sont réalisées à plusieurs températures, allant de 1.5K à 250K. Nous nous sommes affranchis d'une partie du bruit provenant de l'expérience grâce à des mesures de boîte vide. Ces mesures sont réalisées sur un porte échantillon vide. L'énergie incidente utilisée pour les mesures est de 50meV et les mêmes types de mesures que sur 2T sont réalisées sur PANTHER.

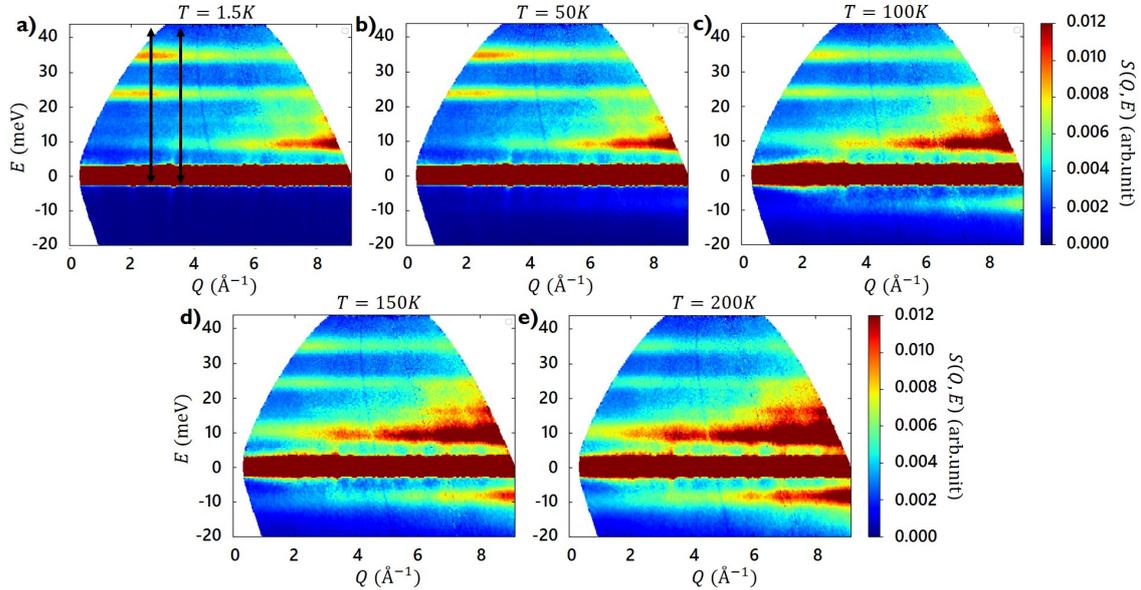


FIGURE 3.8 – Cartes en intensité soustraites du bruit de fond (nombre de neutrons) de l'énergie  $E$  en meV en fonction du paramètre  $Q$  en  $\text{\AA}^{-1}$  réalisées à plusieurs températures pour le composé  $\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$  : 1.5K (a), 50K (b), 100K (c), 150K (d) et 200K (e). Les mesures sont réalisées avec une énergie incidente de 50meV. Les flèches noires indiquent la direction des coupes réalisées pour deux  $Q$  :  $2.35\text{\AA}^{-1}$  et  $3.5\text{\AA}^{-1}$ .

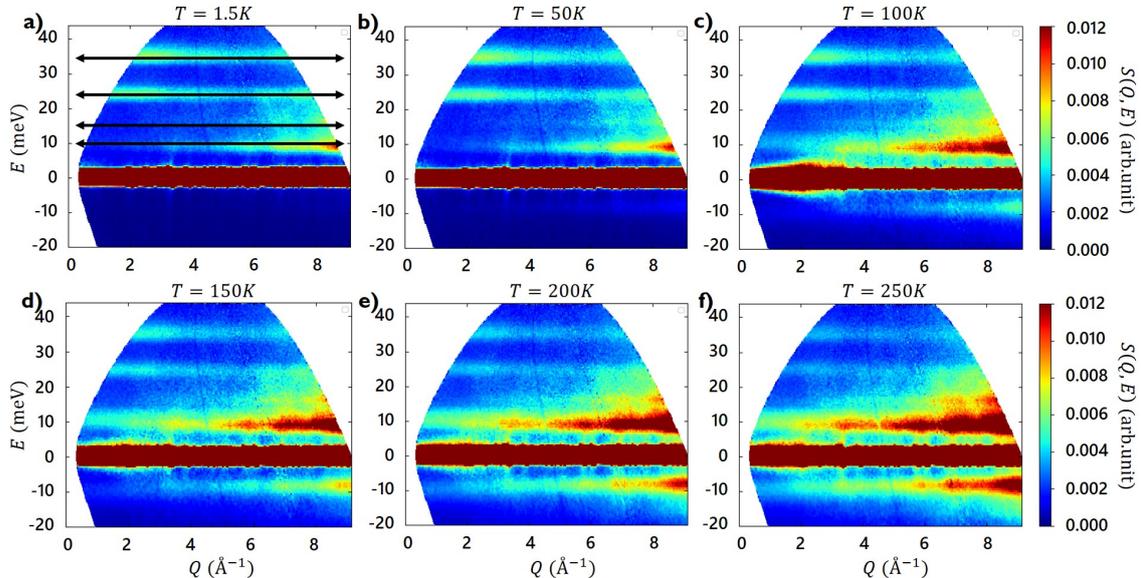


FIGURE 3.9 – Cartes en intensité soustraites du bruit de fond (nombre de neutrons) de l'énergie  $E$  en meV en fonction du paramètre  $Q$  en  $\text{\AA}^{-1}$  réalisées à plusieurs températures pour le composé  $\text{Nd}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{Zr}_2\text{O}_7$  : 1.5K (a), 50K (b), 100K (c), 150K (d), 200K (e) et 250K (f). Les mesures sont réalisées avec une énergie incidente de 50meV. Les flèches noires indiquent la direction des coupes réalisées pour quatre  $E$  : 10meV, 15meV, 25meV et 35meV.

Les niveaux d'énergie du champ cristallin sont montrés sur les figures 3.8 pour l'échantillon dopé à 10% en lanthane et sur les figures 3.9 pour celui dopé à 20%. Comme dans la section précédente, ces mesures nous permettent d'accéder aux trois premiers niveaux : 24meV et 34-35meV. On retrouve les mêmes résultats que sur 2T avec notamment l'apparition d'un niveau à 10meV (peuplement du niveau à 24meV). Ces transitions semblent prendre de l'importance à environ 100K où nous pouvons observer une ligne continue d'intensité, en partie cachée par la présence de phonons.

Autour de 15meV nous observons des phonons caractérisés par leur très grande intensité à grande valeur de  $Q$ , visible dans les deux échantillons et qui prend de l'ampleur avec l'augmentation de la température. Nous retrouvons des résultats similaires à ceux présentés pour 2T, confirmant ainsi que les niveaux d'énergie sont équivalents à ceux trouvés dans le composé pur à 1meV près. La résolution de l'appareil n'est pas suffisamment pointue pour être capable de séparer les deux niveaux 34 et 35meV et confirmer ainsi que l'on a bien deux niveaux voisins à cette énergie.

Pour approfondir cette exploitation des cartes des niveaux de champ cristallin, nous réalisons des coupes à des valeurs de  $Q$  choisies (selon les flèches noires de la courbe 3.8.a) pour les deux échantillons. Ces coupes présentent donc l'évolution de l'intensité  $S(Q, E)$  en fonction de l'énergie à deux valeurs de  $Q$ ,  $2.35\text{\AA}^{-1}$  et  $3.5\text{\AA}^{-1}$  choisies car elles permettent de visualiser les trois niveaux d'énergie de CEF ainsi que le niveau associé à la transition à 10meV, pour les deux échantillons dopés 10% (figures 3.10.(a-b)) et 20% (figures 3.10.(c-d)). Ces coupes mettent en avant que les niveaux d'énergies sont similaires pour les deux taux de substitution. Celui-ci ne semble donc pas influencer le déplacement de ces niveaux jusqu'à une valeur d'au moins 20%, soulignant une grande stabilité des propriétés magnétiques de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  face à ce désordre.

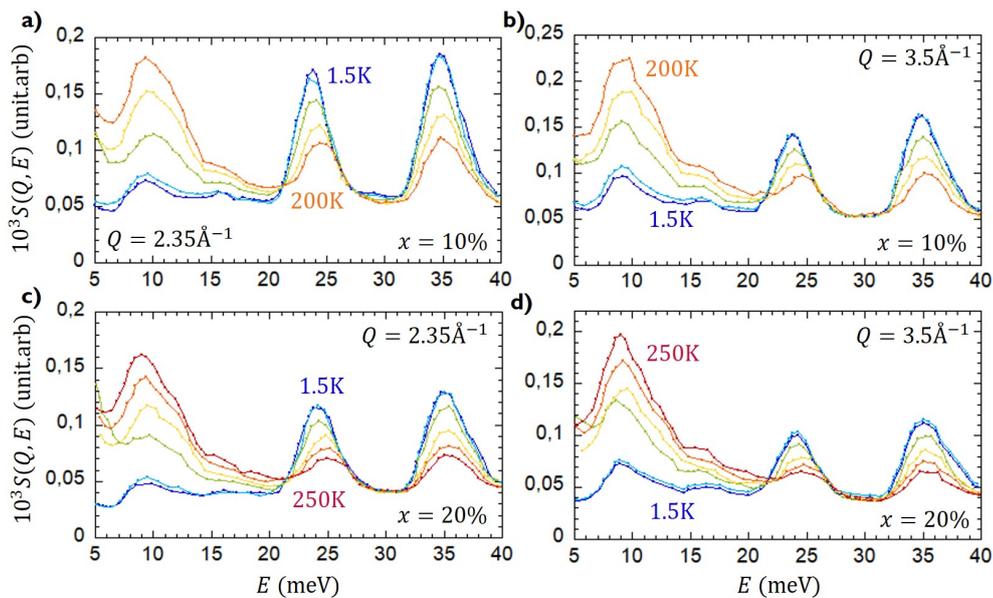


FIGURE 3.10 – Coupes réalisées à une énergie incidente de 50meV pour deux valeurs de  $Q$ , qui sont  $2.35\text{\AA}^{-1}$  et  $3.5\text{\AA}^{-1}$ , présentant l'intensité en fonction de l'énergie pour les deux échantillons dopés 10% (a-b) et 20% (c-d) pour plusieurs températures allant de 1.5K (courbes bleues) à 250K (courbes rouges). Les figures sont les coupes extraites des cartes soustraites du bruit de fond.

Ces coupes en fonction de la température, allant de 1.5K (courbes bleues) à 250K (courbes rouges), permettent également d'observer la croissance du niveau à 10meV traduisant l'excitation depuis le niveau à 24meV vers ceux à 34-35meV. Nous voyons donc l'augmentation du peuplement du premier niveau excité au détriment du fondamental dont l'intensité va décroître avec l'augmentation de la température, ce qui était prévu numériquement avec les résultats montrés sur 2T (figures 3.7.(b-d)).

Des coupes à des niveaux d'énergie choisis ont également pu être réalisées, afin d'observer l'évolution de l'intensité en fonction du paramètre  $Q$  pour toutes les températures. Les coupes sont présentées dans les figures 3.11 pour les deux échantillons dopés 10% (a-c-e-g) et 20% (b-d-f-h) aux niveaux d'énergie 10meV (a-b), 15meV (c-d), 25meV (e-f) et 35meV (g-h).

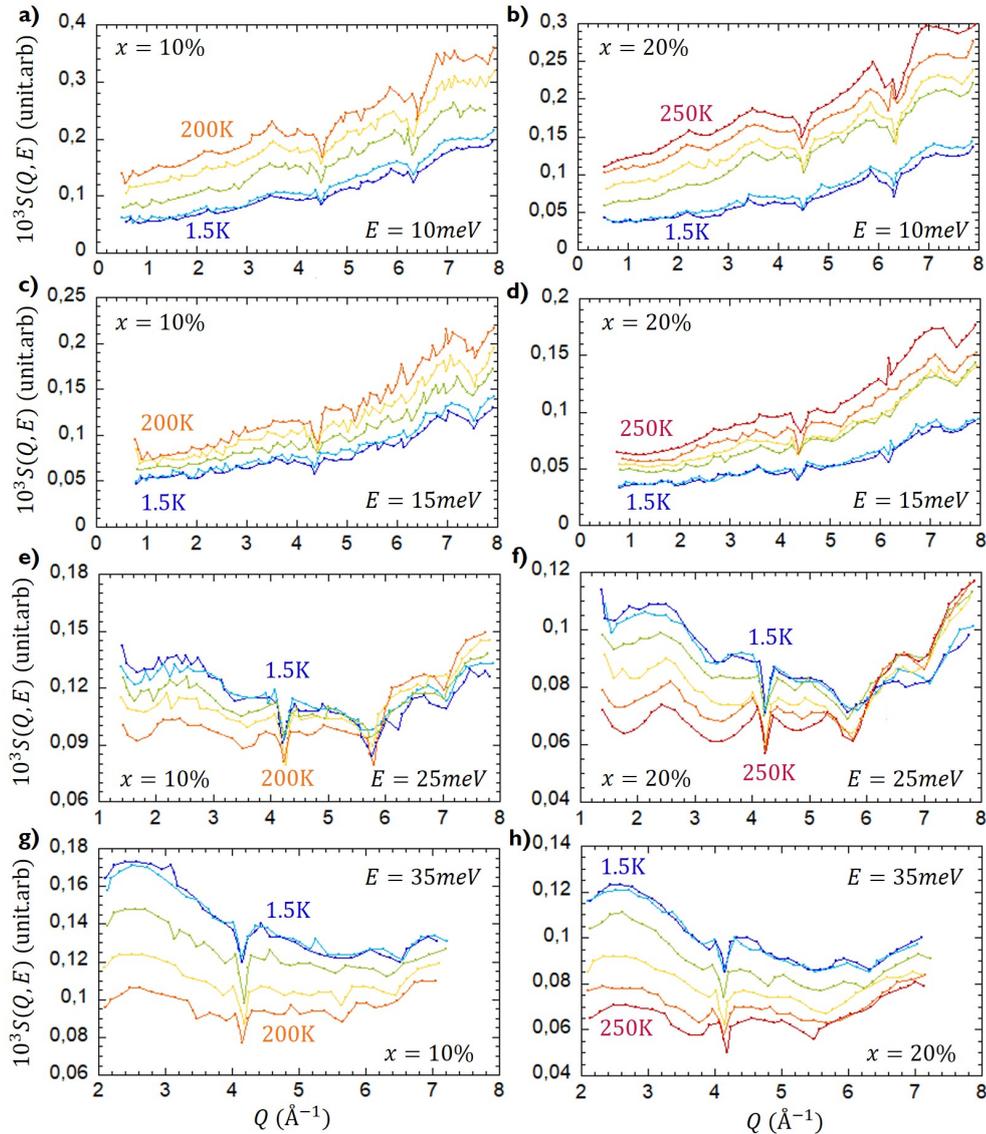


FIGURE 3.11 – Coupes réalisées à une énergie incidente de 50meV, pour quatre valeurs de  $E$ , 10meV, 15meV, 25meV et 35meV, présentant l'intensité en fonction du paramètre  $Q$  pour les deux échantillons dopés 10% (a-c-e-g) et 20% (b-d-f-h) pour plusieurs températures allant de 1.5K (courbes bleues) à 250K (courbes rouges). Les figures sont les coupes extraites des cartes soustraites du bruit de fond.

Les coupes à 15meV montrent une augmentation de l'intensité pour les grandes valeurs de  $Q$  caractéristique d'un phonon. Les coupes à 25meV et 35meV présentent une bosse à bas  $Q$ . Pour la coupe à 25meV, une trace du phonon à 15meV semble présente au travers d'une forte augmentation à  $Q > 6\text{\AA}^{-1}$ . Pour l'évolution à 10meV nous pouvons avoir un doute quant à la nature du signal. Les cartes et les coupes en  $Q$  semblent indiquer que l'on observe une transition entre niveaux excités lié au champ cristallin mais la coupe en énergie montre plutôt une évolution signature d'un phonon. Il est possible d'expliquer cela car le signal du phonon à 15meV est très intense par rapport aux niveaux de CEF et s'étale donc en énergie. A basses températures, on ne voit que le phonon ce qui est cohérent car les échanges entre les niveaux 24meV et 34-35meV n'ont pas encore commencé, seul le doublet fondamental est peuplé. A plus hautes températures, le phonon cache l'intensité croissante de ce niveau de transition.

Les mesures réalisées en temps de vol, permettent de confirmer les résultats trouvés en amont sur 2T : on retrouve ainsi les niveaux d'énergie à 25meV et les deux niveaux à 34-35meV. De plus, nous retrouvons un niveau de transition à 10meV. Les coupes à  $Q$  fixé permettent de déterminer les valeurs des coefficient  $B_{nm}$  qui sont répertoriés dans le tableau 3.5 et nous en discuterons dans la partie 3.2.4 en regard avec ceux déterminés pour le composé pur et les composés dopés en titane.

### Bilan

Les expériences pour déterminer les niveaux de champ cristallin dans les deux composés substitués au lanthane ont mis en évidence une grande similarité avec les résultats trouvés sur le composé pur. Ceci nous indique que malgré le pourcentage de dopage allant jusqu'à 20% (c'est-à-dire environ trois atomes de néodyme sur 16 remplacés dans la maille), le champ cristallin n'est pas affecté alors que l'on touche directement au nombre total d'atomes magnétiques. L'environnement local n'étant pas affecté par cette substitution, il n'est pas forcément surprenant d'observer peu de changements entre les niveaux de champs cristallin du pur et des échantillons dopés au lanthane.

Ces similarités entre les échantillons substitués et le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  permettent de conclure que les propriétés magnétiques de l'ion magnétique de néodyme  $\text{Nd}^{+3}$  restent globalement inchangées.

### 3.2.3 Le champ cristallin des composés substitués au titane

Nous regardons par la suite le champ cristallin des deux composés substitués au titane sur le site du zirconium. L'environnement du néodyme est directement affecté et nous nous attendons à briser les symétries liées à l'environnement.

#### Premières mesures du champ cristallin sur l'instrument 2T

Les mesures de champ cristallin pour les échantillons dopés au titane ont été réalisées sur l'instrument 2T (@LLB).

Pour ces mesures sur les échantillons dopés au titane, nous avons pu réaliser des mesures entre 0meV et 50meV pour des  $Q$  allant de  $1\text{\AA}^{-1}$  à  $6\text{\AA}^{-1}$ . Nous n'avons pas pu mesurer les porte échantillons sans échantillon (mesure boîte vide). Ces transitions sont présentées sur les figures 3.12.(a-b) pour le composé

substitué 2.5% (a) et 10% (b) à une température de 4K. Avec ces mesures, nous observons trois niveaux de champs cristallin, ceux situés à 24meV et 34-35meV. Nous observons également des phonons entre 10meV et 20meV ainsi que possiblement autour de 40meV. Ces phonons donnent un signal beaucoup moins propre que pour les résultats des composés dopés au lanthane.

Nous retrouvons les mêmes niveaux d'énergie que dans le composé pur pour 1meV de différence : malgré un changement dans l'environnement, les niveaux de champ cristallin ne semblent pas affectés. La figure 3.12.c souligne que les niveaux de champ cristallin sont identiques entre les deux échantillons dopés au titane. Cette coupe est réalisée en moyennant sur l'ensemble des valeurs de  $Q$ . La figure montre l'évolution de l'intensité en fonction de l'énergie avec le calcul du code numérique pour fitter les niveaux en énergie : en orange pour le composé dopé 2.5% et en violet pour le composé dopé 10%.

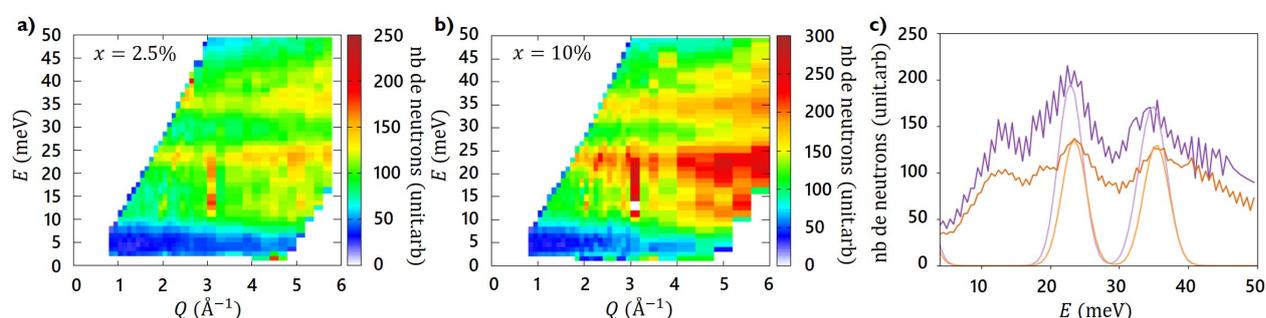


FIGURE 3.12 – (a-b) - Cartes en intensité réalisées à une énergie incidente de 50meV (nombre de neutrons) de l'énergie  $E$  en meV en fonction du paramètre  $Q$  en  $\text{\AA}^{-1}$  réalisées à 4K pour les deux composés dopés : 2.5% (a) et 10% (b). c - Coupes en moyenne sur l'ensemble des valeurs en  $Q$  présentant l'évolution de l'intensité en fonction de l'énergie ainsi que le résultat du fit par le code numérique pour les deux échantillons : 2.5% (orange) et 10% (violet).

Nous avons également pu réaliser des mesures à  $Q = 2.8\text{\AA}^{-1}$  qui comme précédemment donne accès aux trois niveaux d'énergie 24meV et 34-35meV ainsi qu'à l'énergie de transition entre ces deux niveaux aux alentours de 10meV. Nous avons mesuré l'évolution de l'intensité en fonction de l'énergie à plusieurs températures allant de 5K à 300K pour l'échantillon à 2.5%. Les résultats de ces expériences sont montrés dans la figure 3.13.(a) en dégradé de orange. Les mesures ont été réalisées rapidement ce qui explique la mauvaise statistique sur les coupes. Ces résultats sont comparés aux calculs du code via la figure 3.13.(b).

Ces figures mettent en avant un comportement similaire, et attendu, pour l'échantillon dopé 2.5% : avec l'augmentation de la température et les échanges entre le fondamental et le niveau à 24meV, un niveau d'énergie apparaît à 10meV et il va croître avec l'augmentation de la température. Nous aurions certainement le même résultat pour le composé dopé 10%. Ces mesures sont parasitées par les phonons se situant aux alentours de 10-20meV et qui faussent les intensités relatives entre les différents niveaux d'énergie. Les résultats permettent d'avoir une bonne idée de l'évolution du champ cristallin pour les deux échantillons substitués en titane en comparaison avec le composé pur : il reste presque inchangé malgré le changement de l'environnement des ions  $\text{Nd}^{+3}$ .

Les valeurs des coefficients  $B_{n,m}$  déterminés dans le cadre de ces résultats sont présentées dans le tableau

3.5 pour les deux échantillons dopés au titane. Les valeurs seront discutées dans la partie 3.2.4 au côté des valeurs trouvées pour le composé pur et les composés dopés au lanthane.

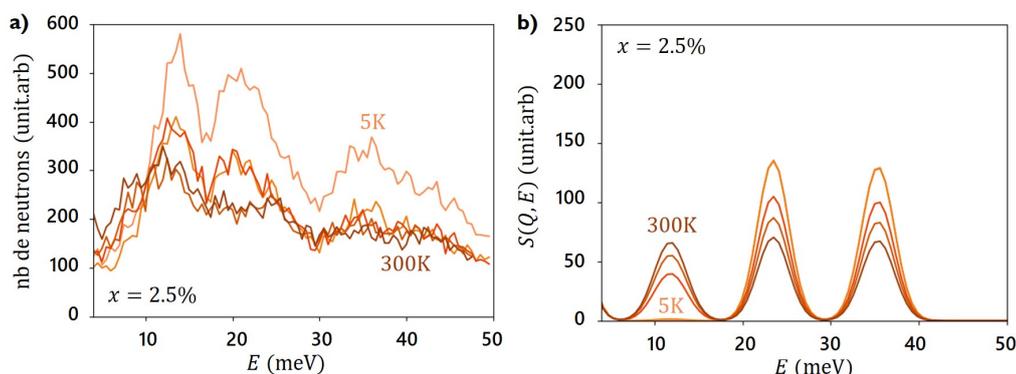


FIGURE 3.13 – Coupes réalisées à  $Q = 2.8\text{\AA}^{-1}$  présentant l'intensité en fonction de l'énergie pour l'échantillon dopé 2.5% (a) pour plusieurs températures allant de 5K à 300K, ainsi que les résultats des calculs du code numérique dans les mêmes conditions pour ce même échantillon (b).

### Bilan

Avec la substitution en titane, l'environnement est directement modifié pour le néodyme. Ici les mesures des niveaux de champs cristallin ont mis en avant que celui-ci n'était que très peu affecté par ces taux de substitution. On retrouve les mêmes niveaux d'énergies que ceux déterminés dans le composé pur, ces niveaux semblent cependant élargis dans le cas du composé dopé 10%.

Il est alors possible de considérer des valeurs des coefficients  $B_{n,m}$  similaires à ceux déterminés dans le cas du composé pur : les symétries ne sont vraisemblablement pas modifiées.

La première conclusion est que les propriétés de l'ion magnétique de néodyme  $\text{Nd}^{+3}$  ne changent pas. Nous allons revenir sur l'effet de la substitution dans les parties suivantes.

### 3.2.4 Discussions et conclusions

#### Déterminations des coefficients $B_{n,m}$

Les résultats présentés pour les quatre échantillons substitués ont mis en avant que le champ cristallin ne semblait que très peu affecté par la substitution. Nous reviendrons sur ce point dans un deuxième temps. Cette robustesse du champ cristallin se traduit au travers de la détermination des coefficients  $B_{n,m}$  réalisée grâce aux mesures et présentée dans le tableau suivant 3.5.

Pour affiner les valeurs des coefficients  $B_{n,m}$ , au vu du maintien des niveaux d'énergies à des valeurs similaires, nous sommes partis du principe que ces coefficients ne devaient pas varier au-delà de 10% des valeurs déterminées pour le composé pur. Ce postulat s'est trouvé concluant et les coefficients  $B_{n,m}$  obtenus varient très peu, ce qui est cohérent avec le fait que les niveaux d'énergie se situent aux mêmes énergies dans les composés substitués et le composé pur.

Il est néanmoins possible de remettre en question cette détermination. Nous nous sommes placés dans le cas où l'on ne considère que le multiplet fondamental, ce qui peut être sujet à erreur puisque comme nous

l'avons vu précédemment, le premier multiplet excité n'est pas forcément négligeable.

Echantillon	$B^{2,0}$	$B^{4,0}$	$B^{4,3}$	$B^{6,0}$	$B^{6,3}$	$B^{6,6}$	$\mu_{eff} (\mu_B)$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	-190	5910	110	2810	10	-890	2.42	4.8	0.0
Substitution au lanthane									
$\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$	-179	5985	110	2895	10	-976	2.61	5.2	0.0
$\text{Nd}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{Zr}_2\text{O}_7$	-175	5965	110	2915	10	-979	2.71	5.4	0.0
Substitution au titane									
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$	-180	6070	110	2870	10	-968	2.53	5.1	0.0
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	-180	6020	110	2795	10	-935	2.51	5.0	0.0

TABLE 3.5 – Tableau récapitulatif de tous les coefficients  $B^{n,m}$  déterminés en Kelvin pour les quatre échantillons substitués en comparaison avec le composé pur, ainsi que les différents paramètres établis.

$J_z$	La 10%		La 20%		Ti 2.5%		Ti 10%	
-9/2	0.869	0.000	0.869	0.000	0.874	0.000	0.878	0.000
-7/2								
-5/2								
-3/2	-0.039	-0.492	-0.038	-0.493	-0.039	-0.482	-0.041	-0.476
-1/2								
+1/2								
+3/2	0.492	-0.039	0.493	-0.038	0.482	-0.039	0.476	-0.041
+5/2								
+7/2								
+9/2	0.000	0.867	0.000	0.866	0.000	0.871	0.000	0.875

TABLE 3.6 – Tableau récapitulatif des coefficients associés aux fonctions d'onde des deux états du doublet dans le formalisme du multiplet fondamental isolé pour tous les échantillons substitués.

Les fonctions d'onde récapitulées dans le tableau 3.6 mettent en avant que les composantes du moment magnétique mélangent des moments  $\pm 3/2$  et  $\pm 9/2$  pour l'ensemble des échantillons substitués. Les coefficients des fonctions d'onde sont tous très proches de ceux trouvés dans le cas de l'échantillon pur.

### Influence de la substitution

Si maintenant nous nous intéressons à l'effet de la substitution, les résultats nous ont montré que les quatre échantillons substitués, au titane ou au lanthane, avaient les mêmes niveaux d'énergie que dans le composé pur et que nous pouvions utiliser les mêmes coefficients  $B^{n,m}$  pour analyser ces résultats. Lorsque l'on substitue au lanthane directement sur le site du néodyme, nous affectons le nombre d'ions magnétiques  $\text{Nd}^{3+}$  en les remplaçant par des ions non magnétiques de lanthane. Nous pouvons donc nous

attendre à ne pas briser les symétries établies dans le cadre du composé pur même si jusqu'à environ trois atomes de néodyme sont remplacés par du lanthane (pour un dopage de 20%) pour seize atomes dans une maille. Cette première substitution ne semble donc pas affecter le champ cristallin et de fait les propriétés magnétiques de l'ion magnétique  $\text{Nd}^{3+}$  restent inchangées. On note tout de même que les facteurs  $g$  augmentent pour les deux substitutions.

Pour une substitution au titane sur le site du zirconium, nous affectons l'environnement local de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  des échantillons substitués. Nous nous attendions à devoir utiliser d'autres coefficients  $B_{n,m}$  que ceux établis pour le composé pur. Néanmoins comme les niveaux d'énergie restent inchangés, nous avons utilisé les mêmes coefficients pour analyser les niveaux d'énergie. Nous conservons donc également ici les mêmes propriétés magnétiques de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  malgré des niveaux élargis à cause du désordre.

Dans ces quatre composés, nous conservons donc les mêmes caractéristiques que pour le composé pur : le doublet fondamental est constitué de composantes mélangeant des moments  $\pm 3/2$  et  $\pm 9/2$  et garde sa nature dipolaire-octupolaire. Il en résulte une anisotropie Ising forçant les spins à s'aligner selon la direction locale  $\langle 111 \rangle$ . Dans le cadre de cette étude, nous établissons que ce doublet est suffisamment énergétiquement éloigné du premier doublet excité pour être considéré comme isolé, ce qui nous permet de conserver tous les formalismes établis pour l'échantillon pur : un modèle de pseudospin avec un Hamiltonien XYZ 1.6.

Des expériences de mesures du champ cristallin ont également été réalisées sur d'autres échantillons purs : le  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [60] où le métal est de l'étain et le  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  [61] où le métal est de l'hafnium. Ainsi que sur des échantillons substitués :  $\text{Nd}_2\text{GaSbO}_7$  [62], pour lequel le site du zirconium est occupé par du gallium et de l'antimoine, le  $\text{Nd}_2\text{ScNbO}_7$  [63, 64] où le site du zirconium est remplacé par du scandium et du niobium.

Le point commun de ces quatre échantillons est que les niveaux de champ cristallin restent assez proches de ceux trouvés dans le composé pur  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . On voit donc, comme pour les échantillons substitués au lanthane ou en titane, que les niveaux de champ cristallin varient peu. Néanmoins, les études mettent en avant que la position des niveaux peut légèrement varier, principalement au niveau du double doublet à 34-35meV. Celui-ci a tendance à se séparer pour les systèmes GaSb et ScNb. Une autre différence dans ces deux composés est que les niveaux sont nettement moins bien définies [62, 63]. Dans le cas du  $\text{Nd}_2\text{ScNbO}_7$  [63], on note que seulement 14% des atomes de néodyme vont conserver leur nature dipolaire-octupolaire et auront des niveaux de champ cristallin aussi bien définis que dans les composés purs avec  $M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$ . Les moments magnétiques associés à tous ces échantillons restent du même ordre de grandeur, compris entre 2.4 et  $2.7\mu_B$ .

# CHAPITRE 4

## DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DES ÉCHANTILLONS



### 4.1 Propriétés structurales

#### 4.1.1 Fabrication des échantillons

Les échantillons utilisés dans le cadre d'une substitution en lanthane sont des composés polycristallins synthétisés par Monica Ciomage Hatnean à l'Université de Warwick en Angleterre. Je n'ai pas pris part à la synthèse de ces échantillons.

Les échantillons polycristallins sont réalisés au travers de réactions à l'état solide entre des poudres de départ qui sont du  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  en mélange stœchiométrique. Les poudres sont mélangées et broyées dans un mortier pour faciliter le mélange et obtenir des composés  $\text{Nd}_{2-x}\text{La}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Ces poudres subissent plusieurs traitements thermiques (jusqu'à sept traitements) et sont broyées fréquemment dans un mortier afin de faciliter la réaction chimique. Ces traitements thermiques consistent à porter les échantillons à une température entre 1300 et 1500°C pendant plusieurs jours.

Les échantillons nouvellement obtenus passent ensuite par une caractérisation aux mesures de diffraction de rayons X pour s'assurer de la pureté de la phase.

#### 4.1.2 Détermination des paramètres structuraux

Nous vérifions dans un premier temps les paramètres structuraux des échantillons polycristallins substitués en lanthane. Dans ce but, nous avons réalisé des mesures de diffraction de neutrons sur les poudres sur G4.1 (@LLB) pour des températures de 950mK et 500mK, respectivement pour le substitué 10% et 20%.

Les figures 4.1 présentent ces résultats. Grâce à des affinements FullProf, il est possible de déterminer d'après ces mesures le paramètre de maille, la position de l'atome d'oxygène sur le site 8f ainsi que le taux d'occupation en lanthane. Ces résultats sont répertoriés dans le tableau 4.1.

Echantillon	Occupation en La (%)	Position de O2	Paramètre de maille (Å)
Poudre			
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0	$0.3366 \pm 0.0010$	$10.69 \pm 0.02$
$\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$	$9.64 \pm 0.2$	$0.3346 \pm 0.0010$	$10.66 \pm 0.02$
$\text{Nd}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{Zr}_2\text{O}_7$	$20.48 \pm 0.2$	$0.3344 \pm 0.0010$	$10.67 \pm 0.02$

TABLE 4.1 – Paramètres déterminés par les mesures de diffraction de neutrons pour les trois échantillons, les paramètres sont affinés par le logiciel FullProf.

Les figures 4.1 montrent le diffractogramme des deux composés substitués à bas angles. Ils sont caractéristiques d'une structure pyrochlore  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , identique au composé pur  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

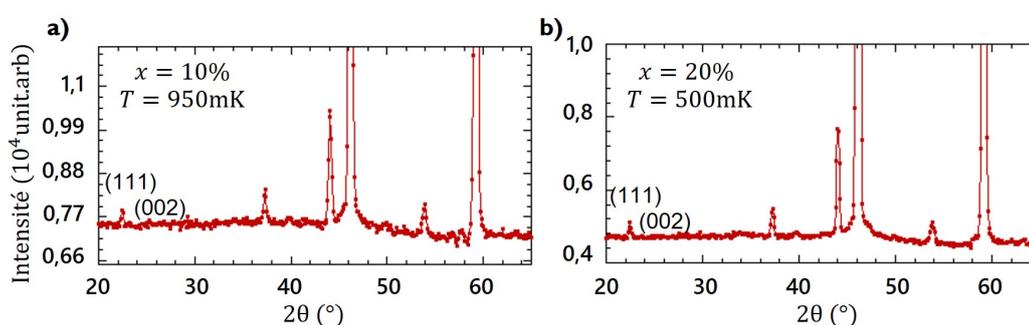


FIGURE 4.1 – Diffractogrammes obtenus sur G4.1 à “haute” température pour les deux composés dopés : 950mK pour le 10% (a) et 500mK pour le 20% (b).

Si on s'intéresse maintenant aux valeurs des différents paramètres structuraux affinés, il est important de noter que les valeurs affinées dans le cas du composé pur provenaient de mesures réalisées à 300K tandis que pour les échantillons substitués elles ont été réalisées en dessous de 1K. Des différences peuvent donc apparaître du fait de la contraction du système avec la diminution très nette en température entre les deux jeux de données.

Les valeurs des paramètres de mailles diminuent tout de même sensiblement dans les échantillons substitués. L'évolution de ces deux paramètres semble cohérente au vu de la légère différence de volume entre le lanthane et le néodyme. Nous notons également que la position de l'oxygène est modifiée avec la substitution en lanthane, et les valeurs sont très proches entre les deux échantillons dopés.

Les pourcentages d'occupation en lanthane sont quand à eux assez fidèles à ce qu'on attendait des deux échantillons de poudre d'après les proportions de la synthèse.

## 4.2 Propriétés magnétiques

### 4.2.1 Détermination des facteurs de champ démagnétisant

Pour correctement analyser les résultats obtenus des expériences, nous devons calculer la vraie valeur de champ total  $H_i$ . Dans le cas où une bobine est utilisée pour les mesures, le champ créé par la bobine est

le champ appliqué  $H_a$  et est normalement connu. Mais il faut également prendre en compte le champ créé par l'échantillon, c'est le champ démagnétisant.

Pour ce faire il faut calculer le facteur de champ démagnétisant lié à ce champ et noté  $N$ . L'équation finale pour calculer le champ totale est l'équation 4.1 :

$$H_i = H_a - NM \quad (4.1)$$

Comme les poudres sont considérées comme de petites sphères, il faut convoluer la forme du porte échantillon avec la forme de l'échantillon [65]. Dans le cas des mesures "hautes" températures, l'échantillon était empaqueté dans une boule de cellophane, de forme globalement sphérique. Le coefficient  $N_{p/HT}$  résultant est donc de  $4\pi/3$ . Dans le cas des mesures basses températures, l'échantillon se trouve dans une pochette en cuivre aplatie rectangulaire. Les valeurs de  $N_p$  obtenues sont indiquées dans le tableau 4.2.

On définit alors le facteur de champ démagnétisant de la poudre  $N_p$  tel que [65] :

$$N_p = \frac{4\pi}{3} + f(N - \frac{4\pi}{3}) \quad (4.2)$$

où  $f$  est le "filling factor" que l'on obtient en faisant le rapport entre le volume de la poudre et le volume du porte échantillon. Le volume de la poudre est calculé selon le rapport  $m/\rho$  avec  $m$  la masse d'échantillon et  $\rho$  la masse volumique.

La détermination des différentes grandeurs est assez difficile. Néanmoins, les corrections de champ démagnétisant n'influencent pas les résultats de façon significative.

	Masse (mg)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	N (unité cgs)	$f$	$N_p$ (unité cgs)
Nd <sub>1.8</sub> La <sub>0.2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10.44	6.435	1.62	0.101	3.929
Nd <sub>1.6</sub> La <sub>0.4</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	12.36	6.423	1.34	0.120	3.847

TABLE 4.2 – Tableau regroupant toutes les valeurs des facteurs de champ démagnétisant calculés pour les deux échantillons dopés sous forme polycristalline ainsi que la masse volumique.

### 4.2.2 Mesures à "hautes" températures

Des mesures sur le SQUID QD sont réalisées dans un premier temps sur les deux échantillons substitués au lanthane. Nous réalisons des mesures entre 0T et 7T ainsi qu'entre 2K et 300K. Les figures 4.2 présentent ces résultats dans le cas de mesures  $M(H_i)$  et de mesures  $M/H_i$  vs  $T$ .

Les mesures montrant l'évolution de l'aimantation en fonction du champ (figures 4.2.(a-b)) sont réalisées à des températures entre 2K et 300K pour les deux échantillons. Avec l'augmentation de la température, les courbes deviennent de plus en plus linéaires à partir de 20K. En regardant la valeur de l'aimantation à saturation pour les deux échantillons, sur la courbe à 2K, on remarque des valeurs proches, autour de  $1.3-1.4\mu_B$ . On peut également noter que les courbes ne saturent pas parfaitement.

Autour d'une valeur de champ nulle, il est à noter que les courbes ne passent pas idéalement par le point

(0,0), il est alors possible de réaliser des fits linéaires en dessous de 1K pour récupérer la valeur en  $H = 0\text{T}$ . Ces points permettent de comparer les mesures  $M(H_i)$  et les mesures  $M(T)$  (points rouges des figures 4.2.(c-d)).

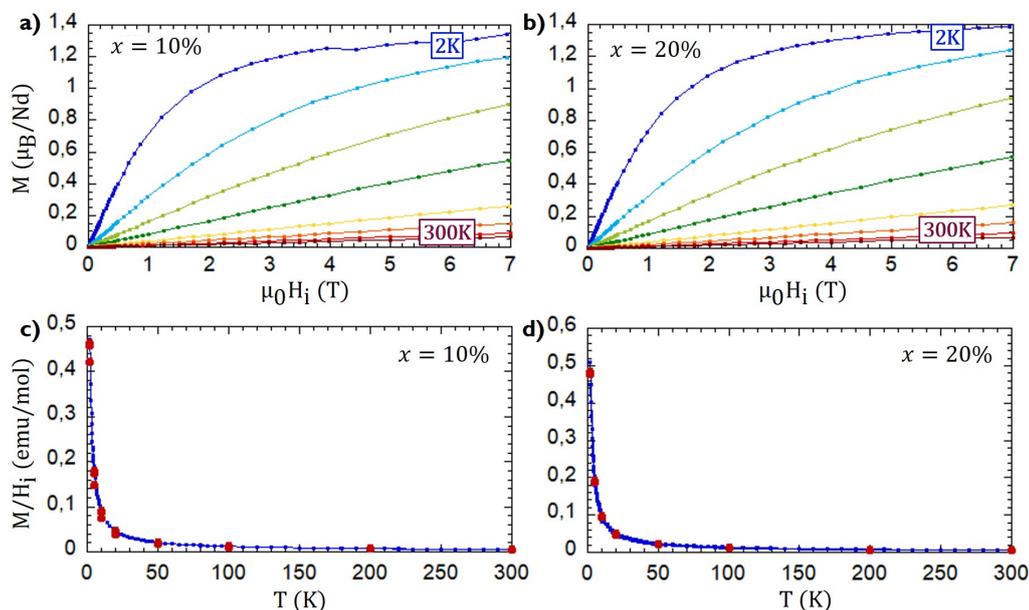


FIGURE 4.2 – (a-b) Courbes de l'évolution  $M(H_i)$  pour des champs balayés entre 0T et 7T pour plusieurs températures allant de 2K à 300K pour les deux échantillons : 10% (a) et 20% (b). (c-d) Courbes  $M/H_i$  en fonction de la température (courbe bleue) des basses aux hautes températures pour les composés dopés 10% (c) et 20% (d). Les points rouges sont issues des mesures  $M(H_i)$  et permettent de vérifier la cohérence entre les mesures.

Sur les figures 4.2.(c-d), les points rouges issus des mesures  $M(H_i)$  se superposent parfaitement aux mesures d'aimantation en fonction de la température. Ces courbes permettent également de valider une bonne cohérence entre les mesures à température ambiante et à basse température dans l'analyse liée à la loi de Curie-Weiss réalisée entre 1.5K et 4K.

Les mesures à "hautes" températures permettent de valider qu'il n'y a pas de traces d'impuretés dans les deux systèmes substitués, de plus les résultats confirment qu'il n'y a pas de transitions à hautes températures, comme dans le composé pur.

### 4.2.3 Mesures d'aimantation

Comme les mesures sont réalisées sur des échantillons polycristallins, il n'est pas possible de vérifier de façon certaine le caractère Ising de l'anisotropie liée à l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Néanmoins, l'aimantation à saturation n'atteint que  $1.35\mu_B$  pour le composé dopé à 10% et de l'ordre de  $1.4\mu_B$  pour le composé dopé à 20%, ce qui correspond à la moitié des valeurs de moment effectif. C'est un résultat attendu pour des composés polycristallins [66]. Nous notons aussi que l'aimantation n'est pas complètement saturée à fort champ pour les deux échantillons. Au dessus de 5T, la courbe continue de croître très légèrement. On retrouve alors les valeurs déterminées pour les mesures à hautes températures.

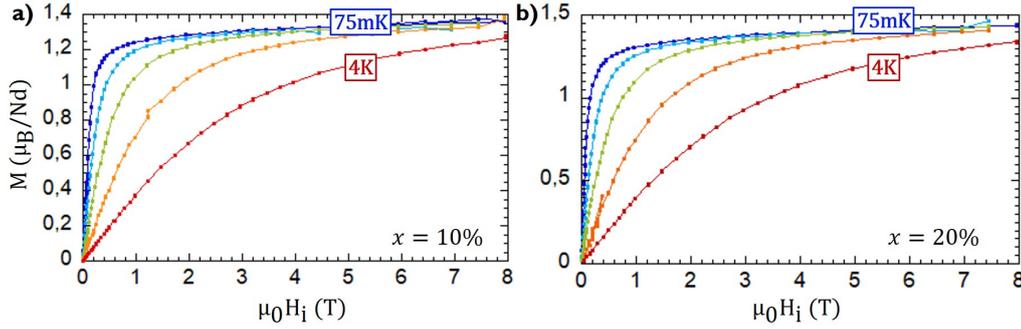


FIGURE 4.3 – Évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué entre 0T et 8T pour plusieurs températures pour les deux composés : 10% (a) et 20% (b). Ces températures sont de 75mK (bleu), 500mK (bleu clair), 1K (vert), 2K (orange) et 4K (rouge).

#### 4.2.4 Loi de Curie-Weiss

A partir des mesures d'aimantation en fonction de la température, nous calculons l'inverse de la susceptibilité afin de définir les paramètres reliés à la loi de Curie-Weiss. Nous pouvons trouver les paramètres  $T_N$ ,  $\mu_{eff}$  et  $\theta_{CW}$  en considérant un champ  $H$  suffisamment faible (typiquement inférieur à 1000Oe) tel que :

$$\chi = \left( \frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0} \approx \frac{M}{H} \quad (4.3)$$

Puis nous utilisons la loi de Curie-Weiss telle qu'elle est définie dans l'équation 4.4 :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_{CW}}{C} \quad (4.4)$$

$\theta_{CW}$  est la température de Curie-Weiss, et donne accès à la force des interactions.  $C$  est la constante de Curie qui permet d'accéder au moment effectif par l'équation 4.5 :

$$\mu_{eff} = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A \mu_0}} \quad (4.5)$$

Il est également possible d'accéder à ces informations au travers des mesures de susceptibilité AC, c'est notamment une méthode pour vérifier la bonne cohérence de tous les résultats.

Un fit linéaire pour l'inverse de la susceptibilité à des températures comprises entre 1.5K et 4K permet de déterminer les paramètres  $C$  et  $\theta_{CW}$  puis de calculer le moment effectif  $\mu_{eff}$ . Nous utilisons les valeurs numériques suivantes, pour la constante de Boltzmann  $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\mu_0 = 1$ , pour le magnéton de Bohr  $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21} \text{emu}$  et pour la constante d'Avogadro  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ .

Les figures 4.4 montrent l'évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les deux composés substitués au lanthane : 10% (figure 4.4.a) et 20% (figure 4.4.b). Le fit de ces deux évolutions (courbes rouges) suit une loi de Curie-Weiss telle que définie par l'équation 4.4 et nous permet de déterminer les différents paramètres. Il est alors possible de voir que la température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$  est positive pour les deux échantillons, nous indiquant des interactions ferromagnétiques. On trouve ainsi une température de 187mK pour le 10% et 161mK pour le 20%, ces valeurs sont légèrement plus basses que la température de 225mK trouvée pour le pur.

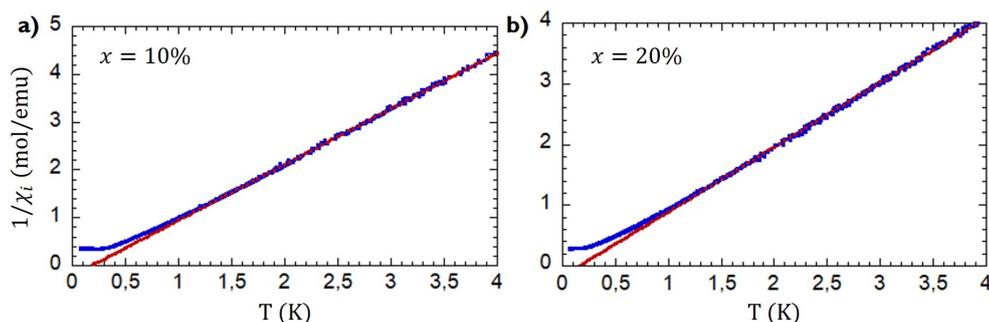


FIGURE 4.4 – Courbes de l'inverse de la susceptibilité  $\chi_i$  en fonction de la température (courbe bleue) et le fit de la loi de Curie-Weiss associé (courbe rouge) pour les deux échantillons substitués 10% (a) et 20% (b).

En suivant l'équation 4.5, nous calculons le moment effectif lié aux deux échantillons pour trouver une augmentation avec le taux de dopage : pour un moment de  $2.42\mu_B$  pour le pur, le moment passe à  $2.61\mu_B$  pour le composé dopé 10% et  $2.72\mu_B$  pour le composé dopé 20%. L'erreur sur la détermination de ces paramètres est très sensible à la correction et au bon traitement des courbes de  $M(T)$  permettant d'accéder à l'inverse de la susceptibilité. Il est donc important de noter que ces paramètres restent tous du même ordre de grandeur. On retrouve des résultats cohérents avec ceux du champ cristallin et des mesures hautes températures.

#### 4.2.5 Mesures de susceptibilité AC

Par la suite on s'intéresse à l'existence d'une transition en température au travers des mesures de susceptibilité AC pour les deux échantillons. La figure 4.5 présente les résultats de ces mesures de susceptibilité AC en fonction de la température réalisées à une fréquence de 0.57Hz et jusqu'à 4K, pour les deux échantillons dopés 10% (figure 4.5.a) et 20% (figure 4.5.b).

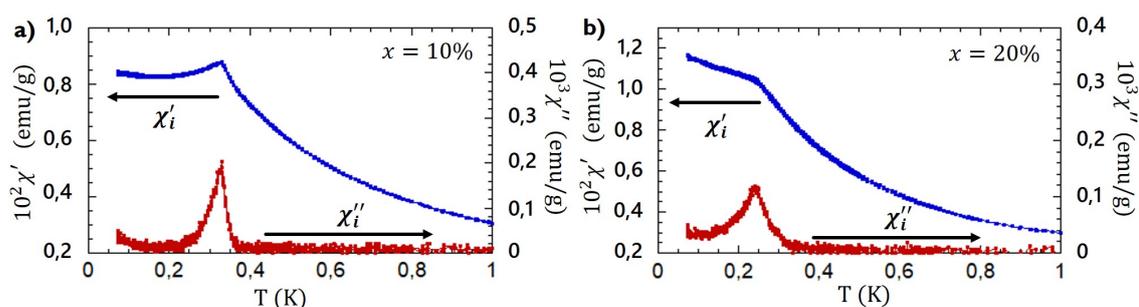


FIGURE 4.5 – Courbes des parties réelles  $\chi'_i$  et imaginaires  $\chi''_i$  de la susceptibilité AC en fonction de la température. Les mesures de  $\chi'_i$  (courbes bleues) et  $\chi''_i$  (courbes rouges) sont réalisées à une fréquence de 0.57Hz pour les deux composés dopés 10% (a) et 20% (b).

Les figures montrent les parties réelle  $\chi'_i$  (courbes bleues) et imaginaire  $\chi''_i$  (courbes rouges) et mettent en avant un pic à une température identique dans les deux parties soulignant une transition magnétique. Cette température est la température de Néel  $T_N$  qui marque la transition de l'état paramagnétique à l'état fondamental. La faible intensité du pic en  $\chi''_i$  traduit une transition antiferromagnétique.

Nous obtenons des températures de Néel de l'ordre de 330mK pour le composé dopé 10% et de 240mK pour

le composé dopé à 20%. La valeur de la température de transition semble donc diminuer avec l'augmentation du taux de substitution, ces deux valeurs sont plus faibles que celles trouvées dans le composé pur.

Si on s'intéresse plus en détails à la forme des courbes, nous remarquons que les pics semblent plus larges avec la substitution, notamment pour un taux de 20% où le pic est plus étalé que pour le 10%. Nous notons également qu'en-dessous de la température  $T_N$ , la valeur de la susceptibilité ne redescend pas nettement comme on s'y attendrait pour une transition antiferromagnétique, d'autant plus dans le cas du composé substitué à 20%. Cela pourrait être la signature de moments magnétiques qui ne s'ordonnent pas.

#### 4.2.6 Mesures de ZFC-FC

J'ai réalisé des mesures selon le protocole ZFC-FC. Ces mesures sont réalisées pour plusieurs valeurs de champ appliqué  $H_a$  comprises entre 500Oe et 2000Oe pour les deux composés substitués. Les résultats sont présentés dans les figures 4.6 pour le composé 10% (figure 4.6.a) et le composé 20% (figure 4.6.b).

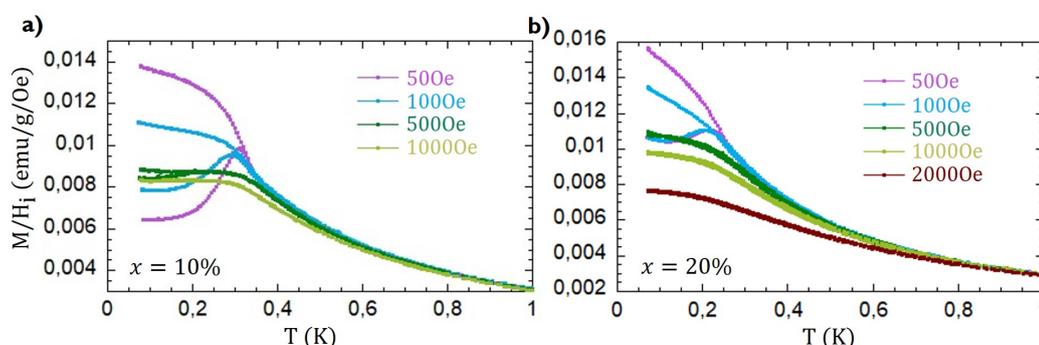


FIGURE 4.6 – Mesures de  $M/H_i$  en fonction de la température, réalisées selon le protocole de ZFC-FC pour différentes valeurs de champ  $H_a$  appliquée pour les deux échantillons 10% (a) et 20% (b).

Ces mesures mettent en avant une évolution inattendue de l'aimantation en dessous de la valeur  $T_N$  définie précédemment. Dans le cadre d'une transition antiferromagnétique mesurée sur une poudre, l'aimantation rediminue juste en-dessous de la température de transition, c'est d'ailleurs ce que l'on observe au niveau de la courbe de ZFC. Au niveau de la courbe de FC (retour des hautes températures), nous remarquons que l'aimantation ne diminue pas mais augmente plutôt progressivement. Nous avons la même observation que sur les mesures de susceptibilité AC où ce phénomène est plus marqué pour l'échantillon substitué à 20%.

La différence entre ces deux courbes marque une ouverture qui est le signe de barrières d'énergie empêchant le système de revenir à l'équilibre lorsqu'on applique un faible champ à basses températures. Cette différence a déjà été observée dans le composé pur, est peut-être associée au piégeage de moments magnétiques aux parois de domaines.

L'ouverture est associée au pourcentage de gel qui peut être simplement calculé comme expliqué dans le chapitre des techniques expérimentales. Les valeurs de ces pourcentages sont répertoriés dans le tableau 4.3 pour les deux échantillons.

Pour une faible valeur de champ appliqué (50Oe), le pourcentage de gel est le plus important. L'ouverture est alors très marquée, on voit qu'elle diminue rapidement avec l'augmentation du champ appliqué pour finir par disparaître et ainsi s'affranchir des irréversibilité du système : le système retourne à un état d'équilibre à très fort champ.

	Champ appliqué $H_a$ (Oe)				
	50	100	500	1000	2000
$\text{Nd}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Zr}_2\text{O}_7$					
% de gel	53.15%	29.07%	4.54%	0%	
$\text{Nd}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Zr}_2\text{O}_7$					
% de gel	31.57%	20.53%	0%	0%	0%

TABLE 4.3 – Tableau récapitulatif du pourcentage de gel calculé pour toutes les mesures de ZFC-FC présentées dans la figure 4.6 pour les deux échantillons dopés.

#### 4.2.7 Détermination de l'état fondamental en champ nul

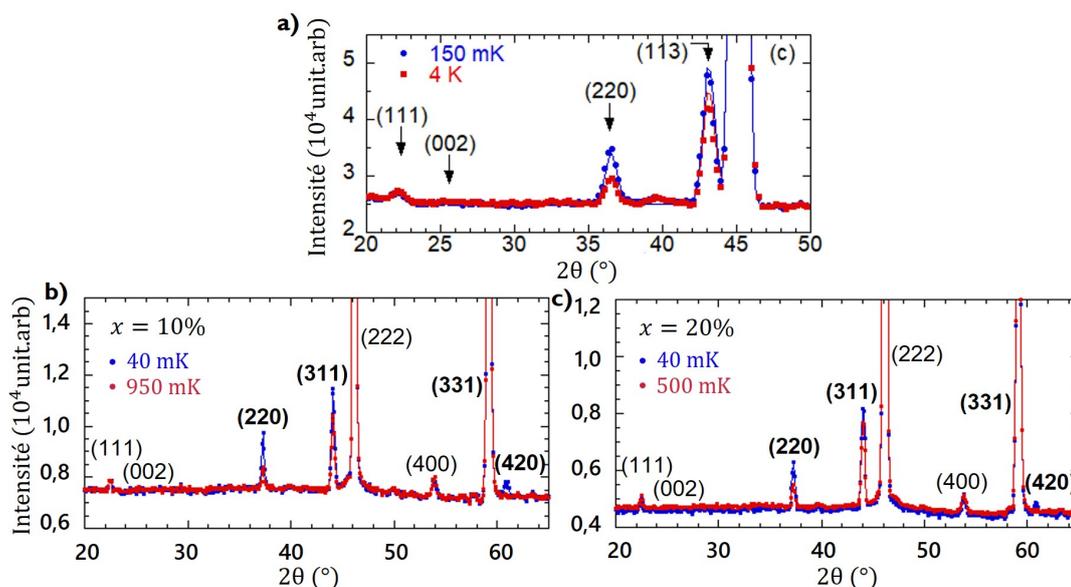


FIGURE 4.7 – Diffractogramme sur poudres récupérés de la référence [38] et les diffractogrammes sur poudres de l'instrument G4.1 (@LLB) obtenus après affinements des structures magnétiques et cristallographique. Les mesures sont à basse température (courbes bleues) et haute température au dessus de la valeur de  $T_N$  (courbes rouges) pour les trois échantillons : 10% (b) et 20% (c).

Pour compléter l'étude des propriétés magnétiques, nous avons procédé à des mesures de diffraction de neutrons pour sonder la structure magnétique du système en fonction de la température. Ces mesures ont été réalisées sur G4.1 (@LLB) pour plusieurs gammes de température allant de 40mK jusqu'à 500mK/950mK soit bien au dessus de la température de transition repérée par les mesures de susceptibilité AC.

La figure 4.7 présente le résultat des structures magnétiques à 40mK et à plus haute température pour les trois échantillons : le pur (figure 4.7.a [38]), le dopé 10% (figure 4.7.b) et le dopé 20% (figure 4.7.c). Comparer ces structures entre deux températures permet de voir les pics liés à la structure magnétique pousser par dessus les pics dits nucléaires (liés à la structure cristalline). Comme présenté dans le chapitre 1, nos composés stabilisent en effet des structures avec un vecteur de propagation  $\vec{k} = 0$ .

Ces trois figures montrent les pics magnétiques qui vont se démarquer avec la diminution de la température (courbes bleues) au dessus de la structure à plus haute température (courbes rouges). On remarque notamment que les pics (220), (311), (331) et (420) ont une intensité magnétique. L'affinement de ces résultats, au travers du logiciel FullProf, nous indique que la structure magnétique en champ nul et à basse température est une structure AIAO avec tous les spins pointant vers l'intérieur ou l'extérieur d'un tétraèdre à l'autre.

L'affinement des structures magnétiques en fonction de la température permet également d'avoir une première idée de l'évolution du moment ordonné  $m_{ord}$  en fonction de la température. C'est ce que présentent les figures 4.8 pour les deux échantillons 10% (a) et 20% (b). Les résultats des affinements sont les points rouges tandis que la ligne grise est un guide pour les yeux.

Cet état fondamental AIAO se stabilise donc en dessous de la température de transition en champ nul, et le moment s'ordonne de l'ordre de  $1.25-1.27\mu_B$  pour les deux composés. Ces deux valeurs de moments ordonnées sont très proches l'une de l'autre, soulignant une remarquable stabilité de l'ordre malgré le désordre induit par la substitution. Elles sont de plus bien plus importantes que dans le composé pur ( $0.8\mu_B$ ), montrant que l'état fondamental AIAO est renforcé par la substitution.

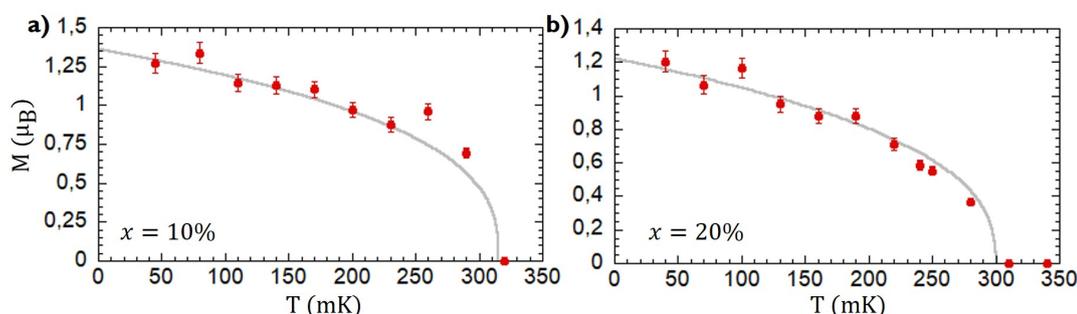


FIGURE 4.8 – Résultats des moments magnétiques affinis par le logiciel FullProf en fonction de la température à partir des mesures sur poudre pour le composé 10% (a) et 20% (b). La ligne grise est un guide pour les yeux tandis que les points rouges sont les résultats de ces affinements.

Les valeurs des températures de transition sont plus grandes dans les figures 4.8 que celles trouvées précédemment, ce qui peut être dû à une mauvaise thermalisation ou un suivi en température moins précis. Elles restent néanmoins assez proches des résultats obtenus.

### 4.3 Premières conclusions

Nous avons présenté l'ensemble des résultats mesurés sur les composés  $\text{Nd}_{2(1-x)}\text{La}_{2x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Le tableau 4.4 répertorie les résultats trouvés aux travers de toutes les mesures déjà effectuées sur ces deux composés.

On remarque que, qualitativement, les propriétés des échantillons substitués sont identiques à celles du pur. Il est également à noter que les résultats sur poudre peuvent différer des résultats sur monocristaux et que ces premiers résultats seront à comparer avec une étude précise des paramètres sur des échantillons monocristallins.

Quantitativement, les résultats montrent que la température de transition  $T_N$  diminue avec l'augmentation du taux de substitution, au contraire du moment effectif et du moment ordonné qui sont tous deux plus grands. Ceci souligne que la composante de l'ordre AIAO selon  $z$  est plus importante, et donc que l'angle  $\theta$  entre les deux repères (définis dans le chapitre 1) est plus petit. Mais cette structure antiferromagnétique AIAO est moins résistante à l'augmentation de température avec l'augmentation de la substitution.

Les valeurs pour la température de Curie-Weiss diminuent également légèrement avec l'augmentation de la valeur de dopage, ce qui est en accord avec la diminution de l'angle  $\theta$  [44] sans nécessairement que les paramètres d'échange  $\tilde{J}_x$  et  $\tilde{J}_z$  ne changent. On note toutefois, qu'avec l'augmentation de la substitution, on commence à voir les effets de spins libres paramagnétiques en-dessous de la  $T_N$ .

Il est intéressant de noter que pour la substitution au lanthane, les phénomènes observés dans le composé pur sont suffisamment résistants pour être toujours présents et visibles pour une substitution de néodyme de l'ordre de 20%, ce qui représente jusqu'à 3-4 atomes de néodyme qui seront remplacés par du lanthane dans une maille.

Echantillon poudre	$T_N$ (mK)	$\theta_{CW}$ (mK)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	$m_{ord}$ ( $\mu_B$ )
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	370	225	2.42	$0.8 \pm 0.05$
$\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$	330	187	$2.62 \pm 0.05$	$1.27 \pm 0.06$
$\text{Nd}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{Zr}_2\text{O}_7$	240	161	$2.72 \pm 0.05$	$1.25 \pm 0.06$

TABLE 4.4 – Paramètres déterminés par les mesures d'aimantation et de diffraction de neutrons pour les échantillons substitués.

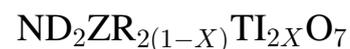
L'étude de ces composés est malheureusement incomplète. Il manque à ce jour des échantillons sous forme monocristalline afin de procéder à une étude minutieuse de l'évolution de la structure magnétique sous champ pour les trois directions [001], [110] et [111]. Il est possible, mais difficile de le faire sur des échantillons polycristallins car les trois directions vont se "mélanger" dans les résultats, offrant un accès difficile à exploiter pour des valeurs de champ critique, chaque direction ayant son évolution propre.

Il manque donc une étude des systèmes sous l'application d'un champ. Quelques mesures des excitations ont été réalisées très récemment afin d'accéder aux valeurs de paramètres d'échange. Les premiers résultats (non exploités à ce jour) montrent que la fragmentation persiste également dans ces échantillons.

Les résultats présentés ici permettent de donner une très bonne idée de l'évolution des phénomènes observés dans le composé pur quand celui-ci est substitué par du lanthane.

## CHAPITRE 5

### DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DES ÉCHANTILLONS



## 5.1 Propriétés structurales

### 5.1.1 Fabrication et orientation des échantillons

Les échantillons de poudre proviennent de l'Université de Warwick en Angleterre et sont synthétisés par Monica Ciomaga Hatnean, synthèse à laquelle je n'ai pas pris part. Elle utilise un mélange des composés  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  en quantités stochiométriques [67, 68].

La poudre  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est préchauffée à l'air à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 24h afin d'assurer la bonne composition des composés finaux. Les trois composés  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  sont mélangés les uns avec les autres et compressés en pastilles. Ils vont ensuite être chauffés à l'air pendant plusieurs jours, en plusieurs étapes, à des températures allant de  $1400^\circ\text{C}$  à  $1500^\circ\text{C}$ . Le résultat est broyé à plusieurs reprises entre chaque étape pour s'assurer d'une bonne homogénéité finale et faciliter les réactions chimiques entre les différents réactants. Des mesures de diffraction de rayons X permettent de valider la pureté des composés poudres obtenus et notés  $\text{Nd}_2\text{Zr}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_7$ . Toutes les mesures sur poudres ont été réalisées avant le début de ma thèse, pour les trois échantillons.

Les échantillons monocristallins ont été synthétisés au même endroit par Monica Ciomaga Hatnean par une technique de fusion de zone dans un four à image [67, 68].

Dans le cas d'échantillons monocristallins, nous devons les orienter au préalable selon la direction d'étude choisie, c'est-à-dire [001], [1-10] ou [111].

Lors de mesures utilisant les neutrons, j'ai pu orienter les échantillons à l'aide de Ketty Beauvois sur Orientexpress à l'ILL à Grenoble, qui est un diffractomètre de neutrons permettant d'obtenir des clichés de Laue. De ces clichés, le logiciel associé permet de définir où sont placées les différentes directions cristallines du système. Nous pouvons également demander au logiciel les rotations à réaliser pour réorienter le cristal de

façon à placer un axe cristallographique donné selon la verticale. Cette orientation est assez précise, permettant d'avoir la direction à moins de  $0.2^\circ$  d'erreur. La plus grosse source de désorientation peut provenir du collage de l'échantillon sur le porte échantillon. La présence de plusieurs cristallites peut également fausser les résultats lus par les clichés de Laue.

Lors de mesures d'aimantation, j'ai pu orienter les échantillons à l'aide de Jérôme Debray à l'Institut Néel à Grenoble. Pour ces orientations, nous utilisons également des clichés de Laue mais de rayons X et un système de goniomètres pour faire les corrections adéquates. Les directions voulues sont souvent marquées avec un méplat réalisé en découpant un petit morceau du monocristal. On peut induire une mauvaise orientation, de l'ordre de quelques degrés, lors du collage de l'échantillon.

### 5.1.2 Détermination des paramètres structuraux

Des mesures de diffraction de neutrons sur poudres ont été réalisées afin de sonder les différences entre les composés dopés et le composé pur. Ces mesures sont réalisées sur l'instrument D2B (@ILL) à 300K, un appareil de haute résolution pouvant mesurer aux grands angles. Cet instrument permet donc la détermination précise des paramètres structuraux.

Ces résultats sont présentés dans les diffractogrammes 5.1 et les affinements par le logiciel Fullprof nous permettent de déduire les paramètres suivants : paramètre de maille, position de l'atome d'oxygène sur le site 8f et taux d'occupation du titane. Ces paramètres sont répertoriés dans les tableaux 5.1.

Echantillon	Occupation en Ti (%)	Position de O2	Paramètre de maille (Å)
Poudre			
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0	$0.3366 \pm 0.0010$	$10.69 \pm 0.02$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$	$2.8 \pm 0.1$	$0.3360 \pm 0.0013$	$10.67 \pm 0.02$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	$11.2 \pm 0.2$	$0.3359 \pm 0.0014$	$10.64 \pm 0.02$
Monocristal			
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0	$0.337 \pm 0.002$	$10.66 \pm 0.02$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$	$2.41 \pm 0.2$	$0.336 \pm 0.001$	$10.65 \pm 0.02$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	$7.9 \pm 0.7$	$0.336 \pm 0.001$	$10.64 \pm 0.03$

TABLE 5.1 – Paramètres déterminés par les mesures de diffraction de neutrons pour les trois échantillons. Pour les paramètres affinés par le logiciel FullProf, le résultat est la moyenne sur les trois directions pour les composés monocristallins.

Les figures 5.1 présentent le résultat des expériences réalisées sur D2B pour les trois échantillons : pur (figure 5.1.a), 2.5% (figure 5.1.b) et 10% (figure 5.1.c). Nous pouvons voir que la structure affinée pour les composés dopés est similaire à celle obtenue pour le composé pur : la structure obtenue est de type pyrochlore ( $\text{Fd}\bar{3}m$ ).

Toutefois, on remarque l'existence de petites raies qui ne s'indexent pas dans cette structure pour le composé

pur. Des mesures complémentaires ont montré que les échantillons avaient été contaminés pendant la mesure sur D2B, probablement par de l'hydrogène. Ces expériences ayant été réalisées après les autres mesures, cela ne remet pas en cause les résultats présentés ci-après.

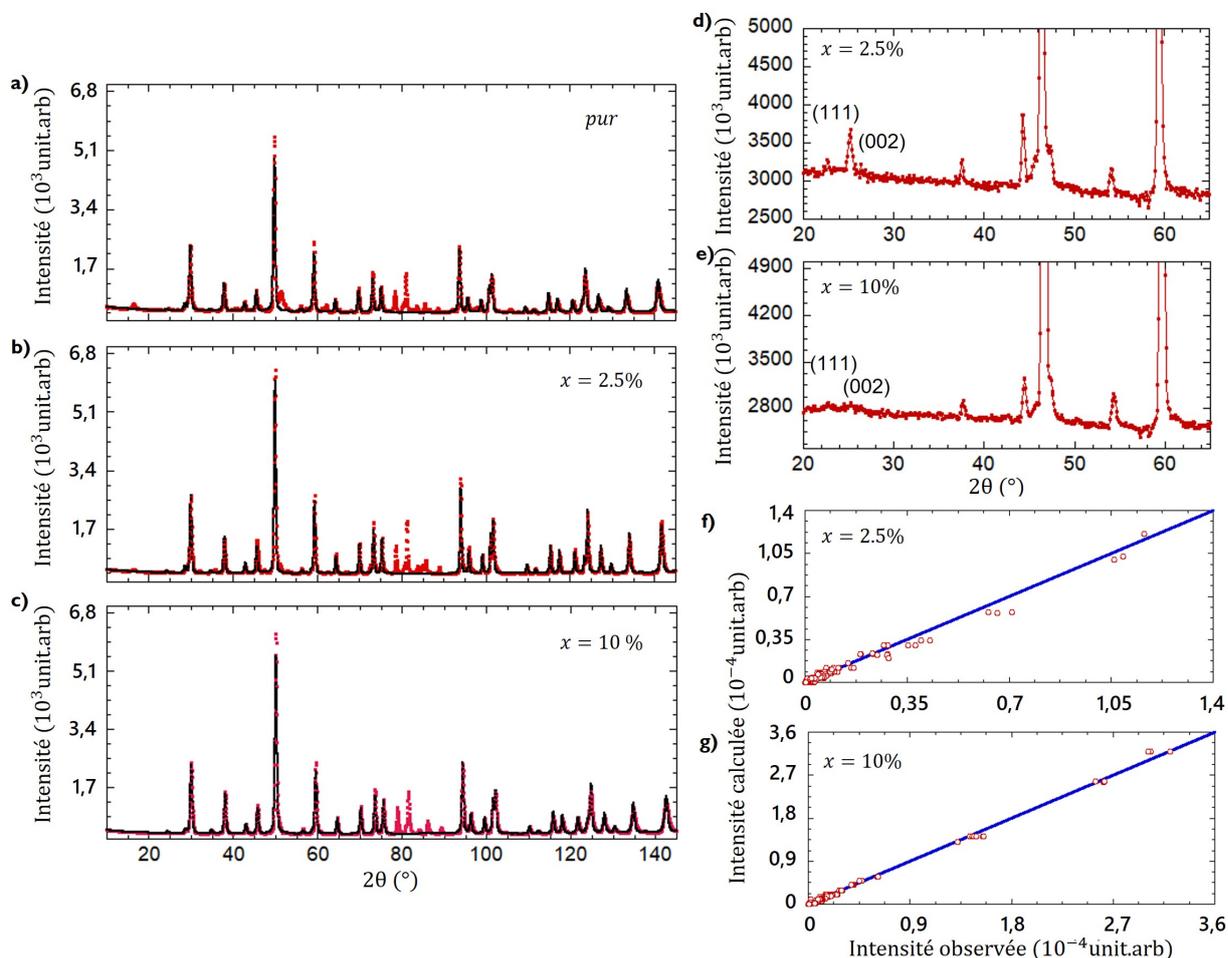


FIGURE 5.1 – (a-c) - Résultats des mesures de diffraction de neutrons sur poudres sur D2B obtenues après affinements des structures magnétique et cristallographique. Diffractogrammes sur poudre pour les trois échantillons à 300K (en rouge) et le fit réalisé par les affinements du logiciel FullProf (en noir) : pur (a), 2.5% (b) et 10% (c). (d-e) - Diffractogrammes obtenues de G4.1 à 600mK pour les composés dopé 2.5% (d) et 10% (e). (f-g) - Courbe présentant l'écart entre les mesures et l'affinement du logiciel FullProf sur D23 pour les deux composés dopés 2.5% (f) et 10% (g) pour un champ appliqué selon la direction [001]. Les points rouges sont les résultats et la courbe bleue la courbe d'erreur dont les points doivent être le plus proche possible pour un bon affinement.

Des mesures réalisées sur G4.1 (@LLB) à 600mK (figures 5.1.(d-e)) présentent les diffractogrammes du système pour les deux échantillons substitués à bas angles. Ils mettent en avant de petites raies supplémentaires dans le cas de l'échantillon 2.5% avec notamment des pics bien marqués pour les raies (111) et (002) qui sont légèrement soulignées pour les deux autres composés (10% et pur [38]). La majeure différence entre les mesures G4.1 et D2B est la température à laquelle les mesures sont réalisées : il est difficile de savoir si la différence de résultat est due à la température ou à un autre facteur non connu.

Des mesures de diffraction de neutrons ont également été réalisées sur les échantillons monocristal-

lins et sont présentées plus en détail dans la section 6. Les mesures sont réalisées sur D23 (@ILL) à une température de 6K à laquelle les paramètres suivants sont affinés par le programme FullProf (figures 5.1.(f-g)) : paramètres de maille, position de l'atome d'oxygène sur le site 8f et taux d'occupation en titane dans les échantillons substitués.

Tous ces paramètres affinés sont énumérés dans le tableau 5.1. Les paramètres de maille et la position de l'oxygène pour les composés poudres et monocristallins sont cohérents. Ceci est sûrement dû à l'introduction des atomes de titane dans la structure, qui modifie l'environnement, avec un volume plus petit que les atomes de zirconium et qui déplace légèrement les atomes d'oxygène.

La différence de valeur des paramètres de mailles entre les deux natures de composés peut s'expliquer par le fait que les mesures sur poudres sont réalisées à 300K (D2B) alors que celles sur monocristaux sont réalisées à 6K (D23). On s'attend donc à avoir des effets de contraction du système avec la diminution de la température.

Pour l'occupation en titane sur l'entièreté du système, nous observons des différences entre les échantillons poudres et monocristallins : le pourcentage est plus faible dans le cas des monocristaux. Le passage de la poudre au monocristal lors de la synthèse semble faire perdre du titane : plus le pourcentage est élevé et plus on perd de titane lors de la synthèse. Nous n'avons pas encore d'explication sur cette observation.

## 5.2 Propriétés magnétiques

### 5.2.1 Propriétés sur poudres

Des mesures d'aimantations sont réalisées sur les composés poudres où les propriétés magnétiques sont semblables entre les trois échantillons. Ces résultats sont répertoriés dans le tableau 5.3 où des fits de la loi de Curie-Weiss réalisés entre 1.5K et 4K permettent d'estimer la température  $\theta_{CW}$  de Curie-Weiss et le moment effectif.

Pour les échantillons substitués, le moment effectif est estimé à environ  $2.5\mu_B$  ce qui est plus grand que dans le composé pur, avec la plus haute valeur pour le composé 2.5%. Tandis que les températures de Curie-Weiss sont trouvées plus petites autour de 70mK, restant néanmoins positives, signe d'interactions majoritairement ferromagnétiques comme dans l'échantillon  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Les mesures de susceptibilité sur ces composés poudres mettent en avant un pic à une température de 400mK qui semble correspondre à une transition. La faible variation de la susceptibilité soulignerait une transition antiferromagnétique. Des mesures de diffraction de neutrons sont donc réalisées pour étudier la structure affinée à champ nul.

Les mesures de neutrons réalisées, pour sonder la structure magnétique du système, nous permettent de suivre l'évolution de la structure en fonction de la température sur une large gamme allant de 80mK à 4K pour les trois échantillons.

Les figures 5.2 montrent les résultats de ces mesures obtenues sur G4.1 pour les deux composés sub-

stitués : 2.5% (figures 5.2.(b-d-f)) et 10% (figures 5.2.(c-e-g)), ainsi que le diffractogramme précédemment mesuré sur le pur (figure 5.2.a) [38].

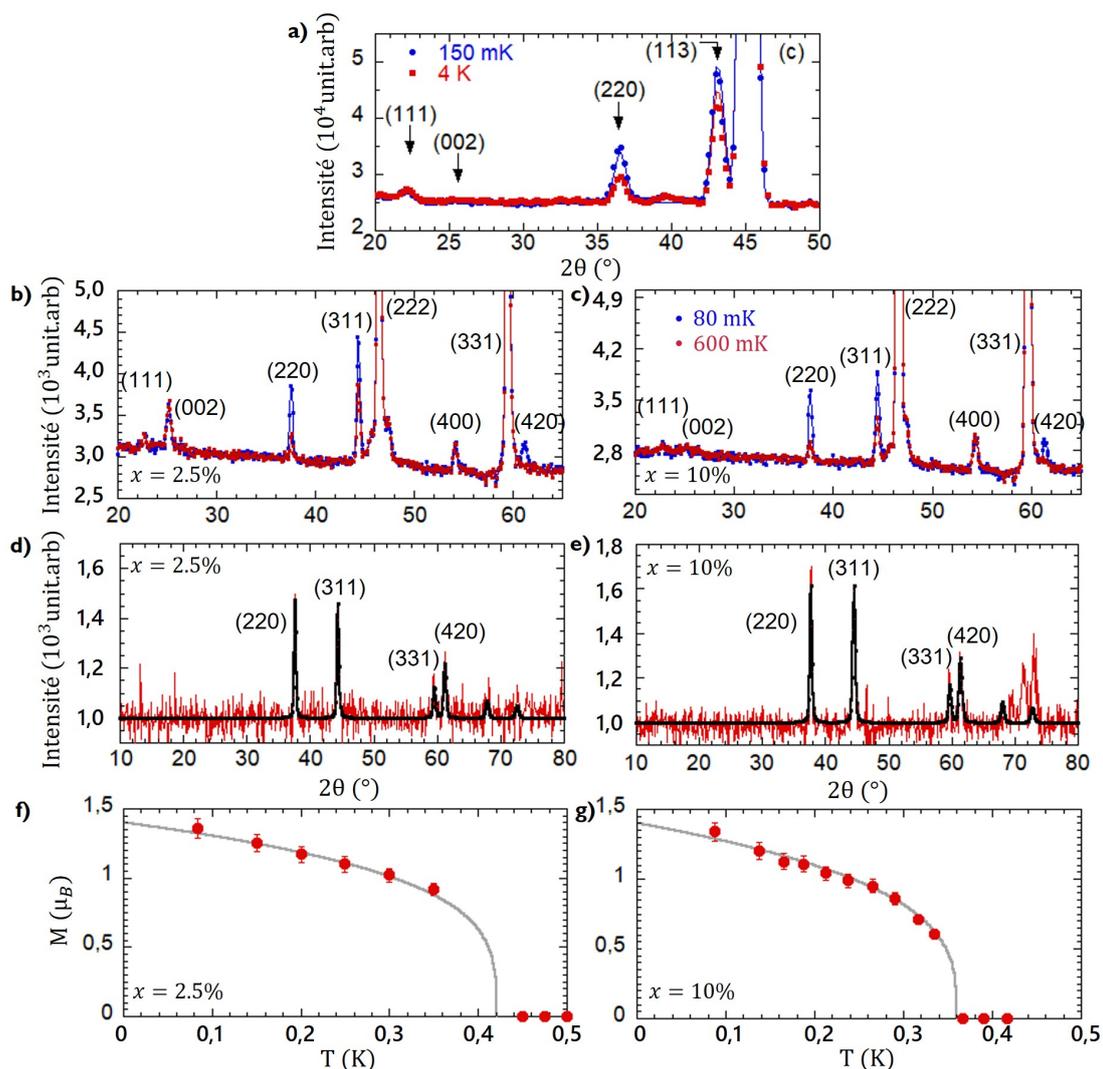


FIGURE 5.2 – Résultats des mesures de diffraction de neutrons sur poudres sur Gd<sub>1-x</sub>Gd<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> (@LLB) pour les composés dopés, les résultats du composé pur sont issus de la référence [38]. (a-c) - Diffractogrammes sur poudre pour les trois échantillons à deux températures (une basse température 150mK ou 80mK en bleu et une haute température 4K ou 600mK en rouge) : pur (a), 2.5% (b) et 10% (c). (d-e) - Diffractogrammes obtenus après la différence entre les mesures à 80mK et les mesures nucléaires à 600mK pour les deux échantillons : 2.5% (d) et 10% (e). En rouge le résultat de cette différence et en noir le fit de cette différence obtenu à l'aide d'affinement du logiciel FullProf. (f-g) - Moment magnétique affiné par le logiciel en fonction de la température à partir des mesures sur poudre pour le 2.5% (f) et 10% (g). La ligne grise est un guide pour les yeux et les points rouges sont obtenus à partir du fit réalisé par le logiciel FullProf.

Les figures a, b et c présentent les diffractogrammes sur poudres à deux températures pour les trois échantillons : une température basse pour observer la croissance des pics magnétiques de la structure et une température plus haute pour regarder la structure au dessus de toute transition magnétique. Nous pouvons donc voir des pics magnétiques pousser sur les pics de la structure  $Fd\bar{3}m$  tels que (220) et (311). Ces pics magnétiques ressortent lorsque l'on procède à la soustraction entre hautes températures et basses

températures, permettant de s'affranchir des pics nucléaires. Ces soustractions sont présentées dans les figures 5.2.(d-e) pour les deux composés dopés.

La structure magnétique affinée à partir de ces diffractogramme est de type AIAO, dans les trois échantillons, en dessous d'une température de transition de l'ordre de 400mK. L'une de ses caractéristiques est l'absence d'intensité magnétique sur le pic (111).

Le logiciel FullProf permet aussi, à partir de ces diffractogrammes, d'affiner la valeur du moment magnétique en fonction de la température. Les figures 5.2.(f-g) représentent l'évolution de ces moments magnétiques en fonction de la température avec la ligne grise comme guide pour les yeux. L'affinement de ces mesures nous donne un moment ordonné de l'ordre de 1.3-1.4 $\mu_B$  à basses températures. Ces valeurs sont bien supérieures à celle du composé pur mettant en avant un état fondamental plus stable.

Il est à noter que la température de Néel obtenue par les neutrons est très différentes de celle obtenue par les mesures de susceptibilité. Ceci est du à des problèmes d'affinement et de barre d'erreur, faussant la valeur de la température de transition.

## 5.2.2 Détermination des facteurs de champ démagnétisant

Pour les études des échantillons monocristallins, il faut les orienter le plus précisément possible selon les trois directions de haute symétrie du système qui nous intéresse : [001], [1-10] et [111]. Pour ce faire, les échantillons sont orientés grâce à des clichés de Laue et des méplats permettent de marquer les directions définies pour une bonne orientation de nos échantillons.

En plus de cette orientation, pour correctement analyser les résultats obtenus des expériences, nous devons calculer la vraie valeur de champ total  $H_i$ . Pour ce faire il faut calculer le facteur de champ démagnétisant N. L'équation finale pour calculer le champ totale est l'équation 4.1 décrite dans le chapitre précédent.

Toutes les mesures d'aimantation seront corrigées de ce facteur de champ démagnétisant.

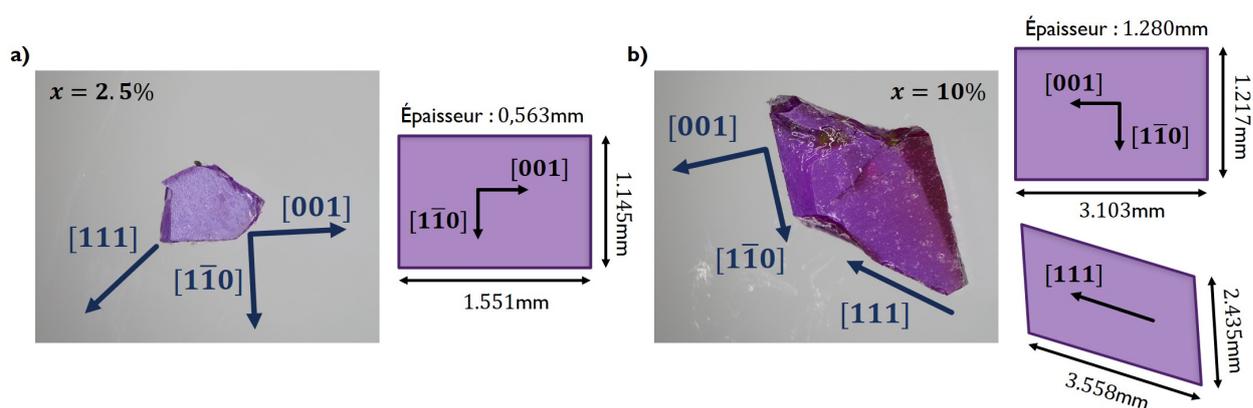


FIGURE 5.3 – Photos des échantillons substitués 2.5% (a) et 10% (b) avec les directions de haute symétrie [001], [1-10] et [111]. Les schémas associés permettent de montrer les parallélogrammes définis pour calculer les facteurs démagnétisants.

Pour calculer les facteurs de champ démagnétisant, nous nous basons sur les équations de la référence [69]. Elles sont définies dans le cadre d'un échantillon parallélépipédique en prenant en compte les dimen-

sions de l'échantillon selon la direction d'étude. Pour nos échantillons, pour appliquer ces équations, cela revient à définir un parallélépipède dont un côté est dans le prolongement de la direction mesurée. Les images des échantillons et schémas 5.3 présentés pour les deux composés dopés montrent les dimensions retenues pour le calcul des facteurs de champ démagnétisant.

Comme nos échantillons ne sont pas des parallélépipèdes parfaits, nous testons dans un premier temps les trois facteurs de champ démagnétisant calculés pour les trois directions. Ensuite, nous allons comparer les directions entre elles, notamment au travers des  $M(T)$  qui doivent après correction se superposer au delà de 1K de par la symétrie cubique du système. Si les courbes se superposent pour les trois directions alors les calculs sont cohérents entre eux, et il n'y a pas de corrections supplémentaires à faire. Dans le cas contraire, nous prenons la direction où l'approximation sur la forme est la plus grande (dans notre cas c'est souvent cette direction qui ne se superposait pas aux autres) et nous faisons varier la valeur du facteur jusqu'à avoir superposition des trois directions.

Ainsi, la valeur de  $N$  de la direction [001] a été modifiée pour l'échantillon dopé 2.5% et la valeur de la direction [1-10] pour l'échantillon dopé 10%. L'ensemble des facteurs sont répertoriés dans le tableau 5.2 auxquels est ajouté le calcul de la masse volumique  $\rho$  et la masse pesée pour toutes les directions (l'échantillon 2.5% s'étant brisé après chacune des mesures).

Nd <sub>2</sub> Zr <sub>1.95</sub> Ti <sub>0.05</sub> O <sub>7</sub>				Nd <sub>2</sub> Zr <sub>1.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>7</sub>			
Direction	Masse (mg)	N	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Direction	Masse (mg)	N	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
[001]	18.01	3.2	6.387	[001]	72.8	2.07	6.353
[1-10]	39.5	1.45		[1-10]	72.8	2.0	
[111]	8.42	1.67		[111]	72.8	2.41	

TABLE 5.2 – Tableau regroupant toutes les valeurs des facteurs de champ démagnétisant calculés pour les trois directions des deux échantillons dopés sous forme monocristalline ainsi que la masse volumique calculée pour les deux échantillons.

Pour le reste de l'étude, lors de mesures d'aimantation, les résultats sont corrigés par le facteur de champ démagnétisant déterminé pour chacune des directions. Lors des mesures de neutrons sur monocristal, les résultats ne sont pas corrigés.

### 5.2.3 Mesures à "hautes" températures

Dans un premier temps, des mesures sur le SQUID Quantum Design sont réalisées sur les composés monocristallins. Ces mesures se font selon une direction non connue car au-delà de 1K, de par la symétrie cubique des systèmes, on s'attend à des propriétés isotropes (non dépendantes de la direction d'étude).

Les mesures haute température réalisées en aimantation en fonction du champ sont présentées dans les figures 5.4.(a-b) avec des mesures allant de 2K jusqu'à 300K et de 0T jusqu'à 7T pour les deux échantillons substitués. On s'intéresse à l'évolution globale de ces courbes. Ici, plus la température augmente et plus la courbure observée autour de 1-2T à 2K va s'étaler jusqu'à n'avoir que des courbes linéaires à partir de 20K. De plus les valeurs d'aimantation à saturation des courbes  $M(H_i)$  réalisées à 2K pour les deux échantillons

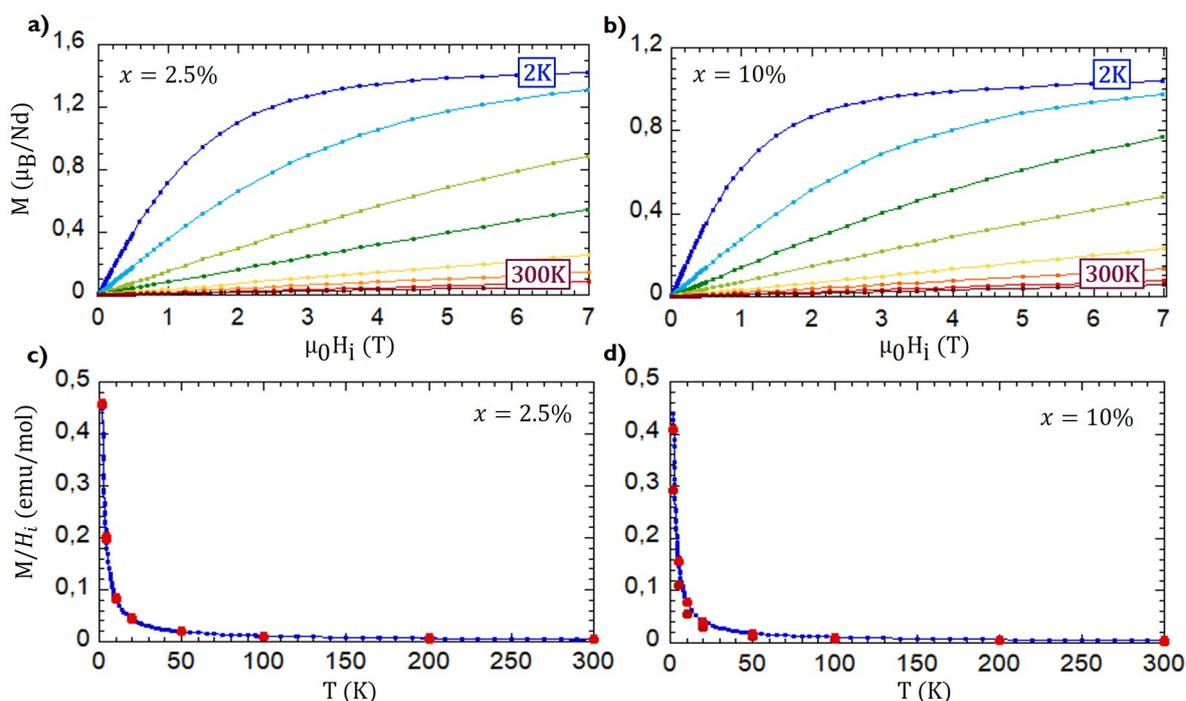


FIGURE 5.4 – (a-b) - Courbes de l'évolution  $M(H_i)$  pour des champs balayés de 0T à 7T pour des températures allant de 2K jusqu'à 300K. Ces mesures sont réalisées pour les deux composés dopés : 2.5% (a) et 10% (b). (c-d) - Courbes  $M/H_i$  en fonction de la température (en bleu) jusqu'aux hautes températures pour les composés dopés 2.5% (c) et 10% (d) pour des valeurs de champ de 5000Oe et 10000Oe. Les points rouges sont les points issues des mesures  $M(H_i)$  réalisées de 2K à 300K. Les valeurs de  $N$  pour ces mesures étaient de 1.43 pour le 2.5% et de 2.01 pour le 10%.

ne sont pas significatives car la direction d'étude n'est pas connue.

Comme pour les mesures sur les composés au lanthane, on vérifie la cohérence entre les  $M(T)$  et  $M(H_i)$  en reportant la pente des  $M(H_i)$  à  $\mu_0 H < 1\text{T}$  sur les courbes  $M(T)$  (figures 5.4.(c-d)).

Les figures 5.4.(c-d) présentent l'évolution  $M/H_i$  en fonction de la température (figures 5.6.(a-b)) avec les points rouges issues des mesures  $M(H_i)$ .

Les figures 5.4.(c-d) pour les deux composés mettent en lumière un comportement attendu où les points rouges issues des  $M(H_i)$  mesurées à hautes températures se superposent relativement bien aux mesures, montrant une bonne cohérence globale de ces mesures.

L'analyse liée à la loi de Curie-Weiss n'est pas réalisée sur ces mesures car des niveaux de champ cristallin peuvent induire une erreur au-delà de 10K. Cette étude sera donc réalisée entre 1.5K et 4K avec nos mesures  $M(T)$  à basses températures.

Comme dans le cas de la substitution au lanthane, ces mesures à "hautes" températures permettent de mettre en évidence l'absence de grosses impuretés ou de transitions parasites.

## 5.2.4 Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation de 0T à 8T réalisées dans le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  donnent trois valeurs d'aimantation à saturation différentes, en fonction de la direction de haute symétrie dans laquelle on applique le champ. C'est la signature de l'anisotropie des spins qui sont bloqués selon la direction locale

$\langle 111 \rangle$ . Les mêmes expériences sont réalisées sur les deux échantillons dopés  $\text{Nd}_2\text{Zr}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_7$  à basses températures et dans les trois directions : [001] (courbe verte), [1-10] (courbe bleue) et [111] (courbe rouge) et sont présentées dans les figures 5.5. Ces résultats sont corrigés avec les facteurs de champ démagnétisant déterminés dans le tableau 5.2.

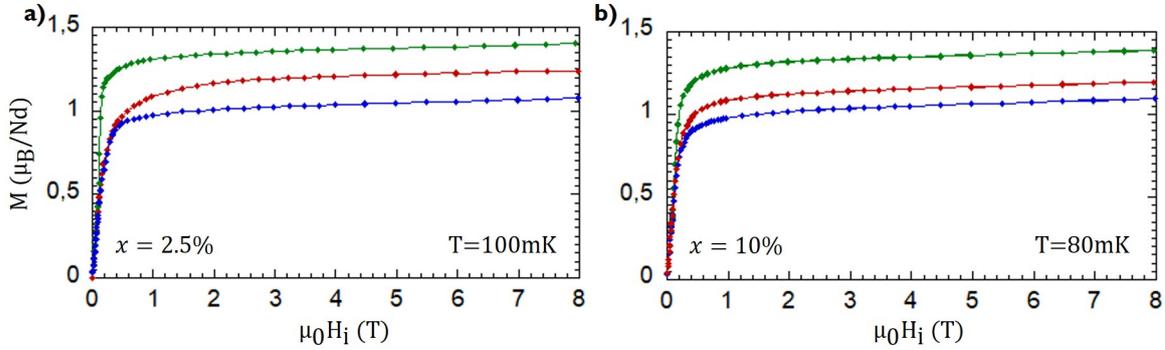


FIGURE 5.5 – Résultats des mesures d'aimantation réalisées sur les deux composés substitués à 100mK pour le 2.5% (a) et 80mK pour le 10% (b) dans les trois directions de hautes symétries du système : [001] (courbe verte), [1-10] (courbe bleue) et [111] (courbe rouge). Les résultats sont obtenus avec un balayage des valeurs négatives aux valeurs positives de 0T à 8T.

Les figures 5.5 indiquent que le composé dopé 2.5% (figure 5.5.a) et le composé dopé 10% (figure 5.5.b) montrent, comme le composé pur, trois aimantations à saturation différentes [70] :  $M_{001}$  (1.36-1.38 $\mu_B$ ),  $M_{1-10}$  (1.06-1.08 $\mu_B$ ) et  $M_{111}$  (1.18-1.22 $\mu_B$ ). Ces aimantations à saturation sont globalement cohérentes avec le moment effectif (tableau 5.3) trouvé grâce aux mesures de susceptibilité AC. Ces valeurs sont bien en accord avec une anisotropie des spins selon la direction  $\langle 111 \rangle$  définie par les équations 2.10, 2.12 et 2.14.

Cette anisotropie Ising est donc également présente dans les deux composés dopés, comme l'avait suggéré l'étude du champ cristallin.

Nous pouvons également regarder l'aspect global des courbes pour les trois directions. Nous remarquons notamment sur la figure 5.5 que les courbes de la direction [111] (courbe rouge) semblent saturer moins rapidement pour les deux échantillons que les deux autres directions. Cette saturation lente est plus marquée dans le composé substitué 2.5%. Nous reviendrons sur cette propriété quand nous étudierons le diagramme de phase  $(H, T)$ . Pour toutes les directions, l'aimantation n'est pas complètement saturée à fort champ, typiquement au dessus de 4T, où la courbe croît très légèrement et de façon continue. Ceci est la signature du peuplement des niveaux excités de CEF avec l'application du champ magnétique.

### 5.2.5 Loi de Curie-Weiss

Des mesures d'aimantation, nous calculons l'inverse de la susceptibilité afin de définir les paramètres liés à la loi de Curie-Weiss. Nous pouvons trouver les paramètres  $T_N$ ,  $\mu_{eff}$  et  $\theta_{CW}$  tels qu'ils ont été définis au travers des équations 4.3, 4.4 et 4.5.

Les mesures de susceptibilité AC peuvent aussi être utilisées pour déterminer ces paramètres et donnent des

résultats cohérents avec les résultats des  $M(T)$ .

En réalisant un fit linéaire (pour l'inverse de  $\chi$ ) pour des températures comprises entre 1.5K et 4K, nous pouvons accéder à ces paramètres  $C$  et  $\theta_{CW}$  pour calculer le moment effectif  $\mu_{eff}$  du système défini par l'équation 4.5. Nous utilisons les valeurs numériques suivantes, pour la constante de Boltzmann  $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\mu_0 = 1$ , pour le magnéton de Bohr  $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21} \text{emu}$  et pour la constante d'Avogadro  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ .

Les figures 5.6 présentent l'évolution de l'inverse de la susceptibilité (obtenue à partir des mesures d'aimantation en fonction de la température) pour les deux échantillons substitués.

Ces figures pour les deux composés montrent un comportement paramagnétique (diminution rapide de  $M/H_i$  en fonction de la température) jusque environ 1K.

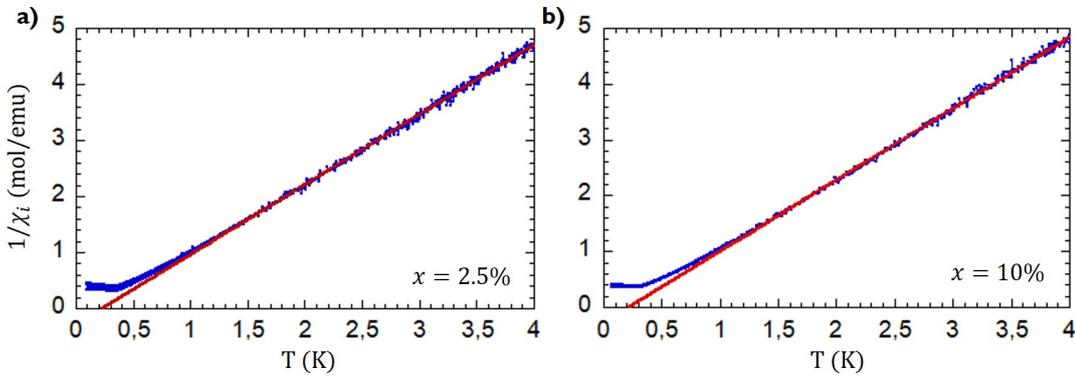


FIGURE 5.6 – Courbes de l'inverse de la susceptibilité  $\chi_i$  en fonction de la température (courbe bleue) et fit de la loi de Curie-Weiss (courbe rouge suivant l'équation 4.4) pour les deux échantillons substitués : 2.5% (c) et 10% (d).

A partir des mesures, en prenant le fit de l'inverse de la susceptibilité entre 1.5K et 4K avec une loi de Curie-Weiss 4.4 (courbe rouge), nous pouvons accéder directement à la valeur de la température de Curie-Weiss notée  $\theta_{CW}$ . A partir de cette valeur et de l'équation de la droite du fit, nous pouvons calculer le moment effectif  $\mu_{eff}$  défini par l'équation 4.5. L'ensemble de ces valeurs sont notées dans le tableau 5.3.

Nous remarquons que cette température est plus élevée dans le composé dopé 2.5% (235mK), et elle reste plus élevée dans le composé dopé 10% (220mK) que dans le composé pur (195mK). Il en est de même pour le moment effectif qui varie entre  $2.45\mu_B$  (pur) jusqu'à  $2.52\mu_B$  (dopé 2.5%).

L'ensemble de ces paramètres ( $T_N$ ,  $\theta_{CW}$ ,  $\mu_{eff}$ ) suivent une évolution similaire en fonction du taux de substitution dans les échantillons : ils sont les plus élevés dans le composé substitué 2.5%, qui semble marquer un maximum, et les moins élevés dans l'échantillon pur.

Nous pouvons également noter que les valeurs des températures de Curie-Weiss étant positives, les interactions effectives des systèmes sont donc de nature ferromagnétique. Sur ces figures, nous observons un minimum, qui correspond donc à un pic de  $M/H_i$  en fonction de la température. Il a la même forme que dans le composé pur et on peut donc supposer qu'il est associé à une transition antiferromagnétique.

### 5.2.6 Mesures de susceptibilité AC

Nous avons réalisé des mesures de susceptibilité AC pour étudier la nature du pic observé dans les mesures de  $M(T)$ . Les mesures de susceptibilité AC sont réalisées sur une grande gamme de fréquences de 0.057Hz à 570Hz et en fonction de la température jusqu'à 4K.

Avec les facteurs de champ démagnétisant déterminés (tableau 5.2), nous pouvons corriger ces mesures de susceptibilité AC grâce aux équations 5.1 :

$$\chi = \chi' - i\chi''$$

$$\chi'_i = \frac{\chi' - N(\chi'^2 + \chi''^2)}{(1 - N\chi')^2 + N\chi''^2}$$

$$\chi''_i = \frac{\chi''}{(1 - N\chi')^2 + N\chi''^2} \quad (5.1)$$

Ces mesures corrigées (suivant les équations 5.1) sont présentées dans les figures 5.7. Les mesures ont été réalisées sur les deux composés dopés : 2.5% (5.7.(a-c-e)) et 10% (5.7.(b-d-f)).

Les figures 5.7.(a-b) présentent les parties réelles  $\chi'_i$  et imaginaires  $\chi''_i$  de la susceptibilité AC à la fréquence  $f = 1.11\text{Hz}$  pour les trois directions de haute symétrie du système et pour les deux composés substitués : [001] (courbe verte), [1-10] (courbe bleue) et [111] (courbe rouge). Les données ainsi présentées permettent de définir l'erreur sur la valeur de la température de transition  $T_N$ . Nous pouvons noter que le pic est autant marqué pour les trois directions.

Les figures 5.7.(c-e) pour l'échantillon substitué 2.5% et 5.7.(d-f) pour l'échantillon substitué 10% mettent en valeur les résultats des mesures, pour toute une gamme de fréquence allant de 0.57Hz à 211Hz pour les directions [1-10] et [111] respectivement. Ces résultats confirment que le pic est présent dans la partie réelle de la susceptibilité ainsi que dans la partie imaginaire marquant bien la température de Néel  $T_N$ .

De plus, le pic observé dans les mesures de  $\chi'_i$  et de  $\chi''_i$  à la même température, et qui ne se déplace pas avec la fréquence, confirme qu'il s'agit d'une transition magnétique. La valeur de la susceptibilité indique une transition antiferromagnétique ( $\chi'_i$  divergerait s'il s'agissait d'une transition ferromagnétique).

Enfin, la figure 5.7.f décrit l'évolution de  $\chi'_i$  et  $\chi''_i$  en fonction de la température à une fréquence de  $f = 5.7\text{Hz}$  dans la direction [1-10] pour les trois échantillons : pur (courbe rouge), 2.5% (courbe bleue) et 10% (courbe verte). Nous pouvons directement y voir l'évolution de la température de Néel en fonction de la valeur de substitution en titane dans les composés. Ainsi, le composé pur présente la plus faible valeur de  $T_N$  à 285mK et l'échantillon 2.5% la plus forte à 375mK (tableau 5.3). Si nous regardons également les pics des trois composés, les pics des deux échantillons dopés sont plus larges, notamment celui du 2.5% qui présente un gros épaulement du côté gauche de la température de Néel.

Cela est la signature d'une distribution de  $T_N$  qui est certainement due au désordre induit par la substitution.

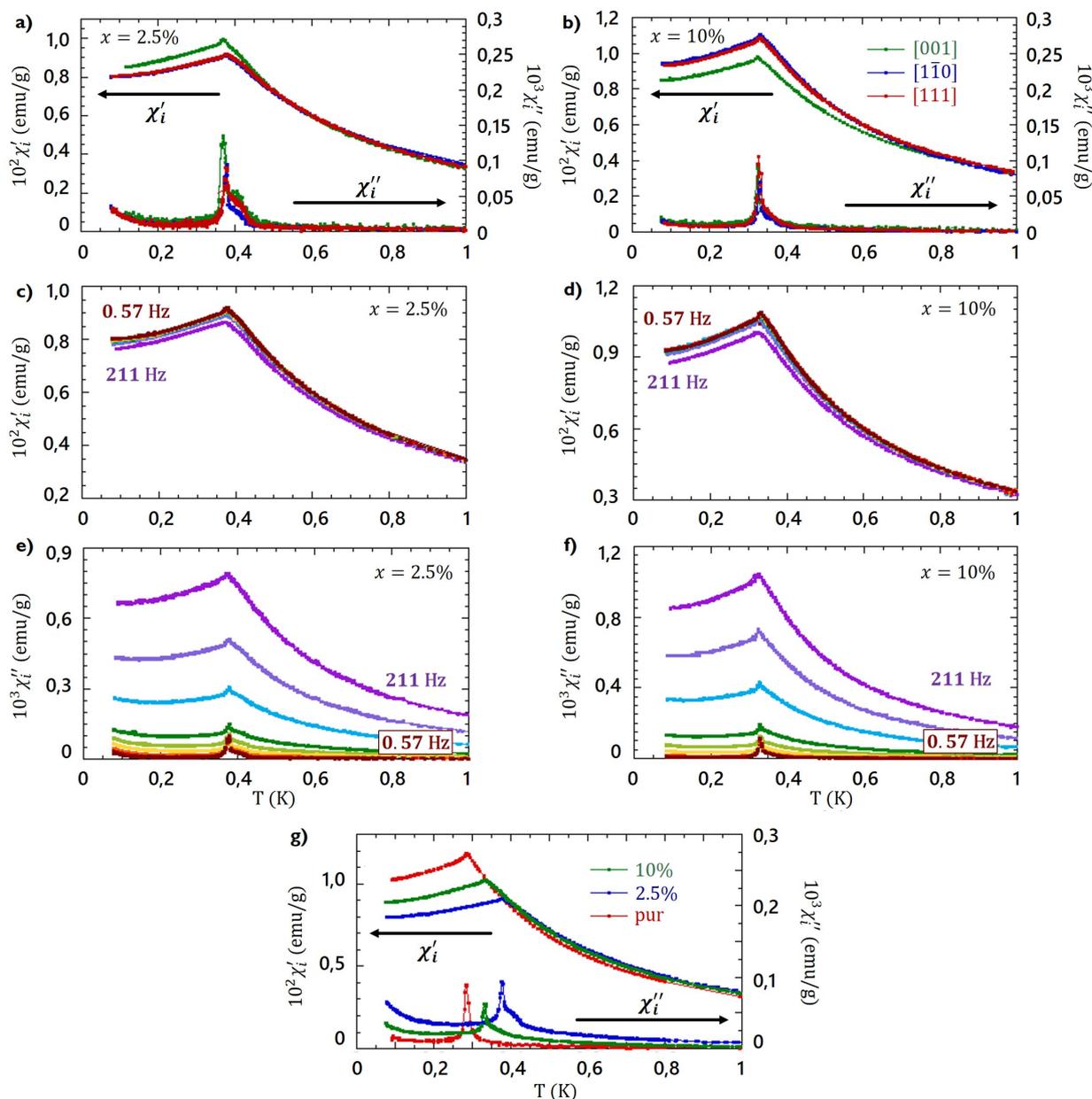


FIGURE 5.7 – Courbes des parties réelles  $\chi'_i$  et imaginaires  $\chi''_i$  de la susceptibilité AC en fonction de la température. (a-b) -  $\chi'_i$  et  $\chi''_i$  à une fréquence de  $f = 1.11\text{Hz}$  pour le composé dopé 2.5% (a) et dopé 10% (b) pour les trois directions : [001] (courbe verte), [1-10] (courbe bleue) et [111] (courbe rouge). (c-f) -  $\chi'_i$  et  $\chi''_i$  dans la direction [1-10] pour le composé dopé 2.5% (c-e) et dans la direction [111] pour le composé dopé 10% (d-f) pour des fréquences allant de 0.57Hz à 211Hz. g -  $\chi'_i$  et  $\chi''_i$  dans la direction [1-10] à une fréquence de  $f = 5.7\text{Hz}$  pour les trois composés : pur (courbe rouge), dopé 2.5% (courbe bleue) et dopé 10% (courbe verte).

## 5.2.7 Structure magnétique à champ nul

Pour déterminer l'état fondamental, à l'image des mesures réalisées pour la poudre, nous avons réalisé des mesures de diffraction de neutrons sur monocristaux grâce à l'instrument D23 (@ILL).

Des mesures nucléaires sont réalisées à 6K afin de faire la soustraction avec les résultats à 60mK, où les pics magnétiques ont grandi. Cette opération permet d'isoler les pics magnétiques des pics nucléaires pour affiner la structure magnétique à champ nul. Il est à noter que pour les mesures sur monocristaux, on mesure

une série de pics (collecte) de Bragg.

Les figures 5.8 montre l'affinement de la structure à champ nul en supposant que la structure est du type "all in all out". Il y est représenté l'intensité calculée en fonction de l'intensité observée aux neutrons pour l'ensemble des raies mesurées. Ces points sont comparés avec la droite  $x = y$  indiquant un bon affinement des mesures lors du passage par le logiciel FullProf. Sur ce logiciel, nous définissons chacun des quatre atomes de néodyme d'un tétraèdre par leur position dans la maille.

Les figures montrent que les affinements ne sont pas de très bonnes qualités. Néanmoins, sur l'ensemble des possibilités quant à l'évolution des quatre spins d'un tétraèdre, l'affinement avec l'état AIAO reste le meilleur. La qualité de l'affinement peut s'expliquer par le fait que les pics de la structure nucléaire étaient larges, laissant supposer l'existence de plusieurs cristallites.

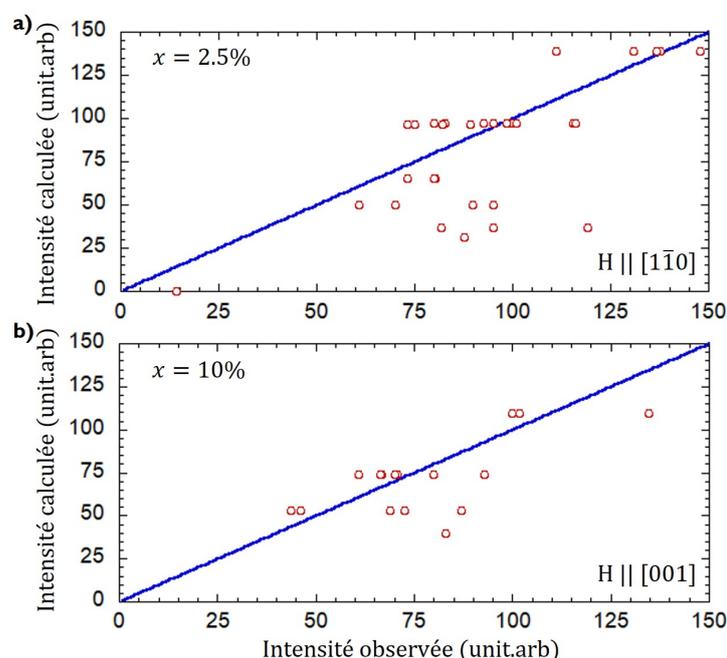


FIGURE 5.8 – Résultats des affinements obtenus par le logiciel FullProf des mesures de diffraction de neutrons à 60mK pour un champ nul réalisées sur D23 (@ILL). Les figures présentent l'intensité observée en fonction de l'intensité calculée par le logiciel avec les points rouges étant les résultats de l'affinement et la courbe bleue la courbe  $x = y$ . Les résultats sont pour un champ selon [1-10] pour le composé 2.5% (a) et selon [001] pour le composé 10% (b).

L'état fondamental affiné est donc AIAO, et l'affinement de ces intensités magnétiques nous permet d'accéder à la valeur du moment ordonné. Les valeurs  $m_{ord}$  dans les composés substitués sont plus grandes que la valeur du moment ordonné du composé pur :  $1.1-1.2\mu_B$  pour  $0.8\mu_B$ . L'augmentation de ces valeurs traduit une remarquable stabilité de l'état AIAO face au désordre. Le tableau 5.3 répertorie ces valeurs. Dans le cas présent, l'évolution du moment ordonné en fonction de la température n'a pas pu être établi par manque de temps sur les grands instruments pour les échantillons monocristallins.

### 5.2.8 Bilan général

Cette partie a présenté l'ensemble des mesures réalisées sur les composés poudres et monocristallins sur les échantillons substitués au titane dans le but de déterminer l'évolution des propriétés magnétiques avec l'introduction de défauts sur le site du zirconium.

Le tableau 5.3 répertorie l'ensemble des paramètres : température de Néel  $T_N$ , la température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$ , le moment effectif  $\mu_{eff}$  et le moment ordonné  $m_{ord}$ . Nous pouvons remarquer rapidement des variations de valeurs au niveau des températures entre les poudres et les monocristaux pour les trois échantillons, néanmoins elles restent du même ordre de grandeur. Les valeurs des moments effectifs sont elles très proches entre les deux catégories de composés.

Echantillon	$T_N$ (mK)	$\theta_{CW}$ (mK)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	$m_{ord}$ ( $\mu_B$ )
Poudre				
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	370	225	2.42	$0.8 \pm 0.05$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$	420	70	2.53	$1.36 \pm 0.04$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	430	80	2.51	$1.33 \pm 0.03$
Monocristal				
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	285	195	2.45	$0.8 \pm 0.05$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$	375	235	2.52	$1.19 \pm 0.03$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	325	220	2.50	$1.06 \pm 0.04$

TABLE 5.3 – Paramètres déterminés par les mesures d'aimantation et de diffraction de neutrons pour les échantillons substitués. Pour les paramètres affinés par le logiciel FullProf, le résultat est la moyenne sur les trois directions pour les composés monocristallins. Les résultats pour les  $T_N$  et  $\theta_{CW}$  pour les composés poudres sont issues de mesures de magnétométrie qui ne sont pas présentées dans ce manuscrit.

De façon plus phénoménologique, les deux catégories d'échantillons présentent les mêmes résultats. Les températures de Curie-Weiss sont positives pour les trois composés, les interactions des systèmes sont majoritairement de nature ferromagnétique. Néanmoins les mesures de susceptibilité et de diffraction de neutrons montrent qu'en dessous d'une température critique  $T_N$  le système est dans un état AIAO anti-ferromagnétique. Cet état semble renforcé avec le taux de substitution avec un moment ordonné et une température de Néel plus importants pour le dopé 2.5%. On note des différences notables de valeurs entre les mesures sur poudres et monocristaux, indiquant des réactions différentes du système selon sa nature. Ceci est marquée notamment par de nombreuses valeurs différentes pour la température de Néel dans le composé pur :  $T_N$  est sensible à la composition. Mais également, une différence de taux de substitution entre les poudres et les monocristaux affecte la valeur de la température de transition.

Nous retrouvons dans les composés dopés les mêmes phénomènes que dans le composé pur : des signes d'interactions majoritairement ferromagnétiques pour une transition antiferromagnétique [22,38]. Nous pouvons également noter que l'ensemble des paramètres critiques ( $T_N$ ,  $\mu_{eff}$ ,  $m_{ord}$ ) sont maximum dans le composé

à 2.5%.

Le seul paramètre ne suivant pas cette tendance est la température de Curie-Weiss. Le composé pur possède une  $\theta_{CW}$  très similaire dans les mesures sur poudres et sur monocristal (de l'ordre de 200mK) tandis que les deux échantillons substitués ont une différence plus marquée (de 70mK à 235mK).

La détermination des  $\theta_{CW}$  est sujette à une grande marge d'erreur car très dépendante de la gamme de température à laquelle on fit avec une loi de Curie-Weiss : la valeur peut varier d'au moins 50mK. De plus, comme cette température est une moyenne de l'ensemble des interactions du système, des effets non triviaux peuvent affecter sa valeur.

Il semble cependant cohérent que quand la température de Curie-Weiss diminue (interactions ferromagnétiques plus petites) alors la température de Néel augmente (interactions antiferromagnétiques plus importantes). Cela signifierait que les interactions sont modifiées entre les poudres et les monocristaux.

L'effet de la substitution sur les propriétés magnétiques est assez surprenant. On s'attendrait à ce que les effets de la substitution brisent l'équilibre du système tel que l'état fondamental AIAO soit affaibli et que les paramètres de l'ordre soient plus faibles ou induisent d'autres phénomènes physiques.

## 5.3 Détermination des paramètres d'échanges

### 5.3.1 Démarches expérimentales et méthodes

Pour déterminer les paramètres d'échange ainsi que l'angle de tilt entre le repère local initial et celui selon lequel les pseudospins s'ordonnent en réalité, nous utilisons des mesures de diffusion inélastique de neutrons. Ces mesures ont été réalisées sur IN5 (@ILL) sur l'échantillon dopé 2.5%. L'échantillon était sous forme monocristalline et avec le plan de diffusion perpendiculaire à [1-10].

Après avoir attendu la thermalisation de l'échantillon sur son support en cuivre, on procède aux mesures en temps de vol telles qu'elles sont définies dans le chapitre des techniques expérimentales pour une longueur d'onde de 6Å. Il est très long d'obtenir des cartes en énergie avec une statistique suffisante pour avoir des résultats exploitables. Aussi après l'obtention des cartes en énergie et des coupes selon des directions des plans choisis, une grande part de l'exploitation de ces résultats passe par des simulations numériques.

On retrouve des spectres ayant les mêmes caractéristiques que le composé pur, à savoir un gap avec une bande plate caractérisée par un motif spin ice ainsi qu'un mode dispersif. On peut donc réutiliser les résultats analytiques connus pour le composé pur [43, 44] pour déterminer les paramètres d'échange  $\tilde{J}_x$ ,  $\tilde{J}_y$  et  $\tilde{J}_z$  du Hamiltonien  $\mathcal{H}_{XYZ}^{DO}$  1.6, à savoir :

$$\Delta_0 = \sqrt{(3|\tilde{J}_z| - \tilde{J}_x)(3|\tilde{J}_z| - \tilde{J}_y)} \quad (5.2)$$

Ainsi que l'énergie des modes dispersifs aux positions en  $Q$  (110) et (112) ainsi que (220) et (113) :

$$\Delta_2 = \sqrt{(3|\tilde{J}_z| + \tilde{J}_x)(3|\tilde{J}_z| + \tilde{J}_y)} \quad \Delta_3 = 3\sqrt{(|\tilde{J}_z| - \tilde{J}_x)(|\tilde{J}_z| - \tilde{J}_y)} \quad (5.3)$$

Ces deux énergies correspondent au maximum des modes dispersifs.

Pour déterminer les paramètres d'échange, on utilise un code numérique qui reprend ces formules analytiques et se base sur le formalisme des ondes de spins. La théorie des ondes de spins a été introduite dans les années 1950 et reste toujours très utilisée [71–73]. Cette théorie se base sur le Hamiltonien Heisenberg qui prend en compte les paramètres d'échanges inter-sites. Le but est d'étudier les excitations de basse énergie autour de l'état fondamental de ce Hamiltonien en se basant sur deux grandes hypothèses :

- Le système subit une transition de phase vers un état magnétique ordonné.
- On ne considère que les petites déviations autour de cet état ordonné.

C'est une théorie des champs dont les quasiparticules sont des magnons (ou ondes de spins). Ces excitations portent un spin et correspondent à des modes de précession des spins autour des directions (x,y,z) locales des moments ordonnés et caractérisés par un déphasage d'un site à un autre (schéma 5.9).

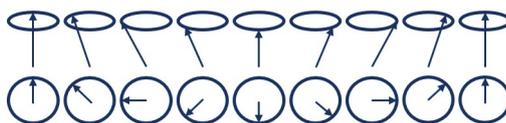


FIGURE 5.9 – Schémas d'ondes de spin dans un aimant ferromagnétique.

Dans un premier temps, la configuration de l'état fondamental est définie en résolvant le Hamiltonien 1.5 avec des calculs de champ moyen pour lesquels les valeurs moyennes  $\langle \tau_j^{x,y,z} \rangle$  sont déterminées de manière auto-consistante. Ensuite, par des calculs d'onde de spin il est possible de calculer la section efficace des neutrons à partir des corrélations  $\tau_i^z \tau_j^z$ . Cela permet de reproduire les résultats et de comparer expériences et simulations pour affiner les valeurs des paramètres d'échange.

De plus, à partir des informations trouvées précédemment sur les échantillons, telles que le moment ordonné et le  $g_{\parallel}$ , on accède à la valeur de l'angle entre le repère local initial et le repère tilté :

$$\theta = \arccos\left(\frac{2m}{g_{\parallel}}\right) \quad (5.4)$$

avec  $m$  le moment ordonné, d'une valeur de  $1.19\mu_B$  dans le cas du composé dopé 2.5%.

### 5.3.2 Résultats et conclusion

Je vais présenter ici les résultats de ces mesures nous permettant de déterminer les paramètres d'échanges. Les figures 5.10 et 5.11 montrent ces résultats dans le cas du composé monocristallin dopé 2.5% à température 45mK.

Les premières figures 5.10 sont des cartes dans le plan de diffusion selon les directions (hh0) et (00l) prises à plusieurs paliers d'énergie allant de 0.07meV à 0.28meV. Elles mettent en valeur plusieurs phénomènes

observés dans le composé pur : un motif spin ice avec des points de pincement pour de basses énergies et des branches dispersives au dessus [22, 42–44]. Dans le cas du composé 2.5%, on observe entre 0.07 et 0.08meV ce motif avec des points de pincement. Cela correspond au mode plat que l'on détermine donc à une énergie de  $\Delta_0 = 0.075\text{meV}$ . Plus on regarde à des énergies au dessus de 0.08meV et plus ce motif est remplacé par des dispersions beaucoup moins intenses mais que l'on voit évoluer autour des points (220) et (331).

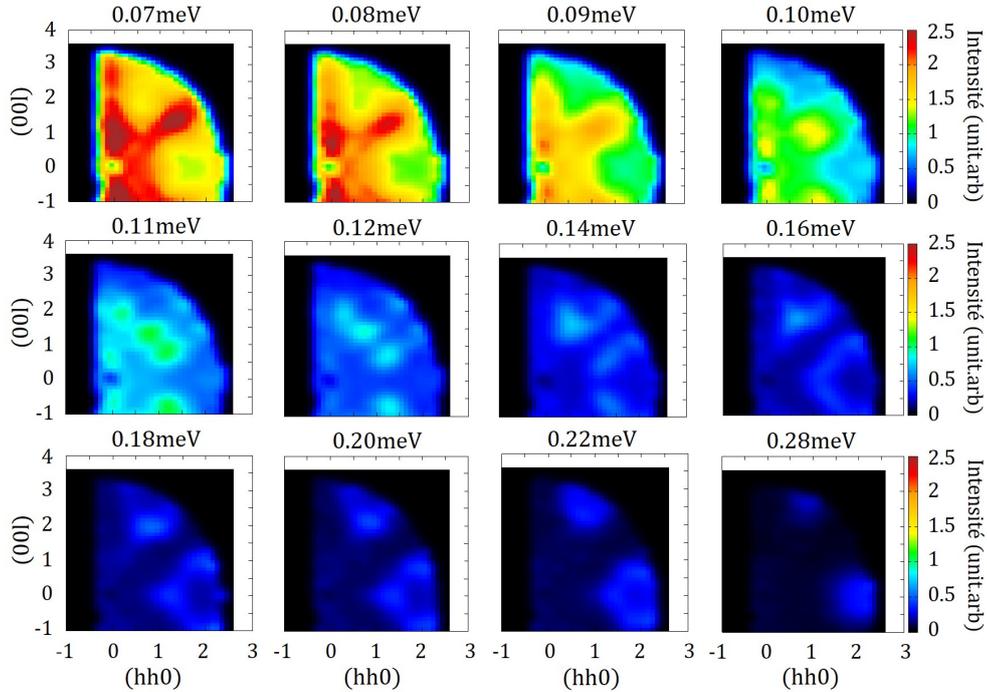


FIGURE 5.10 – Cartes dans le plan de diffusion selon les directions (hh0) et (00l) à différentes valeurs en énergie allant de 0.07meV à 0.28meV pour une température de 45mK. L'axe en couleur représente l'intensité en unité arbitraire.

Une autre façon de mieux voir ce phénomène est de prendre des coupes en énergie selon différentes directions, ici pour (hh2-h) (figure 5.11.a), (hh2) (figure 5.11.b) et (11l) (figure 5.11.c). Les coupes expérimentales sont les figures à gauche et au centre. Elles mettent en avant ce mode plat où l'on observe les points de pincement et qui est très intense, et les modes dispersifs bien définis au dessus et pour ces trois directions de coupe. C'est à partir de ces coupes, que l'on pointe les branches plate et dispersives, ce qui nous permet de donner les valeurs de  $\Delta_0$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta_3$  au code. A partir des équations définies dans la section précédente et du Hamiltonien définissant le système, le code va donner plusieurs combinaisons de paramètres d'échange pouvant fonctionner. En effet, plusieurs combinaisons peuvent donner des résultats très semblables.

Dans le tableau 5.4, j'ai répertorié les valeurs trouvées pour le composé 2.5% avec son angle de tilt et les valeurs données dans la littérature pour différentes références. Nous notons rapidement que les valeurs ne varient que très légèrement, et sont du même ordre de grandeur. Le plus intéressant étant que le paramètre  $\tilde{J}_z$  reste négatif, allant dans le sens d'un état fondamental antiferromagnétique AIAO et que le paramètre  $\tilde{J}_x$  reste positif. On retrouve tous les ingrédients pour la frustration dynamique qui était déjà observée dans le

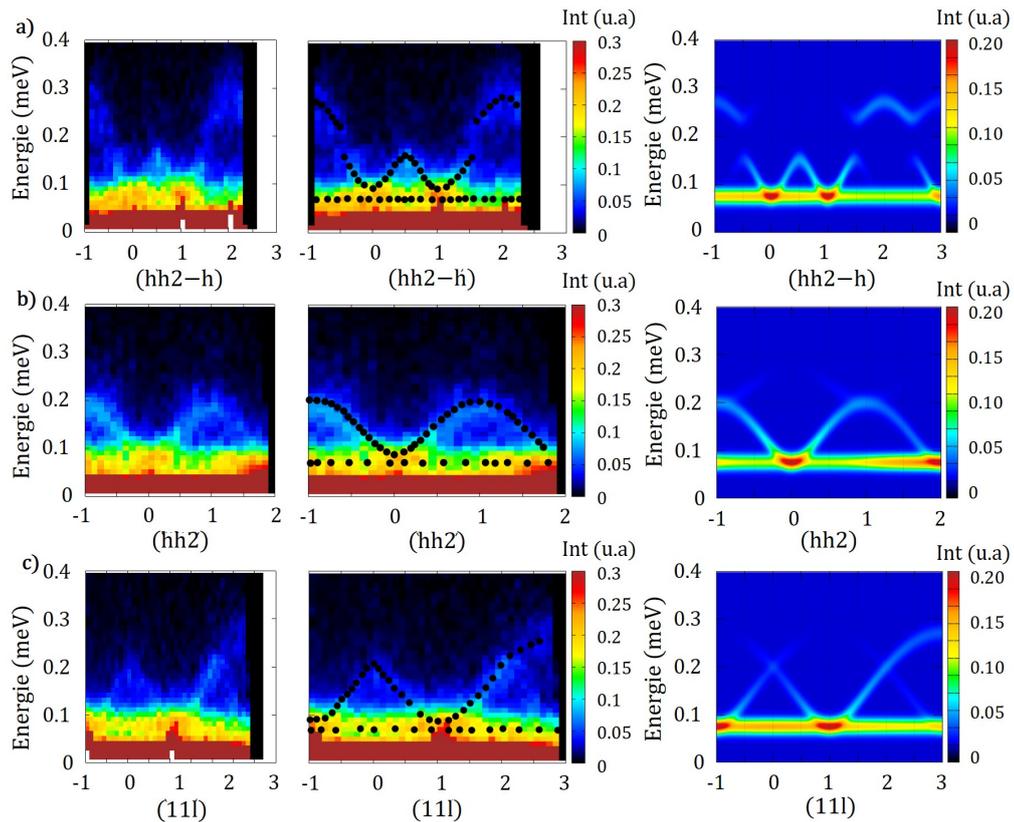


FIGURE 5.11 – Coupes en énergie à une température de 45mK selon trois axes de coupe : (hh2-h) (a), (hh2) (b) et (111) (c). À gauche se situe la coupe issue des cartes en énergie, au centre les mêmes coupes avec le fit manuel de la branche plate et des branches dispersives, et enfin, à droite, le résultat des simulations numériques pour le jeu de paramètres d'échange retenus pour le composé dopé 2.5%.

composé pur.

Nous utilisons les valeurs déterminées dans la suite pour les simulations numériques. Les valeurs retenues pour le composé pur sont celles de la référence [44].

Paramètres	$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [44]	$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [43]	$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [42]	$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$
$\theta$ (rad)	1.23	0.98	1.26	1.08
$\tilde{J}_x$ (meV)	0.103	0.091	0.086	0.083
$\tilde{J}_y$ (meV)	0.000	0.014	0.006	0.000
$\tilde{J}_z$ (meV)	-0.047	-0.046	-0.043	-0.045

TABLE 5.4 – Tableau récapitulatif des valeurs des paramètres d'échange dans la littérature pour le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [22, 43, 44] et des paramètres déterminés dans le cas du composé dopé à 2.5%.

Il est possible de faire une étude beaucoup plus poussée des excitations pour les échantillons, mais malheureusement je n'ai pas eu le temps de pousser cette analyse pour notamment faire un suivi en température de ces phénomènes en plus d'éventuels suivis en champ.

# CHAPITRE 6

## DIAGRAMMES DE PHASE DES COMPOSÉS $\text{Nd}_2\text{Zr}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_7$

### 6.1 Démarche expérimentale

Nous étudions dans ce chapitre le diagramme de phase  $(H, T)$  de nos échantillons, en appliquant le champ selon trois directions différentes de haute symétrie de la structure  $\text{Fd}\bar{3}m$ ,  $[001]$ ,  $[1-10]$  et  $[111]$ . Pour ces trois directions, la même démarche expérimentale est utilisée pour les deux échantillons substitués. Nous combinons des expériences de magnétométrie et des mesures de diffraction des neutrons afin de relier propriétés microscopiques et macroscopiques.

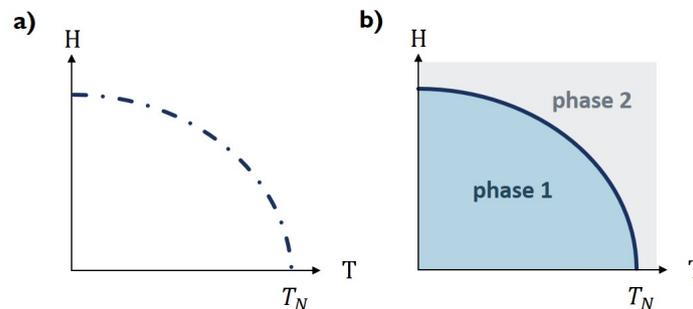


FIGURE 6.1 – Schémas explicatifs pour la construction d'un diagramme de phase  $(H, T)$ . a - Les  $H_c$  sont notés pour toute une gamme de températures, en prenant les dérivées des  $M(H)$ . b - Les différentes phases, définies de part et d'autre de la courbe définie par les  $H_c$  en fonction des températures, sont identifiées par diffraction de neutrons.

Les mesures d'aimantation ont été réalisées sur les deux composés substitués  $\text{Nd}_2\text{Zr}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_7$  pendant ma thèse. Toutes les mesures ont été corrigées du facteur de champ démagnétisant déterminé pour chacune des directions et chacun des échantillons (ils sont répertoriés dans le tableau 5.2).

Nous cherchons à sonder les trois directions  $[001]$ ,  $[1\bar{1}0]$  et  $[111]$  pour déterminer si la transition observée dans le composé pur se maintient avec la substitution en titane.

Les diagrammes de phase sont construits en utilisant des mesures d'aimantation  $M(H)$  à différentes valeurs de la température  $T$ . En calculant la dérivée de ces courbes  $M(H)$  par rapport à  $H$ , on repère les champs critiques  $H_c$  où apparaissent d'éventuelles singularités. Ceci nous permet de déterminer la présence ou non

de transitions magnétiques et de les suivre en recueillant tous les couples  $(H_c, T)$ . Une fois les lignes de transition des diagrammes de phase obtenues, on réalise des mesures de diffraction de neutrons pour déterminer précisément la nature des différentes phases (voir figure 6.1).

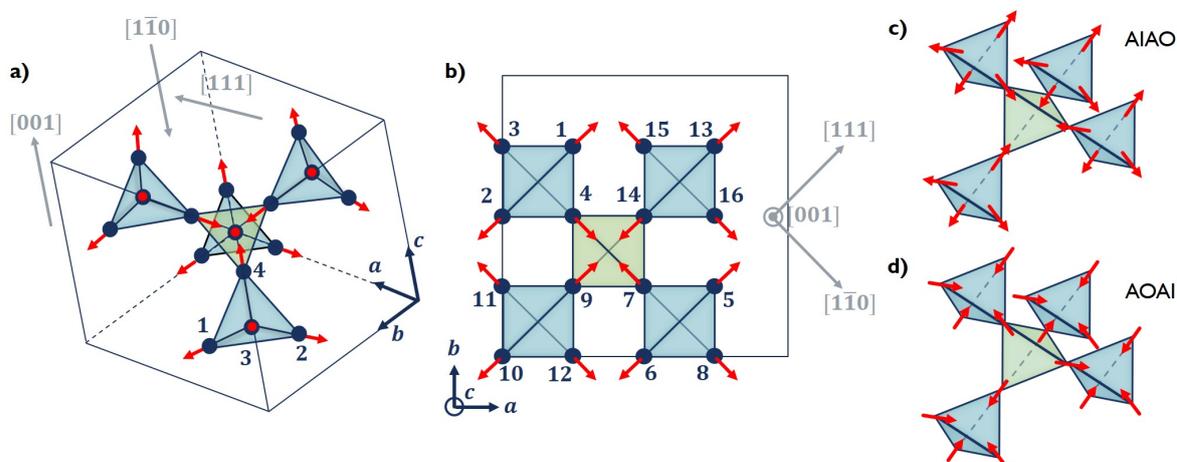


FIGURE 6.2 – a - Schéma de l'état "all in all out" pour la maille pyrochlore du néodyme. En bleu, les tétraèdres sont "all out" et en vert le tétraèdre est "all in". Les ions  $\text{Nd}^{3+}$  sont numérotés en accord avec les définitions utilisées pour les mesures de diffraction de neutrons. b - La projection de ces tétraèdres sur le plan (110) avec les spins numérotés de 1 à 16 en respectant les équivalences définies dans le texte. c - Le domaine AIAO avec les tétraèdres bleus "all out" et le tétraèdre vert "all in". d - Le domaine AOAI avec les tétraèdres bleus "all in" et le tétraèdre vert "all out".

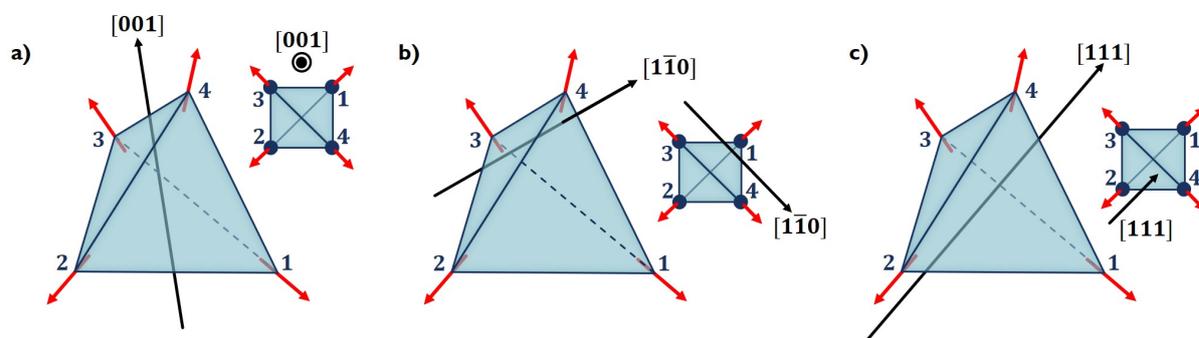


FIGURE 6.3 – Schémas d'un tétraèdre selon les trois cas de figure correspondant aux trois directions de hautes symétries selon lesquelles le champ est appliqué et les projections associées : [001] (c), [1-10] (d) et [111] (e), permettant ainsi de visualiser l'effet du champ sur ces quatre spins.

Dans le cas de la diffraction de neutrons, nos études se découpent en deux types d'analyse : des collectes et des rampes. Les collectes sont des mesures à un champ fixe et le logiciel FullProf est utilisé pour tenter d'affiner la structure magnétique. Nous devons donc anticiper l'effet que devrait avoir le champ sur les différents atomes de néodyme. FullProf donnera les moments magnétiques en fonction du champ et nous pourrons connaître l'évolution de cette structure en fonction du champ magnétique. Pour les rampes, on se place au sommet d'une raie, connue comme étant magnétique ou intéressante, et on balaie le champ de -1T à 1T. Pour l'analyse, des codes Python (détaillés en annexes) sont utilisés pour obtenir l'évolution de l'intensité en fonction du champ. Ces mesures de rampes permettent notamment de repérer les éventuelles hystérésis.

Un autre code Python nous permet de relier ces deux analyses et est explicité en annexe 8.2. Le code ainsi élaboré nous permet de relier ces deux résultats pour avoir une évolution quasi continue des valeurs des composantes magnétiques en fonction du champ et ainsi observer l'évolution de l'état fondamental vers l'état à saturation. Pour juger de la validité des résultats que donne le code, nous avons défini un paramètre d'erreur  $\chi^2$ , qui permet de tracer le résultat avec un code de couleur : rouge lorsque la valeur est en accord avec l'expérience et bleue quand on s'en éloigne.

## 6.2 Application d'un champ selon la direction [001]

Comme expliqué dans la partie 2.2.4, lorsqu'un champ est appliqué selon la direction [001], on s'attend à voir la configuration "all out" évoluer vers une structure spin ice ordonnée avec deux spins entrants et deux spins sortants (2i2o) par tétraèdre. En regardant le schéma 6.2.a (notamment le tétraèdre numéroté), deux groupes sont à distinguer pour le champ appliqué selon [001] : les atomes 1 et 2 et les atomes 3 et 4. Les atomes d'un même groupe doivent évoluer de la même façon et c'est cette spécificité qui nous servira pour l'analyse des mesures de diffraction de neutrons.

### 6.2.1 Mesures de magnétométrie

Les figures 6.4 présentent les résultats de ces mesures : pour le composé pur (c-d), le composé substitué 2.5% (e-f) et le composé substitué 10% (a-b-g-h).

Les figures 6.4.(a-b) montrent une mesure d'aimantation réalisée à 150mK sur le composé 10%. Dans ces figures, le champ a été balayé dans les deux sens : du négatif au positif (flèche bleue) et inversement (flèche rouge). Cela permet de mettre en avant une éventuelle hystérésis. Dans le cas de la direction [001], les mêmes singularités sont observées quel que soit le sens de balayage du champ. Néanmoins, on remarque un très léger décalage entre les deux courbes, de l'ordre de 0.02T.

Si nous regardons maintenant les six autres figures 6.4.(c-h), nous pouvons comparer les trois échantillons : du côté gauche les courbes  $M(H)$  d'aimantation et à droite leur dérivée respective, le tout mesuré à plusieurs températures. Dans le composé pur, la singularité, signe de la transition, est beaucoup moins marquée que dans les deux composés substitués et elle est particulièrement marquée dans le composé substitué 2.5%. Ces singularités se traduisent par des pics bien marqués dans les dérivées  $dM/dH_i$  et les pics se déplacent en fonction de l'augmentation de la température jusqu'à disparaître à la température de Néel respective des échantillons. Les trois échantillons montrent une évolution générale très similaire. La caractérisation des échantillons montre que le composé substitué 2.5% a le champ critique le plus élevé et le pur le plus faible, comme c'était le cas pour la  $T_N$  (voir partie 5.2.8). En regardant le pic à la plus basse température pour chacune des figures, la valeur du champ critique  $H_{001}$  varie d'environ 0.08T à 0.014T. Cette valeur est atteinte par le composé substitué 2.5%.

L'évolution de ces valeurs de champ critique est présenté dans les diagrammes de phase dans la partie

6.5. Nous pouvons maintenant regarder, grâce aux mesures de diffraction de neutrons, ce qu'il se passe de part et d'autre des lignes tracées à partir des dérivées de l'aimantation.

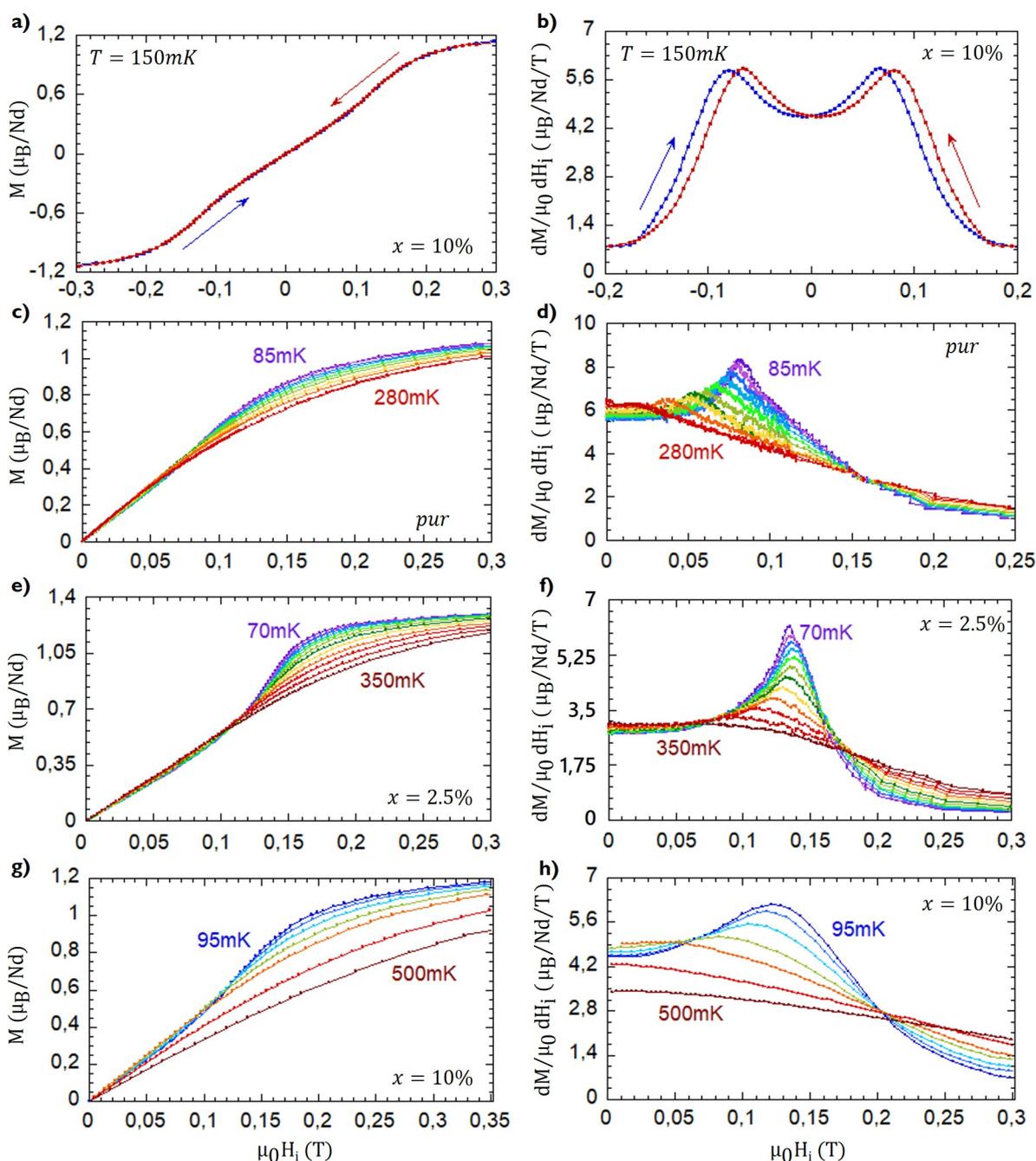


FIGURE 6.4 – Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué (a-c-e-g) et les dérivées correspondantes selon le champ (b-d-f-h) pour les trois échantillons : pur, 2.5% et 10%. (a-b) Evolution de l'aimantation pour le composé 10% à une température de 150 mK avec un balayage des champs négatifs aux champs positifs (flèche bleue) et inversement (flèche rouge). (c-h) Les mesures ont été réalisées sur une large gamme de températures et des champs négatifs aux champs positifs. (c-d) Évolution de l'aimantation pour l'échantillon pur avec des mesures réalisées de 85mK à 280mK, (e-f) pour le composé 2.5% avec des mesures réalisées de 70mK à 350mK et (g-h) pour le composé 10% avec des mesures réalisées de 95mK à 500mK.

### 6.2.2 Mesures de neutrons : les collectes

Pour l'analyse des collectes, on utilise le logiciel FullProf. Les fichiers d'entrée (fichier "pcr") comportent les informations suivantes : le groupe d'espace du système, la nature des atomes portant le magnétisme ainsi que leur localisation, et une paramétrisation des composantes des différents spins.

Il faut noter que l'affinement ne permet pas de distinguer les deux configurations fondamentale "all out" et "all in" : leur description dépend de la convention de signe que l'on choisit au départ et comme l'intensité aux neutrons est proportionnelle au carré du moment, cette information sur le signe est perdue.

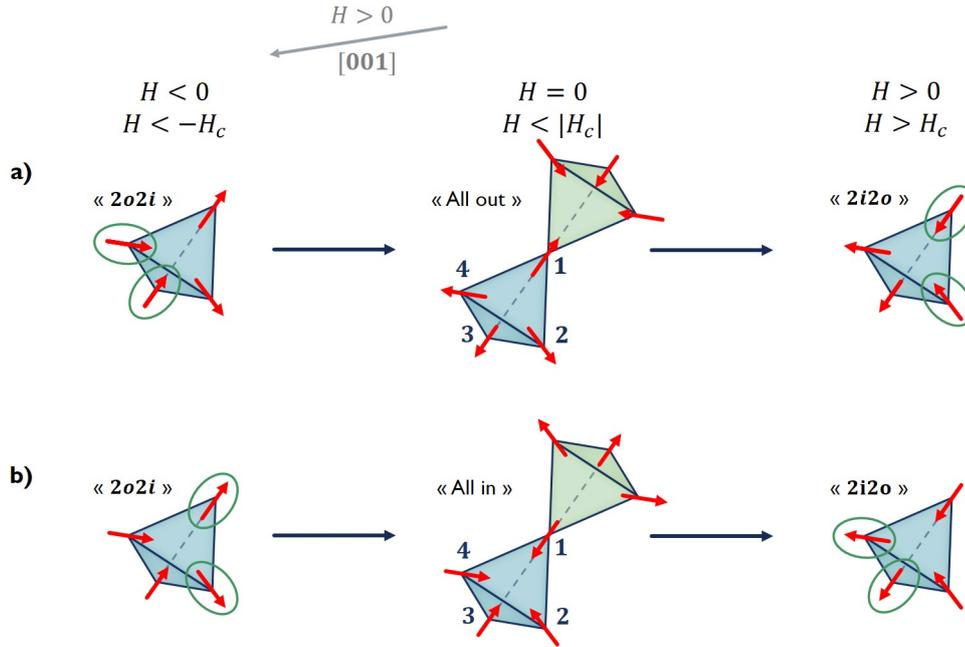


FIGURE 6.5 – Schémas montrant les différentes configurations des spins en fonction du champ appliqué selon la direction [001]. Les spins qui vont différer de l'état fondamental sont entourés en vert. Dans le cas d'un champ appliqué selon [001], on obtient deux évolutions équivalentes, avec les mêmes configurations 2o2i avant et 2i2o après  $|H_c|$  : a,b- Le système peut évoluer depuis une configuration 2o2i en deçà de la valeur du champ critique  $H_c$ , puis vers un état "all out" ou "all in", pour finir par 2i2o à fort champ au-delà du champ critique.

Comme précisé en introduction, il est attendu de passer d'une configuration "all out" à 2i2o sous l'application d'un champ parallèle à [001]. On décrit donc le moment magnétique comme la somme de ces deux composantes, AIAO et 2i2o. Ces moments étant équivalents du point de vue du champ, la même évolution sera observée pour les moments 1 et 2, ainsi que pour les moments 3 et 4. Pour observer l'évolution du moment magnétique en fonction de la valeur du champ appliqué, les coordonnées des spins sur chaque site sont paramétrisées de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 m_1 &= (m_{AIAO} - m_{2I2O})z_1 = xz_1 \\
 m_2 &= (m_{AIAO} - m_{2I2O})z_2 = xz_2 \\
 m_3 &= (m_{AIAO} + m_{2I2O})z_3 = yz_3 \\
 m_4 &= (m_{AIAO} + m_{2I2O})z_4 = yz_4
 \end{aligned}
 \tag{6.1}$$

où les  $z_{1,2,3,4}$  sont les axes  $z$  locaux pour chacun des spins.

La convention choisie est basée sur les schémas 6.2.a et 6.2.c avec le tétraèdre de référence bleu ayant tous ses spins sortants : la composante du moment AIAO sera positive lorsque tous les spins seront sortants et elle sera négative lorsque tous les spins seront entrants. La composante  $2i2o$  est définie de la même façon : elle est positive lorsque les spins 1 et 2 sont entrants et les spins 3 et 4 sont sortants ( $2i2o$ ). Inversement, elle sera négative lorsque les spins 1 et 2 sont sortants et les spins 3 et 4 entrants ( $2o2i$ ).

La figure 6.5.a illustre l'évolution observée d'après la diffraction de neutrons. Elle présente notamment le résultat obtenu avec les affinements FullProf des collectes pour les trois échantillons : pur, substitué 2.5% et substitué 10%. Les trois échantillons sont dans une configuration  $2o2i$  pour des champs négatifs et en deçà de la valeur du champ critique. Pour un champ  $-H_c < H < H_c$  autour de zéro, les deux domaines "all out" et "all in" (voir 6.5.b) peuvent être stabilisés, puis en ré-augmentant le champ et en dépassant la valeur de champ critique, le système se stabilise dans un état  $2i2o$ .

La figure 6.5.b (6.5.a respectivement) montre l'évolution dans le cas où se forme le domaine "all in" pour le tétraèdre bleu. On pourrait tout aussi bien considérer que c'est le domaine "all out" qui se forme, les deux configurations "all in" et "all out" étant équivalentes énergétiquement. Les mêmes phases en deçà et au-delà de  $H_c$  sont stabilisées. Toutefois, selon le domaine choisi, les retournements de spins sont inversés.

Les résultats des collectes sont indiqués par les points noirs dans les figures 6.8 pour les trois échantillons et seront discutés plus en détails dans le bilan intermédiaire 6.2.5.

### 6.2.3 Mesures de neutrons : les rampes

Suite aux mesures des collectes, nous étudions maintenant les résultats des mesures de rampes. Les rampes ont été réalisées entre -1T et 1T dans un sens ou l'autre avec une vitesse de  $17\text{mT}\cdot\text{min}^{-1}$  pour les deux composés substitués.

Plusieurs mesures ont été réalisées selon ce procédé et toutes les raies observées sont répertoriées dans le tableau 6.1.

Echantillon	Raies mesurées
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$	$(2\bar{2}0)$ $(040)$ $(200)$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ $(\bar{1}\bar{3}\bar{1})$ $(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$ $(\bar{3}\bar{3}\bar{1})$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ $(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	$(2\bar{2}0)$ $(040)$ $(200)$ $(311)$ $(\bar{3}31)$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

TABLE 6.1 – Listes de toutes les raies mesurées pour les deux échantillons lors des mesures de diffractions de neutron.

Toutes les rampes ne sont pas représentées ici car elles convergent toutes vers le même résultat. Sur la figure 6.6.(a-c), nous comparons les deux échantillons substitués pour trois raies :  $(200)$  (a),  $(004)$  (b) et  $(2\bar{2}0)$  (c). Un double axe des ordonnées est utilisé avec à gauche les valeurs pour le composé substitué 2.5% (en bleu) et à droite les valeurs pour le composé substitué 10% (en rouge). Cette mise en forme permet de comparer plus simplement l'allure générale des rampes d'un composé à l'autre. Nous pouvons souligner ici que la forme des courbes n'est pas modifiée de façon conséquente : seule la valeur du champ critique

$H_c$  est différente entre les deux échantillons ( $H_c$  plus grand pour le 2.5%) et ce résultat va dans le sens des observations faites d'après les mesures d'aimantation.

L'intensité globale des courbes peut varier légèrement mais pas significativement, nous pourrions nous attendre à voir des modifications de l'intensité plus importantes, notamment du fait du volume, mais également du fait de la substitution en titane et du montage des échantillons qui n'est pas strictement identique pour les trois échantillons. Le sens de balayage en champ est le même pour les mêmes raies et les deux échantillons. Les décalages peuvent s'expliquer par la valeur du champ critique qui n'est pas la même mais également par un léger tilt de l'orientation pour l'échantillon substitué 2.5%.

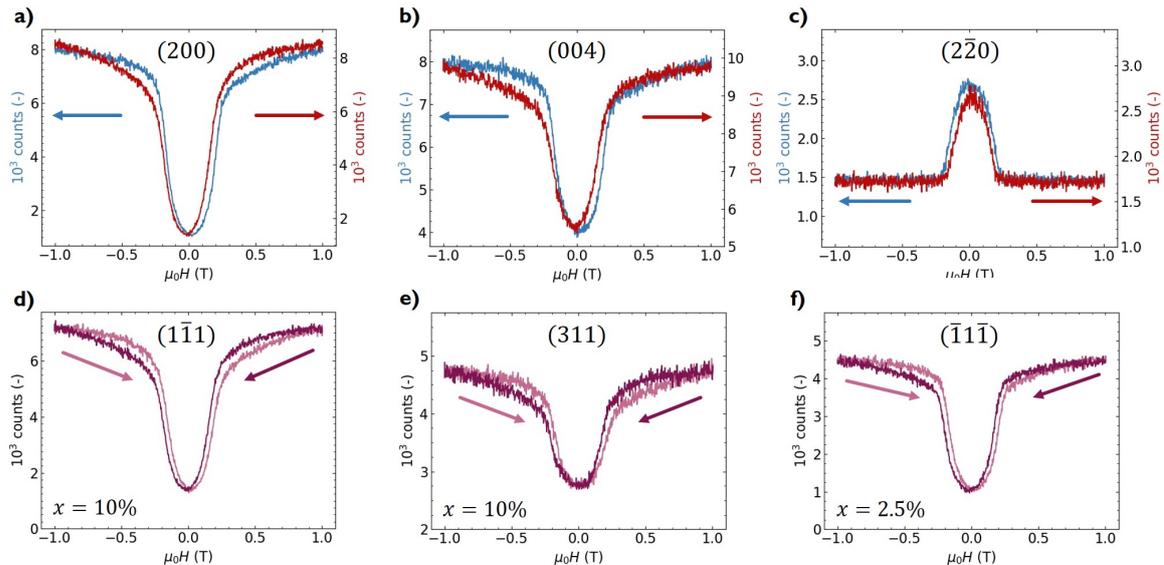


FIGURE 6.6 – Rampes en champ pour les composés substitués 2.5% et 10% avec un champ appliqué selon la direction [001]. (a-c) Comparaison pour une même raie avec un balayage en champ identique entre le composé 2.5% (bleu) et le composé 10% (rouge) du négatif au positif : (200) (a), (004) (b) et  $(2\bar{2}0)$  (c). (d-f) Comparaison pour une même raie avec les deux balayages en champ, du négatif au positif (rose) et inversement (violet), pour différentes raies :  $(1\bar{1}\bar{1})$  composé 10% (d),  $(311)$  composé 10% (e) et  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  composé 2.5% (f).

La figure 6.6.(d-f) représente, pour un échantillon donné, une raie balayée dans les deux sens du champ : des valeurs négatives aux valeurs positives puis positives vers les négatives. Nous pouvons de cette manière observer les traces d'hystérésis dans le système.

Ainsi sont représentées les raies  $(1\bar{1}\bar{1})$  (d) et  $(311)$  (e) pour l'échantillon substitué 10% et la raie  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  (f) pour l'échantillon substitué 2.5%. Ces trois raies sont choisies spécifiquement car ce sont des raies où l'intensité varie beaucoup avec le champ magnétique, ce qui devrait permettre d'identifier la présence d'hystérésis. Sur les trois figures, on observe un léger décalage entre les deux balayages en champ. Ces résultats couplés aux mesures d'aimantation indiquent que l'hystérésis est très faible pour ces deux systèmes avec un champ appliqué selon [001].

Les mêmes phénomènes ont été observés dans le composé pur : pas d'hystérésis marquée pour cette direction du champ et un champ critique  $H_c$  qui est encore plus petit que pour les deux composés substitués. Une analyse plus poussée est réalisée dans la partie conclusion 6.2.5, où l'on présente le résultat de

l'ensemble de ces mesures d'aimantation et de neutrons, regroupées pour les trois échantillons.

### 6.2.4 Mesures ZFC-FC

Les mesures de ZFC-FC pour les trois directions et les trois échantillons sont réalisées en suivant le protocole défini dans le chapitre 2.1. L'échantillon est chauffé au delà de 1K puis refroidit sous champ nul. A basses températures (typiquement aux alentours de 80mK), un champ  $H_a$  est appliqué et on augmente la température (ZFC) jusqu'à 1K où l'on rediminue la température en gardant un champ appliqué  $H_a$  (FC). Cette technique nous permet de sonder la présence d'un gel dans le système.

Les champs appliqués  $H_a$  sont compris entre 100Oe et 1000Oe pour les deux composés substitués. Les figures 6.7 représentent ces mesures de ZFC-FC (figures 6.7.(a-b)) ainsi que les diagrammes de phase ( $H, T$ ) (figures 6.7.(c-d)) permettant de comparer les résultats avec ceux des dérivées des mesures d'aimantation et les ZFC-FC.

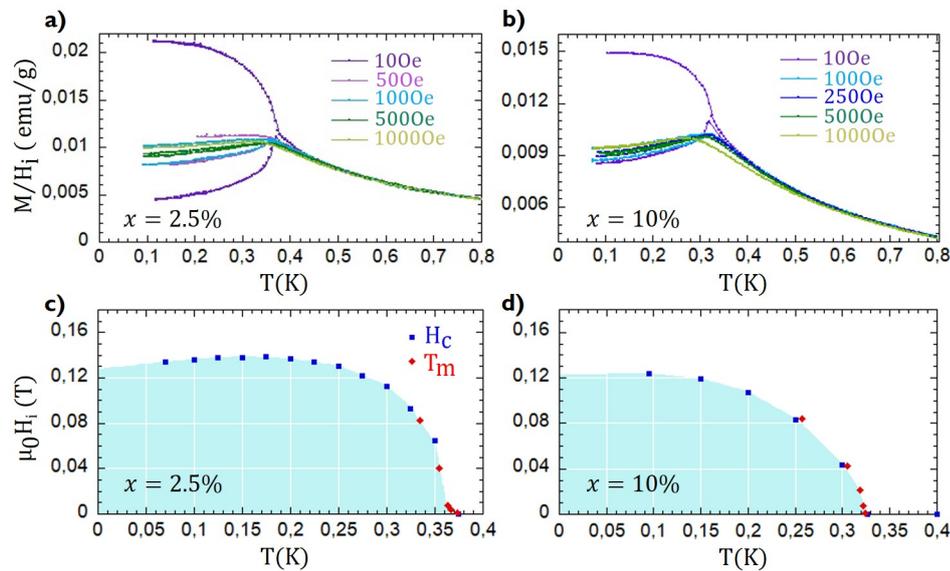


FIGURE 6.7 – (a-b) - Mesures de  $M/H_i$  en fonction de la températures, réalisées selon les protocoles ZFC-FC à différentes valeurs de champ  $H_a$  appliqué dans la direction [001] pour les échantillons substitués : 2.5% (a) et 10% (b). (c-d) - Diagrammes de phase ( $H, T$ ) pour un champ appliqué selon la direction [001] pour les composés substitués 2.5% (c) et 10% (d). Les points bleus  $H_c$  sont issus des dérivées des mesures d'aimantation  $M(H)$  de la partie 6.2.1. Les losanges rouges sont les points  $T_m$  indiquant les maxima des courbes ZFC dans les mesures de ZFC-FC.

Les figures 6.7.(a-b) montrent une ouverture entre les courbes de ZFC et FC à très bas champs qui est supprimée lorsque l'on atteint un champ de 1000Oe. A partir de ces courbes, nous pouvons définir  $T_m$ , la température pour laquelle la courbe ZFC est maximum. Cette température (aux très bas champs) coïncide avec la valeur de la température de Néel  $T_N$  définie par les mesures de susceptibilité AC (partie 5.2.6). La température  $T_m$  diminue avec l'augmentation du champ. Nous pouvons tracer ces points  $(H_i, T_m)$  sur le diagramme de phase afin de les comparer aux points trouvés par les dérivées de l'aimantation lors des mesures  $M(H)$ .

Les figures 6.7.(c-d) montrent les points obtenus à partir des dérivées ( $H_c$  en bleu) et ces nouveaux points ( $T_m$  en rouge) pour les deux composés substitués. Nous pouvons remarquer que les deux groupes de points suivent la même évolution, nous indiquant qu'ils marquent la même transition : en dessous de cette ligne de transition un état AIAO (zone bleue) et au dessus un état polarisé avec deux spins entrants et deux spins sortants par tétraèdre.

Comme nous l'avons vu dans le cas des composés dopés au lanthane, les irréversibilités (marquées par l'ouverture entre les deux courbes ZFC et FC) traduisent la présence de barrières d'énergies dues à l'existence de domaines ou de parois de domaine.

L'ouverture peut être associée au pourcentage de gel du système défini par l'équation 2.2 où  $\Delta(M/H_i)$  est la grandeur de l'ouverture entre les courbes ZFC et FC, et  $(M/H_i)_{max}$  est la valeur la plus proche de 0T sur la courbe FC. Le résultat de ces calculs est répertorié dans le tableau 6.2 pour les deux composés et pour tous les champs  $H_a$  appliqués.

Pour de très faibles champs appliqués ( $H_a$  de l'ordre de 10Oe), l'ouverture entre les courbes de ZFC et FC est très marquée avec une évolution  $M/H_i$  semblant ferromagnétique, ce qui peut biaiser le calcul du pourcentage de gel.

Néanmoins, nous pouvons remarquer que ce pourcentage diminue grandement avec l'augmentation du champ jusqu'à s'annuler aux alentours d'un champ appliqué d'une valeur de 1000Oe : le système retourne dans un état d'équilibre à très fort champ.

	Champ appliqué $H_a$ (Oe)								
	10	50	100	250	500	1000	1125	1250	2000
$Nd_2Zr_{1.95}Ti_{0.05}O_7$									
% de gel	79.4%	26.7%	19.56%		3.92%	0%			
$Nd_2Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_7$									
% de gel	43.11%		7.37%	2.45%	1.48%	0.55%			

TABLE 6.2 – Tableau récapitulatif du pourcentage de gel calculé pour toutes les mesures de ZFC-FC présentées dans la figure 6.7 la direction [001] et pour les deux échantillons substitués.

### 6.2.5 Bilan intermédiaire

Les figures 6.8 synthétisent l'ensemble des résultats obtenus grâce au code présenté en annexe 8.2 et permettant de relier les données des rampes et des collectes puis de comparer la phénoménologie avec les mesures d'aimantation. Ces figures montrent l'évolution des composantes magnétiques présentées dans l'équation 6.1 en fonction du champ appliqué. Les points noirs sont les résultats obtenus pour les collectes et les points en couleurs décrivent le résultat du code avec la convention suivante : le rouge pour un résultat très probable et le bleu pour un résultat moins probable.

En reprenant les schémas de la figure 6.5.a, nous pouvons interpréter les courbes 6.8.(a-f). Les figures

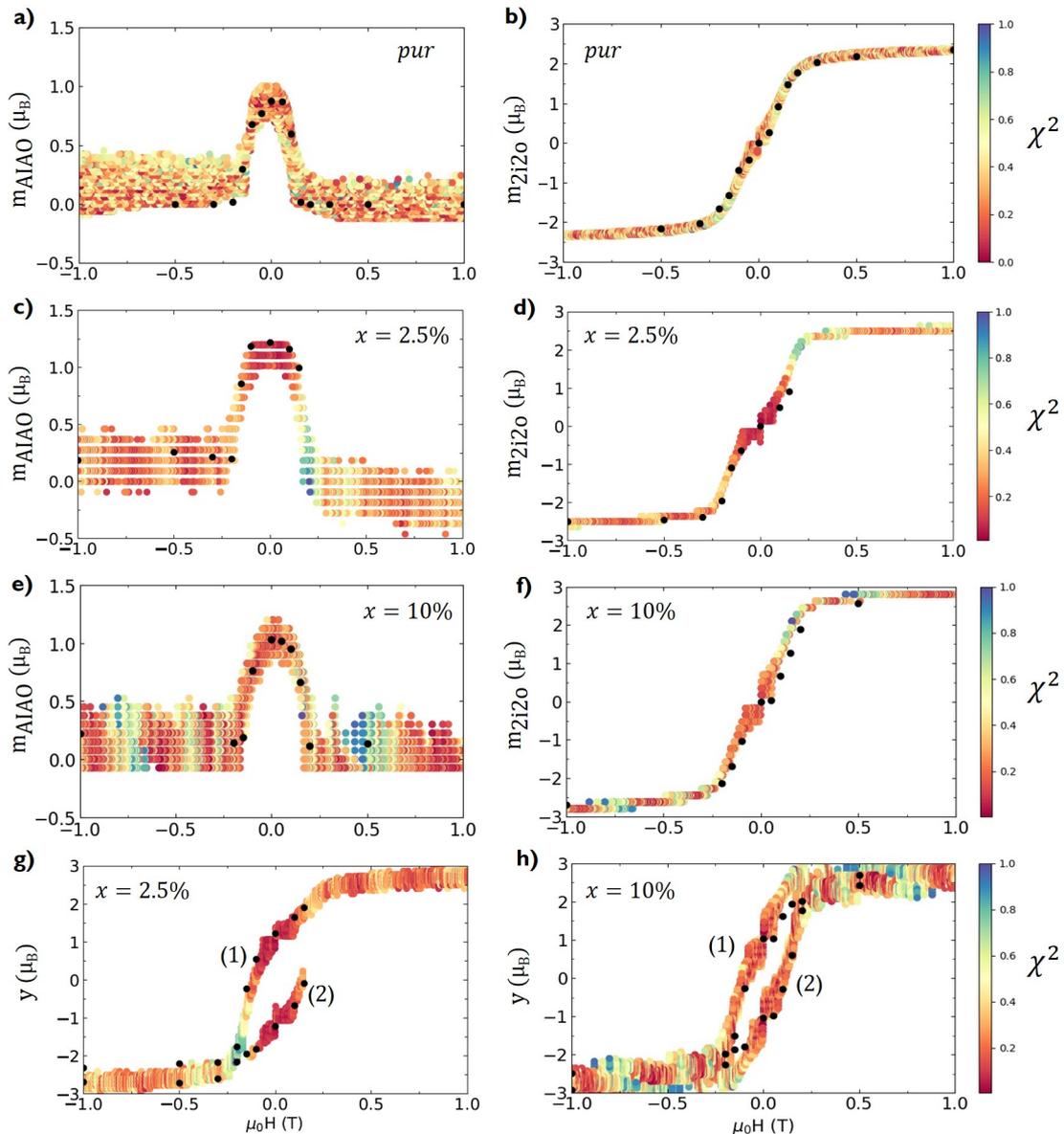


FIGURE 6.8 – Figures résultants du code reliant les collectes et les rampes pour les trois échantillons dans le cadre d'un champ appliqué selon la direction [001]. Les composantes magnétiques  $m_{AIAO}$  (a-c-e),  $m_{2i2o}$  (b-d-f) et  $m_3$  (g-h) (voir eq.6.1) sont tracées en fonction du champ avec une échelle de couleur indiquant la pertinence des valeurs obtenues grâce au code présenté en annexe 8.2 et correspondant à la valeur du facteur  $\chi^2$ . Les points noirs sont les résultats des affinements FullProf réalisés durant les mesures de collectes.

(a-c-e) montrent l'évolution de la composante  $m_{AIAO}$  en fonction du champ. Pour les trois échantillons une allure très similaire est observée à la seule différence de la valeur maximale de la composante  $m_{AIAO}$  (allant de  $0.8\mu_B$  à  $1.2\mu_B$ ) et de la valeur du champ pour laquelle s'effondre l'état AIAO. Ces deux valeurs sont maximales pour le composé substitué 2.5% et minimales pour l'échantillon pur  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  : ce résultat est cohérent avec le champ critique obtenu dans les mesures d'aimantation et suit la même tendance que la température de Néel. Toutes ces données montrent que l'état fondamental AIAO est renforcé avec la substitution en titane sans toutefois suivre une évolution linéaire : les composés substitués 2.5% et 10% ont tous les deux des paramètres critiques plus grands que le composé pur, mais les paramètres du composé substitué 10% sont plus petits que le 2.5%. Cela suggère un optimum du taux de dopage pour lequel ces paramètres

critiques seraient maximisés.

Les valeurs de champ critique sont en accord avec ce qui a été trouvé dans les mesures d'aimantation, soulignant que la ligne de points critiques obtenus par les dérivées des  $M(H)$  représente bien la ligne de transition pour laquelle, d'après les mesures de neutrons et les schémas 6.5, la configuration "all out" (ou "all in") laisse place à un état  $2i2o$  à fort champ.

Les figures 6.8.(b-d-f) montrent l'évolution de cette composante  $2i2o$  en fonction du champ pour les trois composés : l'allure générale est très similaire comme pour  $m_{AIAO}$ . Le moment à saturation est plus élevé dans les composés substitués que dans le composé pur, en accord avec les valeurs trouvées pour le champ cristallin (tableau 3.5).

Lors de l'analyse des collectes, nous avons mis en évidence la présence de deux chemins (6.5.a et 6.5.b) équivalents. Ces deux chemins correspondent à une composante  $m_{AIAO}$  de signe différent, et donc à des valeurs  $m_i$  (voir équations 6.1) différentes. Les figures montrent l'évolution de la composante magnétique de l'atome numéroté 3 pour les deux composés dopés.

Les deux chemins possibles (1) et (2) sont représentés. Le calcul du poids  $\chi^2$  sur les résultats du code permet de mettre en valeur que ces deux chemins sont aussi probables l'un que l'autre. Ce résultat, confronté aux données d'aimantation, qui soulignaient qu'il n'y avait qu'une très faible hystérésis, montre que ces chemins ont la même énergie et la même aimantation. Ils représentent la même perte/gain au niveau de l'énergie et les deux domaines sont présents dans l'état fondamental. Comme montré dans les schémas 6.2.(c-d) et 6.5, notre analyse montre que les deux domaines "all in" et "all out" coexistent donc et se raccordent, au-delà de la valeur du champ critique, à des configurations  $2i2o$  et  $2o2i$ .

Toutes ces données permettent de construire le diagramme de phase  $(H, T)$  pour les deux composés substitués. Ce diagramme de phase  $(H, T)$  sera discuté en détail dans la section 6.5.

## 6.3 Application d'un champ selon la direction [1-10]

Dans la partie 2.2.4, il est expliqué que dans le cas d'un champ appliqué selon la direction [1-10], la situation est plus délicate. Les configurations fondamentales restent les domaines "all out" et "all in" (définis sur les tétraèdres bleus) mais, avec l'augmentation du champ, la structure reste indéterminée. En effet, deux spins sont colinéaires au champ et seront affectés par l'effet Zeeman. Les deux autres spins ne seront pas directement affectés par le champ car leur axe d'anisotropie est perpendiculaire à la direction du champ. Leur évolution dépendra donc majoritairement des deux premiers spins, via les interactions.

### 6.3.1 Mesures de magnétométrie

Les figures 6.9 présentent les résultats de ces mesures : pour le composé pur (c-d), le composé substitué 2.5% (a-b-e-f) et le composé substitué 10% (g-h).

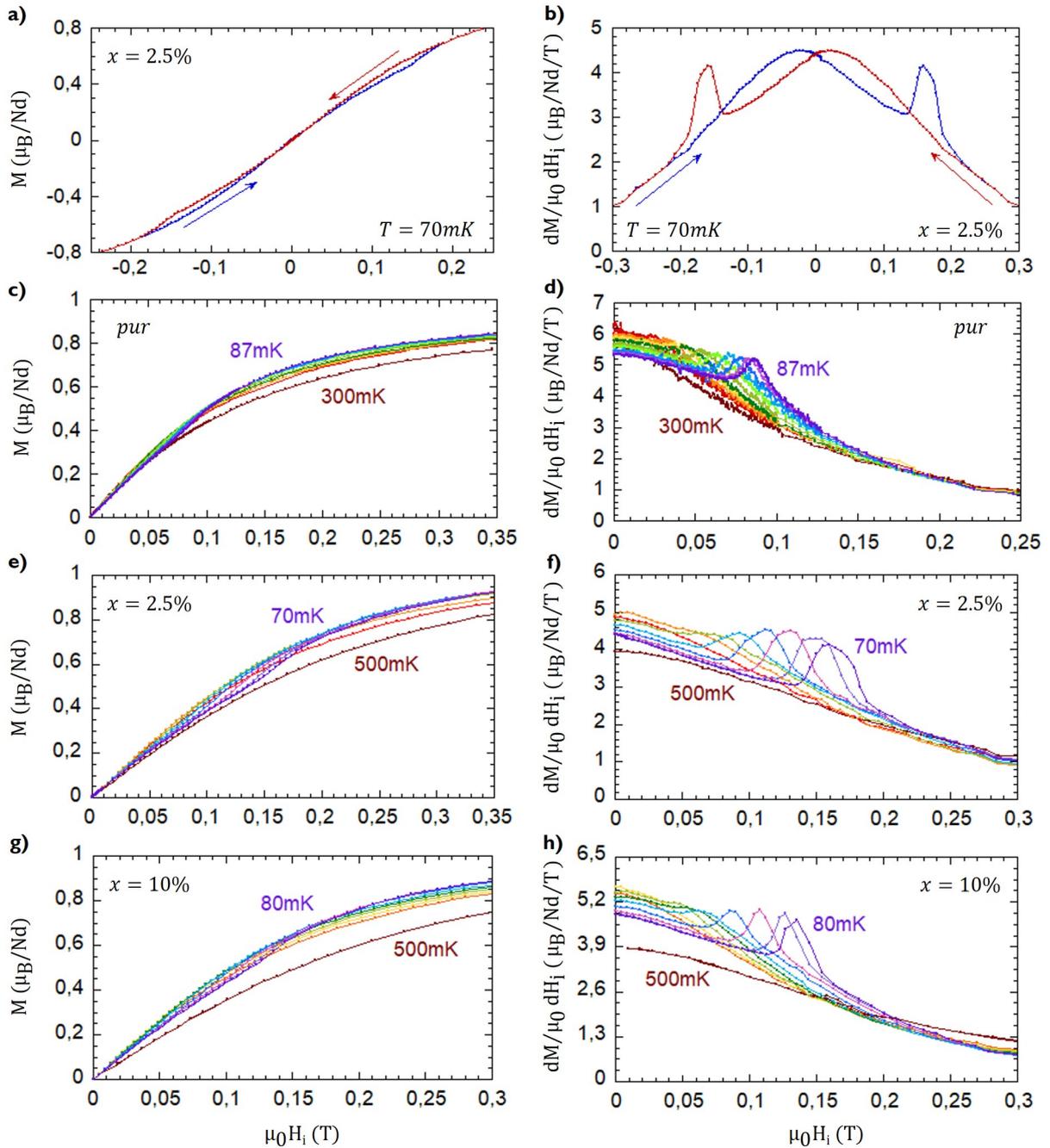


FIGURE 6.9 – Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué (a-c-e-g) et les dérivées correspondantes selon le champ (b-d-f-h) pour les trois échantillons : pur, 2.5% et 10%. (a-b) Evolution de l'aimantation pour le composé 2.5% à une température de 70mK avec un balayage des champs négatifs aux champs positifs (flèche bleue) et inversement (flèche rouge). (c-h) Les mesures ont été réalisées sur une large gamme de températures et des champs négatifs aux champs positifs. (c-d) Évolution de l'aimantation pour l'échantillon pur avec des mesures réalisées de 87mK à 300mK, (e-f) pour le composé 2.5% avec des mesures réalisées de 70mK à 500mK et (g-h) pour le composé 10% avec des mesures réalisées de 80mK à 500mK.

Les figures 6.9.(a-b) présentent une mesure d'aimantation réalisée à 70mK sur l'échantillon 2.5% dans les deux sens de balayage du champ : du négatif au positif (flèche bleue) et du positif au négatif (flèche rouge). Elles permettent d'observer que, pour un champ appliqué selon la direction [1-10], une hystérésis est présente, lorsque l'aimantation de l'échantillon est saturée en champ négatif et que l'on augmente le champ, une singularité est présente en champ positif. La singularité est observée en champ négatif si l'aimantation

est saturée en champ positif. Au signe près, la valeur du champ marquant la singularité est identique.

Les trois échantillons sont comparés sur les figures 6.9.(c-h), la même méthode que précédemment est appliquée. Nous observons une singularité, sous la forme d'un petit saut, dans les trois composés où le champ a été balayé des valeurs négatives aux valeurs positives. Dans le composé pur, ce saut est moins marqué que dans les deux échantillons substitués, notamment le 2.5% où il est le plus marqué.

Comme dans le cas [001], ces pics se déplacent vers les bas champs quand la température augmente et disparaissent à la température de Néel pour les trois échantillons.

En regardant le pic à la valeur la plus basse de la température pour chacun des échantillons, la valeur du champ critique  $H_{1-10}$  varie de 0.08T à 0.16T. Sans surprise, la valeur la plus faible correspond au composé pur et la valeur la plus élevée correspond au composé 2.5%.

### 6.3.2 Mesures de neutrons : les collectes

L'analyse des collectes est réalisée avec le logiciel Fullprof sur l'échantillon 2.5%. Les mesures de diffraction de neutrons n'ont pas pu être réalisées pour le composé substitué à 10% pour cette direction de champ; le temps de faisceau est difficile à obtenir et nous avons eu un souci de bon alignement du composé 2.5% lors de la première tentative. J'ai préféré re-mesurer cet échantillon avec un meilleur alignement car un mauvais alignement peut avoir un effet important, notamment à cause des moments "indéterminés" pour cette direction du champ. Par la suite, on définit alors CA l'échantillon correctement aligné et NCA l'échantillon non correctement aligné.

Les mesures présentées pour la diffraction de neutrons sont donc les résultats du composé pur comparés à ceux obtenus sur l'échantillon 2.5%. La configuration fondamentale "all out", telle qu'elle a été défini pour la direction [001], laisse place à un état dans lequel nous ne connaissons pas, à priori, les orientations des spins 1 et 2. Il faut définir trois composantes pour le calcul du moment magnétique pour les quatre spins d'un tétraèdre :  $m_{AIAO}$ ,  $m_{||}$  pour les spins 3 et 4 colinéaires au champ et  $m_{\perp}$  pour les spins 1 et 2 perpendiculaires au champ. La convention choisie est basée sur le schéma 6.10.a et 6.10.b où le tétraèdre de référence a tous ses spins sortants : la composante du moment AIAO est positive lorsque tous les spins sont sortants. Les composantes parallèle et perpendiculaire sont définies sur le même principe : positives lorsque le spin associé est sortant et négatives lorsqu'il est entrant.

Pour étudier l'évolution du moment magnétique en fonction de la valeur du champ appliqué, chaque site est paramétrisé de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 m_1 &= (m_{AIAO} + m_{\perp})z_1 \\
 m_2 &= (m_{AIAO} - m_{\perp})z_2 \\
 m_3 &= (m_{AIAO} + m_{||})z_3 \\
 m_4 &= (m_{AIAO} - m_{||})z_4
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

où les  $z_{1,2,3,4}$  sont les axes  $z$  locaux pour chacun des spins. Les équations 6.2 représentent la somme des

différentes composantes  $m_{AIAO}$ ,  $m_{\parallel}$  et  $m_{\perp}$  selon l'évolution prévue pour chacun des spins.

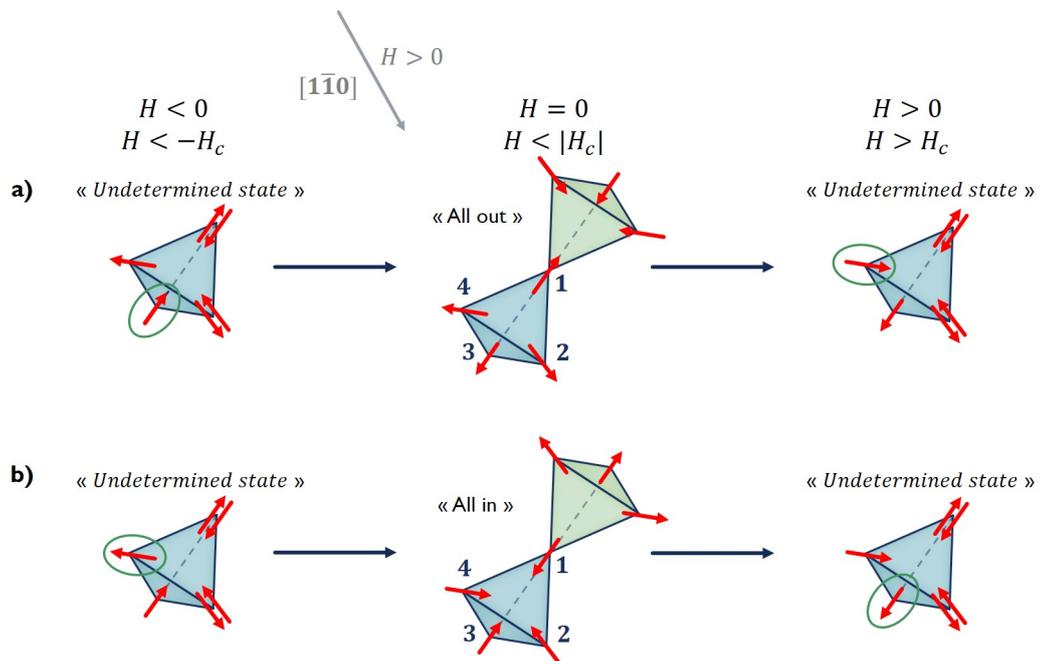


FIGURE 6.10 – Schéma montrant les différentes configurations des spins en fonction du champ appliqué selon la direction  $[1-10]$ . Les spins qui vont se retourner sont entourés en vert. On remarque que dans le cas d'un champ appliqué selon  $[1-10]$ , on obtient toujours une structure indéterminée en dehors de l'état à faible champ. a - Evolution de l'état indéterminé où le spin 4 est entrant en deçà de la valeur du champ critique  $H_c$ , puis "all out" pour finir par un état de nouveau indéterminé à fort champ au-delà du champ critique et où le spin 3 est devenu entrant. b - Evolution d'une configuration indéterminée en deçà du champ critique avec le spin 4 sortant, puis "all in" pour finir par un état indéterminé à fort champ, avec le spin 3 sortant.

Une première mesure sur l'échantillon NCA montre l'importance de définir cette composante perpendiculaire  $m_{\perp}$ . La figure 6.11 montre qu'il peut être possible de suivre l'évolution des spins 1 et 2 qui peuvent finir par être affectés par le champ de façon plus directe. Elle met en évidence que la composante perpendiculaire est affinée de façon cohérente.

Néanmoins, pour la suite les tests réalisés sur l'échantillon NCA ont montré que FullProf avait beaucoup de problème à converger vers une solution pertinente.

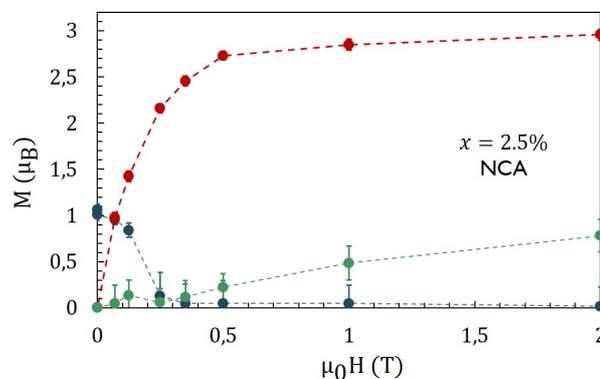


FIGURE 6.11 – Résultats de l'affinement FullProf pour la mesure des collectes pour l'échantillon 2.5% NCA. Ils présentent l'évolution des trois composantes  $m_{AIAO}$  (bleu),  $m_{\parallel}$  (rouge) et  $m_{\perp}$  (vert) en fonction du champ.

Le schéma 6.10.a montre l'évolution des composantes magnétiques de chaque spin obtenu d'après la diffraction de neutrons et notamment grâce à l'affinement par le logiciel FullProf, pour le composé pur et le composé 2.5%. Les spins 1, 2, 3 et 4 sont choisis ici comme sortants à champ nul.

Pour une valeur du champ négative, en deçà de la valeur du champ critique  $-H_c$ , l'état stabilisé est désordonné avec un spin 4 sortant et le spin 3 entrant mais avec une valeur de moment magnétique nulle pour les spins 1 et 2. Avec l'augmentation du champ jusqu'à une valeur  $H < |H_c|$ , on observe une transition vers la configuration fondamentale "all out". Finalement, en dépassant cette valeur de champ critique  $H_c$ , le spin 4 va se retourner et devenir entrant de sorte qu'on retombe sur un état indéterminé.

Le schéma 6.10.b montre une évolution semblable mais en passant par l'état fondamental "all in" à faible champ. Du point de vue des neutrons, il n'est pas possible de distinguer "all in" et "all out".

Les résultats des collectes sont indiqués par les points noirs dans les figures 6.14 pour les deux échantillons et seront discutés lors du bilan.

### 6.3.3 Mesures de neutrons : les rampes

Les rampes ont été réalisées entre -1T et 1T dans un sens ou l'autre avec une vitesse de  $15\text{mT}\cdot\text{min}^{-1}$ . Comme expliqué précédemment, seules les mesures sur le composé substitué 2.5% ont été réalisées. Nous présentons ici les résultats des deux expériences sur cet échantillon : la "non correctement alignée" notée NCA et la "correctement alignée" notée CA dans les figures 6.12. Nous ne pouvons donc pas comparer entre les deux échantillons substitués. Les raies mesurées sont répertoriées dans le tableau 6.3.

Echantillon	Raies mesurées
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$ NCA	(220) (002) (004) (111) ( $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ ) (113) (311) ( $3\bar{3}\bar{1}$ )
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$ CA	(220) (002) (111) ( $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ ) (331)

TABLE 6.3 – Listes de toutes les raies mesurées pour l'échantillon substitué 2.5% lors des mesures de diffractions de neutron.

Les rampes présentées dans les figures 6.12.(a-c) permettent de comparer les deux mesures NCA (courbe bleue) et CA (courbe rouge) pour différentes raies : (002) (a), (111) (b) et (331). Nous utilisons un double axe des ordonnées afin de pouvoir au mieux comparer la forme générale des courbes. Comme précisé, les raies choisies pour les mesures des rampes sont très fortement magnétiques. Il est difficile de voir l'effet d'un mauvais alignement s'il n'est pas assez important pour se détacher de l'effet de la direction du champ. Les trois raies sont balayées dans le même sens du champ, des valeurs négatives aux valeurs positives. Les rampes sont relativement similaires dans la forme et les intensités diffèrent un peu à l'exception de la raie (002), essentiellement à cause du volume total de l'échantillon étudié. Pour (002), la différence pourrait être associée à un effet de la composante  $m_{\perp}$ .

Les trois autres rampes répertoriées dans les figures 6.12.(d-f) montrent les raies (220) (d) et ( $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ ) pour la mesure CA et la raie ( $1\bar{1}\bar{3}$ ) (f) pour la mesure NCA. Les raies sont balayées dans les deux sens du champ

afin de mettre en lumière des hystérésis dans le système lorsque l'on applique le champ selon la direction [1-10]. Les courbes roses représentent un sens de balayage des valeurs négatives aux valeurs positives et les courbes violettes, le sens de balayage inverse.

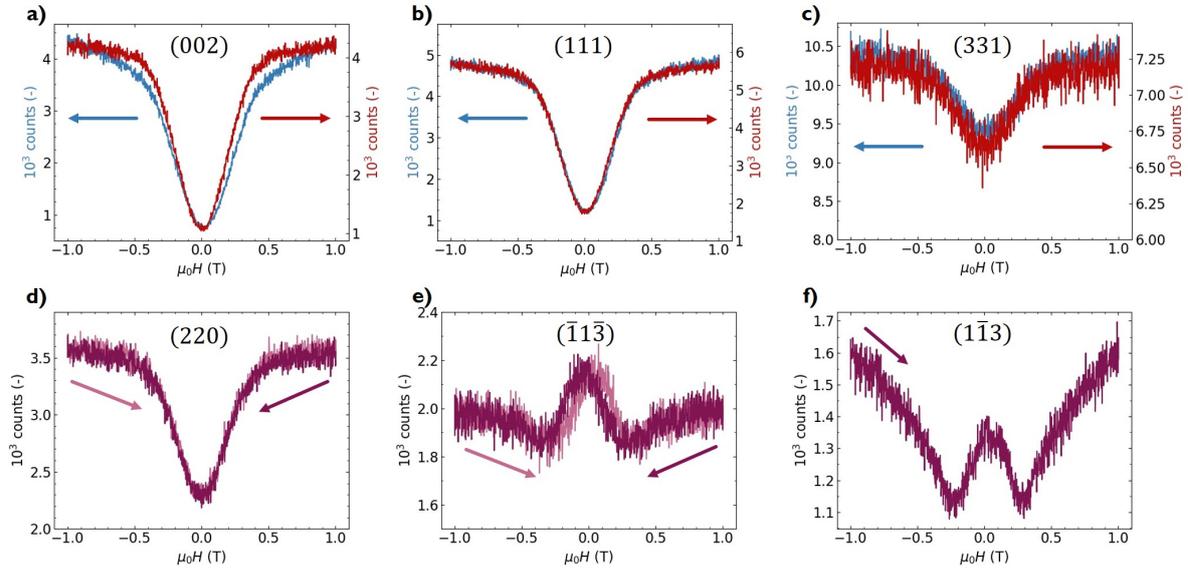


FIGURE 6.12 – Rampes en champ pour le composé substitué 2.5% avec un champ appliqué selon la direction [1-10] réalisées lors de deux mesures : une avec l'échantillon non correctement aligné et une autre avec un échantillon correctement aligné. (a-c) Comparaison, pour une même raie, d'un balayage en champ identique entre les deux expériences, non correctement aligné (bleu) et correctement aligné (rouge), du négatif au positif (certaines raies ont été remises dans ce sens de balayage) : (002) (a), (111) (b) et (331) (c). (d-e) Comparaison pour une même raie des deux balayages en champ, du négatif au positif (rose) et inversement (violet), pour différentes raies de la mesure sans tilt : (220) (d), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ ) (e). (f) Rampe de la raie ( $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ ) pour la mesure avec le tilt.

Dans toutes les rampes, la valeur de champ critique obtenue est similaire à la valeur  $H_{1-10}$  déduite des dérivées des mesures d'aimantation  $M(H)$ . Elle est notamment bien marquée pour les raies ( $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ ) et ( $1\bar{1}\bar{3}$ ). Ces deux raies, en plus de la (220), mettent en avant un léger décalage entre les deux sens de balayage du champ, c'est-à-dire une hystérésis. Cette hystérésis, présente également dans les mesures d'aimantation, est le signe de la présence d'un état métastable.

### 6.3.4 Mesures ZFC-FC

Des mesures de ZFC-FC sont réalisées dans la direction [1-10] pour les deux composés substitués pour des champs  $H_a$  appliqués allant de 500Oe à 2000Oe et sont représentées sur les figures 6.13 dans le cas du composé substitué 2.5% (a) et 10% (b).

Les ZFC-FC présentées dans ces figures mettent en avant un phénomène singulier qui n'était pas observé pour la direction [001] : une persistance de l'ouverture entre la courbe ZFC et la courbe FC quand le champ augmente.

Pour des basses valeurs de champs (jusque 1000Oe), les courbes ZFC et FC se séparent à une température  $T_m$  marquant un maximum d'aimantation. Cette température coïncide avec la température de Néel déterminée dans les mesures de susceptibilité AC (présentées dans la partie 5.2.6). Avec l'augmentation du champ,

et aux basses températures, la séparation des courbes s'effectue à une température  $T^*$  plus basse que la température  $T_m$ . Dans cette zone, entre  $T^*$  et  $T_m$ , les courbes restent superposées.

L'écart entre ces deux températures augmente avec l'augmentation du champ appliqué  $H_a$  ce qui nous permet de tracer l'évolution de ces températures en fonction du champ. Nous pouvons comparer ces évolutions avec les points issus des dérivées des mesures d'aimantation déterminés plus tôt.

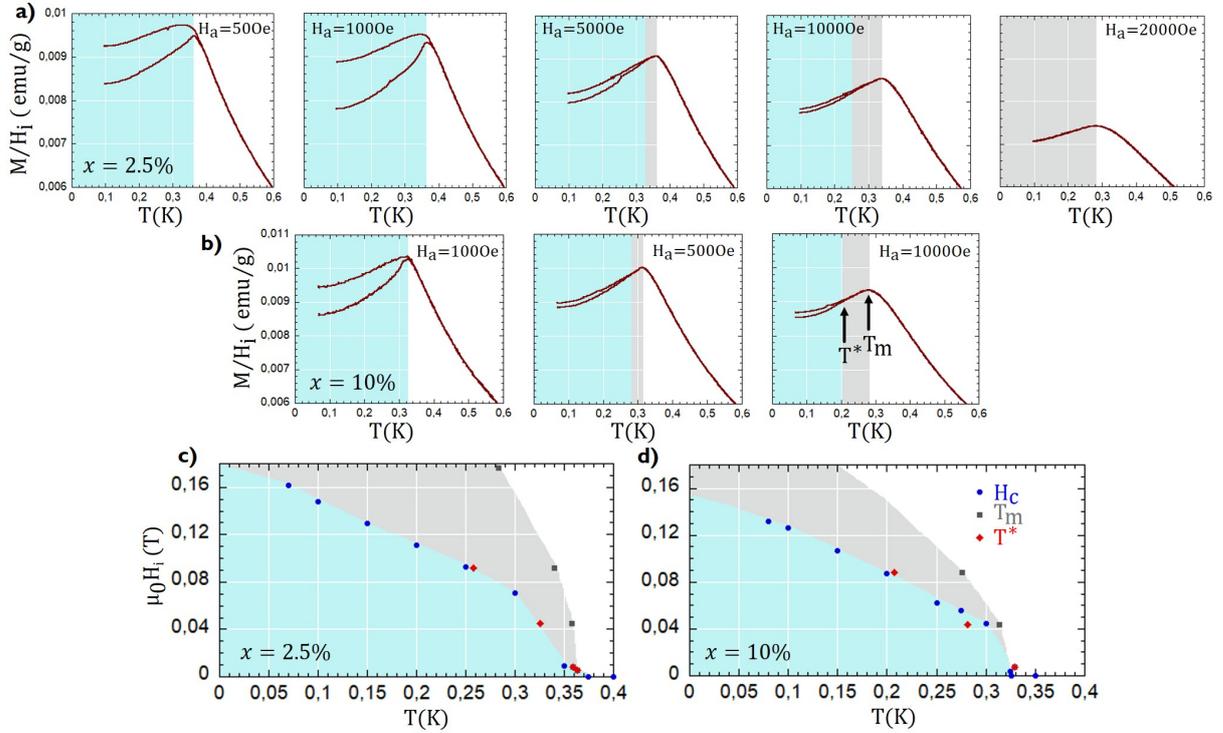


FIGURE 6.13 – (a-b) - Mesures de  $M/H_i$  en fonction de la température, réalisées selon les protocoles ZFC-FC à différentes valeurs de champ  $H_a$  appliqué dans la direction [1-10] pour les échantillons substitués : 2.5% (a) et 10% (b). Deux températures sont définies :  $T^*$  est le point indiquant la séparation des courbes ZFC et FC ;  $T_m$  est la température marquant le maximum de la courbe  $M/H_i$ . (c-d) - Diagrammes de phase ( $H, T$ ) pour un champ appliqué selon la direction [1-10] pour les composés substitués 2.5% (c) et 10% (d). Les points bleus  $H_c$  sont issus des dérivées des mesures d'aimantation  $M(H)$  de la partie 6.3.1. Les losanges rouges sont les points  $T^*$  des mesures de ZFC-FC, et les carrés gris sont les points  $T_m$ .

Les diagrammes de phase ( $H, T$ ) des figures 6.13.(c-d) présentent ce résultat pour les deux composés substitués. Ils mettent en évidence la superposition des points obtenus par les  $M(H)$  et ceux par la température  $T^*$ , ce qui indique que la température  $T^*$  correspond à la transition de l'état fondamental (zone bleue) à un autre état : c'est la ligne de transition trouvée par les mesures d'aimantation en fonction du champ et de diffraction de neutrons.

Le signe d'hystérésis dans les mesures d'aimantation et les rampes indique l'existence d'un état métastable. La courbe FC est une courbe d'équilibre, ce qui suggère que à la ligne ( $T^*, H_c$ ), le système passe d'un état métastable à l'état induit sous champ lorsque la température ou le champ varient.

Le pourcentage de gel peut être calculé et les résultats sont répertoriés dans le tableau 6.4 pour les deux échantillons substitués. Le pourcentage de gel diminue à partir de 1000e avec l'augmentation de champ

jusqu'à atteindre 0% à 2000Oe. L'irréversibilité du système induite par la présence de l'ouverture entre les courbes ZFC et FC se poursuit jusqu'à plus de 1000Oe. Au delà, le système accumule assez d'énergie pour franchir les barrières en énergie.

	Champ appliqué $H_a$ (Oe)								
	10	50	100	250	500	1000	1125	1250	2000
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$									
% de gel		9.45%	12.35%		3.00%	1.14%			0%
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$									
% de gel			8.68%		1.63%	2.02%			

TABLE 6.4 – Tableau récapitulatif du pourcentage de gel calculé pour toutes les mesures de ZFC-FC présentées dans la figure 6.13 pour la direction de [1-10] et pour les deux échantillons substitués.

### 6.3.5 Bilan intermédiaire

Nous combinons les résultats des mesures d'aimantation, des collectes et des rampes pour interpréter les figures 6.14 (et issues du code reliant les collectes et les rampes). Ici sont représentées les mesures réalisées sur le composé substitué 2.5%, on ne s'intéresse qu'à l'échantillon correctement aligné.

Au vu des résultats pour les autres directions et pour les mesures d'aimantation, l'interprétation fournie pour le composé 2.5% devrait pouvoir s'étendre pour cette direction au composé substitué 10%.

Les figures 6.14 représentent donc l'évolution des composantes  $m_{AIAO}$ ,  $m_{||}$  et du spin 3  $m_3$  décrites dans les équations 6.2 en fonction du champ appliqué pour le composé pur (figures 6.14.(a-c-e)) et pour le composé substitué 2.5% (figures 6.14.(b-d-f)). Les points noirs sont les résultats des affinements des collectes par le logiciel FullProf.

Les deux figures 6.14.(a-b) montrent l'évolution de la composante  $m_{AIAO}$  en fonction du champ pour les deux composés. Pour des champs forts négatifs et positifs cette composante est nulle montrant ainsi l'effondrement du domaine "all out" au delà du champ critique  $H_{1-10}$  qui correspond aux valeurs trouvées par les mesures d'aimantation, ce qui confirme bien l'existence d'une ligne de transition. Nous retrouvons à  $H = 0$  les valeurs de  $0.8\mu_B$  pour  $1.19\mu_B$  pour le composé pur et 2.5% respectivement, ce qui confirme la cohérence de nos analyses FullProf.

L'évolution de la composante  $m_{||}$  en fonction du champ est présentée dans les figures 6.14.(c-d) pour les deux échantillons. Comme pour la composante AIAO, les deux composés présentent une évolution très similaire. En reprenant les schémas 6.10, pour des champs forts négatifs, la configuration est indéterminée au vu des spins 1 et 2 mais on peut connaître l'évolution des spins 3 et 4 avant de devenir "all out" avec l'augmentation du champ, pour finalement retrouver un état indéterminé pour de forts champs de l'ordre de 1T. Une étude de la diffusion sous champ appliqué a néanmoins montré que, même s'il n'y a pas d'ordre

strict, les moments 1 et 2 perpendiculaires au champ s'orientent de façon ferromagnétique, c'est-à-dire avec un spin entrant et un spin sortant [74].

Les hystérésis dans les mesures de diffraction de neutrons et d'aimantation confirment un état métastable. Si nous nous intéressons maintenant à l'évolution de la composante  $m_3$ , nous remarquons deux chemins possibles (notés 1 et 2 sur les figures 6.14.(e-f)), correspondant aux deux domaines "all in" ou "all out". Le calcul de  $\chi^2$  montre que ces deux chemins sont énergétiquement équivalents ce qui nous indique qu'en réalité autour de 0T les deux phases sont mélangées, avec des régions majoritairement "all out" et d'autres majoritairement "all in".

L'ensemble de ces résultats nous permet de tracer les diagrammes de phases pour les trois échantillons pour un champ appliqué selon la direction [1-10] et sont présentés dans la partie 6.5.

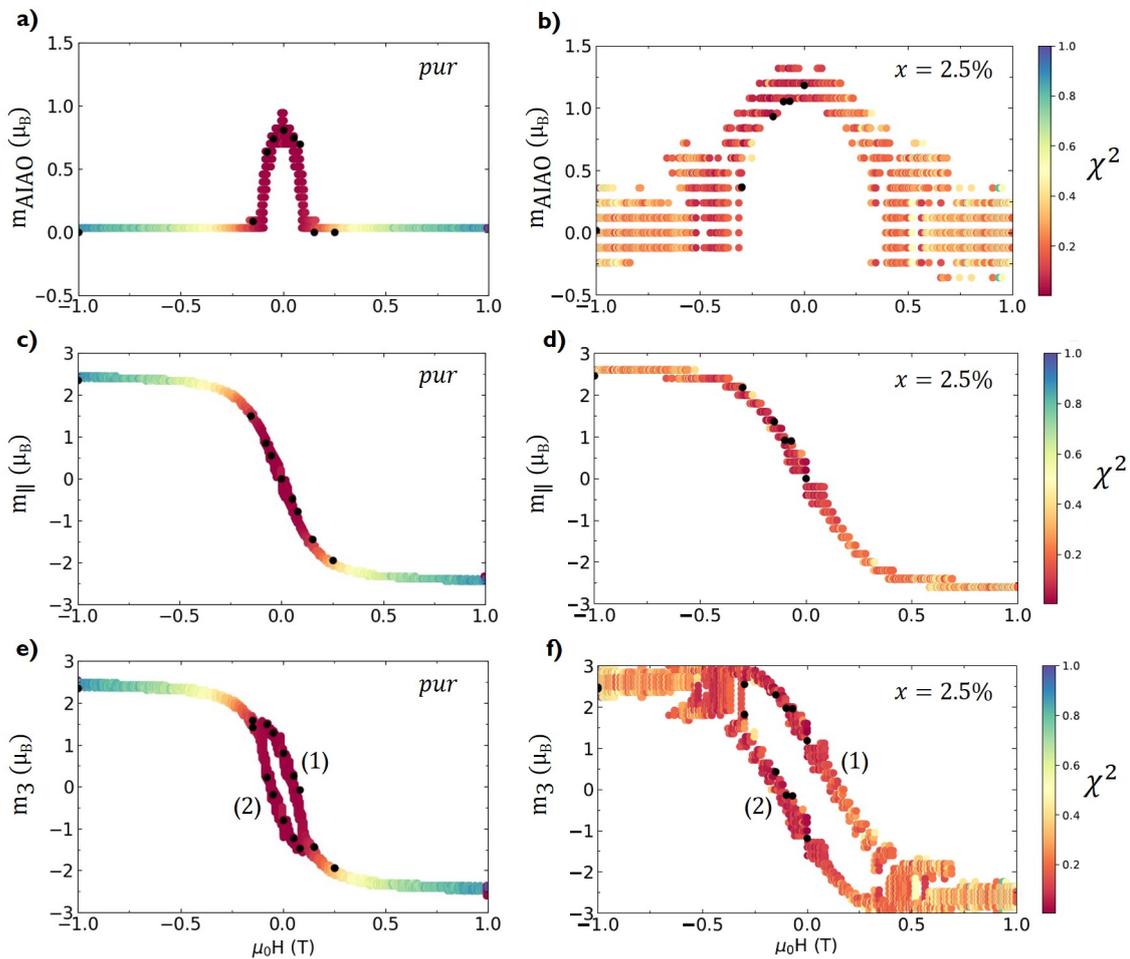


FIGURE 6.14 – Figures résultant du code reliant les collectes et les rampes pour le composé pur et le composé 2.5% dans le cadre d'un champ appliqué selon la direction [1-10]. Les composantes magnétiques  $m_{AIAO}$  (a-b),  $m_{||}$  (c-d) et  $m_3$  (e-f) (voir eq.6.2) sont tracées en fonction du champ avec une échelle de couleur indiquant la pertinence des valeurs obtenues grâce au code présenté en annexe 8.2 et correspondant à la valeur de  $\chi^2$ . Les points noirs sont les résultats des affinements FullProf réalisés durant les mesures de collectes.

### 6.4 Application d'un champ selon la direction [111]

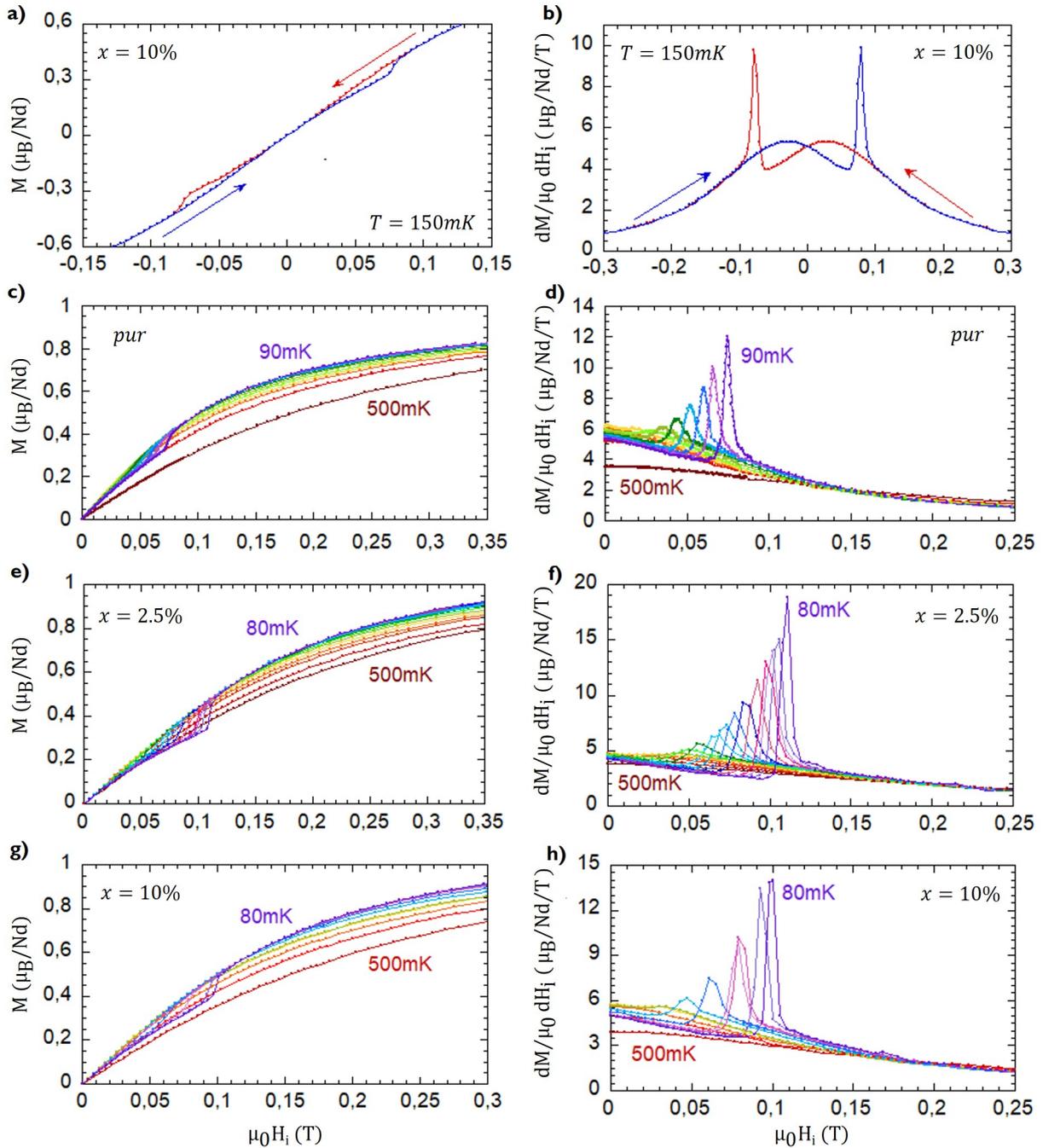


FIGURE 6.15 – Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué (a-c-e-g) et les dérivées correspondantes selon le champ (b-d-f-h) pour les trois échantillons : pur, 2.5% et 10%. (a-b) Evolution de l'aimantation pour le composé 10% à une température de 150 mK avec un balayage des champs négatifs aux champs positifs (flèche bleue) et l'inverse (flèche rouge). (c-h) Les mesures ont été réalisées sur une large gamme de températures et des champs négatifs aux champs positifs. (c-d) Évolution de l'aimantation pour l'échantillon pur avec des mesures réalisées de 90mK à 500mK, (e-f) pour le composé 2.5% avec des mesures réalisées de 80mK à 500mK et (g-h) pour le composé 10% avec des mesures réalisées de 80mK à 500mK.

Nous nous intéressons maintenant à l'application d'un champ selon la direction [111] décrit dans la

partie 2.2.4. Pour cela, il est commode de voir la structure sous un nouvel angle : le mélange d'un sous réseau triangulaire et d'un sous réseau kagomé. Nous pouvons en effet distinguer dans un tétraèdre le spin apical, dont la direction d'anisotropie est colinéaire au champ, et les spins kagomé, qui sont situés sur le réseau kagomé. En appliquant un champ de -1T à 1T, on s'attend à passer d'une configuration avec 1 spin sortant (l'apical) et 3 spins entrants (1o3i) à une configuration "all in" à 0T. En augmentant encore le champ, un état 1i3o est stabilisé.

### 6.4.1 Mesures de magnétométrie

Les figures 6.15 présentent les résultats de ces mesures : pour le composé pur (c-d), le composé substitué 2.5% (e-f) et le composé substitué 10% (a-b-g-h).

Les figures 6.15.(a-b) représentent une mesure d'aimantation réalisée à 150mK sur l'échantillon 10% dans les deux sens de balayage du champ : du négatif au positif (flèche bleue) et du positif au négatif (flèche rouge). Ces courbes montrent une transition bien marquée à une valeur de champ positif (respectivement négatif) quand on balaie en partant des champs négatifs (respectivement positifs). L'hystérésis observée dans le composé pur persiste donc à nouveau dans ces composés substitués.

Les six autres figures 6.15.(c-h) montrent que la transition, marquée par un saut en champ, est la plus marquée dans cette direction que dans la direction [1-10]. La singularité est plus fine et monte à de plus grandes valeurs d'aimantation dans les courbes présentant les dérivées de l'aimantation. Qualitativement, on observe la même phénoménologie que pour la direction [1-10]. La valeur du champ critique  $H_{111}$  varie de 0.07T à 0.12T, ce qui est globalement la plus petite des valeurs de champ critique en comparaison des autres directions, on conserve néanmoins les mêmes observations.

L'évolution des valeurs de champ critique est présentée dans les diagrammes de phase dans la partie 6.5.

### 6.4.2 Mesures de neutrons : les collectes

Les collectes ont été réalisées pour les deux composés substitués pour cette direction du champ et sont analysées grâce au logiciel FullProf.

La configuration "all in" stabilisée autour de 0T laisse place à une configuration 1i3o à fort champ H positif. Deux composantes sont définies pour étudier cette évolution sous champ :  $m_{apex}$  pour le spin apical et  $m_{kagome}$  pour les spins du réseau kagomé. L'évolution de ces composantes est décrite par les équations 6.3 pour les quatre spins d'un tétraèdre.

$$\begin{aligned}
 m_1 &= m_{kagome}z_1 \\
 m_2 &= m_{apex}z_2 \\
 m_3 &= m_{kagome}z_3 \\
 m_4 &= m_{kagome}z_4
 \end{aligned}
 \tag{6.3}$$

où les  $z_{1,2,3,4}$  sont les axes locaux pour chacun des spins. Les équations 6.3 représentent ces composantes. La première idée était d'utiliser la même méthode que les autres directions, décomposer en la somme des composantes  $m_{AIAO}$  et  $m_{sat}$ . Néanmoins, avec cette définition, le logiciel Fullprof n'arrive pas à converger vers des solutions satisfaisantes. J'ai donc utilisé plus simplement les deux groupes de composantes  $m_{apex}$  et  $m_{kagome}$ .

On garde la même convention de signe, telle qu'un spin positif est considéré sortant et négatif lorsqu'il est entrant. Nous aurons donc une idée de la valeur de champ critique pour laquelle le système sera "all in", en regardant le signe des deux composantes.

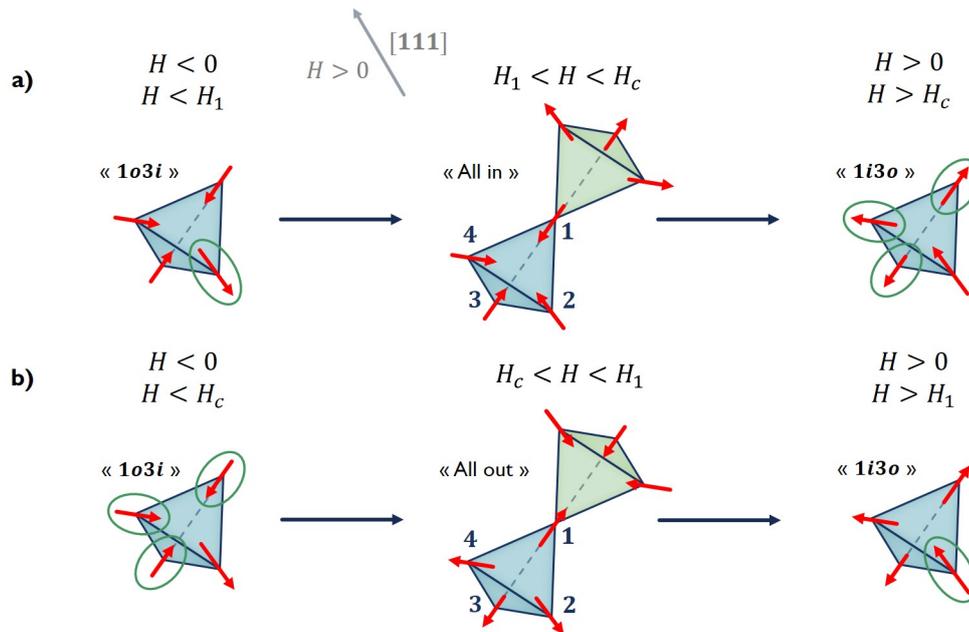


FIGURE 6.16 – Schéma montrant les différentes configurations des spins en fonction du champ appliqué selon la direction [111]. Les spins qui vont se retourner sont entourés en vert. Il faut faire attention au sens de balayage du champ qui va déplacer la transition dans les valeurs positives ou négatives. a - Ce schéma montre l'évolution d'une configuration 1o3i en deçà de la valeur du champ  $H_1$  (qui n'est autre que le champ pour lequel  $m_{apex}$  change de signe), puis "all in" pour finir par 1i3o à fort champ au-delà du champ critique  $H_c$ . Ce cas de figure est correct pour des champs balayés des valeurs négatives aux valeurs positives. b - Même évolution dans le cas où on passe par une configuration "all out" entre  $H_1$  et  $H_c$  avec un balayage en champ des valeurs positives aux valeurs négatives.

Le schéma 6.16.a montre l'évolution des composantes magnétiques pour chaque spin obtenue d'après la diffraction de neutrons. Ce schéma n'est qu'une illustration phénoménologique car, en dehors du cas  $H = 0$  et à saturation les valeurs des moments  $m_{apex}$  et  $m_{kagome}$  sont différentes.

Pour un champ appliqué selon [111] pour de très fortes valeurs de champs négatives en deçà d'une valeur  $H_1$  et différentes de la valeur du champ critique  $H_c$ , la structure stabilisée est 1o3i où les spins 1,3 et 4 sont entrants et le spin 2 est sortant, aligné dans le sens du champ. Lorsque l'on augmente le champ jusqu'à atteindre une valeur comprise entre  $H_1$  et  $H_c$ , le spin 2 se retourne (il devient antiparallèle au champ) et on obtient un tétraèdre "all in" avec tous les spins entrants. Au delà de la valeur  $H_c$ , les spins 1,3 et 4 se retournent et deviennent sortants. L'état obtenu est 1i3o.

Le schéma 6.16.b montre l'évolution que l'on aurait si les mesures étaient réalisées en balayant les champs

des valeurs positives aux valeurs négatives. Dans ce cas, pour des champs positifs, le spin 2 entrant se retourne à une valeur  $H_1$  positive pour devenir sortant aux alentours de 0T. Les spins 1,3 et 4 étant sortants pour des champs positifs, la configuration 1i3o devient "all out" pour  $H_c < H < H_1$ . Plus on diminue la valeur du champ, jusqu'à une valeur  $H_c$  critique pour laquelle les spins 1,3 et 4 vont brusquement se retourner pour obtenir une configuration 1o3i.

Les résultats des collectes sont indiqués par les points noirs sur les figures 6.20 pour les trois échantillons et seront discutés plus en détails dans le bilan intermédiaire 6.4.5.

### 6.4.3 Mesures de neutrons : les rampes

Les rampes ont été réalisées entre -1T et 1T dans un sens ou l'autre avec une vitesse de  $17\text{mT}\cdot\text{min}^{-1}$  pour les deux composés substitués. Les figures 6.17 présentent les résultats de ces mesures de rampes pour les deux échantillons substitués pour les raies répertoriées dans le tableau 6.5.

Echantillon	Raies mesurées
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$	$(\bar{1}\bar{3}1)$ $(\bar{1}1\bar{1})$ $(\bar{2}00)$ $(\bar{2}20)$
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	$(\bar{1}\bar{3}1)$ $(\bar{1}1\bar{1})$ $(\bar{2}00)$ $(\bar{2}20)$

TABLE 6.5 – Listes de toutes les raies mesurées pour les deux échantillons lors des mesures de diffractions de neutron.

Les figures 6.17.(a-c) représentent les rampes pour les raies  $(\bar{2}00)$  (a),  $(\bar{1}1\bar{1})$  (b) et  $(\bar{1}\bar{3}1)$  (c) balayées des champs négatifs aux champs positifs pour l'échantillon substitué 2.5% (bleu) et l'échantillon substitué 10% (rouge). Nous utilisons à nouveau un double axe des ordonnées afin d'avoir les deux courbes à une échelle similaire pour comparer plus simplement la forme.

Les trois raies montrent une évolution très similaire en fonction de la valeur du champ appliqué pour les deux échantillons. La seule différence notable est la valeur du champ critique, marqué par une singularité dans les champs positifs pour les raies  $(\bar{1}1\bar{1})$  et  $(\bar{1}\bar{3}1)$ , qui est plus élevée pour le substitué 2.5% que dans le composé 10% comme il a déjà été observé dans les mesures d'aimantation.

On peut également remarquer de légères différences au niveau de l'intensité globale des courbes entre les deux échantillons qui peuvent provenir du montage des échantillons dont le volume total n'est pas le même.

Les trois autres figures 6.17.(d-f) sont le résultat pour un échantillon et une raie donnés de la différence entre les deux sens de balayage possibles en conservant les mêmes conventions que précédemment. Ainsi sont représentées les raies  $(\bar{2}20)$  pour le composé 2.5% (d) et  $(\bar{1}\bar{3}1)$  pour le composé 2.5% (e) et 10% (f).

La raie  $(\bar{2}20)$  montre un décalage au niveau de l'intensité surtout pour des valeurs de champ négatives. Nous ne remarquons pas la même différence pour des champs positifs ce qui laisserait plutôt penser à une erreur intervenue dans l'expérience, notamment un léger déplacement de l'échantillon. La raie  $(\bar{1}\bar{3}1)$  représentée est fortement magnétique et montre un signe d'hystérésis net pour les deux taux de substitutions : le saut dans l'intensité n'est pas au même endroit selon le sens du balayage. Nous pouvons également remarquer

que dans les deux sens de balayage, le saut est autant marqué ce qui confirme les observations des mesures d'aimantations, induisant que le saut est le signe d'un changement de structure.

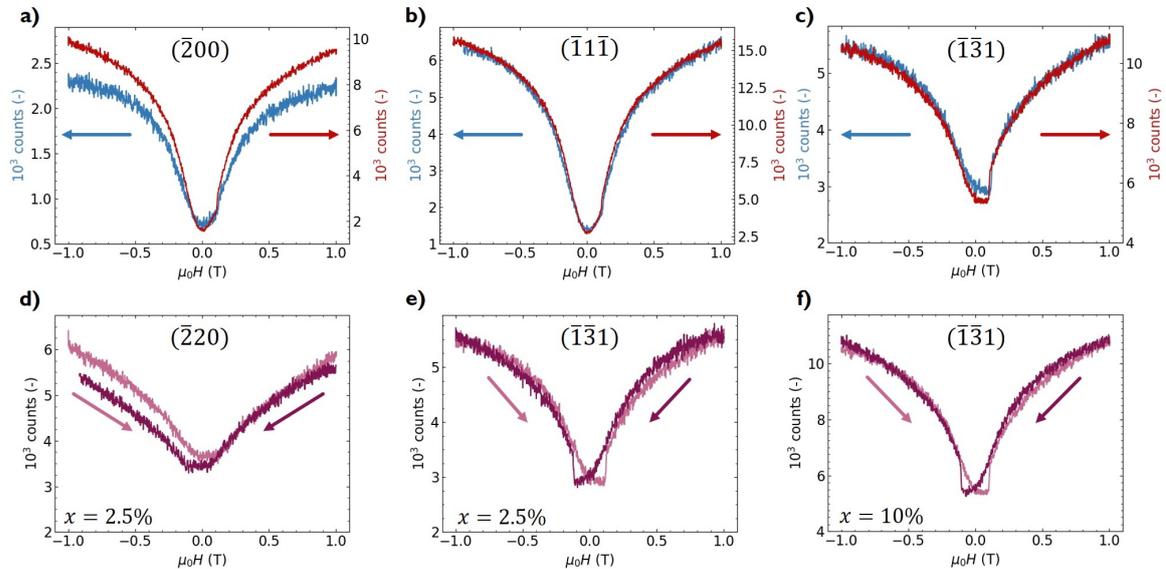


FIGURE 6.17 – Rampes en champ pour les composés substitués 2.5% et 10% avec un champ appliqué selon la direction [111]. (a-c) Comparaison pour une même raie avec un balayage du négatif au positif entre le composé 2.5% (bleue) et le composé 10% (rouge) :  $(\bar{2}00)$  (a),  $(\bar{1}1\bar{1})$  (b) et  $(\bar{1}\bar{3}1)$  (c). (d-f) Comparaison pour une même raie avec les deux balayages en champ, du négatif au positif (rose) et inversement (violet), pour différentes raies :  $(\bar{2}20)$  composé 2.5% (d),  $(\bar{1}\bar{3}1)$  composé 2.5% (e) et  $(\bar{1}\bar{3}1)$  composé 10% (f).

#### 6.4.4 Mesures ZFC-FC

Comme pour l'ensemble des trois directions, les mesures d'aimantation ont été réalisées en fonction de la température pour les composés substitués et pour plusieurs valeurs de champs appliqués, dans une gamme de 00e à 12500e.

Ces mesures, et notamment avec une approche de ZFC-FC, permettent une meilleure connaissance des états d'équilibre du système. Elles sont présentées sur les figures 6.18 pour le composé substitué 2.5% (a) et le composé substitué 10% (b) à différentes valeurs de champs appliqués.

On retrouve la même phénoménologie que celle observée selon [1-10] : la persistance de la séparation entre la courbe ZFC et FC. De la même façon, il est alors possible de noter la température  $T_m$ , qui correspond typiquement à la température de Néel  $T_N$  et la température  $T^*$  plus faible que  $T_m$ .

L'écart entre les deux températures augmente avec l'augmentation du champ appliqué  $H_a$ , ce qui permet de tracer l'évolution de ces deux températures en fonction du champ appliqué. Nous pouvons finalement comparer cette évolution avec la ligne de transition, déterminée par les maxima des dérivées des figures 6.15, et nous pouvons construire le diagramme de phase  $(H, T)$  associé.

Les figures 6.19 sont les diagrammes de phase issus des mesures de ZFC-FC. Les zones colorées cor-

respondent à celles des figures 6.18 : la zone bleue pour la partie en dessous de la température  $T^*$  et la zone grise pour la partie entre  $T^*$  et  $T_m$ . Ces diagrammes de phase sont construits pour le composé substitué 2.5% (6.19.a) et le composé substitué 10% (figure 6.19.b) avec les points issus des dérivées des mesures  $M(H)$  (ronds bleus), les points marquants  $T^*$  (losanges rouges) et les points marquants  $T_m$  (carrés gris).

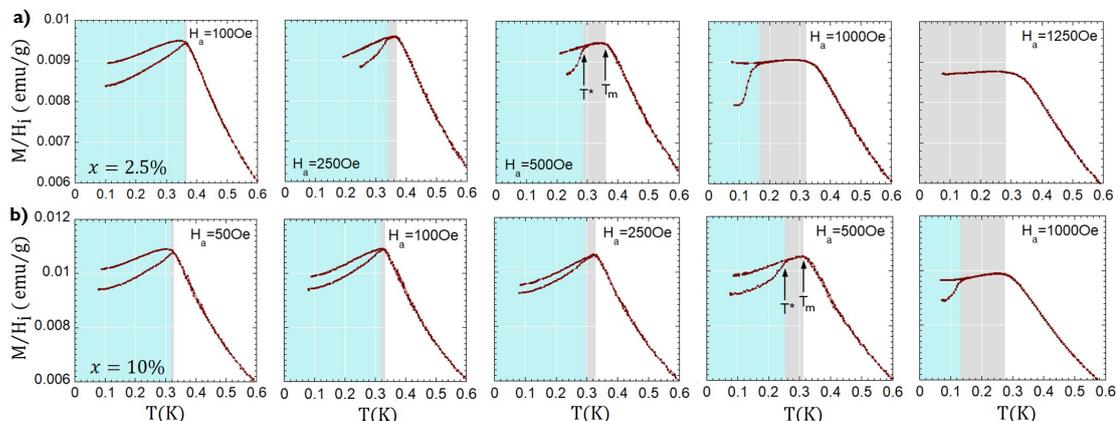


FIGURE 6.18 – Mesures de  $M/H_i$  en fonction de la température, réalisées selon les protocoles ZFC-FC à différentes valeurs de champ  $H_a$  appliqué dans la direction [111] pour les échantillons substitués : 2.5% (a) et 10% (b). Deux températures sont définies :  $T^*$  est le point indiquant la séparation des courbes ZFC et FC ;  $T_m$  est la température marquant le maximum de la courbe  $M/H_i$ .

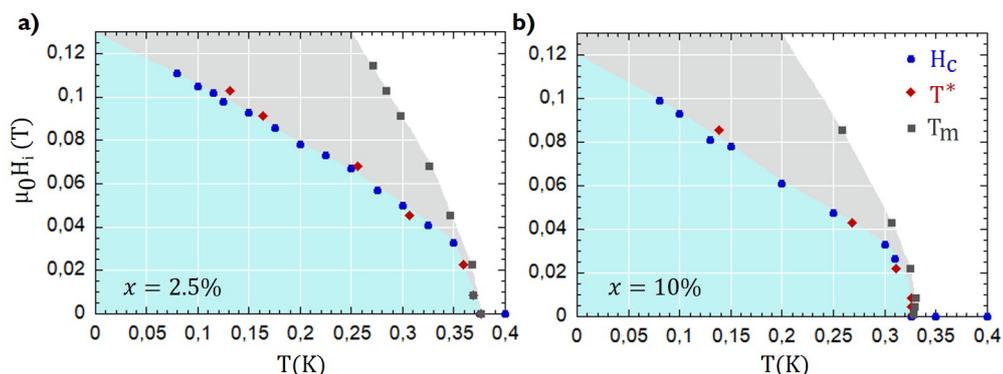


FIGURE 6.19 – Diagrammes de phase ( $H, T$ ) pour un champ appliqué selon la direction [111] pour les composés substitués 2.5% (a) et 10% (b). Les points bleus  $H_c$  sont issus des dérivées des mesures d'aimantation  $M(H)$  de la partie 6.4.1. Les losanges rouges sont les points  $T^*$  des mesures de ZFC-FC de la figure 6.18, et les carrés gris sont les points  $T_m$ .

Ce phénomène a été observé dans le composé  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  [46] dans une étude traitant des domaines. Dans notre cas, nous pouvons remarquer que l'irréversibilité que traduit l'ouverture entre les courbes ZFC et FC se déplace vers les très basses températures avec l'augmentation du champ appliqué jusqu'à ne conserver que la zone grise à haut champ.

Les diagrammes de phase montrent que les points bleus et rouges, qui correspondent aux dérivées et à  $T^*$ , coïncident. Les mesures de diffraction de neutrons permettent de valider que cette ligne est bien signe d'une transition : la zone bleue des diagrammes de phase correspond au domaine AIAO et la zone grise à l'état 113O ou 103I.

La présence d’hystérésis dans les mesures d’aimantation et les rampes indique un état métastable. De nouveau, la ligne  $(T^*, H_c)$  peut être interprétée comme la ligne de transition pour laquelle le système passe d’un état métastable AIAO à l’état induit sous champ lorsque la température ou le champ varient.

Notre analyse se base sur les différents résultats à la fois d’aimantation et de diffraction de neutrons, elle diffère de celle faite sur le composé  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  [46] où les zones colorées ont été interprétées comme des domaines AIAO et plus particulièrement, où la zone grise était le signe de la persistance d’un domaine complètement “all in” ou complètement “all out”. Nous reviendrons sur ce point dans la suite.

Il est également possible, dans le cas de la direction [111], de calculer le pourcentage de gel pour les différentes courbes. Les résultats de ces calculs sont présents dans le tableau 6.6 pour les deux composés substitués.

Dans le cas de la direction [111], le pourcentage a une évolution non monotone. Ce comportement est certainement associé au fait que le champ n’est pas toujours appliqué à la même valeur de température après la ZFC.

	Champ appliqué $H_a$ (Oe)								
	10	50	100	250	500	1000	1125	1250	2000
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_7$									
% de gel			6.51%	7.57%	12.34%	11.80%	4.09%	0%	
$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$									
% de gel	19.59%	7.28%	9.47%	3.06%	5.67%	7.57%			

TABLE 6.6 – Tableau récapitulatif du pourcentage de gel calculé pour toutes les mesures de ZFC-FC présentées dans la figure 6.18 pour la direction [111] et pour les deux échantillons substitués.

### 6.4.5 Bilan intermédiaire

Les précédents résultats sont synthétisés dans les figures 6.20, avec l’évolution des composantes magnétiques définies dans les équations 6.3 en fonction du champ magnétique appliqué selon la direction [111]. Les points noirs sont les résultats de l’affinement par le logiciel FullProf des collectes. Les points en couleurs décrivent le résultat du code avec un code de couleur pour  $\chi^2$  : rouge pour un résultat très probable et bleu pour un résultat moins probable. Le sens de balayage du champ est très important au vu de l’hystérésis bien marquée dans les mesures d’aimantation et dans les rampes en champ. Il en va de même pour toutes les mesures où le champ a été balayé des champs négatifs aux champs positifs.

Les figures 6.20.(a-c-e) montrent l’évolution du spin apical  $m_{apex}$  présent sur le sous réseau triangulaire en fonction du champ appliqué, et pour les trois échantillons. Les figures 6.20.(b-d-f) représentent l’évolution de la composante  $m_{kagome}$  des trois spins, présents sur le sous réseau kagomé, en fonction du champ appliqué et pour les trois échantillons.

Pour les deux composantes, l'évolution générale dans les trois composés est similaire et les résultats des collectes et des rampes sont cohérents entre eux. La direction [111], comme déjà observé dans le pur [41, 42], est caractérisée par un saut brusque au niveau de la transition.

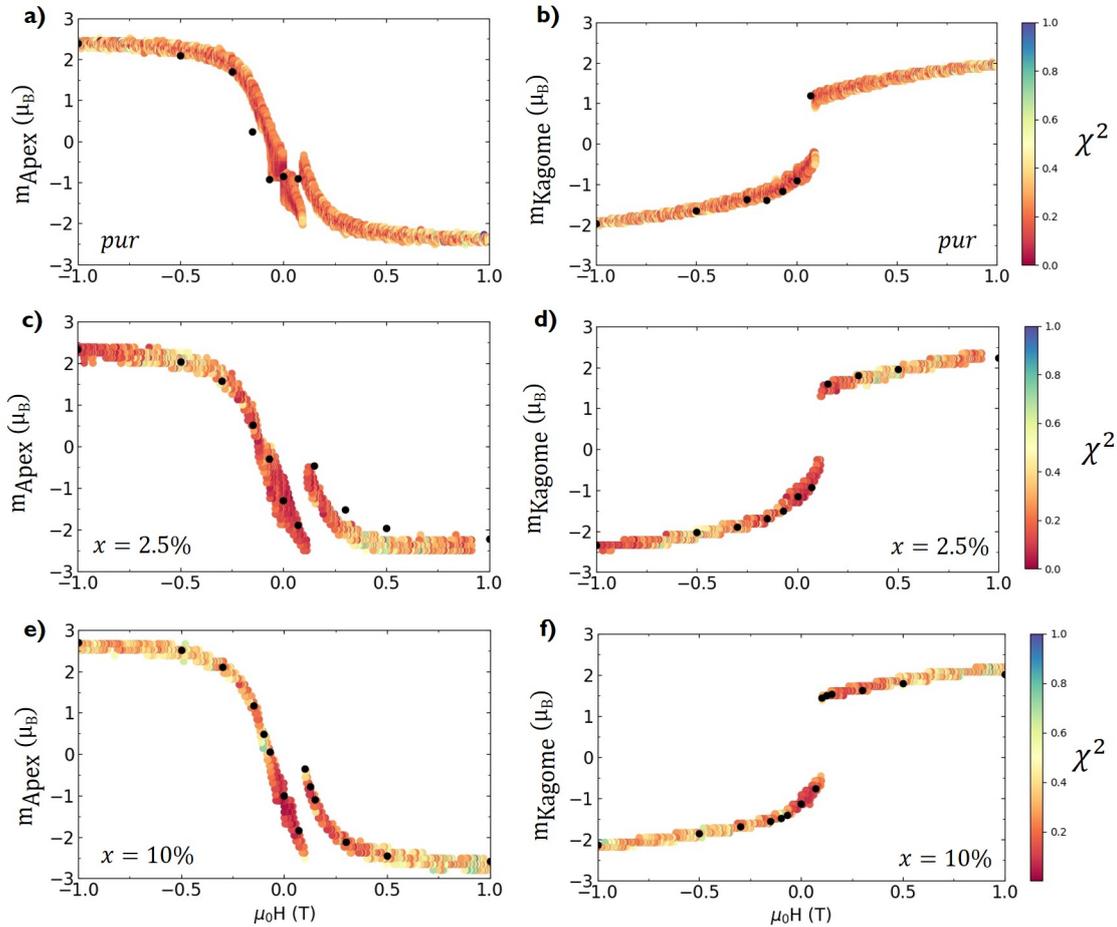


FIGURE 6.20 – Figures résultants du code reliant les collectes et les rampes pour le composé pur, 2.5% et le 10% dans le cadre d'un champ appliqué selon la direction [111]. Les composantes magnétiques  $m_{apex}$  (a-c-e) et  $m_{kagome}$  (b-d-f) (voir eq.6.3) sont tracées en fonction du champ avec une échelle de couleur indiquant la pertinence des valeurs obtenues grâce au code présenté en annexe 8.2 correspondant à la valeur de  $\chi^2$ . Les points noirs sont les résultats des affinements FullProf réalisés durant les mesures de collectes.

En suivant le schéma 6.16.a, nous pouvons suivre l'évolution des deux composantes et déterminer la structure. A des champs négatifs forts (typiquement -1T), le spin apical est positif, comme présenté dans les figures 6.20.(a-c-e); il est donc sortant. Les spins kagomé seront quant à eux négatifs et donc entrants (figures 6.20.(b-d-f)). Pour des champs négatifs, la structure sera donc 1o3i avec un spin sortant et trois spins entrants.

Le champ est augmenté jusqu'à une valeur  $H_1$  négative autour de -0.05T sur les figures, cette valeur correspond au passage de la composante  $m_{apex}$  des valeurs positives à des valeurs négatives et donc au retournement du spin apical. De cette valeur  $H_1$  à la valeur de champ critique  $H_c$ , on obtient donc une configuration "all in" dans le tétraèdre de référence.

Pour  $H_c$ , un saut brusque se produit pour les deux composantes  $m_{apex}$  et  $m_{kagome}$  qui marque le retour-

nement soudain des trois spins kagomé qui deviennent sortants alors que le spin apical demeure entrant. Son amplitude diminue avant de ré-augmenter à des plus grandes valeurs de champ. La structure “all in” est supprimée pour laisser place à une structure 1i3o.

Les champs critiques  $H_c$  lus sur les figures correspondent aux valeurs trouvées par les mesures d’aimantation  $M(H)$  déjà présentées.

Comme pour les deux autres directions, les paramètres critiques évoluent avec la température de Néel : plus la température de Néel d’un composé est élevée et plus ses paramètres critiques sont élevés. Le composé substitué 2.5% a donc les paramètres critiques les plus grands et le composé pur les paramètres les plus faibles. Nous pouvons souligner une fois de plus que le composé 2.5% semble correspondre à un dopage optimal pour lequel l’ensemble de ces paramètres critiques est maximisé.

Les mesures des rampes présentent dans les figures 6.17 et les mesures d’aimantation dans les figures 6.15 ont souligné une hystérésis bien nette. Le signe du champ critique dépend du sens de balayage du champ, on observe le champ critique  $H_c$  du côté positif pour un sens de balayage des négatifs aux positifs et un  $H_c$  négatif pour un sens de balayage des positifs aux négatifs.

La transition brusque est le signe d’un état métastable, présent avec l’augmentation du champ. Cet état est connecté aux deux configurations possibles pour un tétraèdre : “all in” ou “all out” amenant aux domaines AIAO ou AOAI définis en introduction. Les domaines AIAO ou AOAI sont reliés aux configurations 1o3i et 1i3o stabilisées à de forts champs négatifs ou positifs.

L’ensemble de ces données permet de construire les diagrammes de phase  $(H, T)$  présentés dans la partie 6.5 pour les deux composés substitués.

## 6.5 Diagrammes de phases $(H, T)$

Les diagrammes de phase en champ et température obtenus à partir des mesures présentées jusqu’ici sont présentés sur la figure 6.21. Les mesures ayant été réalisées pour chacun des échantillons (pur, substitué 2.5% et 10%), les résultats associés sont comparés pour les trois directions de haute symétrie du système : [001] (figure 6.21.a), [1-10] (figure 6.21.b) et [111] (figure 6.21.c).

Echantillon	$\mu_0 H_{001}(T)$	$\mu_0 H_{1-10}(T)$	$\mu_0 H_{111}(T)$	Moment ordonné ( $\mu_B$ )	$T_N$ (mK)
pur	0.083	0.086	0.075	$0.8 \pm 0.05$	285
2.5%	0.135	0.162	0.111	$1.19 \pm 0.03$	375
10%	0.124	0.132	0.099	$1.06 \pm 0.04$	325

TABLE 6.7 – Tableau regroupant toutes les valeurs de champ critique  $H_c$  déterminées expérimentalement pour les trois échantillons dans les trois directions de haute symétrie du système. Les valeurs du moment ordonné sont définies par les affinements des collectes par le logiciel FullProf et les températures de Néel  $T_N$  sont issues des données de susceptibilité AC.

Associé aux données des diagrammes de phase ( $H, T$ ), le tableau 6.7 répertorie les valeurs de champ critique pour les trois échantillons dans les trois directions d'étude ainsi que le moment ordonné issu des mesures de diffraction de neutrons. Pour rappel, les températures de Néel trouvées sont : 285mK pour l'échantillon pur, 375mK pour le composé substitué 2.5% et 325mK pour le composé substitué 10%.

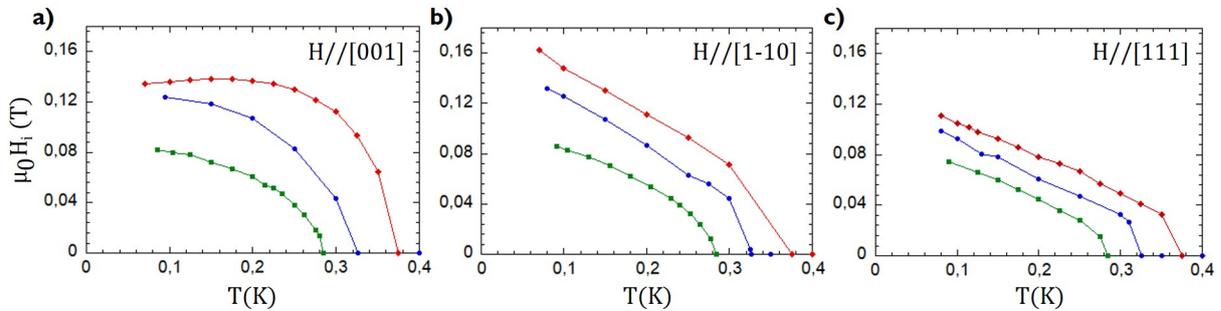


FIGURE 6.21 – Diagrammes de phase ( $H, T$ ) obtenus des mesures d'aimantation  $M(H)$  et des dérivées associées présentées dans les parties 6.2.1, 6.3.1 et 6.4.1. Les mesures ayant été réalisées dans les trois directions d'étude du système : [001] (a), [1-10] (b) et [111] (c) pour l'échantillon pur (carrés verts), le substitué 2.5% (losanges rouges) et le substitué 10% (ronds bleus). Les lignes tracées sont pour aider à la lecture.

Pour les trois directions, les trois échantillons montrent des évolutions très similaires : la température de Néel semblant être liée au champ critique telle que la plus grande température de Néel correspond également à la plus forte valeur de champ critique. L'échantillon substitué 2.5% a la plus forte valeur de champ critique pour les trois directions et le composé pur les plus faibles. Nous pouvons le voir très clairement sur les diagrammes de phase ( $H, T$ ) des figures 6.21 et dans le tableau 6.7.

D'après les bilans des directions [001] et [1-10], nous pouvons directement associer les parties basses températures et bas champs aux configurations fondamentales "all in" ou "all out". Nous pouvons faire le même constat pour la direction [111] car les moments apex et kagomé n'ont pas les mêmes valeurs.

Pour un champ appliqué selon la direction [001], et pour tous les échantillons, la valeur du champ critique semble saturer à très basse température. Pour le composé substitué 2.5% il semble même décroître très légèrement plus la température approche des 0K.

Pour un champ appliqué selon les directions [1-10] et [111], à très basse température, le champ critique ne semble pas saturer. La pente reste constante avec la diminution de la température. Pour ces deux directions, nous avons également observé grâce aux mesures de ZFC-FC, la présence d'un état métastable.

La forme générale pour les trois échantillons de chaque direction est très similaire. Nous pourrions discuter plus en détails de ces diagrammes de phase, en comparaison avec les résultats plus théoriques, dans la section 6.7.

## 6.6 Calcul des paysages énergétiques

### 6.6.1 Modèle pour les paysages énergétiques

Pour poursuivre l'étude des diagrammes de phase et la compréhension des phénomènes physiques qui ont été observés dans les expériences de neutrons et de magnétométrie, nous avons suivi la démarche proposée en référence [43] et qui avait été utilisée pour la direction [111]. Nous avons voulu étendre ce procédé aux trois directions afin de trouver plus d'explications à nos résultats.

Il s'agit de calculer l'énergie classique (par tétraèdre) des différentes configurations magnétiques en présence d'un champ appliqué selon les directions [001], [1-10] et [111]. Cette méthode permet de tracer un "paysage énergétique", en fonction des angles que forment les spins par rapport aux axes locaux. Le minimum global de cette fonction donne la configuration la plus stable. Cette étude permet également de suivre les autres puits d'énergie. Leur nombre et localisation permet de mettre en évidence l'existence de configurations métastables.

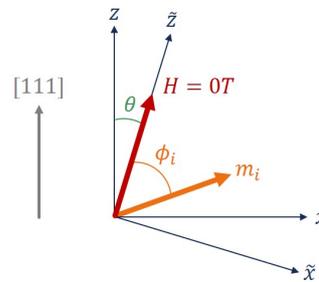


FIGURE 6.22 – Schéma permettant de visualiser l'angle  $\Phi_i$  associé à un moment  $m_i$  ainsi que l'angle  $\theta$  entre les deux repères  $(x, z)$  et  $(\tilde{x}, \tilde{z})$ .

Pour ce faire, il faut déterminer la formule donnant l'énergie pour chaque direction du champ appliqué. Si nous considérons les quatre spins d'un tétraèdre dans le repère local tilté  $(\tilde{x}, \tilde{z})$  (comme présenté dans l'état de l'art), il est possible de les écrire de la façon suivante :

$$\tilde{\tau} = (\sin(\Phi_i), 0, \cos(\Phi_i)) \quad (6.4)$$

On peut alors déterminer l'équation de l'énergie totale qui est composée de l'énergie Zeeman et des énergies d'échange avec les plus proches voisins découlant de l'Hamiltonien XYZ 1.6 déterminé dans le cadre du repère tilté.

Il faut distinguer trois cas correspondant respectivement aux trois directions [001], [110], et [111]. L'équation sera modifiée selon l'évolution des quatre spins composant un tétraèdre. En reprenant la définition de l'équation 6.4 et en se basant sur la figure 6.2, on note :  $\Phi_1$  pour le spin noté 1,  $\Phi_2$  pour le spin noté 2,  $\Phi_3$  pour le spin noté 3 et  $\Phi_4$  pour le dernier spin noté 4.

De plus les paramètres d'échanges  $\tilde{J}_x$ ,  $\tilde{J}_y$  et  $\tilde{J}_z$  sont ceux déterminés grâce aux expériences de diffusion inélastique de neutrons. Néanmoins, comme il a été montré que le paramètre  $\tilde{J}_y$  peut être considéré comme nul, il est possible de s'affranchir des parties de l'équation le faisant intervenir.

En plus de ces formules donnant l'énergie, un calcul du gradient d'énergie en tout point est ajouté afin de déterminer les positions des minima (en fonction du champ). Sur les cartes des paysages énergétiques, ces minima sont marqués par des points noirs et il est possible de suivre leur évolution. Cette étude se base sur un code numérique décrit dans le paragraphe suivant, afin d'expliquer plus en profondeur la démarche. Une fois ces minima repérés, on peut calculer le moment magnétique de chacun des spins pour comparer les calculs aux résultats expérimentaux.

### 6.6.2 Code numérique pour les cartes en énergie

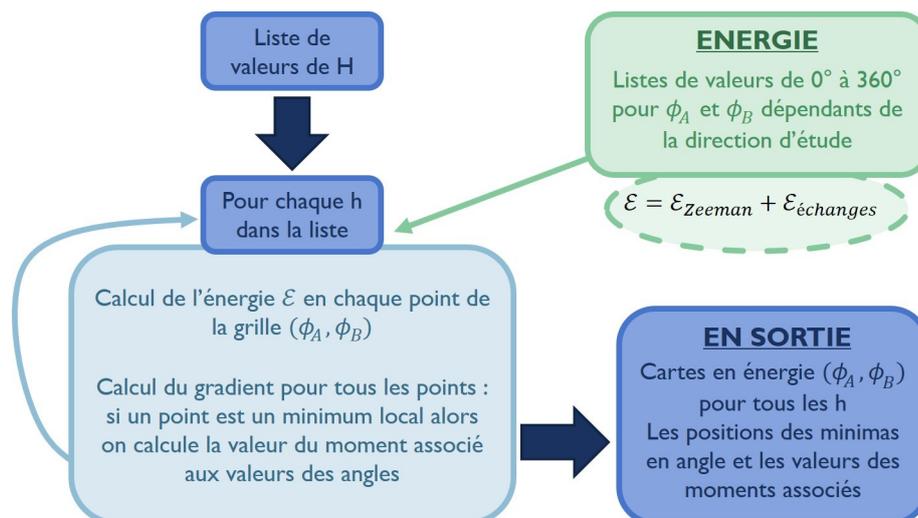


FIGURE 6.23 – Schéma explicatif du fonctionnement du code numérique pour le calcul des cartes en énergie. A droite, en vert, les informations fournies au code afin qu'il puisse calculer l'énergie en tout point d'une grille de valeurs d'angles  $(\Phi_A, \Phi_B)$  ainsi que l'équation de l'énergie définie pour chacune des directions. A gauche, en bleu, le coeur de la boucle : calcul de l'énergie sur toute la grille de valeurs puis calcul du gradient afin de définir et localiser les minima locaux. En sortie, un fichier regroupant les angles associés aux minima locaux ainsi que la valeur du moment magnétique correspondant et la valeur en énergie du point obtenu.

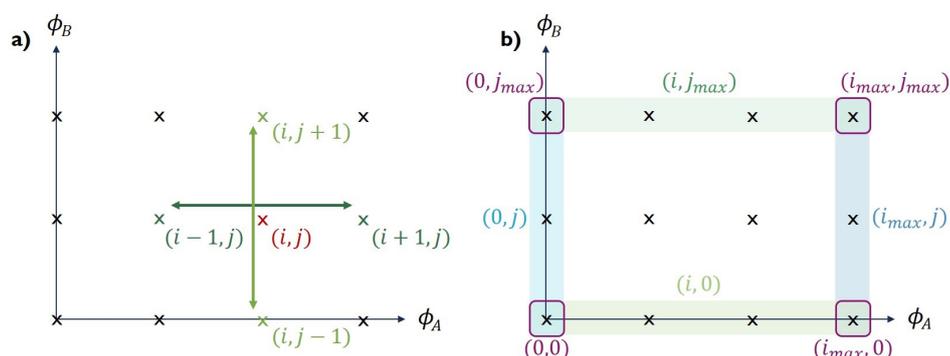


FIGURE 6.24 – a - Schéma explicatif d'une grille  $(\Phi_A, \Phi_B)$  et de la manière dont sont calculés les gradients en chaque point. b - Schéma explicatif pour les conditions aux bords de la grille qui correspondent à des cas particuliers que l'on doit traiter différemment.

J'ai codé pour les trois directions un programme numérique permettant de calculer les cartes en énergie pour une liste de champs  $H$  donnés et pour une grille d'angles (voir schéma 6.23). Les calculs se servent

des valeurs des paramètres d'échanges  $\tilde{J}_x, \tilde{J}_z$ , de l'angle  $\theta$  de déviation des pseudospins par rapport à leur axe local  $z$  et de  $g_z$  déterminé par la valeur du moment effectif.

On commence par définir une liste de valeurs de  $0^\circ$  et à  $360^\circ$  pour les angles  $\Phi_A$  et  $\Phi_B$ , qui dépendent de la direction du champ appliqué, où  $\Phi_A$  et  $\Phi_B$  sont les angles associés à deux moments distincts. Pour cette grille, en chaque point et pour une valeur de champ définie, l'énergie est calculée avec l'une des équations en énergie. Le résultat est une carte fonction des deux variables  $\Phi_A$  et  $\Phi_B$  avec une échelle de couleur représentant la valeur de l'énergie calculée.

Pour compléter ces cartes, une fonction est définie pour calculer et localiser tous les minima en se servant du calcul du gradient. Comme les valeurs sont réparties sur une grille, on parcourt une matrice  $Z$  d'indice  $(i, j)$  où  $i$  correspond à l'axe  $A$  et  $j$  à l'axe  $B$ . Dans ce cas, le gradient au point  $(i, j)$  se calculera de la façon suivante (voir schéma 6.24.a) :

$$\begin{aligned} Grad_A &= (Z[i+1, j] - Z[i-1, j]) / (2 * dA) \\ Grad_B &= (Z[i, j+1] - Z[i, j-1]) / (2 * dB) \end{aligned} \quad (6.5)$$

On considère des conditions aux bords périodiques, ce qui est justifié car l'énergie à  $0^\circ$  à  $360^\circ$  doit être identique. L'étude est restreinte de  $0^\circ$  et à  $360^\circ$  et on peut imposer une continuité aux bords (voir schéma 6.24.b pour les cas particuliers identifiés dans le cas d'une matrice 2D).

De plus, des paramètres sont ajoutés pour vérifier que l'on a un minimum local et non pas un maximum. On imposera pour cela que le gradient soit inférieur à une valeur seuil, choisie arbitrairement, et que les quatre paramètres suivants soient positifs :

$$\begin{aligned} A &= Z[i+1, j] - Z[i, j] \\ B &= Z[i-1, j] - Z[i, j] \\ C &= Z[i, j+1] - Z[i, j] \\ D &= Z[i, j-1] - Z[i, j] \end{aligned}$$

Une fois toutes ces conditions validées et qu'un minimum local a été identifié, la valeur du moment magnétique est calculée selon l'équation :

$$m_n = g_z \tau (\cos(\Phi_n(i, j)) \cos(\theta) - \sin(\Phi_n(i, j)) \sin(\theta)) \quad (6.6)$$

où l'indice  $n$  indique le spin que l'on considère dans un tétraèdre. Pour chaque spin (1,2,3 et 4), la valeur des moments magnétiques associés peut ainsi être calculée ce qui nous permet d'ajouter une dernière partie à ce code : la comparaison avec les résultats des mesures de diffraction de neutrons.

En récupérant les angles et moments magnétiques indiquant les minima pour des valeurs de champs allant de  $-2T$  à  $2T$ , les moments magnétiques sont tracés en fonction de la valeur en énergie du minimum à laquelle

ils sont associées. Cela permet, dans le cas d'hystérésis par exemple, de comprendre le chemin suivi en fonction du paysage énergétique.

### 6.6.3 Direction [001]

Si on applique un champ selon la direction [001], d'après les mesures réalisées pour cette direction, on passe d'un état fondamental "all out" à une phase 2i2o. Dans ce cas, il est possible de distinguer deux groupes pour les angles  $\Phi_i$  : (1,2) et (3,4) car les atomes correspondants ont des évolutions similaires en fonction du champ. Cela nous permet de simplifier l'équation pour ne garder qu'un représentant de chacun des groupes :  $\Phi_1$  et  $\Phi_3$ .

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{001} &= g_z \mu_B H \frac{2}{\sqrt{3}} (\cos(\Phi_1 + \theta) - \cos(\Phi_3 + \theta)) \\ &+ 2\tilde{J}_z (\cos^2(\Phi_1) + 4 \cos \Phi_1 \cos \Phi_3 + \cos^2(\Phi_3)) \\ &+ 2\tilde{J}_x (\sin^2(\Phi_1) + 4 \sin \Phi_1 \sin \Phi_3 + \sin^2(\Phi_3)) \end{aligned} \quad (6.7)$$

Le premier terme de l'équation 6.7 est directement lié à l'énergie Zeeman. La deuxième partie, régie par les paramètres d'échanges  $\tilde{J}_x$  et  $\tilde{J}_z$ , correspond à l'énergie d'échange avec les plus proches voisins.

Les figures 6.25 présentent les paysages énergétiques obtenus dans le cas du composé pur (6.25.a) et dopé 2.5% (6.25.b). Chaque carte montre l'énergie en fonction de l'angle  $\Phi_1$ , associé au groupe de spins 1 et 2, et de l'angle  $\Phi_3$ , associé au groupe de spins 3 et 4. La valeur de l'énergie est représentée au travers de l'échelle en couleur, en bleu lorsque l'énergie est minimale et en rouge lorsqu'elle est maximale. Les minima des cartes en énergie sont marqués par des points noirs, le tout étant calculé au travers du code numérique présenté précédemment 6.6.2.

Les cartes sont réalisées pour plusieurs champs entre -1T et 1T et permettent de suivre l'évolution des minima.

Pour un champ fort (typiquement en dehors de l'intervalle  $\pm 0.2T$ ), le minimum de l'énergie 6.7 est obtenu lorsque  $\Phi_1 + \theta = \pi$  et  $\Phi_3 + \theta = 0$ , c'est-à-dire pour  $\Phi_1 = \pi - \theta$  et  $\Phi_3 = -\theta$ . Ces deux angles traduisent le fait que les spins (1,2) sont, à de très forts champs positifs, anti-parallèles à leur axe  $z$  local et les spins (3,4) sont quant à eux parallèles à leur axe  $z$  local. Le phénomène inverse est observé à forts champs négatifs. Ces deux cas de figure correspondent aux phases 2i2o ou 2o2i définies par les mesures de neutrons.

Pour un champ nul, deux minima sont possibles,  $\Phi_1 = \Phi_3 = 0$  ou  $\pi$ , ce qui correspond aux deux domaines AIAO ou AOAI avec les pseudo-spins orientés selon  $\tilde{z}$  pour les deux échantillons.

Lorsqu'on augmente le champ en partant des valeurs négatives, le calcul montre que le fond du puits formé par le minimum global s'applatit puis se scinde en deux minima locaux de même énergie autour de  $\pm 0.1T$  et  $\pm 0.2T$ . Ces deux solutions se déplacent lorsque le champ augmente pour rejoindre les solutions identifiées comme étant les deux domaines AIAO et AOAI en champ nul. En augmentant encore le champ, ces deux solutions se rejoignent à nouveau, de manière symétrique, pour former la phase 2i2o au delà du champ de transition.

La similarité des résultats pour les deux composés est cohérente au vu des valeurs des paramètres d'échanges et de l'angle de tilt  $\theta$  pour les pseudospins qui sont dans la même gamme.

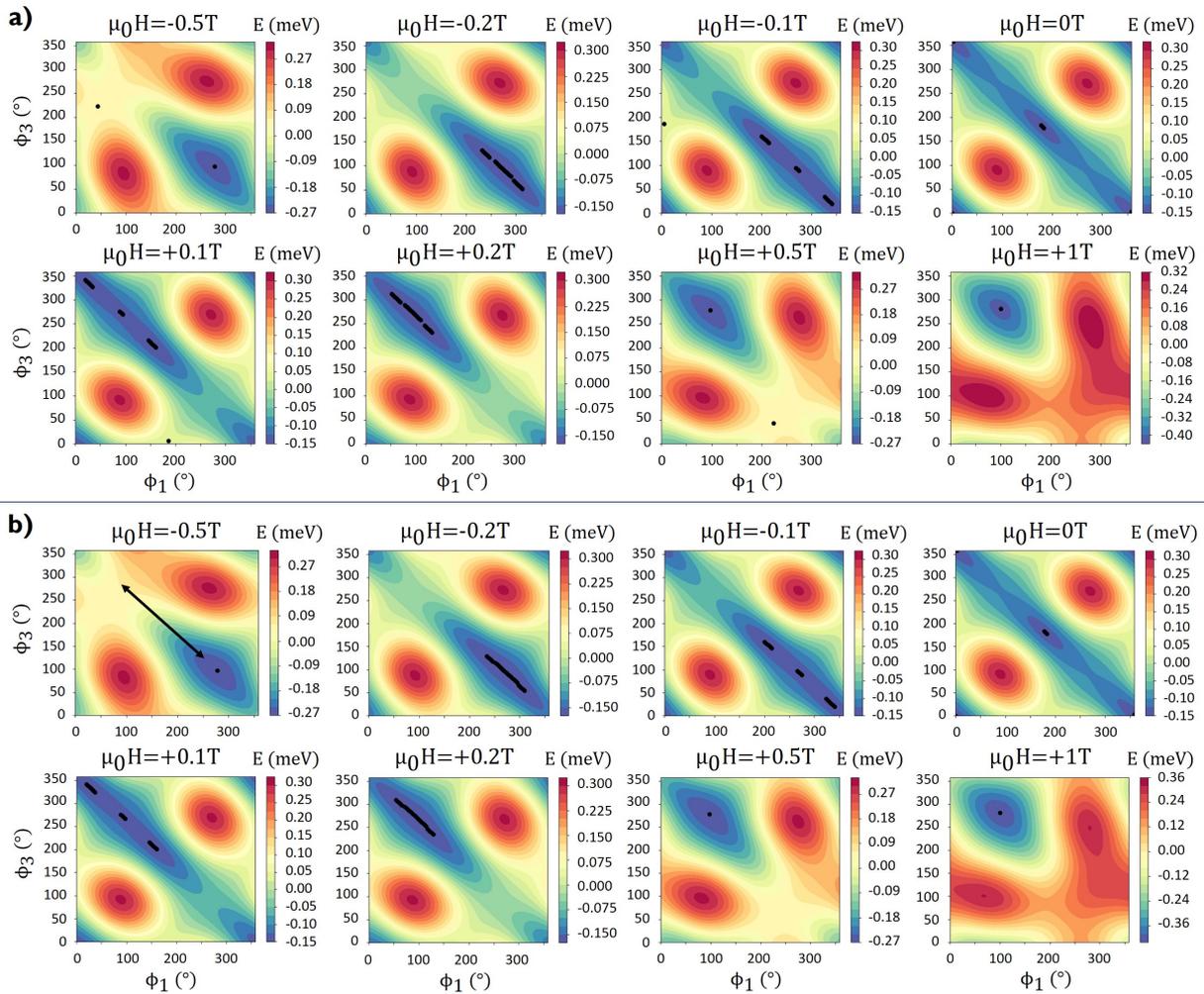


FIGURE 6.25 – Carte de l'énergie 6.7 du composé pur (a) et du composé dopé 2.5% (b) de l'angle  $\Phi_3$  en fonction de l'angle  $\Phi_1$  pour une gamme de champ  $H$  de -1T à 1T appliqué selon [001]. La couleur représente l'énergie en meV et les points noirs les minima calculés par le code : en bleu l'énergie est minimale et en rouge l'énergie est maximale. La flèche sur la diagonale selon la droite  $\Phi_1 = (360 - \Phi_3)$  est la direction des coupes réalisées pour tous les champs mesurés et pour les deux composés.

Pour approfondir l'étude de ces cartes, nous réalisons une coupe dans ce paysage énergétique, à tous les champs et pour les deux composés, selon la diagonale  $\Phi_1 = (360 - \Phi_3)$  notée par la flèche sur la figure 6.25.b. Les coupes sont présentées sur les figures 6.26 pour l'échantillon pur (a) et l'échantillon substitué 2.5% (b). On y voit le profil de l'énergie dans cette direction, pour un ensemble de champs allant de -1T à 1T. Ces deux premières figures confirment que pour de fortes valeurs de champ, un seul minimum est présent et bien défini. Ce minimum correspond à l'état 2o2i (champs négatifs) et 2i2o (champs positifs). Plus le champ s'approche de 0T et plus le minimum voit son énergie augmenter jusqu'à se séparer en deux minima autour de  $\pm 0.2\text{T}$  marquant la coexistence de deux configurations ayant la même énergie et correspondant aux domaines AIAO et AOAI.

Les figures 6.26.c sont un zoom pour des valeurs de champ de -0.2T et -0.1T pour les deux composés (bleu

pour le pur et rouge pour le 2.5%). Ces deux figures montrent que dans la grande zone bleue, définie sur les cartes en énergie (figure 6.25), une barrière en énergie est présente entre les deux domaines. Cette barrière à  $H = 0T$ , de l'ordre de  $0.036\text{meV}$  pour le composé pur et  $0.054\text{meV}$  pour le composé dopé, diminue lorsque l'on s'éloigne de  $0T$ , jusqu'à totalement disparaître au-delà de  $\pm 0.2T$ .

Ces coupes mettent en avant une barrière en énergie légèrement plus importante dans le composé substitué, avec ces deux domaines qui persistent un peu plus longtemps que le cas du composé pur. Ces résultats sont cohérents avec le reste de notre étude sur les composés dopés qui montrent que l'état AIAO se maintient jusqu'à de plus forts champs.

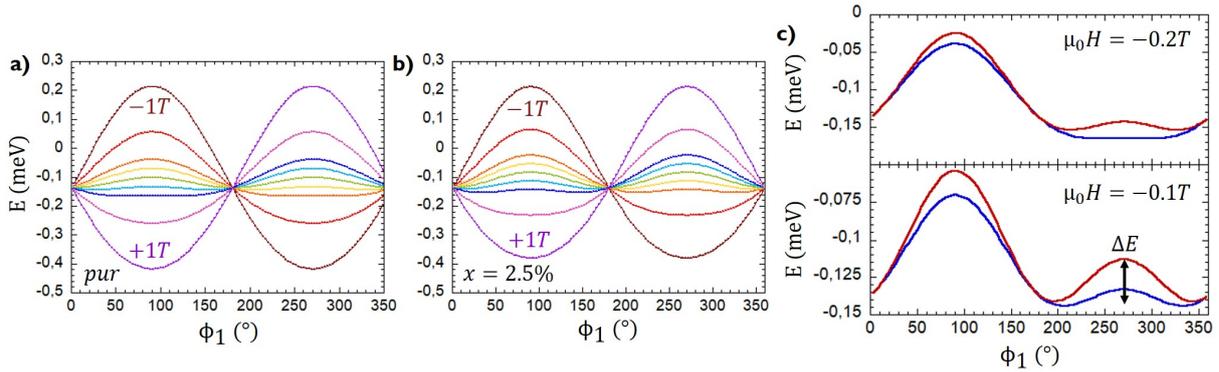


FIGURE 6.26 – Courbes montrant la coupe des cartes en énergie pour les deux composés selon la diagonale  $\Phi_1 = (360 - \Phi_3)$  : le pur (a) et le dopé 2.5% (b) pour des champs allant de  $-1T$  (rouge foncé) à  $1T$  (violet). c - Coupe à un champ de  $-0.2T$  et  $-0.1T$  pour le composé pur (bleu) et le composé dopé 2.5% (rouge) mettant en évidence des barrières d'énergie entre deux minima.

A la suite de ces premiers résultats, en utilisant l'évolution des minima, il est possible de calculer le moment magnétique pour les quatre spins d'un tétraèdre grâce à leurs angles respectifs en suivant l'équation 6.6. Ces moments magnétiques sont comparés aux résultats expérimentaux de la diffraction de neutrons et des mesures d'aimantation. Sur la figure 6.27 en fonction du champ pour le composé pur (6.27.(a-b)) et pour le composé dopé à 2.5% (6.27.(c-d)), l'échelle de couleur est cette fois-ci la différence d'énergie entre le minimum absolu et la valeur de l'énergie de la configuration ainsi calculée. En bleu la différence en énergie est grande alors qu'en rouge elle est minimale. L'analyse des résultats de diffraction de neutrons est présentée en noir sur les courbes. Pour une analyse facilitée et cohérente, on sépare le moment magnétique en deux composantes définies dans la partie traitant de l'évolution sous champ de la structure magnétique : une composante liée à l'état fondamental AIAO et une composante  $2i2o$ . Ici nous présentons l'évolution de la composante magnétique  $m_{AIAO}$  et l'évolution du moment magnétique du spin noté 3 décrit par l'angle  $\Phi_3$ .

Les composantes  $m_{AIAO}$  (6.27.(a-c)) s'annulent bien pour des champs au dessus du champ critique, marquant la transition d'un état "all out"/"all in" à un état  $2i2o/2o2i$  (parties (1) et (3) sur les deux figures) et forment un dôme en dessous du champ critique, autour de zéro (partie (2)). Les énergies sont équivalentes dans la branche du haut ou du bas, correspondant respectivement aux configurations AOAI et AIAO, impliquant qu'expérimentalement on ne peut pas les différencier.

On retrouve ces deux chemins comme indiqué dans l'analyse des mesures de diffraction de neutrons sur les

figures représentant les configurations magnétiques pour le spin 3 (6.27(c-d)) : deux chemins sont distincts en dessous du champ critique et associés chacun d'une part à un domaine AIAO et AOAI et d'autre part aux configurations se formant aux forts champs (parties (2.a) et (2.b)).

L'apparition des deux branches se situe à une valeur de champ légèrement supérieure à celle obtenue dans les résultats de neutrons dans le cas du composé pur mais est comparable à la valeur trouvée expérimentalement pour le composé dopé.

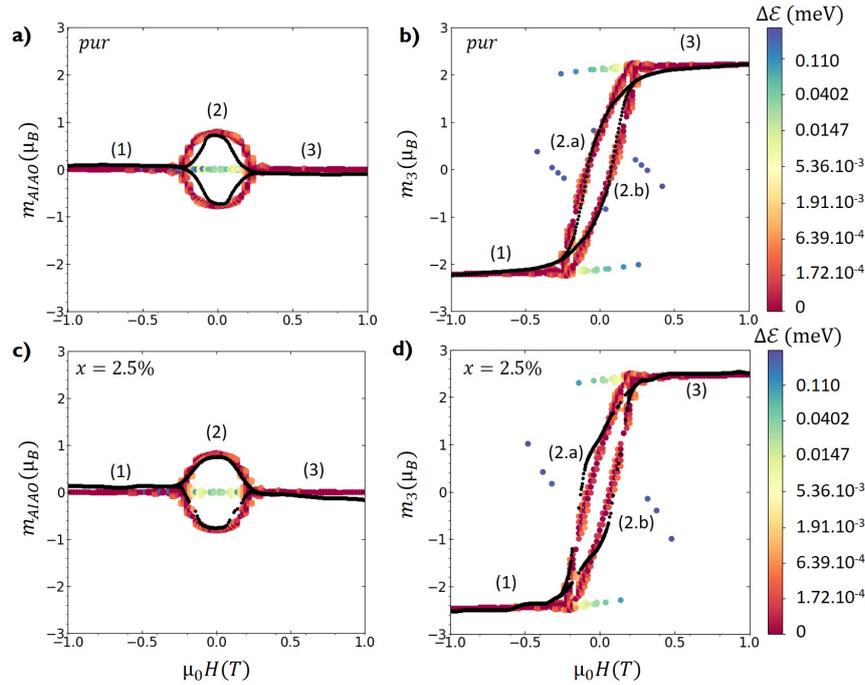


FIGURE 6.27 – Les composantes magnétiques définies pour les neutrons en fonction du champ selon la direction [001]. L'échelle de couleur représente la différence d'énergie entre l'énergie du minimum local et le minimum absolu : en rouge la plus petite énergie possible. Les points noirs représentent des fits des résultats expérimentaux obtenus des analyses des rampes. (a-b) dans le cas du composé pur avec la composante  $m_{AIAO}$  (a) et la composante calculée pour le spin noté 3 (b). (c-d) dans le cas du composé dopé 2.5% avec la composante  $m_{AIAO}$  (c) et la composante calculée pour le spin noté 3 (d).

Cette étude apporte une explication des mesures d'aimantation et de diffusion des neutrons. Selon notre analyse, pour passer de la phase 2i2o vers la phase 2o2i, le système peut emprunter deux chemins équivalents connectés aux domaines AIAO et AOAI. Ces deux domaines présentent une énergie équivalente au regard des cartes en énergie et du moment magnétique calculé qui leur est associé. Expérimentalement parlant, il n'est pas possible de faire la différence entre ces deux domaines et de définir si l'un ou l'autre est observé. Il est à noter que les calculs donnent un champ critique légèrement supérieur à celui défini expérimentalement pour l'ensemble des échantillons.

Dans le cas d'un champ appliqué selon [001], cette description semble satisfaisante et permet de décrire les processus d'aimantation quantitativement sur toute la gamme de champ. Les valeurs de champ critique ainsi obtenues sont plus faibles que celles obtenues par calculs Monte Carlo [43].

### 6.6.4 Direction [110]

Lorsqu'on applique un champ selon la direction [1-10], il est plus difficile d'établir une équation générale : il faut considérer deux régimes. Cette particularité est due aux spins notés 1 et 2 qui sont orthogonaux à la direction du champ et qui ne sont pas directement influencés par celui-ci, comme montré précédemment. Le premier régime est valable lorsque la valeur du champ est en dehors de l'intervalle  $[-H_{110}, +H_{110}]$  correspondant au champ critique pour lequel la transition entre l'état fondamental et l'état saturé s'opère. Pour ces très forts champs, il est alors possible de relier les spins en deux sous groupes (1,2) et (3,4) grâce aux relations  $\Phi_2 = \Phi_1 + \pi$  [74] et  $\Phi_3 = \Phi_4 + \pi$ . De ces relations, l'équation de l'énergie en fonction des angles  $\Phi_1$  et  $\Phi_3$  est :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{110} &= g_z \mu_B H 2 \sqrt{\frac{2}{3}} \cos(\Phi_3 + \theta) \\ &- 2\tilde{J}_z (\cos^2(\Phi_1) + \cos^2(\Phi_3)) - 2\tilde{J}_x (\sin^2(\Phi_1) + \sin^2(\Phi_3)) \end{aligned} \quad (6.8)$$

Dans ce régime, l'énergie est minimisée lorsque  $\Phi_3 + \theta = \pi$  c'est-à-dire pour  $\Phi_3 = \pi - \theta$  et  $\Phi_4 = -\theta$ . L'orientation des spins 1 et 2 reste non déterminée. Pour les deux autres spins (3,4), pour de forts champs positifs, le spin 3 est antiparallèle à son axe z local et le spin 4 lui est parallèle. Pour des champs forts négatifs, nous observons le cas inverse.

L'autre régime correspond au cas où le champ appliqué est compris dans l'intervalle  $[-H_{110}, +H_{110}]$ , soit pour des champs appliqués plus faibles. Ce régime est plus difficile à aborder car il n'est pas possible de réaliser des simplifications. La seule connaissance a priori est que les spins 1 et 2 sont équivalents tels que  $\Phi_1 = \Phi_2$ . Mais le problème reste posé en fonction de trois variables  $\Phi_1$ ,  $\Phi_3$  et  $\Phi_4$ , sans aucune relation supplémentaire entre les spins 3 et 4. L'équation en énergie s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{110} &= g_z \mu_B H \sqrt{\frac{2}{3}} (\cos(\Phi_3 + \theta) - \cos(\Phi_4 + \theta)) \\ &- 2\tilde{J}_z (\cos^2(\Phi_1) + 2 \cos \Phi_1 (\cos \Phi_3 + \cos \Phi_4) + \cos^2(\Phi_3)) \\ &- 2\tilde{J}_x (\sin^2(\Phi_1) + 2 \sin \Phi_1 (\sin \Phi_3 + \sin \Phi_4) + \sin^2(\Phi_3)) \end{aligned} \quad (6.9)$$

Pour les deux régimes, on retrouve que l'énergie résulte d'une compétition entre l'énergie Zeeman (avec le facteur  $g_z \mu_B H$ ) et l'énergie d'échange entre les plus proches voisins régie par les paramètres  $\tilde{J}_x$  et  $\tilde{J}_z$ . Les figures 6.28 représentent les paysages énergétiques calculés à partir de l'équation en énergie 6.8, soit le premier régime. Ce calcul est réalisé pour l'échantillon pur  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (6.28.a) et l'échantillon substitué 2.5% (6.28.b). Chaque carte montre l'énergie en fonction de l'angle  $\Phi_1$ , associé dans ce régime au groupe de spins (1,2), et de l'angle  $\Phi_3$ , associé au groupe de spins (3,4). Les codes couleurs sont les mêmes que précédemment, bleu lorsque l'énergie est minimale et en rouge lorsqu'elle est maximale, ces minima sont marqués par les points noirs.

Les cartes sont réalisées pour plusieurs champs entre -1T et 1T et permettent de suivre l'évolution des minima, néanmoins, à bas champ ces cartes ne sont pas exploitables car elles reposent sur une mauvaise

équation en énergie. Il est en effet difficile de représenter l'équation à bas champ au travers des cartes et de correctement les comprendre au vu des trois variables.

En partant des champs forts négatifs et en augmentant le champ, le calcul montre que le puits en énergie marquant le minima global va peu à peu augmenter son énergie en parallèle de la formation d'un deuxième puits. Ces deux minima n'ont pas la même énergie, l'un ayant une énergie plus faible que l'autre il représente le minimum stable. Pour des valeurs de champ autour de 0T, il n'est pas pertinent de se reposer sur les cartes pour expliquer l'évolution comme elles sont faites grâce à l'équation à fort champ. En continuant d'augmenter le champ, pour arriver à des fortes valeurs positives, les minima fusionnent cette fois-ci autour des solutions  $\Phi_3 = \pi - \theta$  jusqu'à la persistance d'un seul minimum pour les deux solutions en  $\Phi_1$ . Nous retrouvons alors que le spin 3 est antiparallèle à son axe z local tandis que par construction le spin 4 est parallèle.

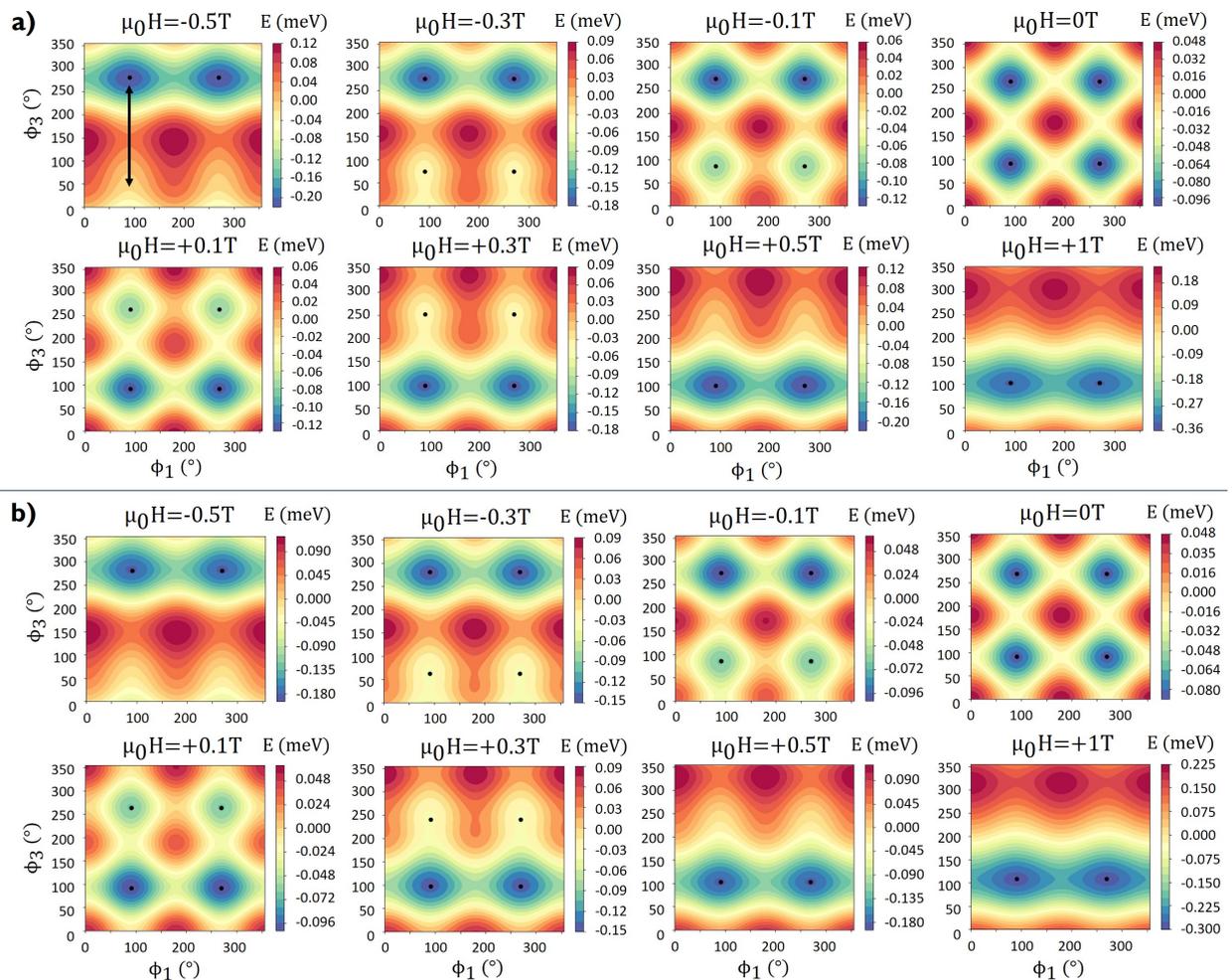


FIGURE 6.28 – Carte de l'énergie 6.8 du composé pur (a) et du composé dopé 2.5% (b) de l'angle  $\Phi_3$  en fonction de l'angle  $\Phi_1$  pour une gamme de champ  $H$  de -1T à 1T appliqué selon [1-10]. La couleur représente l'énergie en meV et les points noirs les minima calculés par le code : en bleu l'énergie est minimale et en rouge l'énergie est maximale.

Les figures montrent qu'à fort champ (typiquement au delà de  $\pm 0.3\text{T}$ ) on ne conserve qu'un minimum global : la phase indéterminée pour laquelle les spins 3 et 4 auront une évolution inverse. On observe les

mêmes phénoménologies pour les deux composés. Comme expliqué pour la direction [001], ce résultat est cohérent au vu des valeurs des paramètres d'échange.

Les figures 6.29 montrent le résultat des calculs des composantes magnétiques en fonction du champ pour le composé pur (figures 6.29.(a-b)) et le composé dopé 2.5% (figures 6.29.(c-d)) avec les mêmes conventions pour l'échelle en couleur que la figure 6.27. L'analyse des résultats de diffraction de neutron est présentée par les points noirs sur les courbes. Nous présentons ici l'évolution de la composante magnétique  $m_{AIAO}$  liée à l'état fondamental AIAO et la composante magnétique  $m_{||}$  liée aux spins notés 3 et 4 qui sont colinéaires à la direction du champ appliqué.

Les courbes présentées mélangent les deux régimes définis plus haut, mais il est possible de les identifier. Sur la figure 6.29.b, les parties notées (1) et (3) correspondent au régime à forts champs défini par l'équation 6.8 tandis que la partie notée (2) correspond au régime à bas champs défini par l'équation 6.9.

Nous pouvons rapidement voir que le calcul et l'expérience ne se recoupent pas : la valeur de champ critique obtenue expérimentalement pour laquelle l'état fondamental AIAO disparaît est bien plus faible que celle trouvée par les calculs. De plus les résultats présentés dans la partie structure magnétique sous champ dans le cas de la direction [1-10] a montré que la transition, bien que complexe, était bien plus douce que dans les calculs (figures 6.29.(a et c)) pour les deux échantillons.

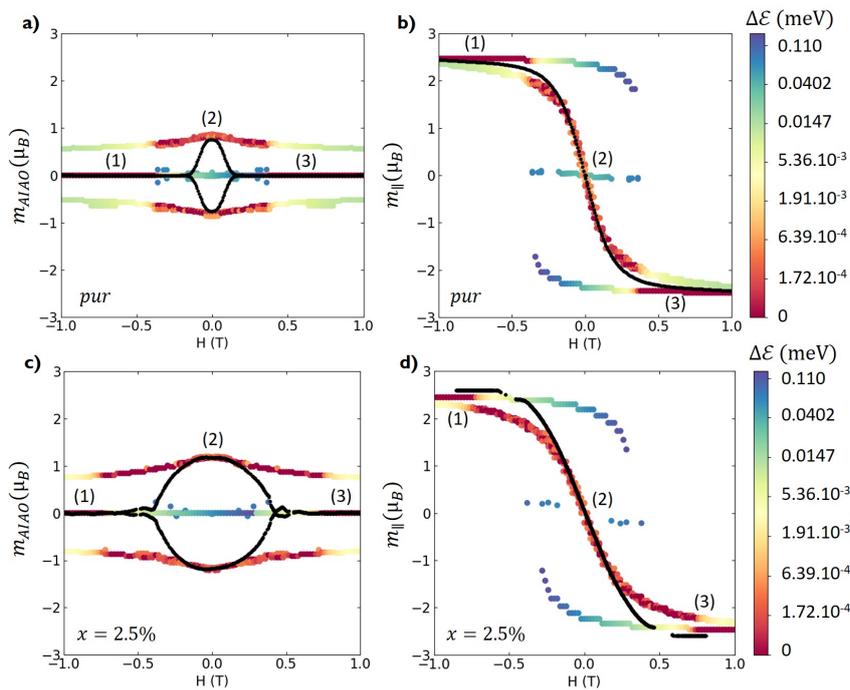


FIGURE 6.29 – Les composantes magnétiques selon l'axe  $z$  en fonction du champ pour un champ appliqué selon la direction [001]. L'échelle de couleur représente la différence d'énergie entre l'énergie du minimum local et le minimum absolu (en échelle logarithmique) : en rouge la plus petite énergie possible. Les points noirs représentent des fits des résultats expérimentaux obtenus des analyses des rampes. (a-b) dans le cas du composé pur avec la composante  $m_{AIAO}$  (a) et la composante calculée pour le spin 3 (b). (c-d) dans le cas du composé dopé 2.5% avec la composante  $m_{AIAO}$  (c) et la composante calculée pour le spin 3 (d).

Si nous nous concentrons maintenant sur la composante  $m_{||}$ , les figures 6.29.(b et d) présentent 3

branches. Comme expliqué plus haut, les branches (1) et (3) correspondent au régime à champ fort pour lequel la saturation du moment est atteinte : on est dans la structure indéterminée où les spins 3 et 4 seront entrant et sortant ou inversement. La branche centrale (2) correspond au régime à bas champ stable entre dans l'intervalle  $\pm 0.3T$  pour les deux échantillons. Il est possible de suivre l'évolution et les transitions en s'intéressant au minimum d'énergie marqué en rouge : nous passons de la branche (1) d'un état saturé pour rejoindre l'autre branche (3) en passant obligatoirement par la branche centrale (2).

Il est également à noter que le calcul montre que l'on saute d'une branche à l'autre, ce qui marque les transitions de la structure indéterminée à la structure AIAO, ce qui n'est pas aussi marqué dans les résultats expérimentaux. Le saut observé dans les résultats expérimentaux, via les dérivées de l'aimantation est plus doux que dans les calculs et a lieu à beaucoup plus faible champ.

Cette différence entre les résultats des calculs et résultats expérimentaux est sûrement due à la spécificité de la direction [1-10] dont l'évolution des spins 1 et 2 n'est pas clairement identifiable. En effet, ces deux spins restant désordonnés dans l'approche classique des plus proches voisins, sont éventuellement sensibles aux couplages octupolaires ou dipolaires à longues distances, ou encore s'ordonnent par un phénomène de type ordre par le désordre [74–76]. Néanmoins, dans notre cas ces effets n'affectent pas les états à forts champs puisque les spins 1 et 2 ne s'ordonnent pas, mais ils pourraient affecter le régime à bas champ.

Les résultats montrent clairement que les seuls ingrédients utilisés pour cette étude sont insuffisants et ne permettent pas de décrire précisément la métastabilité observée au travers des mesures de ZFC-FC réalisées dans cette direction. De plus, l'écart entre calculs et expériences est encore plus grand.

### 6.6.5 Direction [111]

Pour un champ appliqué selon la direction [111], il a été montré en référence [43] que deux groupes de spins pouvaient être distingués : le spin apical (le spin noté 2) décrit par l'angle  $\Phi_2$  et les spins du sous-réseau kagomé (noté 1, 3 et 4) décrits par l'angle  $\Phi_1$ . Nous pouvons donc simplifier l'équation en ne considérant que ces deux variables  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{111} &= g_z \mu_B H (-\cos(\Phi_1 + \theta) + \cos(\Phi_2 + \theta)) \\ &+ 6\tilde{J}_z (\cos^2(\Phi_1) + \cos \Phi_1 \cos \Phi_2) \\ &+ 6\tilde{J}_x (\sin^2(\Phi_1) + \sin \Phi_1 \sin \Phi_2) \end{aligned} \quad (6.10)$$

En minimisant l'énergie de l'équation 6.10, nous obtenons les paysages énergétiques pour les deux composés : pur (figures 6.30.a) et substitué 2.5% (figures 6.30.b). Chaque carte montre l'angle  $\Phi_1$ , associé aux spins kagomé, en fonction de l'angle  $\Phi_2$ , associé au spin apical avec les mêmes conventions que précédemment. Les cartes sont réalisées pour des champs compris entre  $-2T$  et  $2T$ .

Pour un champ fort positif, typiquement au-delà de  $1.2T$ , le minimum d'énergie 6.10 est obtenu lorsque  $\Phi_1 = -\theta$  et  $\Phi_2 = \pi - \theta$ . Ces positions traduisent que pour des champs forts positifs, le spin apical est antiparallèle à l'axe z local et les spins kagomé sont parallèles à leur axe z local. Nous pouvons observer

le phénomène inverse pour des champs forts négatifs. Ces deux cas correspondent aux états  $3\phi_1$  et  $3\phi_0$ , observés au travers des expériences de diffraction de neutrons.

A de fortes valeurs de champs négatives, un seul minimum très large est présent. Avec l'augmentation du champ, un deuxième minimum se forme au voisinage du premier, à une valeur de champ d'environ  $-1.2T$ . Les deux minima s'écartent progressivement avec l'augmentation du champ jusqu'à se scinder en champ nul : l'existence de plusieurs minima confirme l'existence d'états métastables sous champ, comme le suggéraient les mesures de ZFC-FC présentées plus haut. Les minima en champ nul se situent aux endroits prédits par l'analyse de l'équation 6.10 ( $\Phi_1 = \Phi_3 = 0$  ou  $\pi$ ) et correspondent ainsi aux deux domaines AIAO et AOAI. Si le champ continue d'être augmenté, ces deux solutions se rejoignent à nouveau formant ainsi la phase  $1\phi_0$  identifiée par les mesures d'aimantation et de neutrons.

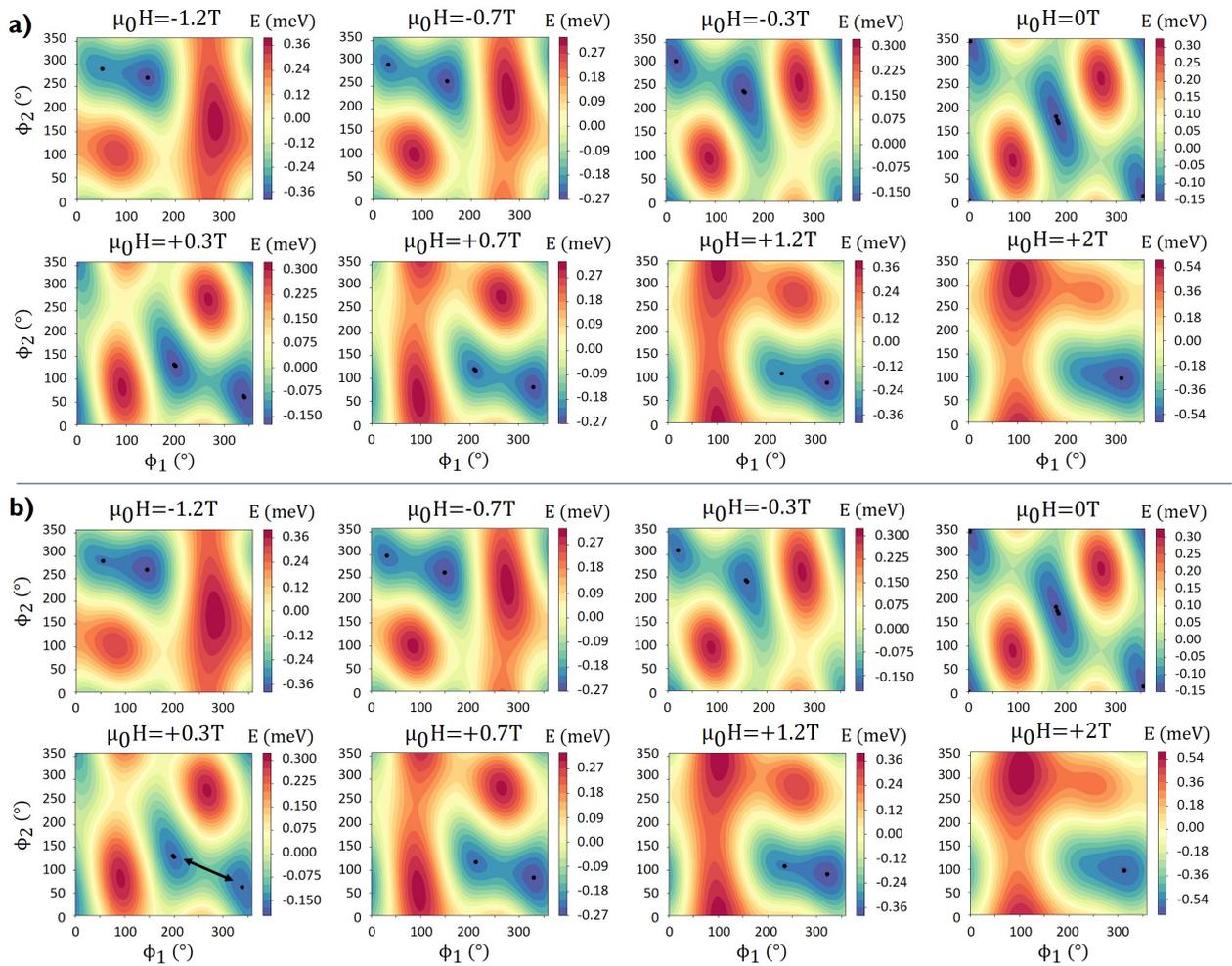


FIGURE 6.30 – Carte de l'énergie 6.10 du composé pur (a) et du composé dopé 2.5% (b) de l'angle  $\Phi_2$  en fonction de l'angle  $\Phi_1$  pour une gamme de champ  $H$  de  $-2T$  à  $2T$  appliqué selon  $[111]$ . La couleur représente l'énergie en meV et les points noirs les minima calculés par le code : en bleu l'énergie est minimale et en rouge l'énergie est maximale. La flèche noire relie deux minima où la coupe est réalisée au cas par cas pour tous les champs mesurés et pour les deux composés.

Les cartes 6.30 mettent en valeur cette évolution, similaire et observée pour la même gamme de champ pour les échantillons pur (cartes 6.30.a) et dopé 2.5% (cartes 6.30.b). La similarité entre les deux jeux de

cartes n'est pas étonnante car comme il a déjà été mentionné plusieurs fois, les paramètres d'échanges utilisés pour le calcul de ces équations en énergie sont très proches pour les deux composés.

Comme pour les deux autres directions, afin de sonder plus en profondeur l'évolution de ces minima et quantifier les barrières d'énergie, il est intéressant de réaliser des coupes (selon la flèche noire sur les figures 6.30.b) pour toute la gamme de champ. Le résultat des coupes est présenté sur la figure 6.31 pour l'échantillon pur (figure 6.31.a) et l'échantillon substitué 2.5% (figure 6.31.b). Ces coupes montrent l'énergie en fonction de l'angle  $\Phi_1$  c'est-à-dire pour les spins notés 1, 3 et 4 (les spins kagomé). Les profils en énergie vont de  $-2T$  à  $2T$  pour les deux échantillons, ils mettent en évidence l'évolution observée grâce aux cartes du paysage énergétique.

Pour de fortes valeurs de champs positives ou négatives, un seul minimum est bien observé, bien que très large, représentant respectivement les états  $1o3i$  (champs négatifs) et  $1i3o$  (champs positifs). Plus le champ s'approche de  $0T$  et plus le minimum voit son énergie augmenter tandis qu'un deuxième minimum apparaît aux alentours de  $\pm 1.2T$ , marquant le début de la coexistence entre les deux domaines AIAO et AOAI et le caractère métastable.

Les figures 6.31.c se concentrent sur deux valeurs de champ  $0.3T$  et  $1.2T$  pour les deux composés (pur en bleu et 2.5% en rouge). Ces deux figures mettent en avant l'évolution de la barrière d'énergie entre les deux minima associés aux deux domaines. Il faut noter que pour des champs non nul, ces deux domaines ne sont pas AIAO et AOAI au sens strict car les composantes apicale et kagomé ne sont pas les mêmes. La valeur maximale en champ nul de cette barrière en énergie est de l'ordre de  $0.137\text{meV}$  pour les deux échantillons. Elle diminue avec l'augmentation/la diminution du champ jusqu'à disparaître aux alentours de  $\pm 1.2T$ . Les énergies de ces minima ne sont pas équivalentes (mis à part en champ nul où la valeur est identique) indiquant que l'un des minima est favorable énergiquement par rapport à l'autre.

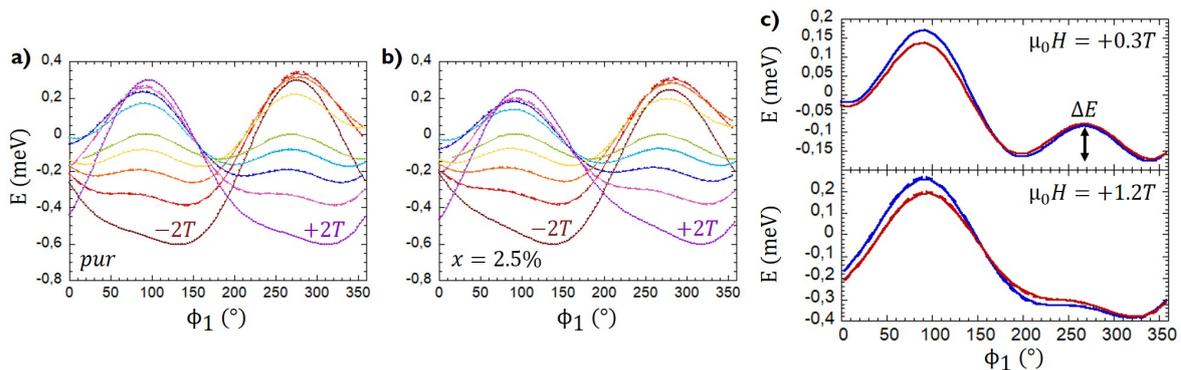


FIGURE 6.31 – Courbes montrant la coupe des cartes en énergie pour les deux composés : le pur (a) et le dopé 2.5% (b) pour des champs allant de  $-2T$  (rouge foncé) à  $2T$  (violet). c - Coupe à un champ de  $0.3T$  et  $1.2T$  pour le composé pur (bleu) et le composé dopé 2.5% (rouge) illustrant des barrières d'énergie entre deux minima.

De la même manière que pour les deux autres directions, nous utilisons les informations issues des cartes sur les minima afin de tracer l'évolution du moment magnétique calculé pour les quatre spins d'un tétraèdre grâce à leur angle respectif en suivant l'équation 6.6 et de le comparer aux résultats expérimentaux. Les

figures obtenues (6.32) permettent de comprendre le chemin suivi pour les transitions au sein du système entre les différentes configurations.

En suivant la logique établie par l'analyse des mesures de diffraction de neutrons, elles représentent la composante magnétique  $m_{apex}$  décrivant l'évolution du spin apical et la composante magnétique  $m_{kagome}$  décrivant l'évolution des spins kagomé.

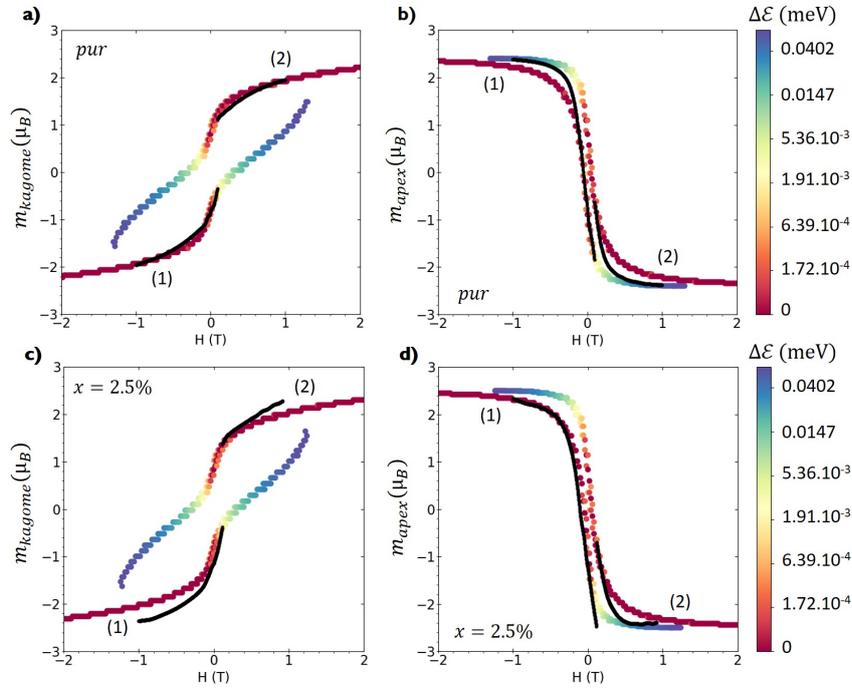


FIGURE 6.32 – Les composantes magnétiques selon l'axe  $z$  en fonction du champ pour un champ appliqué selon la direction [111]. L'échelle de couleur représente la différence d'énergie entre l'énergie du minimum local et le minimum absolu (en échelle logarithmique) : en rouge la plus petite énergie possible. Les points noirs représentent des fits des résultats expérimentaux obtenus des analyses des rampes. (a-b) dans le cas du composé pur avec la composante  $m_{kagome}$  (a) et la composante  $m_{apex}$  (b). (c-d) dans le cas du composé dopé 2.5% avec la composante  $m_{kagome}$  (c) et la composante  $m_{apex}$  (d).

Deux branches notées (1) et (2) sont identifiées sur les figures. En partant des champs négatifs, les résultats montrent que le moment magnétique (apical ou kagomé) se situe sur la branche (1). Cette branche devient métastable pour des valeurs positives lorsque le champ est balayé des valeurs négatives à positives. Les résultats des mesures de diffraction de neutrons, en noir sur les figures, mettent en avant que expérimentalement, le système passe de la branche (1) à la branche (2) aux alentours d'un champ d'une valeur de 0.1T pour les deux échantillons. Les système est donc dans un état métastable entre 0 et  $H_c \approx 0.1T$ . A cette valeur, en se focalisant sur l'évolution du moment magnétique, le système opère un changement afin de demeurer dans la configuration de plus basse énergie : le tétraèdre passe de son état fondamental "all in" à l'état  $1i3o$ .

Les diagrammes de phase obtenus par calculs Monte Carlo [43] donne un champ critique de 1.2T qui correspond au moment où les deux branches (et donc les deux minima) se rejoignent. Cette différence entre les deux valeurs de champ critique (expérimentale et calculée) met en avant l'existence de processus de relaxation (dont on ne connaît pas l'origine) qui ne sont pas pris en compte dans les modèles théoriques.

Cette étude nous permet aussi d'obtenir une explication de la métastabilité de l'état fondamental observée sur les mesures d'aimantation ZFC-FC. Dans les mesures de ZFC, les deux domaines AIAO et AOAI sont stabilisés à basses températures de façon équiprobable. Il est alors impossible en l'état de différencier les deux. Si nous nous basons sur le résultat des calculs, le domaine "all in" défini aux neutrons serait situé sur la branche (1) et le domaine "all out" sur la branche (2) en champ nul. Le système tend à favoriser un domaine par rapport à l'autre avec l'application du champ. En augmentant la température, le système auparavant métastable (avec la présence des deux types de domaines, donc une coexistence des branches (1) et (2)) devient stable et atteint une configuration d'équilibre, au niveau de la connexion à  $T^*$  entre les courbes ZFC et FC sur les mesures d'aimantation.

Les résultats de ces calculs dans le cas d'un champ appliqué selon la direction [111] permettent de comprendre les écarts entre les calculs de type Monte Carlo et les résultats expérimentaux et qui étaient restés inexplicables.

## 6.7 Premières conclusions

Dans ce chapitre, nous avons pu déterminer les diagrammes de phase en champ et température pour les deux composés monocristallins substitués en titane en comparaison avec l'échantillon pur, et pour les trois directions d'étude : [001], [1-10] et [111]. Cette détermination s'est faite au travers de la combinaison de mesures d'aimantation et des mesures de diffraction de neutrons.

Pour les trois directions, les diagrammes de phase ont mis en avant que les paramètres critiques ( $T_N$ ,  $H_c$ ,  $m_{ord}$ ) augmentent de façon similaire avec l'évolution de la substitution : on obtient un taux maximum pour lequel ces paramètres sont maximisés (pour 2.5%).

De façon plus générale, les mêmes phases et mêmes phénomènes physiques sont observés dans les trois composés de telle façon que l'état fondamental est plus robuste avec la substitution, contrairement à ce qu'avaient pu montrer des études similaires sur d'autres composés.

Avec les paramètres d'échange déterminés dans le chapitre précédent, la référence [43] nous a mis sur la piste de l'étude des paysages énergétiques. Cette étude a permis de mettre en évidence la métastabilité des systèmes, observée expérimentalement pour les directions [1-10] et [111], et de trouver une origine à la différence assez notable de valeurs entre les champs critiques expérimentaux et théoriques.

En effet, le suivi des minima d'énergie en comparaison avec les résultats des mesures de diffraction de neutrons ont mis en avant deux chemins, l'un étant parfois favorisé par rapport au deuxième, selon le balayage du champ. Le système, pour la direction [111], notamment se montre capable de passer d'une branche à l'autre au travers de mécanismes encore méconnus.

Ces résultats apparaissent dans un article publié cette année [77], où des explications plus poussées sont fournies pour les domaines selon  $\tilde{z}$ .

Dans cette thèse, nous voulions étudier l'évolution de la fragmentation dynamique et de l'état fondamental antiferromagnétique "all in all out" face à l'introduction de désordre dans le système de référence  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Pour ce faire, nous avons choisi deux options de substitution, une première remplaçant une partie du néodyme par du lanthane (ion non magnétique) et une deuxième au travers du remplacement de zirconium par du titane. L'étude s'est donc concentrée sur les composés  $\text{Nd}_{2-x}\text{La}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ . Grâce à la combinaison de mesures de diffraction et de diffusion inélastique de neutrons, couplées à des mesures de magnétométrie à très basses températures ainsi qu'à des simulations numériques, nous avons pu décrire en détail ces évolutions. Les principaux résultats concernent l'influence du dopage sur l'état fondamental AIAO, principalement pour les composés substitués au titane. L'association de résultats macroscopiques et microscopiques ont offert des possibilités très riches de simulation numérique et de poursuite d'étude.

Le premier grand résultat porte sur le champ cristallin. Les mesures de neutrons ont montré que la nature de la substitution et son taux ne modifiaient que très peu les niveaux de champ cristallin et les propriétés magnétiques de l'ion néodyme. Ainsi, nous avons pu déterminer les coefficients du Hamiltonien de champ cristallin assez simplement en partant de ce constat. En particulier, ces résultats montrent que le caractère dipolaire-octupolaire du néodyme est très résistant face aux deux méthodes de substitution. Pour les deux catégories de substitution, nous avons vu que l'état fondamental AIAO résistait singulièrement bien au désordre, au contraire de ce qui est observé dans d'autres systèmes pyrochlores (notamment dans les composés avec une terre rare différente) et pour lesquels l'introduction de désordre provoque le changement rapide et brutal de la physique du système. Nous retrouvons l'état AIAO dans les quatre composés étudiés. La stabilité de ce état est même renforcée dans les composés substitués au titane, pour lesquels tous les paramètres critiques ( $T_N$ ,  $m_{ord}$ ,  $H_c$ ..) sont plus grands que dans le composé pur. Ils mettent en évidence un "optimum" de substitution pour lequel ces paramètres sont tous maximisés. Ce maximum se situe autour de 2.5% de dopage en titane. Pour les composés en lanthane, la température de Néel diminue avec le dopage,

traduisant un affaiblissement des interactions dû au dopage sur le site magnétique, au contraire de la valeur du moment ordonné qui augmente. On commence à voir une perturbation de l'état fondamental AIAO.

Par ailleurs, une mesure des excitations a pu être réalisée pour le composé dopé à 2.5% en titane. Ces résultats ont mis en évidence le maintien de la fragmentation dynamique dans ce système. De l'analyse de ces excitations, j'ai pu déduire les paramètres d'échange issus du Hamiltonien XYZ, au centre de cette étude.

Enfin, en utilisant ces paramètres, j'ai développé des simulations numériques permettant de comparer les valeurs expérimentale et théorique des champs critiques et ainsi mieux comprendre les phénomènes observés. Ces simulations ont mis en avant le rôle important de la métastabilité et l'existence de processus encore méconnus permettant la relaxation vers l'état d'équilibre dans les composés dopés en titane. Cette métastabilité se traduit par l'existence de chemins d'aimantation différents, associés aux deux domaines magnétiques AIAO et AOAI.

Il reste néanmoins des pistes à explorer pour mieux comprendre les mécanismes associés à cette phase particulière. Une des premières pistes serait de renforcer le taux de substitution sur les échantillons à base de lanthane, et de les synthétiser sous forme monocristalline pour effectuer des mesures précises et construire le diagramme de phase en champ et température. Un échantillon polycristallin pour un dopage de 40% est déjà synthétisé et des mesures ont pu commencer sur ce nouvel échantillon. La possibilité d'obtenir des échantillons monocristallins permettrait aussi d'étudier les excitations dans ces composés.

Il serait également intéressant de pouvoir pousser la valeur du dopage sur les composés en titane, en faisant attention à ne pas dépasser le pourcentage limite pour lequel le système perd la structure pyrochlore. Cela permettrait de voir si les paramètres critiques restent au dessus de ceux du composé pur. Des mesures des excitations pour le composé 10% seraient aussi intéressantes à analyser pour déterminer les paramètres d'échange. Cela permettrait de voir s'ils restent cohérents avec l'évolution des paramètres critiques.

Nous avons vu que la substitution au titane semble renforcer l'état AIAO, une autre piste de substitution serait d'utiliser des atomes plus gros pour remplacer le zirconium et jouer ainsi sur la pression chimique pour tenter de le supprimer (et aller vers l'état de liquide de spins quantique). Le titane est en effet un atome plus petit que le zirconium.

De ce manuscrit, il reste encore des résultats mal compris et beaucoup de questions ont émergé. La première de ces questions porte sur l'évolution des paramètres critiques dans les échantillons dopés en titane. Une étude microscopique du désordre pourrait peut être nous aider à comprendre pourquoi ces paramètres ne sont pas modifiés de façon monotone. On pourrait aussi envisager de nouvelles expériences, capables de sonder d'autres paramètres du système, comme par exemple la composante  $\tau^x$  du pseudospin, qui représente un des moments octupolaires.

D'autres systèmes dont la terre rare est du néodyme ont été étudiés, notamment  $\text{Nd}_2\text{GaSbO}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{ScNbO}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . De l'ensemble de ces composés, il est possible de distinguer deux familles : la première (avec  $\text{Nd}_2\text{ScNbO}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et nos échantillons) conserve la fragmentation dyna-

mique, avec un caractère dipolaire-octupolaire du néodyme toujours présent. La deuxième (avec  $\text{Nd}_2\text{GaSbO}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ) tend vers un composé AIAO plus “classique”. La principale différence entre ces deux familles réside essentiellement dans la valeur du paramètre de maille. Dans la deuxième famille, le paramètre de maille est plus petit ( $10.33\text{\AA}$  pour  $10.66\text{\AA}$ ) et la température de transition  $T_N$  est bien plus grande, de l’ordre du Kelvin. Ces résultats posent la question du rôle de la pression chimique sur l’évolution de la fragmentation dynamique ainsi que sur la robustesse du caractère dipolaire-octupolaire et de l’état fondamental AIAO.

Une comparaison plus poussée de l’ensemble de ces composés est donc nécessaire pour mieux comprendre les phénomènes microscopiques à l’origine de ces états.



## 8.1 Champ cristallin

### 8.1.1 Opérateurs équivalents de Stevens

L'Hamiltonien de CEF s'écrit traditionnellement sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{n,m} B^{nm} \hat{O}_{nm} \quad (8.1)$$

avec  $B^{nm}$  les coefficients de Stevens et  $\hat{O}_{nm}$  les opérateurs équivalents de Stevens. Les opérateurs s'écrivent en puissances des composantes du moment cinétique total  $J$  (dans le sous-espace du multiplet fondamental). Les définitions de ces opérateurs  $\hat{O}_{nm}$  tels qu'ils sont définis dans les équations 8.2 avec  $\widehat{Id}$  la matrice identité sont :

$$\begin{aligned} \hat{O}_{20} &= 3\hat{J}_z^2 + J(J+1)\widehat{Id} \\ \hat{O}_{40} &= 35\hat{J}_z^4 + (-30J(J+1) + 25)3\hat{J}_z^2 + (-6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2)\widehat{Id} \\ \hat{O}_{43} &= \frac{1}{4} \left( \hat{J}_z(\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) + (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)\hat{J}_z \right) \\ \hat{O}_{60} &= 231\hat{J}_z^6 + (-315J(J+1) + 735)\hat{J}_z^4 + (105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294)\hat{J}_z^2 \\ &\quad + (-5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+2)^2 - 60J(J+1))\widehat{Id} \\ \hat{O}_{63} &= \frac{1}{4} \left( (11\hat{J}_z^3 - (3J(J+1) + 59)\hat{J}_z)(\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) + (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)(11\hat{J}_z^3 - (3J(J+1) + 59)\hat{J}_z) \right) \\ \hat{O}_{66} &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6) \end{aligned} \quad (8.2)$$

Les coefficients de Stevens  $B^{nm}$  sont à ne pas confondre avec les coefficients de Wybourne  $B_{k,m}$  avec lesquels ils partagent la notation. Il est possible de les relier dans le cas des terres rares [58] par l'équation 8.3 en notant que les coefficients  $B^{nm}$  résultent de l'approximation décrite pour obtenir le Hamiltonien de

CEF (nous ne considérons que le multiplet fondamental) :

$$B^{k,m} = \lambda_{k,m} \theta_k B_{k,m} \quad (8.3)$$

où les coefficients  $\lambda_{k,m}$  et  $\theta_k$  sont répertoriés dans les tableaux 8.1 et 8.2.

m	0	1	2	3	4	5	6
2	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}/2$				
k 4	$\frac{1}{8}$	$\sqrt{5}/2$	$\sqrt{10}/4$	$\sqrt{35}/2$	$\sqrt{70}/8$		
6	$\frac{1}{16}$	$\sqrt{42}/8$	$\sqrt{105}/16$	$\sqrt{105}/8$	$3\sqrt{14}/16$	$3\sqrt{77}/8$	$\sqrt{231}/16$

TABLE 8.1 – Tableau récapitulatif des valeurs associées aux coefficients  $\lambda_{k,m}$ .

Ion	$J$	$g_J$	$\alpha = \theta_2$	$\beta = \theta_4$	$\gamma = \theta_6$
Ce	5/2	6/7	$-2/(5 \ 7)$	$2/(3^2 \ 5 \ 7)$	0
Pr	4	4/5	$-2^2 \ 13/(3^2 \ 5^2 \ 11)$	$-2^2/(3^2 \ 5 \ 11^2)$	$2^4 \ 17/(3^4 \ 5 \ 7 \ 11^2 \ 13)$
Nd	9/2	8/11	$-7/(3^2 \ 11^2)$	$-2^3 \ 17/(3^3 \ 11^3 \ 13)$	$-5 \ 17 \ 19/(3^3 \ 7 \ 11^3 \ 13^2)$
Sm	5/2	2/7	$13/(3^2 \ 5 \ 7)$	$2 \ 13/(3^3 \ 5 \ 7 \ 11)$	0
Tb	6	3/2	$-1/(3^2 \ 11)$	$2/(3^3 \ 5 \ 11^2)$	$-1/(3^4 \ 7 \ 11^2 \ 13)$
Dy	15/2	4/3	$-2/(3^2 \ 5 \ 7)$	$-2^3/(3^3 \ 5 \ 7 \ 11 \ 13)$	$2^2/(3^3 \ 7 \ 11^2 \ 13^2)$
Ho	8	5/4	$-1/(2 \ 3^2 \ 5^2)$	$-1/(2 \ 3 \ 5 \ 7 \ 11 \ 13)$	$-5/(3^3 \ 7 \ 11^2 \ 13^2)$
Er	15/2	6/5	$2^2/(3^2 \ 5^2 \ 7)$	$2/(3^2 \ 5 \ 7 \ 11 \ 13)$	$2^3/(3^3 \ 7 \ 11^2 \ 13^2)$
Tm	6	7/6	$1/(3^2 \ 11)$	$2^3/(3^4 \ 5 \ 11^2)$	$-5/(3^4 \ 7 \ 11^2 \ 13)$
Yb	7/2	8/7	$2/(3^2 \ 7)$	$-2/(3 \ 5 \ 7 \ 11)$	$2^2/(3^3 \ 7 \ 11 \ 13)$

TABLE 8.2 – Tableau récapitulatif des coefficients  $\theta_k$  pour différents ions pour lesquels nous notons également le moment  $J$  et le facteur  $g_J$ .

### 8.1.2 Calcul numérique des paramètres des vecteurs propres

En se plaçant dans la base formée par la série des multiplets, il est possible d'écrire les vecteurs propres dans le tableau 8.3. Elle comprend principalement une contribution  $J = 9/2$  en plus d'une petite contribution du multiplet excité  $J = 11/2$  montrée en rouge.

Comme il a été montré dans le corps du texte en introduction, pour les 10 états du multiplet fondamental, nous pouvons écrire avec une bonne approximation :

$$|\phi\rangle \approx \sum_{m=-J,J} a_m |J = 9/2, m\rangle \quad (8.4)$$

c'est à dire une combinaison linéaire des états d'un même multiplet, ici le multiplet fondamental de  $J = 9/2$ . Pour la suite, on se place dans le multiplet fondamental pour réaliser des calculs analytiques.

$i$	$a_m$	$ J, m\rangle$	$i$	$a_m$	$ J, m\rangle$
1 0.00000 meV	0.894	$ 4.5, -4.5\rangle$	2 0.00001 meV	-0.336	$ 4.5, -1.5\rangle$
	-0.260	$ 4.5, -1.5\rangle$		-0.260	$ 4.5, 1.5\rangle$
	0.336	$ 4.5, 1.5\rangle$		0.894	$ 4.5, 4.5\rangle$
	0.108	$ 5.5, -4.5\rangle$		0.108	$ 5.5, 4.5\rangle$
3 23.05724 meV	0.737	$ 4.5, -2.5\rangle$	4 23.05724 meV	-0.150	$ 4.5, -3.5\rangle$
	-0.650	$ 4.5, 0.5\rangle$		0.650	$ 4.5, -0.5\rangle$
	0.150	$ 4.5, 3.5\rangle$		0.737	$ 4.5, 2.5\rangle$
	-0.053	$ 5.5, -2.5\rangle$		0.055	$ 5.5, -3.5\rangle$
	0.055	$ 5.5, 3.5\rangle$		0.053	$ 5.5, 2.5\rangle$
5 34.02697 meV	0.346	$ 4.5, -4.5\rangle$	6 34.02698 meV	-0.224	$ 4.5, -4.5\rangle$
	0.842	$ 4.5, -1.5\rangle$		0.295	$ 4.5, -1.5\rangle$
	-0.295	$ 4.5, 1.5\rangle$		0.842	$ 4.5, 1.5\rangle$
	0.224	$ 4.5, 4.5\rangle$		0.346	$ 4.5, 4.5\rangle$
	0.097	$ 5.5, 1.5\rangle$		-0.143	$ 5.5, -4.5\rangle$
	0.143	$ 5.5, 4.5\rangle$		0.097	$ 5.5, -1.5\rangle$
7 35.08415 meV	0.511	$ 4.5, -3.5\rangle$	8 35.08415 meV	-0.483	$ 4.5, -2.5\rangle$
	0.684	$ 4.5, -0.5\rangle$		-0.684	$ 4.5, 0.5\rangle$
	-0.483	$ 4.5, 2.5\rangle$		-0.511	$ 4.5, 3.5\rangle$
	-0.145	$ 5.5, -3.5\rangle$		-0.081	$ 5.5, -5.5\rangle$
	-0.078	$ 5.5, 2.5\rangle$		0.078	$ 5.5, -2.5\rangle$
	0.081	$ 5.5, 5.5\rangle$		-0.145	$ 5.5, 3.5\rangle$
9 104.38563 meV	-0.833	$ 4.5, -3.5\rangle$	10 104.38563 meV	-0.443	$ 4.5, -2.5\rangle$
	0.306	$ 4.5, -0.5\rangle$		-0.306	$ 4.5, 0.5\rangle$
	-0.443	$ 4.5, 2.5\rangle$		0.833	$ 4.5, 3.5\rangle$
	-0.057	$ 5.5, -0.5\rangle$		-0.073	$ 5.5, -5.5\rangle$
	0.063	$ 5.5, 2.5\rangle$		-0.063	$ 5.5, -2.5\rangle$
	0.073	$ 5.5, 5.5\rangle$		0.057	$ 5.5, 0.5\rangle$

TABLE 8.3 – Tableau récapitulatif des coefficients  $a_m$  de l'équation 8.4 calculés par le programme mlpt du LLB dans le cas du multiplet fondamental. En rouge sont marquées les contributions du premier multiplet excité  $J = 11/2$ .

### 8.1.3 Calcul analytique du schéma de champ cristallin

Dans l'approximation du multiplet fondamental, on a vu qu'on doit considérer la base :

$$\begin{aligned}
u_1 &= (1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0) = | - 9/2 \rangle \\
u_2 &= (0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0) = | - 7/2 \rangle \\
u_3 &= (0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0) = | - 5/2 \rangle \\
u_4 &= (0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0) = | - 3/2 \rangle \\
u_5 &= (0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0) = | - 1/2 \rangle \\
u_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0) = | + 1/2 \rangle \\
u_7 &= (0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0) = | + 3/2 \rangle \\
u_8 &= (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0) = | + 5/2 \rangle \\
u_9 &= (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0) = | + 7/2 \rangle \\
u_{10} &= (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1) = | + 9/2 \rangle
\end{aligned}$$

dans laquelle  $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$  s'écrit sous une forme diagonale par blocs :

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \begin{pmatrix} A & & \\ & B & \\ & & C \end{pmatrix}$$

### Le bloc $A$

Le bloc  $A$  prend la forme remarquable suivante :

$$A = \begin{pmatrix} E_1 & b_6 & & -b_3 \\ b_6 & E_2 & b_3 & \\ & b_3 & E_1 & b_6 \\ -b_3 & & b_6 & E_2 \end{pmatrix}$$

avec

$$\begin{aligned}
E_1 &= 36(+B_{20} + 42B_{40} + 420B_{60}) \\
E_2 &= 18(-B_{20} + 14B_{40} + 1680B_{60}) \\
b_3 &= 18\sqrt{21}B_{43} + 3299.45B_{63} \\
b_6 &= 3299.45B_{66}
\end{aligned}$$

On peut montrer que ses vecteurs propres sont de la forme :

$$\begin{aligned}
 v_1 &= \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \\ 0 \\ 0 \\ -\sin \phi \cos \theta \\ 0 \\ 0 \\ \cos \phi \sin \theta \\ 0 \\ 0 \\ \sin \phi \sin \theta \end{pmatrix}, v_3 = \begin{pmatrix} -\sin \phi \sin \theta \\ 0 \\ 0 \\ \cos \phi \sin \theta \\ 0 \\ 0 \\ \sin \phi \cos \theta \\ 0 \\ 0 \\ \cos \phi \cos \theta \end{pmatrix} \\
 v_2 &= \begin{pmatrix} \sin \phi \cos \theta \\ 0 \\ 0 \\ \cos \phi \cos \theta \\ 0 \\ 0 \\ \sin \phi \sin \theta \\ 0 \\ 0 \\ -\cos \phi \sin \theta \end{pmatrix}, v_4 = \begin{pmatrix} -\cos \phi \sin \theta \\ 0 \\ 0 \\ -\sin \phi \sin \theta \\ 0 \\ 0 \\ \cos \phi \cos \theta \\ 0 \\ 0 \\ -\sin \phi \cos \theta \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
 \tan 2\theta &= \frac{2b_6}{E_1 - E_2} \\
 \tan 2\phi &= \frac{2b_3}{\epsilon_1 - \epsilon_2} = \frac{2b_3}{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4b_6^2}}
 \end{aligned}$$

Les valeurs propres sont doublement dégénérées et données par :

$$\eta_{1,2} = \frac{1}{2} \left( E_1 + E_2 \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4b_3^2 + 4b_6^2} \right)$$

avec  $\eta_1$  la valeur propre des vecteurs propres  $v_1$  et  $v_3$  et  $\eta_2$  la valeur propre des vecteurs propres  $v_2$  et  $v_4$ .

Les vecteurs  $v_1$  et  $v_3$  forment une base du doublet fondamental. Les kets  $|\uparrow\rangle$  and  $|\downarrow\rangle$  sont donc des combinaisons linéaires de  $v_1$  et  $v_3$ .

La fonction d'onde du doublet fondamental s'écrit :

$$|u_1\rangle = (a, 0, 0, b, 0, 0, c, 0, 0, d)$$

avec la condition de normalisation  $a^2 + b^2 + c^2 + d^2 = 1$ , et de la même façon, le second vecteur composant le doublet est de la forme :

$$|u'_1\rangle = (-d, 0, 0, c, 0, 0, -b, 0, 0, a)$$

On obtient un expression explicite des coefficients de la fonction d'onde :

$$a = \cos \phi \cos \theta$$

$$b = -\sin \phi \cos \theta$$

$$c = \cos \phi \sin \theta$$

$$d = \sin \phi \sin \theta$$

En utilisant la formulation explicite de la fonction d'onde, nous pouvons calculer la projection de différents opérateurs (de nature multipolaire) sur le sous-espace formé par  $|u_1\rangle$  et  $|u'_1\rangle$ . Par la suite, pour alléger l'écriture, on considère les projections telles que  $\widehat{J}_{x,y,z} = \langle u_1 | \widehat{J}_{x,y,z} | u_1 \rangle$ .

Pour les opérateurs dipolaires  $\widehat{J}_x$ ,  $\widehat{J}_y$  et  $\widehat{J}_z$  :

$$\begin{aligned} \widehat{J}_x &= 0 \\ \widehat{J}_y &= 0 \\ \widehat{J}_z &= \begin{pmatrix} -\mu & v_x \\ v_x & \mu \end{pmatrix} \end{aligned}$$

où  $v_x$  et  $\mu$  sont les coefficients des opérateurs calculés. On trouve que seul  $\widehat{J}_z$  est non nul, indiquant des moments Ising parfaits.

Nous pouvons maintenant regarder le cas des opérateurs de nature octupolaire. Par exemple :

$$\begin{aligned} \widehat{O}_{3+3} = (\widehat{J}_+^3 + \widehat{J}_-^3) &= \begin{pmatrix} -\gamma & w_x \\ w_x & \gamma \end{pmatrix} \\ \widehat{O}_{3-3} = i(\widehat{J}_+^3 - \widehat{J}_-^3) &= \begin{pmatrix} 0 & -iw_y \\ iw_y & 0 \end{pmatrix} \\ \widehat{O}_{30} = \widehat{J}_z + 5\widehat{J}_z^3 - J^2\widehat{J}_z &= \begin{pmatrix} \gamma' & w'_x \\ w'_x & -\gamma' \end{pmatrix} \end{aligned}$$

avec l'ensemble des coefficients ci-dessus décrits tels que :

$$\begin{aligned}
\mu &= 3/2 (\cos 2\phi + 2 \cos 2\theta) \\
v_x &= -3 \sin 2\phi \sin 2\theta \\
w_y &= 24(-5(\sin^2 \phi \cos^2 \theta + \cos^2 \phi \sin^2 \theta) \\
&\quad + \frac{\sqrt{21}}{2} \cos 2\phi \sin 2\theta) \\
w_x &= -12 \left[ 5(\cos 2\phi - \cos 2\theta) + \sqrt{21} \sin 2\theta \right] \\
\gamma &= 12 \sin 2\phi (5 \sin 2\theta + \sqrt{21} \cos 2\theta)
\end{aligned}$$

### Les blocs $B$ et $C$

Les blocs  $B$  et  $C$  s'écrivent :

$$B = \begin{pmatrix} E_1 & b_3 & b'_3 \\ b_3 & E_2 & b_6 \\ b'_3 & b_6 & E_3 \end{pmatrix}$$

et

$$C = \begin{pmatrix} E_1 & -b_3 & -b'_3 \\ -b_3 & E_2 & b_6 \\ -b'_3 & b_6 & E_3 \end{pmatrix}$$

avec

$$\begin{aligned}
E_1 &= 24(-B_{20} + 63B_{40} - 1680B_{60}) \\
E_2 &= 6(-B_{20} + 238B_{40} + 8400B_{60}) \\
E_3 &= 12(B_{20} - 154B_{40} - 4620B_{60}) \\
b_3 &= 56.1249B_{43} - 2693.99B_{63} \\
b'_3 &= -89.7998B_{43} + 1347.B_{63} \\
b_6 &= 5040.B_{66}
\end{aligned}$$

Les valeurs propres sont identiques pour les deux blocs et solutions de :

$$(E_1 - E)(E_2 - E)(E_3 - E) + 2b_3b'_3b_6 - (b'_3)^2(E_2 - E) - b_6^2(E_1 - E) - b_3^2(E_1 - E) = 0$$

Ceci donne un nouvel ensemble de 3 doublets.

## 8.2 Code numérique reliant rampes et collectes

Comme précisé précédemment dans le manuscrit, au cours de ces trois années de thèse, j'ai mis en place un programme informatique Python permettant de relier les deux jeux de données de diffraction de neutrons entre eux. Dans cet annexe, le coeur du code sera expliqué avec les formules utilisées ainsi que les outils mis en place pour tester la validité des résultats (voir également schéma 8.1). Le but est donc de relier les collectes, offrant des résultats non continus des valeurs du moment magnétique en fonction du champ, et les rampes, représentant au contraire l'évolution quasi continue de l'intensité en fonction du champ. Le gros des calculs va reposer sur la comparaison entre les intensités magnétiques  $I^{exp}$  mesurées pendant l'expérience et les intensités magnétiques calculées  $I^{calc}$  par le code. Nous utilisons les équations classiques dans le cas des neutrons :

$$I^{calc}(Q) = \sum_{a,b=x,y,z} F_M^a(Q) \left( \delta_{a,b} - \frac{Q^a Q^b}{Q^2} \right) F_M^b(Q) \quad (8.5)$$

où  $F_M(Q) = \sum_i m_i e^{iQR_i}$  avec  $m_i$  le moment magnétique et  $R_i$  la position du  $i$ -ième spin dans la maille. En plus de cette première formule, et afin de tester les résultats du calcul, on ajoute un calcul d'erreur via la minimisation d'un facteur  $\chi^2$  qui permettra d'avoir une idée de la justesse des combinaisons de paramètres trouvés.

Une des difficultés est que les valeurs expérimentales  $I^{exp}$  incorporent des facteurs multiplicatifs qu'on maîtrise mal, en particulier le volume et les effets de résolution du spectromètre. On propose donc la définition :

$$\chi^2(m, H) = \sum_n \left( J^{calc}(Q_n, m) - I^{exp}(Q_n, H) \right)^2 \quad (8.6)$$

où  $m$  est un jeu de paramètres qui définit les différentes combinaisons de moment magnétique. Ces combinaisons suivent les équations définies pour les différentes directions (elles ont été définies dans les parties traitant des résultats de diffraction de neutrons). L'indice  $n$  permet de sonder une liste de vecteurs  $Q$  qui ont été choisis car révélateurs du magnétisme du système. Le calcul de  $\chi^2$  fait intervenir la quantité  $J^{calc}(Q_n, m)$  définie par :

$$J^{calc}(Q_n, m) = I^{exp}(Q_n, H_1) + \alpha_n r_n \quad (8.7)$$

$$r_n = I^{calc}(Q_n, m) - I^{calc}(Q_n, m_1) \quad (8.8)$$

$$\alpha_n = \frac{I^{exp}(Q_n, H_2) - I^{exp}(Q_n, H_1)}{I^{calc}(Q_n, m_2) - I^{calc}(Q_n, m_1)} \quad (8.9)$$

Le calcul de  $J^{calc}(Q_n, m)$  se base sur l'intensité calculée  $I^{calc}(Q)$  mais se sert de deux points déterminés par FullProf, généralement pour  $H_1 = 0$  (point 1) et  $H_2 = \pm 1T$  (point 2) où les moments magnétiques associés  $m_1$  et  $m_2$  sont bien connus. Ils correspondent respectivement à des champs pour lesquels soit la

phase AIAO soit une phase saturée est attendue.

Cette définition permet de s'assurer qu'aux points 1 et 2 le facteur  $\chi^2(m, H)$  est minimisé (et même nul) :

$$J^{calc}(Q_n, m_1) = I^{exp}(Q_n, H_1) \quad (8.10)$$

$$J^{calc}(Q_n, m_2) = I^{exp}(Q_n, H_2) \quad (8.11)$$

Le code permettra donc de calculer ces intensités et ce facteur  $\chi^2(m, H)$  pour toute une grille de combinaison de  $m$ . En ajoutant un palier seuil, seules les valeurs qui vont le minimiser sont gardées. Comme plusieurs combinaisons peuvent fonctionner, on conserve ce poids  $\chi^2$ . Sur les résultats, ceci se manifeste sous la forme d'une échelle de couleur dans les figures : du bleu, pour une mauvaise minimisation, au rouge, pour la meilleure minimisation possible. Ces résultats sont superposables à celui des collectes, pouvant ainsi confirmer que l'analyse des rampes est cohérente avec celle des collectes. On obtient ainsi un résultat continu qui a été présenté dans les résultats sur les échantillons  $\text{Nd}_2\text{Zr}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_7$  pour les rampes et les collectes dans la partie sur la diffraction de neutrons.

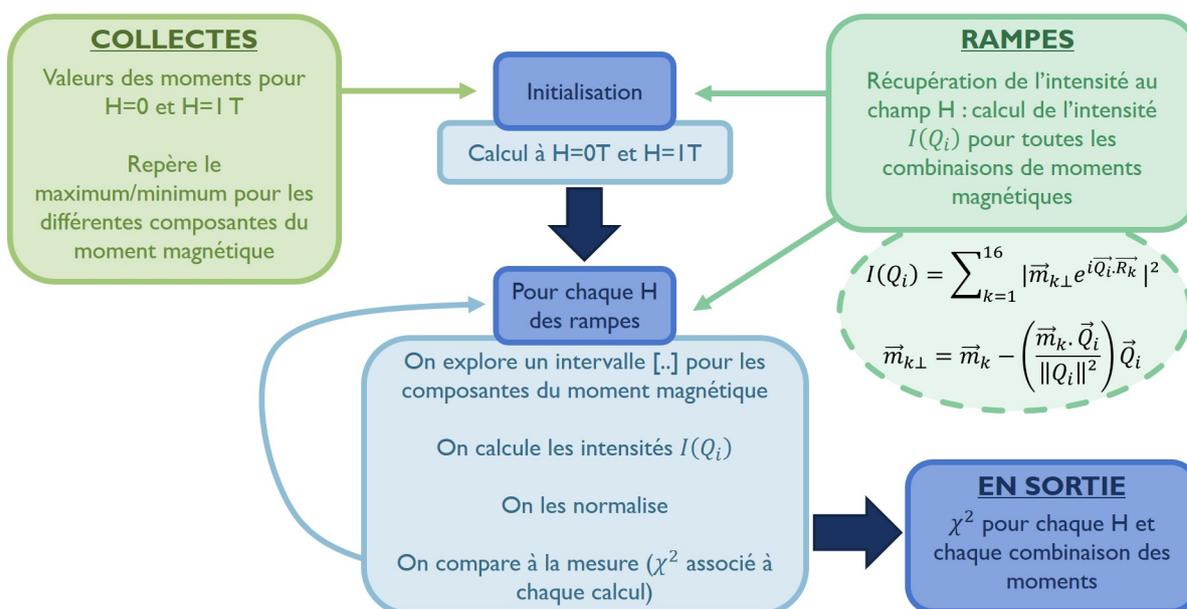


FIGURE 8.1 – Schéma explicatif du fonctionnement du code numérique reliant nos mesures de rampes aux mesures de collectes. A droite et à gauche en vert, les informations que l'on doit donner au code pour qu'il puisse faire ses calculs. Au centre en bleu la grande boucle sur toute une gamme de champ  $H$  où le calcul et la minimisation  $\chi^2(m, H)$  sont réalisés. En sortie un fichier regroupant toutes les combinaisons  $m$  avec la valeur de  $\chi^2(m, H)$  obtenue.

### 8.3 Conversion d'unité des mesures d'aimantation

Pour l'analyse des données obtenues des mesures d'aimantation, il faut parfois faire des changements d'unités pour obtenir les grandeurs calculées dans les bonnes unités. Nos conversions se basent sur le tableau [78] qui référence le passage des différentes grandeurs magnétiques entre le système cgs et le système international d'unités.

Grandeur	Notation	Gauss et emu cgs	Facteur de conversion	SI et mks rationalisé
Densité de flux magnétique Induction magnétique	$B$	gauss (G)	$10^{-4}$	tesla (T), Wb/m <sup>2</sup>
Flux magnétique	$\Phi$	maxwell (Mx), G.cm <sup>2</sup>	$10^{-8}$	weber (Wb), V.s
Force du champ magnétique Force d'aimantation	$H$	oersted (Oe), Gb/cm	$10^3/4\pi$	A/m
Aimantation (volumique)	$M$	emu/cm <sup>3</sup>	$10^3$	A/m
Aimantation (volumique)	$4\pi M$	G	$10^3/4\pi$	A/m
Intensité d'aimantation	$I$	emu/cm <sup>3</sup>	$4\pi 10^{-4}$	T, Wb/m <sup>2</sup>
Aimantation (massique)	$\sigma, M$	emu/g	1 $4\pi 10^{-7}$	A.m <sup>2</sup> /kg Wb.m/kg
Moment magnétique	$m$	emu, erg/G	$10^{-3}$	A.m <sup>2</sup> , J/T
Susceptibilité (volumique)	$\chi$	s.d, emu/cm <sup>3</sup>	$4\pi$ $(4\pi)^2 10^{-7}$	s.d H/m, Wb/(A.m)
Susceptibilité (massique)	$\chi_p$	cm <sup>3</sup> /g, emu/g	$4\pi 10^{-3}$ $(4\pi)^2 10^{-10}$	m <sup>3</sup> /kg H.m <sup>2</sup> /kg
Susceptibilité (molaire)	$\chi_{mol}$	cm <sup>3</sup> /mol, emu/mol	$4\pi 10^{-6}$ $(4\pi)^2 10^{-13}$	m <sup>3</sup> /mol H.m <sup>2</sup> /mol
Perméabilité	$\mu$	s.d	$4\pi 10^{-7}$	H/m, Wb/(A.m)
Perméabilité relative	$\mu_r$	non définie		s.d
Facteur de champ démagnétisant	$D, N$	s.d	$1/4\pi$	s.d

TABLE 8.4 – Tableau récapitulatif des conversions des différentes grandeurs magnétiques en unités SI. L'abréviation s.d signifie "sans dimension".

- [1] G. Toulouse, J. Vannimenus, and J. M. Maillard. Spin glasses and roughening transition. *Journal de Physique Lettres*, 38 :459–461, 1977.
- [2] J. Villain. Two-level systems in a spin-glass model : general formalism and two-dimensional model. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10 :4793, 1977.
- [3] R. M. F. Houtappel. Order-disorder in hexagonal lattices. *Physica*, 16 :425–455, 1950.
- [4] G. H. Wannier. Antiferromagnetism. the triangular ising net. *Phys. Rev.*, 79 :5017, 1950.
- [5] P. W. Anderson. Ordering and antiferromagnetism in ferrites. *Phys. Rev.*, 102 :1008–1013, 1956.
- [6] L. Pauling. The structure and entropy of ice of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *Journal of American Chemical Society*, page 2680–2684, 1935.
- [7] P. W. Anderson. Resonating valence bonds : A new kind of insulator. *Materials Research Bulletin*, 8 :153–160, 1973.
- [8] P. Fazekas and P. W. Anderson. On the ground state properties of the anisotropic triangular antiferromagnet. *Philosophical Magazine*, 30 :423–440, 1974.
- [9] V. Cannella and J. A. Mydosh. Magnetic ordering in gold-iron alloys. *Phys. Rev. B*, 6 :4220, 1972.
- [10] C. Lacroix. *Introduction to Frustrated Magnetism*. Springer-Verlag, Berlin, 2011.
- [11] L. Balents. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 464 :199–208, 2010.
- [12] O. Benton, O. Sikora, and N. Shannon. Seeing the light : Experimental signatures of emergent electromagnetism in a quantum spin ice. *Phys. Rev. B*, 86 :075154, 2012.
- [13] M. J. P. Gingras and P. A. McClarty. Quantum spin ice : a search for gapless quantum spin liquids in pyrochlore magnets. *Reports on Progress in Physics*, 77 :056501, 2014.
- [14] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan. Magnetic pyrochlore oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :53–107, 2010.
- [15] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey. Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett*, 79 :2554, 1997.

- [16] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry. Zero point entropy in spin ice. *Nature*, 399 :333–335, 1999.
- [17] J. D. M. Champion, M. J. Harris, P. C. W. Holdsworth, A. S. Wills, G. Balakrishnan, S. T. Bramwell, E. Čížmár, T. Fennell, J. S. Gardner, J. Lago, D. F. McMorrow, M. Orendáč, A. Orendáčová, D. McK. Paul, R. I. Smith, M. T. F. Telling, and A. Wildes.  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  : Evidence of quantum order by disorder in a frustrated antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 68 :020401(R), 2003.
- [18] S. Petit, E. Lhotel, F. Damay, P. Boutrouille, A. Forget, and D. Colson. Long-range order in the dipolar  $xy$  antiferromagnet  $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 119 :187202, 2017.
- [19] R. Sibille, N. Gauthier, E. Lhotel, V. Porée, V. Pomjakushin, R. A. Ewings, T. G. Perring, J. Ollivier, A. Wildes, C. Ritter, T. C. Hansen, D. A. Keen, G. J. Nilsen, L. Keller, S. Petit, and T. Fennell. A quantum liquid of magnetic octupoles on the pyrochlore lattice. *Nature Physics*, 16 :546–552, 2020.
- [20] R. Sibille, N. Gauthier, H. Yan, M. Ciomaga Hatnean, J. Ollivier, B. Winn, G. Balakrishnan, M. Kenzelmann, N. Shannon, and T. Fennell. Experimental signatures of emergent quantum electrodynamics in a quantum spin ice. *Nature Phys.*, 14 :711–715, 2018.
- [21] K. Kimura, S. Nakatsuji, J. J. Wen, C. Broholm, M. B. Stone, E. Nishibori, and H. Sawa. Quantum fluctuation in spin-ice-like  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Nat. Comm*, 4 :1–6, 2013.
- [22] S. Petit, E. Lhotel, B. Canals, M. Ciomaga Hatnean, J. Ollivier, H. Mutka, E. Ressouche, A. R. Wildes, M. R. Lees, and G. Balakrishnan. Observation of magnetic fragmentation in spin ice. *Nature Phys.*, 12 :1–6, 2016.
- [23] N. Martin, P. Bonville, E. Lhotel, S. Guitteny, A. Wildes, C. Decorse, M. Ciomaga Hatnean, G. Balakrishnan, I. Mirebeau, and S. Petit. Disorder and quantum spin ice. *Phys. Rev. X*, 7 :041028, 2017.
- [24] J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, B. D. Gaulin, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, R. F. Kiefl, M. D. Lumsden, W. A. MacFarlane, N. P. Raju, J. E. Sonier, I. Swainson, and Z. Tun. Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1012, 1999.
- [25] E. Lefrançois, V. Cathelin, E. Lhotel, J. Robert, P. Lejay, C. V. Colin, B. Canals, F. Damay, J. Ollivier, B. Fak, L. C. Chapon, R. Ballou, and V. Simonet. Staggered field triggering magnetic fragmentation in Ho pyrochlore iridate. *Nat. Comm*, 8 :060401(R), 2017.
- [26] V. Cathelin, E. Lefrançois, J. Robert, P. C. Guruciaga, C. Paulsen, D. Prabhakaran, P. Lejay, F. Damay, J. Ollivier, B. Fåk, L. C. Chapon, R. Ballou, V. Simonet, P. C. W. Holdsworth, and E. Lhotel. Fragmented monopole crystal, dimer entropy, and coulomb interactions in  $\text{Dy}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Research*, 2 :032073(R), 2020.
- [27] K. A. Ross, L. Savary, B. D. Gaulin, and L. Balents. Quantum excitations in quantum spin ice. *Phys. Rev. X*, 1 :021002, 2011.
- [28] L. Savary and L. Balents. Coulombic quantum liquids in spin-1/2 pyrochlores. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :037202, 2012.

- [29] A. Sadeghi, M. Alaei, F. Shahbazi, and M. J. P. Gingras. Spin hamiltonian, order out of a coulomb phase, and pseudocriticality in the frustrated pyrochlore heisenberg antiferromagnet  $\text{FeF}_3$ . *Phys. Rev. B*, 91 :140407(R), 2015.
- [30] R. Moessner and P. Ramirez. Geometrical frustration. *Physics Today*, 59 :24, 2016.
- [31] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi. Magnetic monopoles in spin ice. *Nature*, 451 :42–45, 2008.
- [32] C. L. Henley. The “coulomb phase” in frustrated systems. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1 :179–210, 2010.
- [33] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, and S. T. Bramwell. Magnetic coulomb phase in the spin ice  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Science*, 326 :415–417, 2009.
- [34] H. Yan, R. Pohle, and N. Shannon. Half moons are pinch points with dispersion. *Phys. Rev. B*, 98 :140402(R), 2018.
- [35] M. E. Brooks-Bartlett, S. T. Banks, L. D. C. Jaubert, A. Harman-Clarke, and P. C. W. Holdsworth. Magnetic moment fragmentation and monopole crystallization. *Phys. Rev. X*, 4 :011007, 2014.
- [36] M. Ciomaga Hatnean, M. R. Lees, O. A. Petrenko, D. S. Keeble, and G. Balakrishnan. Structural and magnetic investigation of single-crystalline neodymium zirconate pyrochlore  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 91 :174416, 2015.
- [37] J. Xu, V. K. Anand, A. K. Bera, M. Frontzek, D. L. Abernathy, N. Casiti, K. Siemensmeyer, and B. Lake. Magnetic structure and crystal field states of the pyrochlore antiferromagnet  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 92 :224430, 2015.
- [38] E. Lhotel, S. Petit, S. Guitteny, O. Florea, M. Ciomaga Hatnean, C. Colin, E. Ressouche, M. R. Lees, and G. Balakrishnan. Fluctuations and all-in–all-out ordering in dipole-octupole  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 115 :197202, 2015.
- [39] Y. Huang, G. Chen, and M. Hermele. Quantum spin ice and topological phases from dipolar-octupolar doublets on the pyrochlore lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :167203, 2014.
- [40] Y. Huang, G. Chen, and M. Hermele. Supplementary material : Quantum spin ice and topological phases from dipolar-octupolar doublets on the pyrochlore lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :167203, 2014.
- [41] L. Opherden, J. Hornung, T. Herrmannsdörfer, J. Xu, A. T. M. N. Islam, B. Lake, and J. Wosnitzer. Evolution of antiferromagnet domains in the all-in/all-out ordered pyrochlore  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 95 :184418, 2017.
- [42] E. Lhotel, S. Petit, M. Ciomaga Hatnean, J. Ollivier, H. Mutka, E. Ressouche, M. R. Lees, and G. Balakrishnan. Evidence for dynamic kagome ice. *Nat. Comm*, 9, 2018.
- [43] J. Xu, O. Benton, V. K. Anand, A. T. M. N. Islam, T. Guidi, G. Ehlers, E. Feng, Y. Su, A. Sakai, P. Gegenwart, and B. Lake. Anisotropic exchange hamiltonian, magnetic phase diagram and domain inversion of  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 99 :144420, 2019.

- [44] O. Benton. Quantum origins of moment fragmentation in  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 94 :104430, 2016.
- [45] M. Léger, E. Lhotel, M. Ciomaga Hatnean, J. Ollivier, A. R. Wildes, S. Raymond, E. Ressouche, G. Balakrishnan, and S. Petit. Spin dynamics and unconventional coulomb phase in  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 126 :247201, 2021.
- [46] L. Opherden, T. Bilitewski, J. Hornung, T. Herrmannsdörfer, A. Samartzis, A. T. M. N. Islam, V. K. Anand, B. Lake, R. Moessner, and J. Wosnitzer. Inverted hysteresis and negative remanence in a homogeneous antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 98 :180403(R), 2018.
- [47] A. Bertin, P. Dalmas de Réotier, B. Fak, C. Marin, A. Forget, D. Sheptyakov, B. Frick, C. Ritter, A. Amato, C. Baines, and P. J. C. King.  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  : an all-in/all-out pyrochlore with no divergence free field and anomalously slow paramagnetic spin dynamics. *Phys. Rev. B*, 92 :144423, 2015.
- [48] T. Taniguchi, H. Kadowaki, H. Takatsu, B. Fak, J. Ollivier, T. Yamazaki, T. J. Sato, H. Yoshizawa, Y. Shimura, T. Sakakibara, T. Hong, K. Goto, L. R. Yaraskavitch, and J. B. Kycia. Long-range order and spin-liquid states of polycrystalline  $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$ . *Phys. Rev. B*, 87 :060408(R), 2013.
- [49] M. Shirai, R. S. Freitas, J. Lago, S. T. Bramwell, C. Ritter, and I. Zivkovic. Doping induced quantum crossover in  $\text{Er}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 96 :180411(R), 2017.
- [50] K. E. Arpino, B. A. Trump, A. O. Scheie, A. M. McQueen, and S. M. Koohpayeh. Impact of stoichiometry of  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  on its physical properties. *Phys. Rev. B*, 95 :094407, 2017.
- [51] E. J. Harvey, K. R. Whittle, G. R. Lumpkin, R. I. Smith, and S. A. T. Redfern. Solid solubilities of  $(\text{LaNd})_2(\text{ZrTi})_2\text{O}_7$  phases deduced by neutron diffraction. *J. Solid. State. Chem*, 178 :800–810, 2005.
- [52] H. Xing, G. Long, H. Guo, Y. Zou, C. Feng, G. Cao, H. Zeng, and Z. Xu. Anisotropic paramagnetism of monoclinic  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  single crystals. *J. Phys. Condens. Matter*, 23 :216005, 2011.
- [53] H. Guo, H. Xing, J. Tong, Q. Tao, I. Watanabe, and Z. Xu. Possible spin frustration in  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  probed by muon spin relaxation. *J. Phys. Condens. Matter*, 26 :436002, 2014.
- [54] C. Paulsen. *DC magnetic measurements*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, 2001.
- [55] Site du LLB. Llb spectrometers. [https://www-llb.cea.fr/spectros/spectros\\_e.html](https://www-llb.cea.fr/spectros/spectros_e.html).
- [56] Site de l'ILL. Instruments lists. <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list>.
- [57] Fullprof Suite. Fullprof tutorials. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/programs8809.html?pagina=FullProf>.
- [58] M. T. Hutchings. Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. *Solid State Physics*, 16 :227–273, 1964.
- [59] Y. Kuramoto, H. Kusunose, and A. Kiss. Multipole orders and fluctuations in strongly correlated electron systems. *J. Phys. Soc. Japan*, 78 :232–237, 2009.
- [60] A. Bertin. Geometrical frustration and quantum origin of spin dynamics. *thèse*, pages 104–105, 2015.

- [61] V. K. Anand, D. L. Abernathy, D. T. Adroja, A. D. Hillier, P. K. Biswas, and B. Lake. Muon spin relaxation and inelastic neutron scattering investigations of the all-in/all-out antiferromagnet  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 95 :224420, 2017.
- [62] S. J. Gomez, P. M. Sarte, M. Zelensky, A. M. Hallas, B. A. Gonzalez, K. H. Hong, E. J. Pace, S. Calder, M. B. Stone, Y. Su, and et al. Absence of moment fragmentation in the mixed b-site pyrochlore  $\text{Nd}_2\text{GaSbO}_7$ . *Phys. Rev. B*, 103 :214419, 2021.
- [63] C. Mauws, N. Hiebert, M. Rutherford, H. D. Zhou, Q. Huang, M. B. Stone, N. P. Butch, Y. Su, E. S. Choi, Z. Yamani, and C. R. Wiebe. Magnetic ordering in the ising antiferromagnetic pyrochlore  $\text{Nd}_2\text{ScNbO}_7$ . *J. Phys. Condens. Matter*, page 245802, 2021.
- [64] A. Scheie, M. Sanders, Yiming Qiu, T. R. Prisk, R. J. Cava, and C. Broholm. Beyond magnons in  $\text{Nd}_2\text{ScNbO}_7$  : An ising pyrochlore antiferromagnet with all in all out order and random fields. 2021.
- [65] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [66] M. J. Harris S. T. Bramwell, M. N. Field and I. P. Parkin. Bulk magnetization of the heavy rare earth titanate pyrochlores - a series of model frustrated magnets. *J. Phys. Condens. Matter*, 12 :483–495, 2000.
- [67] M. Ciomaga Hatnean, M. R. Lees, and G. Balakrishnan. Growth of single-crystals of rare-earth zirconate pyrochlores,  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (with Ln = La, Nd, Sm, and Gd) by the floating zone technique. *J. Cryst. Growth*, 418 :1–6, 2015.
- [68] M. Ciomaga Hatnean, C. Decorse, M. R. Lees, O. A. Petrenko, and G. Balakrishnan. Zirconate pyrochlore frustrated magnets : Crystal growth by the floating zone technique. *Crystals*, 6 :1–18, 2016.
- [69] A. Aharoni. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. *Journal of Applied Physics*, 83 :3432–3434, 1998.
- [70] M. J. Harris, S. T. Bramwell, P. C. W. Holdsworth, and J. D. M. Champion. Liquid-gas critical behavior in a frustrated pyrochlore ferromagnet. *Phys. Rev. Lett*, 81 :4496, 1998.
- [71] P. W. Anderson. Limits on the energy of the antiferromagnetic ground state. *Phys. Rev*, 83 :1260, 1951.
- [72] R. Kubo. The spin-wave theory of antiferromagnetics. *Phys. Rev*, 87 :568, 1952.
- [73] T. Oguchi. Theory of spin-wave interactions in ferro- and antiferromagnetism. *Phys. Rev*, 117 :117, 1960.
- [74] J. Xu, A. T. M. N. Islam, I. N. Glavatsky, M. Reehuis, J. U. Hoffmann, and B. Lake. Field induced quantum spin 1/2 chains and disorder in  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 98 :060408(R), 2018.
- [75] P. C. Guruciaga, M. Tarzia, M. V. Ferreyra, L. F. Cugliandolo, S. A. Grigera, and R. A. Borzi. Field-tuned order by disorder in frustrated ising magnets with antiferromagnetic interactions. *Phys. Rev. Lett*, 117 :167203, 2016.
- [76] B. Placke, R. Moessner, and O. Benton. Hierarchy of energy scales and field-tunable order by disorder in dipolar-octupolar pyrochlores. *Phys. Rev. B*, 102 :245102, 2020.

- [77] M. Léger, E. Lhotel, E. Ressouche, K. Beauvois, F. Damay, C. Paulsen, A. Al-Mawla, E. Suard, M. Ciomaga Hatnean, G. Balakrishnan, and S. Petit. Field-temperature phase diagram of the enigmatic  $\text{Nd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  pyrochlore magnets. *Phys. Rev. B*, 103 :214449, 2021.
- [78] IEEE Magnetics. Units for magnetic properties. [https://ieeemagnetics.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=118&Itemid=107](https://ieeemagnetics.org/index.php?option=com_content&view=article&id=118&Itemid=107).

## Résumé

Dans cette thèse, nous nous intéressons au magnétisme frustré. La frustration est en effet capable d'induire une physique très riche, avec des phénomènes originaux et en particulier la stabilisation de nouveaux états fondamentaux. Nous nous intéressons plus spécifiquement à des composés de structure pyrochlore (construits sur la base de tétraèdres connectés par leurs sommets). Les ions magnétiques sont ici des ions de terre rare et se situent aux sommets de ces tétraèdres.

Dans ce contexte, le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  présente un attrait particulier. Malgré des interactions ferromagnétiques qui devraient stabiliser un état de glace de spins, c'est un ordre antiferromagnétique partiel qui est stabilisé. Cet ordre se nomme "all in all out", où tous les spins sont entrants ou sortants d'un tétraèdre à l'autre. De plus, la mesure des excitations montre la coexistence d'un mode plat à énergie non nulle et caractérisé par des corrélations de type glace de spins, avec des modes dispersifs situés à plus haute énergie. Le cadre théorique, susceptible d'expliquer cette distinction entre modes (et plus généralement la physique du composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) est celui de la "fragmentation dynamique".

Afin de mieux comprendre ce phénomène, il est intéressant de regarder les effets qu'un défaut pourrait produire. Dans le cadre de ma thèse, j'étudie l'influence de différentes substitutions : titane à la place de zirconium et lanthane à la place du néodyme. Le but de cette thèse est donc d'examiner l'évolution des paramètres d'échanges dans ces différents systèmes ainsi que l'évolution des propriétés de champ cristallin associés aux modifications de l'environnement de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ . Nous cherchons également à comprendre l'évolution de la fragmentation dynamique et de l'état fondamental, tout ceci au travers, d'une part, de la construction de diagrammes de phase en champ et température et d'autre part, de l'étude des excitations magnétiques.

Cette étude a été menée aux moyens de mesures d'aimantation et de diffusion neutronique à très basse température ( $< 100$  mK) ainsi que d'analyses numériques permettant de comparer les résultats expérimentaux aux modèles théoriques.

## Abstract

In this thesis, we are interested in frustrated magnetism. Frustration is indeed able to induce a very rich physics, with original phenomena and in particular the stabilization of new ground states. We are more specifically interested in compounds with a pyrochlore structure (built on the basis of tetrahedra connected by their vertices). Magnetic ions are rare earth ions and are located at the vertices of these tetrahedra.

In this context, the compound  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  has aroused a particular attention. In spite of ferromagnetic interactions which should stabilize a spin ice state, a partial antiferromagnetic order is stabilized. This order is called "all in all out", as all spins point into or out of a given tetrahedron. Moreover, measurements of the excitations show the coexistence of a flat mode at non-zero energy and characterized by spin ice correlations, with dispersive modes located at higher energy. The theoretical framework, likely to explain this distinction between modes (and more generally the physics of the compound  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) is that of the

“dynamical fragmentation”.

In order to better understand this phenomenon, it is interesting to investigate the effects induced by the presence of defects. In my thesis, I study the impact of two different substitutions : titanium instead of zirconium and lanthanum instead of neodymium. The goal of this thesis is to examine the evolution of the exchange parameters in these different systems as well as the evolution of the crystal field properties associated with the modification of the environment of the  $\text{Nd}^{3+}$  ion. We also seek to understand the evolution of the dynamical fragmentation as well as of the ground state, through on the one hand, the construction of field and temperature phase diagrams and, on the other hand, the study of magnetic excitations.

This study was carried out by means of magnetization and neutron scattering measurements at very low temperature ( $<100$  mK) as well as numerical analyses allowing to compare the experimental results with theoretical models.