



HAL
open science

Étude par Résonance Magnétique Nucléaire du magnétisme quantique dans les composés kagome barlowite et claringbullite substitués au zinc

Brendan Le Penneç

► **To cite this version:**

Brendan Le Penneç. Étude par Résonance Magnétique Nucléaire du magnétisme quantique dans les composés kagome barlowite et claringbullite substitués au zinc. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP119 . tel-03767530

HAL Id: tel-03767530

<https://theses.hal.science/tel-03767530v1>

Submitted on 2 Sep 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.

Étude par Résonance Magnétique Nucléaire du magnétisme quantique dans les composés kagome barlowite et claringbullite substitués au zinc

*Nuclear Magnetic Resonance study of quantum magnetism in
zinc-substituted kagome compounds barlowite and claringbullite*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°564, Physique en Ile-de-France (PIF)

Spécialité de doctorat : Physique

Unité de Recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des
Solides, 91405, Orsay, France

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 02 Décembre 2021, par

Brendan LE PENNEC

Composition du jury

Pascale FOURY-LEYLEKIAN Professeure, Université Paris-Saclay (LPS)	Présidente
Marc-Henri JULIEN Directeur de recherche, LNCMI	Rapporteur & Examineur
Elsa LHOTEL Directrice de recherche, Institut Néel	Rapporteuse & Examinatrice
Didier POILBLANC Directeur de recherche, IRSAMC	Examineur

Direction de la thèse

Fabrice BERT Professeur, Université Paris-Saclay (LPS)	Directeur de thèse
Edwin KERMARREC Maître de conférence, Université Paris-Saclay (LPS)	Co-encadrant de thèse

Invités

Bernard BERNU Directeur de recherche émérite, Sorbonne Université (LPTMC)	Invité
Philippe MENDELS Professeur, Université Paris-Saclay (LPS)	Invité

Trugarez !

Je me souviens très bien le moment où je me suis dit que je voulais faire une thèse. En regardant la Voie Lactée dans le ciel de Porspoder du haut de mes 11 ans, il y avait quelque chose que je voulais comprendre de cette immensité. Je ne me doutais pas que quelques années plus tard, mes choix de physicien, guidés tout au long de mon parcours académique par des rencontres avec mes professeurs mais aussi des discussions avec mes proches se porteraient vers la compréhension de mécanismes microscopiques au sein de la matière condensée. Je souhaite remercier ici tous ces acteurs.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse Fabrice BERT. Au-delà de toutes les aides quotidiennes que tu m'as apportées pendant ces trois années, je te remercie de la confiance que tu m'as témoignée, et cela déjà au moment de mon stage de master 2. Tu as sû, toujours avec un calme et une sérénité qui force le respect et une certaine admiration, me mener jusqu'au bout de ce travail expérimental et conceptuel. En dehors de tout le travail que nous avons réalisé ensemble au laboratoire, je garderai en souvenirs ta grande pédagogie au travers de tes cours sur les propriétés électroniques des solides en M2 et des TD de magnétisme en M1. Merci également pour tes précieux conseils sur la suite de la thèse. Peut-être à une prochaine sur la Trifouillette d'Igny que nous avons réussi à terminer malgré la chaleur de l'été 2019 ?

Merci à toi Philippe MENDELS de m'avoir accueilli au sein du groupe SQM et d'avoir suscité en moi un vif intérêt pour la matière condensée par le cours magistral et l'option Magnétisme et Supraconductivité que tu donnais en M1. Merci également pour nos riches discussions, tant scientifiques autour de l'herbertsmithite qui m'ont servies de guides pour la Zn-barlowite, que personnelles. Un grand merci Edwin KERMARREC pour les bons moments partagés au sein du groupe et de ton aide précieuse tout au long de ma thèse. Merci de tes conseils pour la suite et de ta bonne humeur constante de ces trois dernières années.

Je remercie grandement Pascale FOURY-LEYLEKIAN d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et d'avoir soutenu les non-permanents du laboratoire pour leur différents projets internes (en particulier merci pour Les Houches !). Merci à mes deux rapporteurs Elsa LHOTEL et Marc-Henri JULIEN pour leur lecture attentive et critique de mon manuscrit. Merci beaucoup pour vos précieuses remarques sur mon travail et nos discussions sur l'après thèse. Un grand merci à Didier POILBLANC et de son intérêt particulier à mon travail expérimental. Merci Bernard BERNU d'avoir accepté l'invitation à ma soutenance de thèse. Merci à l'ensemble de mon jury de s'être déplacé au LPS malgré la "5ème vague" de la Covid en France.

Au sein du groupe SQM, je souhaite remercier tout d'abord le "père fondateur" du groupe SQM Henri ALLOUL pour ses discussions passionnantes sur l'histoire des supras hauts- T_c et pour ces bons moments passés à Cargese et au laboratoire. *Domo arigato gozaimasu* to the electronic/NMR/cryogenic/tennis boss Irek MUKHAMEDSHIN, I wish you the best for the future. Merci également Véronique BROUET pour ta gaieté de tous les jours et pour tes belles présentations au laboratoire. J'ai eu la chance de pouvoir bénéficier du passage de nombreux étudiants et

post-docs qui ont rendu la vie du groupe très agréable et qui ont permis, parfois, d'atténuer la difficulté de mon travail de thèse. En particulier, merci à mon compère Quentin BARTHÉLEMY pour avoir partagé deux ans et demi de thèse ensemble dans le bureau N310, je te souhaite une belle aventure dans la recherche et à bientôt pour trinquer (sacré Hubert) ! Merci Alex LOUAT, Gediminas SIMUTIS, Ramender SHARMA, Suvam BHATTACHARYA, Paul FOULQUIER, Dipranjan CHATTERJEE, Emma DAVID, Guillaume BERNARD et Ilaria VILLA. J'ai passé trois riches et belles années grâce à vous. I wish you good luck Suvam, Paul and Dipranjan for your PhDs. Thanks for your nice stories and gifts Dipranjan, stays as happy, enthusiastic and passionate as you are and I wish you the best for the future !

Je tiens également à remercier mon tuteur scientifique, et collaborateur sur les expériences de rayons X, Victor BALÉDENT ainsi que ma marraine de thèse Marta DE FRUTOS pour leur rôle dans mon comité de suivi de thèse et pour les échanges très agréables que j'ai pu avoir avec eux.

Merci aux équipes de soutien technique et administratif pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse dans les meilleures conditions possibles. Du côté expérimental, un merci particulier à Pascale SENZIER, Jean-Pierre DALAC, Gilles GUILLIER, Stéphane CABARET et Sambath SARANGA. Du côté administratif, merci à Pouneh MILANIAN, Sophie TOURLET, Véronique THIEULART, Marie-France MARIOTTO, Ciam ZAABOUL-ALIANE, Sandrine ERMISSE et Sabine HOARAU.

Mon travail de thèse a également été l'occasion pour moi de donner mes premiers cours à la Faculté de Sciences d'Orsay. Je remercie Claude PASQUIER de m'avoir donné l'opportunité d'enseigner au Magistère, Cyprien MORIZE et Wietze HERREMANN de m'avoir accueilli dans l'enseignement BCST de première année et Yan PICARD pour avoir géré au mieux l'enseignement pendant la période du premier confinement.

J'ai pu apprécier ma vie au 510 notamment grâce aux liens forts que j'ai développés avec les étudiants des nombreux groupes du laboratoire. Merci à Jonas, Pierre G., Maelenn, Pierre B., Maxime, Xin, Noémie, Léo, Ansgar, Mateo, Marina P., Julian, Antoine, Vivien, Marina T., et tous les autres pour les événements Cookies Club, pause café, week-end thésard et autres discussions de couloir ou de bar...

Certains de mes professeurs rencontrés tout au long de ma formation ont fortement impacté mon goût pour la physique mais aussi pour l'enseignement et la pédagogie. En particulier, je souhaite remercier Mr MILIN, Mme COCHENNEC, Mr LE GOUALHER et Mme MARRACHE-KIKUCHI.

Enfin, et c'est pour moi les plus importants, merci à ma famille de m'avoir soutenue et de me soutenir encore ainsi que mes amis pour leurs encouragements et leur présence le jour J. Je garde une mention spéciale à ma belle-famille pour m'avoir suivi et encouragé à gravir cet Alpes d'Huez ...

Maëlle, merci pour ton soutien et nos belles années passées ensemble. Je nous souhaite pleins de belles choses et de beaux projets pour la suite des aventures de Dr Barlo & Mrs Wite.

Table des matières

Introduction	11
1 Introduction aux liquides de spins quantiques	15
1.1 Vers l'absence d'ordre magnétique à température nulle	15
1.2 Quels liquides de spins quantiques ?	21
1.3 Quels liquides de spins quantiques sur réseau kagome ?	23
1.4 Le composé herbertsmithite : première réalisation expérimentale du modèle HAFK	24
2 Etat de l'art de la famille des Zn_x-barlowites et des Zn_x-claringbullites	33
2.1 La barlowite : un nouveau composé au réseau kagome parfait	33
2.1.1 Historique et structure cristalline	33
2.1.2 Modèle magnétique de la barlowite	36
2.1.3 Présence de fluctuations magnétiques fortes ?	37
2.2 La famille des Zn_x -barlowites	39
2.2.1 Quelle substitution chimique pour la barlowite ?	39
2.2.2 Diagramme de phase structural et magnétique de la Zn-barlowite	40
2.2.3 La Zn_1 -barlowite : un état liquide de spin gappé ?	43
2.2.4 Tentative de substitution par du magnésium Mg	45
2.3 La claringbullite : un composé isostructural à la barlowite	46
2.3.1 Structure cristalline	46
2.3.2 Propriétés magnétiques : comparaison à la barlowite	47
2.3.3 La Zn-claringbullite, un nouveau candidat liquide de spins quantiques	47
3 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : sonde du champ magnétique local	51
3.1 RMN pulsée : effet Zeeman et oscillations de Rabi	51
3.1.1 Effet Zeeman	51
3.1.2 Effet d'un champ tournant et résonance	53
3.1.3 RMN pulsée : écho de spins	54
3.1.4 RMN pulsée : dispositif expérimental	55
3.1.5 RMN par transformées de Fourier	58
3.2 Interactions locales	59
3.2.1 Interactions magnétiques	60
3.2.2 Effets magnétiques sur le spectre RMN	61
3.2.3 Interactions quadripolaires électriques	62
3.2.4 Effets quadripolaires sur le spectre RMN	64
3.3 Mesure de la dynamique du champ local	66

3.3.1	Temps de relaxation spin-réseau T_1	66
3.3.2	Séquence de pulse et forme de la relaxation	67
4	Caractérisation des échantillons étudiés	71
4.1	Structure cristalline et détermination du taux de substitution en zinc	71
4.1.1	Détermination du taux de substitution x	71
4.1.2	Mesures de diffraction et d'absorption de rayons X	72
4.2	Mesures d'aimantation par SQUID des échantillons de Zn_x -barlowite	75
4.2.1	Analyse initiale de l'aimantation	75
4.2.2	Analyse de la susceptibilité à haute température	77
4.2.3	Aimantation à basse température	81
4.2.4	Tentative de soustraction des défauts	84
4.3	Mesures d'aimantation par SQUID de la $Zn_{0.77}$ -claringbullite	86
4.4	Mesures quantitatives de la fraction gelée par μ SR	87
4.4.1	La $Zn_{0.59}$ -barlowite sondée par μ SR	87
4.4.2	La $Zn_{0.77}$ -claringbullite sondée par μ SR	90
5	RMN du fluor ^{19}F sur poudre dans la famille des Zn_x-barlowites	93
5.1	RMN du ^{19}F dans l'échantillon $x = 0.75$	93
5.1.1	Motivations	93
5.1.2	Analyse de la susceptibilité locale	95
5.1.3	Analyse de la dynamique du champ local	98
5.2	Étude comparative par RMN du ^{19}F dans la famille des Zn_x -barlowites	101
5.2.1	Analyse de la forme de raie à haute température	101
5.2.2	Influence des défauts sur la largeur et la susceptibilité locale à basse température	107
5.3	Extraction de la susceptibilité kagome par ajustement de la raie RMN	113
5.3.1	Méthode de l'analyse	113
5.3.2	Résultats et discussion	115
5.3.3	Distribution du temps de relaxation longitudinale T_1	117
6	Étude par RMN de l'^{17}O de la $Zn_{0.59}$-barlowite	121
6.1	Détermination des paramètres de l'hamiltonien nucléaire	121
6.1.1	Considérations expérimentales	121
6.1.2	Analyse de la forme de raie à haute température	122
6.2	Mise en évidence d'un site de défaut à basse température	127
6.2.1	Évolution des spectres en fonction de la température	127
6.2.2	Contraste du spectre de défaut	129
6.3	Susceptibilité locale kagome	132
6.3.1	Analyse à haute température	132
6.3.2	Analyse à basse température	133
6.4	Mesures du temps de relaxation longitudinal T_1	135
6.4.1	Temps de relaxation T_1^M sur le site principal	136
6.4.2	Résultats et discussion	137
6.4.3	Relaxation longitudinale T_1^D sur le site de défaut	140

7 Étude par RMN du ^{35}Cl d'une $\text{Zn}_{0.77}$-claringbullite	143
7.1 Préparation de l'échantillon et caractérisation à haute température	143
7.2 Effets structuraux dynamiques vers $T \sim 80\text{K}$	146
7.3 Détermination des couplages magnétiques et susceptibilité locale	149
7.4 Dynamique de spins à basse température	151
Conclusion et perspectives	157
Annexes	159
Annexe A Calcul du tenseur de champ dipolaire et du tenseur du gradient de champ quadrupolaire	161
A.1 Tenseur de champ dipolaire	161
A.1.1 Formulation générale	161
A.1.2 Simulation numérique	162
A.1.3 Cas particulier de la substitution du site Cu_2 par le zinc	163
A.2 Tenseur de gradient de champ électrique	164
A.2.1 Approximation de la charge ponctuelle	164
A.2.2 Simulation numérique	164
Bibliographie	167

Introduction

“Sometimes, a little frustration can make life interesting. This is true in physics, where frustration often leads to exotic properties of materials.” Leon Balents, Spin Liquid in frustrated magnets, Nature 464 (2010)

Les physiciens de la matière condensée s'emploient à observer et à comprendre la nature fondamentale des phénomènes émergents au sein de la matière, aux propriétés fascinantes et parfois applicatives. Un des exemples les plus iconiques fut, en 1911, la découverte de la supraconductivité dans le mercure par le futur prix Nobel de physique, le physicien néerlandais Heike Kamerlingh Onnes, cela étant rendu possible grâce à la liquéfaction de l'hélium. Cet état macroscopique de la matière décrit dans le cadre de la mécanique quantique nous permet aujourd'hui, entre autres, de produire des champs magnétiques intenses. Cela permet par exemple d'étudier les origines de l'univers dans les expériences des collisionneurs de particules du CERN ou encore d'entrevoir la réalisation de moyens de transport futuristes comme les trains à lévitation magnétique. Nous l'utilisons dans le cadre de cette thèse à travers la Résonance Magnétique Nucléaire qui nous permet alors d'étudier de nouvelles phases de la matière aux propriétés magnétiques non conventionnelles : les liquides de spins quantiques.

En physique des solides, une propriété magnétique ou électronique émerge par la brisure spontanée de symétrie dans les équations microscopiques décrivant le comportement des électrons dans un système. Par exemple, la mise en ordre magnétique dans un système de spins en interaction est caractérisée au moins par une brisure spontanée de symétrie de rotation du spin électronique. Expérimentalement, la mise en ordre des spins se visualise par l'apparition d'une aimantation spontanée, laquelle correspond au paramètre d'ordre de la transition de phase décrite dans le cadre de la théorie de L. Landau.

Un liquide de spins quantique est un nouvel état de la matière défiant justement le paradigme de Landau sur les transitions de phase. Cet état ne brise en effet aucune symétrie continue du système et ne présente donc pas d'ordre magnétique à longue distance, même à température nulle. Les physiciens recherchent ces états dans des systèmes où les interactions entre électrons sont suffisamment fortes, comme les isolants de Mott. La communauté du magnétisme quantique recherche aujourd'hui les liquides de spins dans des systèmes à deux, voire trois, dimensions après les avoir établis dans les chaînes de spins. Il faut alors ajouter un ingrédient supplémentaire : la frustration magnétique.

En magnétisme, le terme frustration traduit l'impossibilité d'un système de spins à satisfaire classiquement toutes les interactions entre spins. En 1973, le prix Nobel P. W. Anderson construit un prototype de liquide de spins à deux dimensions appelé état à liens de valence résonants (RVB ou “Resonating Valence Bond”) et propose que le réseau triangulaire, géométriquement frustré, stabilise cet état aux propriétés fondamentales intrigantes. L'intérêt portée par la communauté sur ce prototype devient encore plus important lorsqu'Anderson propose que l'état RVB soit l'état précurseur de la supraconductivité haute température critique dans les cuprates, faisant le lien entre l'état de Néel magnétiquement ordonné et l'état supraconducteur dans leur diagramme de phase. Anderson avait initialement proposé que l'état RVB soit l'état fondamental du réseau triangulaire (triangles à côtés partagés) mais les travaux théoriques des années 90 ont démontré que ce réseau stabilisait un état de Néel à température nulle.

Aujourd'hui, le réseau idéal pour matérialiser un liquide de spins quantique à deux dimensions dans le cadre du ha-

hamiltonien de Heisenberg est le réseau kagome, composé de triangles à sommets partagés, lorsqu'il est décoré de spins $S = 1/2$ en interactions antiferromagnétiques premiers voisins (modèle HAFK pour modèle de Heisenberg AntiFerromagnétique sur le réseau Kagome). Les candidats expérimentaux sont rares mais quelques matériaux sont identifiés notamment le minéral herbertsmithite qui sera présenté dans le premier chapitre de ce manuscrit. Les matériaux réels sont en revanche toujours soumis à des perturbations par rapport au modèle HAFK. La recherche d'autres composés modèles est donc nécessaire afin de pouvoir comparer les candidats entre eux et d'étudier plus largement l'impact des perturbations par rapport au hamiltonien HAFK.

C'est dans ce cadre que nous présentons dans cette thèse une étude sur deux nouvelles familles de composés à géométrie kagome pouvant matérialiser le modèle HAFK : les Zn_x -barlowites $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6FBr$ et les Zn_x -claringbullites $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6FCl$.

Ce manuscrit de thèse est organisé en sept chapitres résumés ci-dessous. À la fin de chaque chapitre, un résumé synthétise les idées et les résultats importants.

Chapitre 1. Nous introduisons le hamiltonien de Heisenberg avec des échanges antiferromagnétiques isotropes premiers voisins entre les spins du réseau. Pour des spins quantiques $S = 1/2$, la dimension $D = 1$ (chaîne de spins) stabilise un état sans aimantation sur site et sans ordre magnétique à longue portée à température nulle : c'est un liquide de spins quantique. En dimension $D = 2$, il est possible de stabiliser cet état exotique en intégrant un ingrédient essentiel : la frustration magnétique. Nous présentons alors le modèle de Heisenberg pour des spins $S = 1/2$ en interactions antiferromagnétiques premiers voisins sur le réseau kagome (HAFK). Nous décrivons succinctement les principaux résultats numériques obtenus pour ce modèle en concluant à la nécessité de matérialiser le modèle HAFK. Nous poursuivons en introduisant l'herbertsmithite, candidat emblématique du modèle HAFK largement étudié ces dernières années, en détaillant les principaux résultats expérimentaux sur ce composé.

Chapitre 2. Dans la continuité de la présentation des principaux résultats publiés sur l'herbertsmithite, nous établissons un état de l'art, nécessaire du fait des nombreux articles publiés sur le sujet au cours de cette thèse, sur des nouveaux matériaux à géométrie kagome : la barlowite et la claringbullite. Ces deux matériaux isostructuraux possèdent des plans kagome parfaits décorés de spins $S = 1/2$ (des ions cuivres) avec des interactions antiferromagnétiques fortes dans les plans. Les cuivres du plan sont également en interaction ferromagnétique forte avec les cuivres interplans ce qui conduit à une transition magnétique vers un état de Néel à $T_N \sim 15K$ dans ces deux composés. Il est possible de substituer sélectivement les cuivres interplans par du zinc non magnétique. À partir d'une certaine concentration x en zinc, les composés Zn_x -barlowites et Zn_x -claringbullites formés ne s'ordonnent pas magnétiquement jusqu'aux plus basses températures de mesures. Des premières études concluent à la nature gappée du spectre d'excitations dans une $Zn_{0.92}$ -barlowite.

Chapitre 3. Nous présentons la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), technique spectroscopique largement utilisée dans cette thèse pour sonder le magnétisme local autour d'un noyau donné dans nos échantillons. Nous décrivons les aspects statiques et dynamiques du champ magnétique local sondé par un spin nucléaire et leurs effets éventuels sur le spectre RMN.

Chapitre 4. L'absence d'aimantation statique dans l'état fondamental de nos composés de Zn_x -barlowite pour $x \geq 0.66$ a été établi par des mesures de μ SR antérieures à cette thèse réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Liverpool. Nous présentons dans ce chapitre une caractérisation magnétique de cinq échantillons de Zn_x -barlowite étudiés et d'un échantillon de $Zn_{0.77}$ -claringbullite. Nous modélisons, dans une approche de champ moyen, l'évolution de la susceptibilité macroscopique à haute température en fonction du taux de

substitution en zinc dans la famille des Zn_x -barlowites par un modèle d'interactions $J_{kago}-J_{int}$ avec $J_{kago} \sim 150$ K et $J_{int} \sim -0.5J_{kago}$. De manière similaire à l'herbertsmithite, nous interprétons le comportement de la susceptibilité à basse température par la réponse magnétique dominante des cuivres interplans non substitués. Ceux-ci se comportent comme des spins quasi-libres. Cette modélisation nous permet de comparer les taux de zinc de nos échantillons entre eux et avec ceux reportés dans la littérature. Les mesures de μ SR dans l'échantillon de $Zn_{0.77}$ -claringbullite montrent la persistance de la dynamique du champ local jusqu'à $T = 1.5K$. Les mesures d'aimantation macroscopique nous permettent d'évaluer un taux de cuivres hors plan situé entre ceux des échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$ de Zn_x -barlowite.

Chapitre 5. Nous présentons une étude comparative par RMN du fluor ^{19}F de différents échantillons de Zn-barlowite. Nous avons choisi de présenter cette étude de façon assez chronologique. Nous comparons dans un premier temps nos résultats obtenus sur un échantillon de $Zn_{0.75}$ -barlowite à ceux publiés dans une étude concluant à la nature gappée de l'état fondamental du liquide de spins quantique dans la Zn-barlowite. En particulier, nous mettons en évidence une contribution importante des défauts dans la relaxation sur le site du fluor, non prise en compte dans l'étude publiée. Dans un second temps, nous démontrons par une analyse comparative des spectres RMN de différentes Zn_x -barlowites la présence d'une contribution importante de défauts dans les spectres RMN. Nous montrons que le fluor est couplé aux cuivres du plan kagome avec une constante hyperfine positive et aux cuivres interplans résiduels avec une constante hyperfine négative. Nous réinterprétons alors le déplacement de la raie RMN dans une Zn_x -barlowite. Nous identifions en particulier trois régimes de température pour le déplacement du maximum de la raie dans la $Zn_{0.66}$ -barlowite. Enfin, en s'aidant des spectres de trois échantillons de Zn_x -barlowite avec des taux de zinc différents, nous extrayons la susceptibilité kagome dans l'échantillon de $Zn_{0.75}$ -barlowite et mettons en évidence la présence d'un maximum de la susceptibilité vers $T \sim \frac{J_{kago}}{3}$. Nous interprétons l'origine de la distribution du temps de relaxation sur la raie par la présence de cuivres hors plan résiduels.

Chapitre 6. Nous présentons la première étude par RMN de l'oxygène ^{17}O sur une $Zn_{0.59}$ -barlowite. Nous caractérisons d'abord le spectre RMN complexe à haute température. Nous mettons en évidence une contribution de défaut à partir de $T = 80K$ correspondant à la présence d'un cuivre interplan dans l'environnement magnétique proche voisin du noyau d'oxygène. Ce site semble se comporter de façon assez similaire à l'un des deux sites de défaut présents dans l'herbertsmithite. Nous parvenons à mesurer la susceptibilité kagome jusqu'à 15K et mettons également en évidence la présence d'un maximum de la susceptibilité kagome à $T \sim \frac{J_{kago}}{3}$. Ce maximum est similaire à celui observé dans l'herbertsmithite et est cohérent avec notre étude sur le fluor. Nous présentons une méthode pour isoler le temps de relaxation spin-réseau associé au plan kagome. L'évolution de la susceptibilité dynamique marque l'absence d'un comportement activé en température à 7.55T jusqu'à $T = 1.3K$. Nous plaçons donc une borne supérieure au gap à ce champ, s'il existe, à 1.3K soit environ $J_{kago}/100$.

Chapitre 7. Nous présentons la première étude par RMN du chlore ^{35}Cl sur une $Zn_{0.77}$ -claringbullite. Nous montrons qu'il est possible d'orienter la poudre de $Zn_{0.77}$ -claringbullite en appliquant un champ magnétique suivant son axe de facile aimantation \hat{c} avec un très bon taux d'orientation des cristallites et une faible distribution d'orientation de celles-ci autour de \hat{c} . Nous observons une disparition complète des satellites quadropolaires du chlore autour de $T = 100K$. Une comparaison des spectres de diffraction de rayons X à température ambiante et à $T = 80K$ ne montre pas de signe d'une transition structurale. L'hypothèse d'un gel des cuivres interplans sur le site triplement dégénéré $6h$ est évoquée. Les mesures spectrales montrent la présence de deux sites magnétiques de chlore distincts avec des temps de relaxation différents et tous deux influencés par les cuivres hors plan. Il semble non trivial de mesurer le temps de relaxation associé aux plans kagome seuls. Ces premières mesures sont néanmoins prometteuses pour de futures études plus fines par RMN de ^{17}O sur poudre orientée dans ce composé.

Chapitre 1

Introduction aux liquides de spins quantiques

1.1 Vers l'absence d'ordre magnétique à température nulle

Interaction d'échange Heisenberg

Au sein de la matière, quelques 10^{23} électrons et autant de noyaux sont en permanentes interactions, répulsives ou attractives. Leurs comportements sont dictés par les lois de la mécanique quantique à travers l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation donne à la fois l'énergie et la fonction d'onde propre du système physique étudié. Dans les solides, les atomes s'arrangent de façon périodique aux nœuds d'un réseau et forment un système cristallin. Suivant la nature des éléments chimiques, des interactions entre les électrons et leur environnement, de la géométrie du réseau cristallin, cela amène à une profusion d'états électroniques et/ou magnétiques de la matière. Pour décrire ces états, nous procédons à une première approximation importante qui est de considérer que le mouvement des noyaux atomiques, du fait de leur masse importante par rapport à celle des électrons, est fixe par rapport à celui des électrons : c'est l'approximation de Born-Oppenheimer.

Les électrons possèdent trois propriétés essentielles : ils peuvent se déplacer d'un site i à un site j du réseau cristallin avec une amplitude de probabilité t_{ij} , ils possèdent une charge négative ce qui implique une énergie d'interaction coulombienne répulsive entre électrons d'amplitude U et ce sont des fermions de spins $1/2$ donc obéissant à la statistique de Fermi-Dirac. En négligeant les interactions coulombiennes inter-sites, l'énergie d'une bande électronique se modélise sous la forme d'un hamiltonien de Hubbard :

$$\hat{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (1.1)$$

avec $c_{i,\sigma}^\dagger/c_{i,\sigma}$ l'opérateur création/annihilation d'un électron de spin $\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$ sur le site i et $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ le nombre d'électrons de spin σ sur le site i . Lorsque $\langle n_\uparrow + n_\downarrow \rangle = 1$, on parle de demi-remplissage électronique.

La limite $t_{ij} \gg U$ correspond au modèle de liaisons fortes et décrit le mouvement des électrons pour tous les métaux. En revanche, dans un rapport t_{ij}/U intermédiaire, on parle d'électrons "hésitants" [Georges, 2004] ou "fortement corrélés" menant à une très large diversité d'états de la matière [Georges et al., 1996]. Lorsque $t_{ij} \ll U$, on parle de limite atomique, les charges sont localisées sur site et le matériau est un isolant de Mott. C'est dans cette limite que se place la physique présentée dans cette thèse.

Partons du cas modèle où il n'y a que des interactions isotropes premiers voisins, *i.e.* $t_{ij} = t$ pour i et j premiers

voisins (" $\langle i, j \rangle$ ") et $t_{ij} = 0$ sinon. Pour décrire les excitations de basses énergies dans le régime $U/t \gg 1$ et dans le cas où il n'y a qu'un seul électron par site (demi-remplissage électronique), on peut utiliser un développement en t/U au second ordre [Auerbach, 1998] ce qui mène à :

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.2)$$

On retrouve l'hamiltonien introduit en 1929 par Heisenberg décrivant l'interaction effective magnétique d'amplitude $J = 4 \frac{t^2}{U}$ entre deux spins électroniques \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j premiers voisins. Lorsque $J > 0$, les spins électroniques s'alignent pour minimiser l'énergie et on parle d'**interaction ferromagnétique**. Le cas $J < 0$ correspond alors à un anti-alignement des spins dans l'espace, on parle alors d'**interaction antiferromagnétique**.

Dans le cadre de cette thèse, nous travaillons avec des oxydes de cuivres. Dans les oxydes, l'interaction J se fait par un mécanisme de superéchange introduit par H. A. Kramers [Haas et al., 1934] puis formalisés par P. W. Anderson [Anderson, 1950], entre les ions cuivres Cu^{2+} par l'intermédiaire des orbitales p de l'oxygène. Les règles de Goodenough [Goodenough, 1958] et Kanamori [Kanamori, 1959] prédisent le signe et la force de l'interaction suivant la valeur de l'angle $\angle(\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+})$ et le remplissage électronique. Comme cela est résumé sur la Figure 1.1, un angle de 180° donne lieu à un échange antiferromagnétique et un angle de 90° à un échange ferromagnétique.

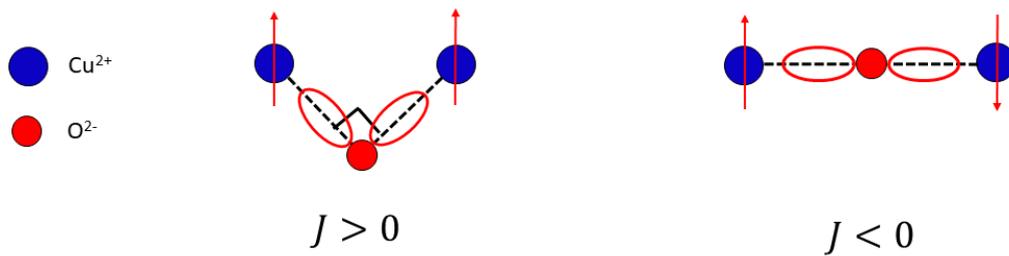


FIGURE 1.1 – Règles de Kanamori et Goodenough pour le mécanisme de superéchange d'Anderson entre les ions cuivres Cu^{2+} par l'intermédiaire des orbitales p des ions oxygènes O^{2-} .

Dans nos composés, l'interaction magnétique se fait par l'intermédiaire du groupe hydroxyle OH^- . Il a été montré dans certains systèmes qu'un basculement de la nature des interactions se fait en fonction de l'angle $\phi = \angle(\text{Cu}^{2+} - \text{OH}^- - \text{Cu}^{2+})$, par exemple $\phi = 98^\circ$ dans les dimères $(\text{CuLOH})_2^{2+}$ [Crawford et al., 1976].

Historiquement, l'ordre antiferromagnétique a été observé pour la première fois par des expériences de diffraction de neutrons dans le système MnO [Shull et al., 1951] avec l'apparition de pics de Bragg supplémentaires à partir de la température de Néel T_N dans le spectre de diffraction dû à l'arrangement antiparallèle des spins sur le réseau. Au sens des transitions de phases développées par L. Landau, un tel ordre magnétique, appelé "état de Néel", correspond au minimum à une brisure de symétrie du système. Les excitations d'un tel ordre magnétique sont des ondes de spins quantifiées en "magnons" portant un spin $S = 1$. Dans la limite des grandes longueurs d'ondes (c'est-à-dire un vecteur d'onde de l'excitation k très petit), la création d'un magnon ne coûte aucune énergie au système. Ces modes sans gap d'énergie sont appelés "modes de Goldstone".

Pour des dimensions $D \geq 3$ et pour des spins $S \geq 1$, Dyson et al. [Dyson et al., 1978] démontrent l'émergence d'une aimantation spontanée pour une température suffisamment faible devant l'interaction dominante, c'est-à-dire l'apparition d'un ordre magnétique. Il est également montré un peu plus tard que les réseaux cubiques décorés de spins $S \geq 1/2$ stabilisent un état de Néel [Kennedy et al., 1988].

Dans les systèmes à 1D et 2D, le théorème de Mermin-Wagner énonce l'absence d'ordre magnétique pour le modèle Heisenberg isotrope (c'est-à-dire $J_x = J_y = J_z$) avec des interactions à portées finies ($J(r \rightarrow \infty) = 0$) à température $T \neq 0$ [Mermin and Wagner, 1966]. En revanche, ce théorème ne prédit pas l'état fondamental d'un tel modèle à température nulle. Les auteurs de [Neves and Perez, 1986] montrent qu'à 2D, l'état fondamental à $T = 0$ d'un hamiltonien Heisenberg pour $S \geq 3/2$ sur réseau carré est un état de Néel. Une question fondamentale qu'il est naturel de se poser est alors : quel est l'état fondamental de l'hamiltonien de Heisenberg isotrope pour des spins $S = 1/2$ en interaction premiers voisins sur des réseaux D=1 (les chaînes de spins) et D=2 (réseaux carrés, triangulaires, etc...)?

Liquide de spin à dimension D=1

Le cas de la chaîne de spins $S = 1/2$ est très intéressant car il s'agit d'un modèle soluble analytiquement grâce à l'ansatz de Bethe [Bethe, 1930] qui permet de construire les fonctions d'ondes exactes de ce système unidimensionnel. L'énergie totale de N spins 1/2 en interaction antiferromagnétique premier voisin d'amplitude $J < 0$ est modélisée par l'hamiltonien de Heisenberg suivant :

$$\hat{H}_{1D} = -J \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} = -\frac{J}{2} \sum_{i=1}^N (S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+ + 2S_i^z S_{i+1}^z) \quad (1.3)$$

L'énergie exacte du fondamental est $E_0 = (4 \ln 2 - 1) \frac{NJ}{4}$ [Hulthén, 1938]. Cette énergie est inférieure à celle d'un état de Néel $E_N = \frac{NJ}{4}$ de la fonction d'onde $|\uparrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3 \dots \downarrow_N\rangle$ ou $|\downarrow_1 \uparrow_2 \downarrow_3 \dots \uparrow_N\rangle$. L'état fondamental de la chaîne de spins est en fait construit à partir des briques de base élémentaires non magnétiques : les singulets. Les singulets sont la superposition quantique de deux spins résonants entre un état de spin $|\uparrow\rangle$ et un état $|\downarrow\rangle$: $|S_{i,j}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_i \downarrow_j\rangle - |\downarrow_i \uparrow_j\rangle)$. Pour N pair, on peut alors voir qu'il y a deux pavages possibles des singulets sur la chaîne de spin en imposant des conditions périodiques sur les bords : $|1\rangle = |S_{1,2}, S_{3,4}, \dots, S_{N-1,N}\rangle$ ou alors $|2\rangle = |S_{N,1}, S_{2,3}, \dots, S_{N-2,N-1}\rangle$. Ces deux états sont appelés états VBS ou VBC (Valence Bond Solid/Crystal, Solide/Cristal de Liens de Valence en français, les liens de valence étant les singulets). Des mesures par RMN sur le composé échelle de spins CaV_2O_5 ont révélé un gap de spin de l'ordre de $\Delta \sim 500$ K dans ce composé et l'état fondamental pourrait être compatible avec un état de type VBC [Hideo et al., 1996]. Ces états préservent la symétrie de rotation du spin mais brisent la symétrie de translation de la chaîne de spins. Le théorème de Lieb-Schultz-Mattis [Lieb et al., 1961] établit que si le système possède un nombre impair de spins 1/2 par cellule unité, alors l'hamiltonien de Heisenberg avec des interactions isotropes ne peut pas avoir d'état fondamental (i) gappé et (ii) dégénéré. Ainsi pour satisfaire la condition (ii), l'état fondamental de la chaîne de spins est alors un état à liens de valence résonant aussi appelé RVB (Resonating Valence Bond) :

$$|RVB\rangle_{1D} = \sum_{i=1}^2 C_i |i\rangle \quad (1.4)$$

Cet état définit une nouvelle phase non magnétique de la matière appelée : **liquide de spins quantiques**. Il n'y a **pas d'ordre à longue distance** comme pour les molécules dans un liquide : $\lim_{r_{ij} \rightarrow +\infty} G(r_{ij}) = \lim_{r_{ij} \rightarrow +\infty} \langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \rangle = 0$. Un liquide de spins ne peut toutefois pas se restreindre à cette première définition car les états VBC possèdent également des corrélations à courtes portées. À la différence d'un état VBC, un liquide de spins **ne brise spontanément pas de symétrie du système**. Cette deuxième définition ne permet toutefois pas de discriminer les états paramagnétiques quantiques (QPM) dont les propriétés sont les mêmes que les états VBC mais les QPM préservent les symétries du réseau comme dans le système 2D $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [Kageyama et al., 1999]. Les états VBC et QPM possèdent chacun un gap dans les excitations de spins qui correspondraient à une variation entière du spin total $|\Delta S^z| = 1$, comme les magnons dans une phase ordonnée.

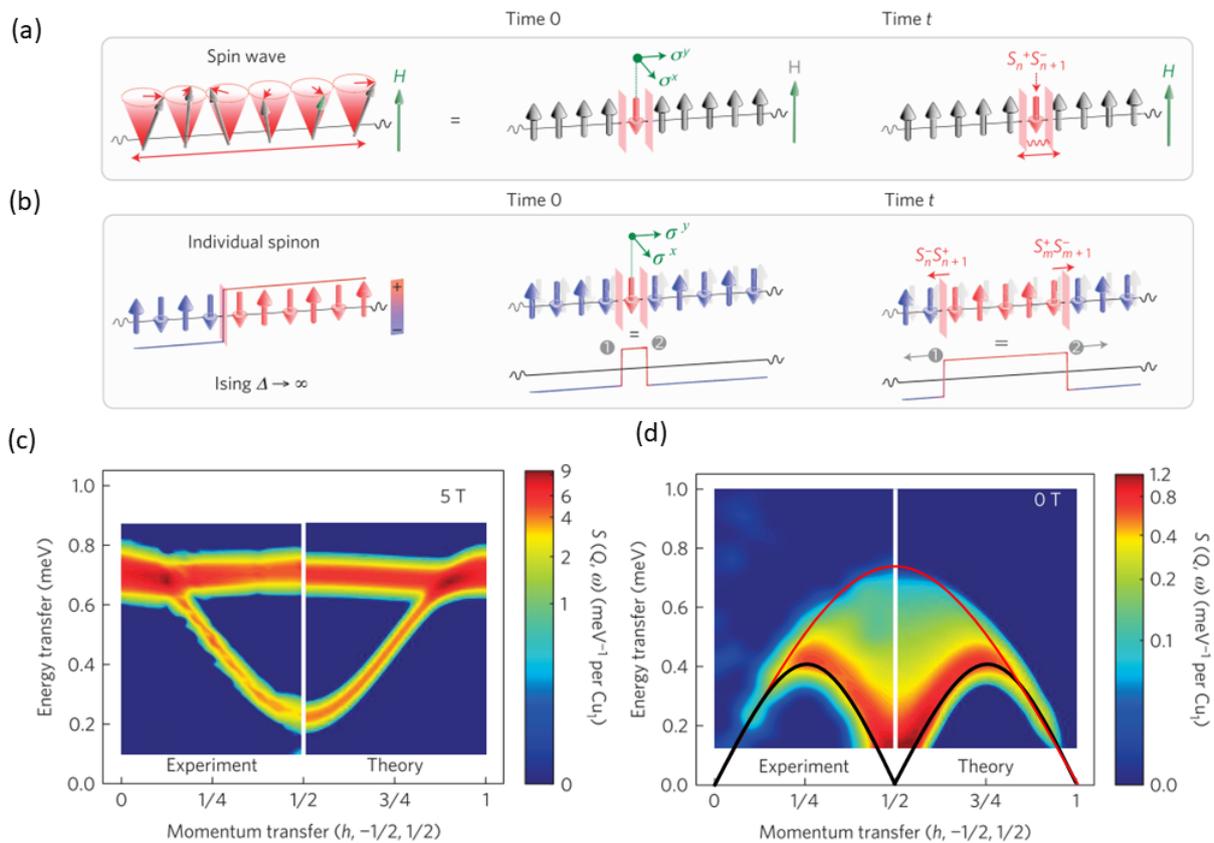


FIGURE 1.2 – (a) Représentation d’un magnon dans un état complètement polarisé par le champ H suivant \hat{z} . Les moments de spin précessent de façon cohérente d’où l’appellation “onde de spin”. (b) Représentation des spinons dans la limite Ising. Un retournement de spin induit la propagation de deux parois de domaines de part et d’autre de la chaîne de spins. Ces deux parois portent chacune un spin $S = 1/2$. (c) Relation de dispersion mesurée (partie gauche) et calculée théoriquement (partie droite) d’un magnon dans l’état de Néel de la chaîne de spins $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$. La branche non dispersive représente une transition Zeeman entre deux niveaux d’énergie de cuivres découplés dans ce matériau. Les couleurs correspondent à l’amplitude du facteur de structure dynamique $S(q, \omega)$ mesuré par diffusion inélastique de neutrons. (d) Continuum de dispersion des spinons mesuré (partie gauche) et calculé théoriquement (partie droite). Nous avons représenté les branches de dispersion d’un processus à deux spinons en noir et rouge. D’après [Mourigal et al., 2013].

En 1981, L. D. Faddeev et L. A. Takhtajan démontrent mathématiquement que les excitations magnétiques dans le modèle de la chaîne de spins $1/2$ en interaction antiferromagnétique isotrope premier voisin portent des spins $S = 1/2$ [Faddeev and Takhtajan, 1981]. Ces excitations sont dites fractionnaires par opposition au cas ordonné ou VBC.

Dans la limite Ising ($S^x, S^y \ll S^z$), la création de deux spinons peut-être vue comme le retournement d’un spin sur la chaîne et la création de deux parois de domaines (les spinons) se propageant dans des directions opposées par le réarrangement des spins sur la chaîne qui ne coûte aucune énergie au système (voir Figure 1.2(b)). Dans la limite Heisenberg, un retournement de spin ne peut pas être représenté simplement comme deux parois de domaines mais plutôt comme une combinaison des processus de créations de deux, quatre, huit, etc... spinons.

Comme les spinons sont créés au moins par paires dans une expérience de diffusion inélastique de neutrons, on observe un continuum d’excitations caractéristique et très différent des branches d’onde de spin des états ordonnés (voir Figure 1.2(c)). Ce continuum d’excitations a été observé dans les chaînes de spins $S = 1/2$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ [Mourigal et al., 2013] (voir Figure 1.2(d)) et KCuF_3 [Lake et al., 2005]. Le **caractère fractionnaire des excitations**

donne une troisième définition des liquides de spins quantiques.

Nous venons de voir une définition d'un état liquide de spins quantiques à partir du cas unidimensionnel de la chaîne de spins Heisenberg isotrope en interactions antiferromagnétiques premiers voisins. Est-il possible de stabiliser un tel état en dimension $D=2$?

La frustration magnétique : ingrédient essentiel vers un état liquide de spins en dimension $D=2$

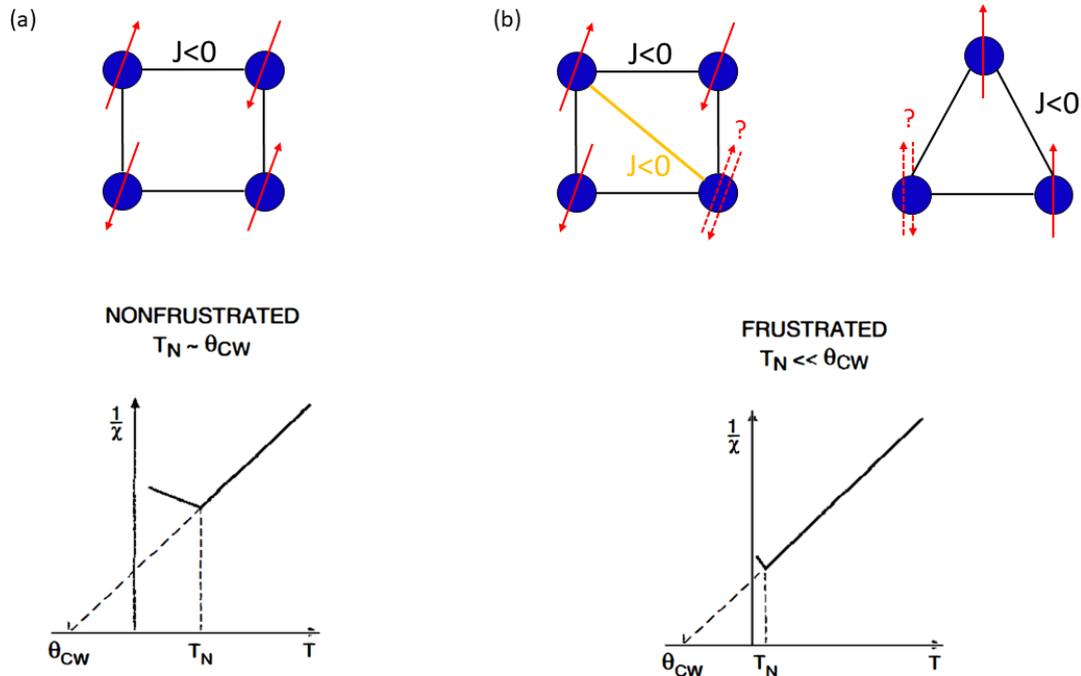


FIGURE 1.3 – (a) État fondamental du réseau carré pour le modèle Heisenberg antiferromagnétique isotrope premiers voisins. En dimension $D=3$, la température de Néel associée à la transition magnétique d'un réseau non frustré serait proche de $|\theta_{CW}|$. (b) Deux exemples de frustration. Par les interactions : le réseau carré avec un échange antiferromagnétique sur la diagonale. Par la géométrie : cas d'un triangle de spins avec une interaction antiferromagnétique premier voisin. En dimension $D=3$, la température de Néel des systèmes frustrés est bien plus faible que $|\theta_{CW}|$. D'après [Ramirez, 1994].

Pour appréhender la physique des liquides de spins en dimension $D=2$, il est éclairant de comparer l'énergie par site d'un état de Néel classique et d'un singulet suivant la géométrie du réseau. Pour des spins $S = 1/2$, l'énergie par site d'un singulet est $\epsilon_S = \frac{3J}{8}$ quelle que soit la connectivité du réseau. En revanche, l'énergie classique d'un état de Néel dépend de la coordinance z des spins sur le réseau, soit $\epsilon_N = \frac{zJ}{8}$ pour un état colinéaire. Il est aisé de remarquer que, pour des interactions antiferromagnétiques premiers voisins, le réseau carré ($z = 4$) permet de minimiser l'énergie d'interaction de toutes les paires de spins avec $\epsilon_N < \epsilon_S$ et donc favorise l'état de Néel représenté sur la Figure 1.3(a). Pour des spins quantiques, l'existence d'un ordre à longue distance à $T = 0$ sur le réseau carré n'a rien d'évident et ne sera démontré qu'à la fin des années 80 [Chakravarty et al., 1988]. Le lecteur intéressé pourra trouver une synthèse sur le problème de l'état fondamental du réseau carré avec des interactions Heisenberg premiers voisins pour des spins $1/2$ dans [Manousakis, 1991].

Le cas du réseau triangulaire ($z = 6$) apparaît dans cette approche simple plus exotique. Sur ce réseau, l'énergie d'interaction de toutes les paires de spins ne peut pas se minimiser simplement : c'est une situation *frustration*

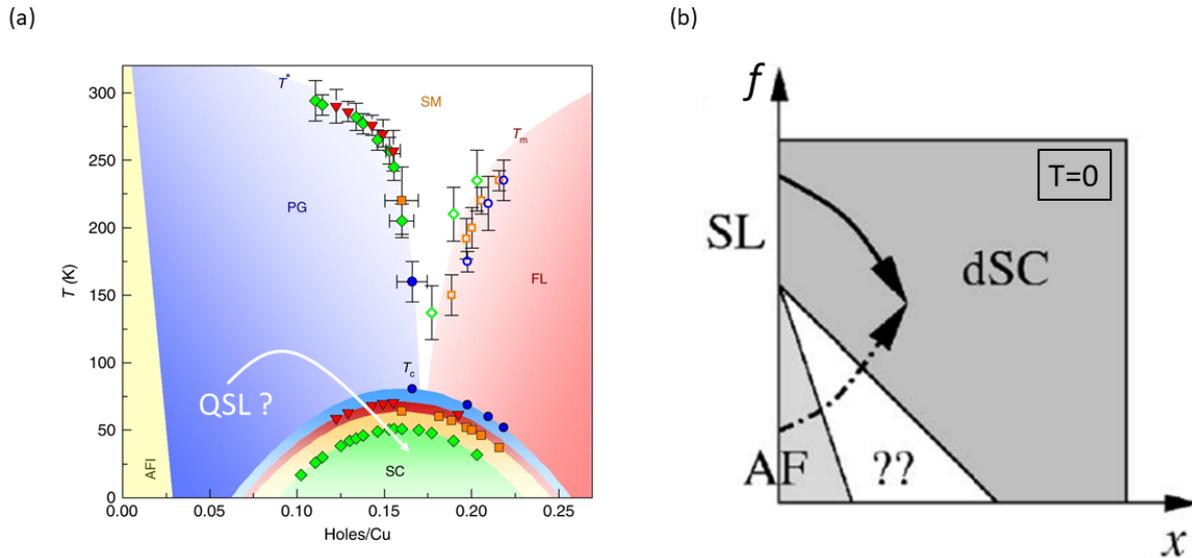


FIGURE 1.4 – (a) Exemple de diagramme de phase de la famille des cuprates $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ en fonction du dopage en charges x . Le sigle AFI représente l'état isolant ordonné antiferromagnétiquement, PG est la phase pseudogap, SC la phase supraconductrice, SM la phase métallique étrange, FL la phase métallique décrite par la théorie des liquides de Fermi (Fermi Liquid). On peut imaginer qu'un état liquide de spins se cache dans la phase pseudogap puis devienne supraconducteur après dopage en charge. D'après [Sterpetti et al., 2017]. (b) Diagramme de phase schématique à température nulle explicitant l'obtention d'une phase supraconductrice (dSC) par dopage x d'une phase liquide de spins (SL). L'axe des ordonnées représente le paramètre de frustration f ; on peut imaginer un réseau triangulaire se déformant en un réseau kagome ce qui augmente le degré de frustration du système. D'après [Lee et al., 2006].

magnétique, ici d'origine géométrique (voir 1.3(b)). On peut construire un état classique à trois sous-réseaux dont l'énergie par site $\epsilon_N = \frac{6|J|}{8} \cos(\frac{2\pi}{3})$ est égale à ϵ_S .

Le terme de frustration dans les systèmes magnétiques est introduit par G. Toulouse [Toulouse et al., 1977] dans les systèmes 2D désordonnés par des interactions premiers voisins de signes aléatoires, en particulier dans un réseau carré avec un nombre impair d'interactions antiferromagnétiques. La frustration magnétique peut donc être une conséquence de la connectivité du réseau (par exemple le réseau triangulaire) ou de la compétition des interactions magnétiques. On peut remarquer qu'indépendamment du réseau choisi, la frustration magnétique apparaît dès lors qu'il y a une interaction antiferromagnétique second voisin. Le concept de frustration magnétique sera ensuite généralisé par Anderson dans les verres de spins [Anderson, 1978].

D'un point de vue expérimental, A. P. Ramirez introduit le paramètre de frustration $f = \frac{\theta_{CW}}{T_N}$, pour des systèmes magnétiques à trois dimensions, pour définir le degré de frustration d'un système magnétique [Ramirez, 1994]. Dans un matériau antiferromagnétique "non frustré", on s'attend à ce que la température de transition T_N soit équivalente à $|\theta_{CW}|$, avec θ_{CW} la température de Curie-Weiss, donc $f \sim 1$. En revanche dans un matériau magnétique 3D "frustré", la température de Néel devient bien plus faible que θ_{CW} et $f \gg 1$. Comme pour un matériau purement uni ou bidimensionnel, un matériau liquide de spins quantique aurait un paramètre $f \rightarrow \infty$.

Les réseaux à géométrie tripartite permettent naturellement l'apparition du phénomène de frustration. Cela conduit Anderson en 1973 à suggérer que la frustration déstabilise l'état de Néel pour des spins $1/2$ au profit de l'état RVB, qu'il introduit alors pour la première fois [Anderson, 1973]. Son raisonnement porte sur des calculs d'énergies sur le réseau triangulaire. Sur un tel réseau, le système minimise les interactions d'échanges premiers voisins de façon classique en brisant la symétrie de rotation des spins et les orientant à 120° les uns des autres. En revanche,

Anderson remarque qu'un tel état de Néel ne minimise pas l'énergie de façon absolue et il calcule qu'un état de type RVB possède une énergie plus faible que l'état de Néel sur ce réseau. Quelques années plus tard après la découverte des cuprates supraconducteurs, Anderson propose un lien direct entre l'état RVB et l'état isolant des cuprates à faible dopage [Anderson, 1987]. Il propose qu'en dopant l'état RVB, qui stabilise des singulets sur le réseau, on puisse alors obtenir un état métallique puis supraconducteur un peu comme dans un cuprate où l'on passe d'un état de Néel à une phase pseudogap puis à un état supraconducteur par dopage en charges ou en trous (voir Figure 1.4). La phase pseudogap serait alors l'analogue de la phase liquide de spins quantique. Des développements théoriques assez récents mettent en valeur une telle approche en explorant l'obtention d'une phase supraconductrice pour différents liquides de spins [Lee et al., 2006].

Les phases possibles décrivant un liquide de spins sont en réalité extrêmement diversifiées car elles dépendent notamment des propriétés de symétries du réseau. Nous allons décrire dans le paragraphe suivant une méthode de classification de ces états.

1.2 Quels liquides de spins quantiques ?

La méthode de classification décrite dans cette section est présentée plus rigoureusement dans les articles [Wen, 2002] [Misguish, 2011] [Lee et al., 2006] [Savary and Balents, 2017] et [Bieri et al., 2016]. Nous donnons ici une version simplifiée en fournissant simplement les ingrédients essentiels pour comprendre la nomenclature des liquides de spins et comment celle-ci est utilisée dans la littérature.

Dans un liquide de spins, les excitations élémentaires de spins sont des solitons de spins appelés spinons et portant un spin $1/2$. L'idée alors est de décrire les opérateurs de spins dans l'hamiltonien 1.2 en fermions d'Abrikosov $2S_i^\alpha = \mathbf{f}_i^\dagger \sigma_\alpha \mathbf{f}_i$ avec $\alpha = x, y, z$, σ_α la matrice de Pauli dans la direction α et $\mathbf{f}_i = (f_{i\uparrow}^\dagger, f_{i\downarrow})$ l'opérateur de spinon. L'opérateur $f_{i,\uparrow}^\dagger$ crée un spinon de spin $+1/2$ sur le site i tandis que $f_{i\uparrow}$ détruit ce spinon sur ce site.

Pour satisfaire $S^2 = 3/4$ pour un spin $1/2$, nous avons la condition particulière que $n = \mathbf{f}^\dagger \mathbf{f} = 1$. On introduisant les opérateurs $\psi = (f_{\uparrow}, f_{\downarrow}^\dagger)^t$, le hamiltonien de Heisenberg de l'équation 1.2 peut s'écrire dans une approximation de champ moyen, i.e en remplaçant $\mathbf{f}^\dagger \mathbf{f}$ par $\langle \mathbf{f}^\dagger \mathbf{f} \rangle$ [Wen, 2002], de la manière suivante [Bieri et al., 2016] :

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \simeq -\frac{3J}{8} \sum_{\langle i,j \rangle} \psi_i^\dagger \underbrace{\begin{pmatrix} \chi_{ij}^\dagger & \Delta_{ij} \\ \Delta_{ij}^\dagger & -\chi_{ij} \end{pmatrix}}_{U_{ij}^0} \psi_j \quad (1.5)$$

avec χ_{ij} un nombre complexe définissant le saut des spinons d'un site i à un site j et Δ_{ij} un complexe correspondant à l'appariement des spinons. Chaque ensemble (χ_{ij}, Δ_{ij}) est construit à partir des propriétés de symétrie du réseau considéré et constitue une solution de champ moyen de l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_0$, soit un "ansatz" (solution approchée en allemand) de champ moyen.

On peut montrer [Wen, 2002] qu'une transformation de groupe $SU(2) = \left\{ \begin{pmatrix} \alpha & -\bar{\beta} \\ \beta & \bar{\alpha} \end{pmatrix}, (\alpha, \beta) \in \mathbb{C}^2, |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \right\}$ des opérateurs ψ_i et U_{ij}^0 laisse invariant l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_0$ et donc les opérateurs physiques \mathbf{S}_i restent inchangés. Une telle transformation est appelée "transformation de jauge". Cette transformation modifie la matrice U_{ij} mais les valeurs χ_{ij} et Δ_{ij} représentent le même état de champ moyen. On peut alors classer les liquides de spins sur un réseau donné selon leur groupe d'invariance de jauge (IGG) défini comme :

$$IGG = \{ R \in SU(2), R U_{i,j}^0 R^\dagger = U_{i,j}^0 \} \quad (1.6)$$

L'ensemble $\{IGG \otimes \text{symmetries}\}$ est appelé PSG (Projective Symmetry Group) et est l'équivalent de la classification des réseaux de Bravais dans les solides mais pour les liquides de spins. Le groupe *symmetries* est le groupe des symétries du réseau considéré (par exemple le réseau kagome). Le PSG se définit ainsi de la manière suivante :

$$PSG = \left\{ (T, R) \in \text{symmetries} \otimes IGG, RU_{T(i),T(j)}^0 R^\dagger = U_{i,j}^0 \right\} \quad (1.7)$$

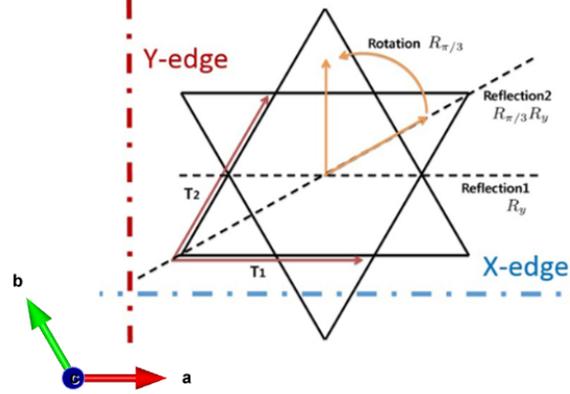


FIGURE 1.5 – Les différentes symétries sur le réseau kagome : deux opérateurs de translations suivant \hat{a} (T1) et $\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{b})$ (T2), un opérateur de rotation $R_{\pi/3}$ et un opérateur de réflexion par rapport à \hat{a} ($R_{\hat{a}}$). D'après [Lu et al., 2017].

La construction du PSG est la suivante. Pour un réseau particulier, on donne les symétries dans les paramètres χ_{ij} et Δ_{ij} . Par exemple, les symétries possibles pour le réseau kagome sont données sur la Figure 1.5 plus l'opérateur renversement du temps. Un liquide de spins peut préserver ou non une ou plusieurs symétries du réseau. Ensuite, pour l'ansatz U_{ij}^0 choisi, on regarde quelles sont les rotations le laissant invariant au sein du groupe $SU(2)$. Par exemple, l'ansatz $U_{ij}^0 = \begin{pmatrix} i\chi_0 & 0 \\ 0 & i\chi_0 \end{pmatrix}$ (liquide de spin appelé π -flux sur le réseau carré [Marston and Affleck, 1988]) est invariant par rotation dans $SU(2)$ donc $IGG=SU(2)$. L'ansatz $U_{ij}^0 = \begin{pmatrix} \chi_0 & 0 \\ 0 & -\chi_0 \end{pmatrix}$ (liquide de spins appelé $U(1)[0, \pi]$ sur le réseau kagome [Hastings, 2000]) est invariant pour toutes rotations dans $U(1) = \{e^{i\theta\sigma_z}, \forall \theta \in \mathbb{R}\}$ donc $IGG=U(1)$.

Les groupes d'invariance de jauge les plus communs sont les rotations dans $SU(2)$, dans $U(1)$ et les inversions dans $\mathbb{Z}_2 = \{-\mathbb{I}, \mathbb{I}\}$. Il est commun aujourd'hui d'appeler un liquide de spins d'après son IGG. On parlera alors de liquide de spins de type $SU(2)$ ou $U(1)$ ou \mathbb{Z}_2 . Une classification exhaustive des liquides de spins symétriques (c'est-à-dire préservant toutes les symétries du réseau et l'opérateur renversement du temps) de type $SU(2)$ ou $U(1)$ ou \mathbb{Z}_2 est donnée dans [Wen, 2002]. Une classification exhaustive des liquides de spins symétriques de type \mathbb{Z}_2 sur le réseau kagome est réalisée dans [Lu et al., 2011].

Le groupe IGG détermine la nature des fluctuations de jauge U_{ij}^t autour de l'ansatz de champ moyen U_{ij}^0 . Pour qu'un liquide de spins soit physique, les fonctions d'ondes obtenues d'après les ansatz de champ moyen doivent rester stables par rapport aux fluctuations de champ de jauge c'est-à-dire qu'il n'existe pas de transition de phases quantique entre l'état décrit par l'ansatz de champ moyen U_{ij}^0 et l'état décrit par les fluctuations de champ de jauge U_{ij}^t [Misguish, 2011]. Le Tableau 1.1 regroupe quelques classes de liquides de spins stables après fluctuations du champ de jauge [Wen, 2002].

Classe	Nature des excitations	Référence
Fermi Spin Liquid	non gappées, surface(s) ou point(s) de Fermi	[Wen, 2002]
Algebraic Spin Liquid	non gappées, fermions de Dirac sans masse	[Ran et al., 2007]
\mathbb{Z}_2 Gapped Spin Liquid	spinons ($S = 1/2$) gappés, visons ($S = 0$ gappés)	[Misguish, 2011]
Chiral Spin Liquid	anyons (statistique fractionnaire) gappés	[Messio et al., 2012]

TABLE 1.1 – Quelques classes de liquide de spins quantiques stables après fluctuations de jauge. À noter que les états chiraux brisent la symétrie par renversement du temps. Nous avons également donné pour les lecteurs intéressés un article illustrant une étude sur des liquides de spins de la classe considérée.

1.3 Quels liquides de spins quantiques sur réseau kagome ?

Des premiers calculs Monte Carlo [Huse and Elser, 1988] soutenus peu après par des calculs par diagonalisation exacte [Bernu et al., 1992] [Lecheminant et al., 1997] ont montré que l'état fondamental de l'hamiltonien de Heisenberg sur réseau triangulaire décorés de spins $1/2$ est un état de Néel. La frustration magnétique du réseau triangulaire n'est donc pas suffisante pour détruire l'ordre magnétique à température nulle. Pour augmenter le degré de frustration, il faut diminuer la coordinance du réseau et se concentrer sur le réseau *kagome*.

Le mot kagome fait référence à un motif japonais représentant une étoile de David. La coordinance d'un spin sur ce réseau est $z = 4$ ce qui donne pour un état classique à trois sous-réseaux $\epsilon_N = \frac{J}{4} > \epsilon_S$. Cela fait de ce réseau le candidat idéal pour stabiliser une phase liquide de spins en dimension $D=2$ dans un modèle Heisenberg premiers voisins.

L'antiferromagnétisme sur réseau kagome est étudié pour la première fois pour comprendre des évolutions particulières de l'aimantation ou de la chaleur spécifique en fonction de la température de couches d' ^3He adsorbés sur du graphite [Elser, 1989]. Plus de trente ans après, la question de l'état fondamental du modèle Heisenberg anti-ferromagnétique premiers voisins sur réseau kagome décoré de spins $1/2$ (modèle que nous noterons HAFK) est encore une question extrêmement débattue dans la communauté des liquides de spins, d'une part car les candidats expérimentaux sont rares, d'autre part car les résultats numériques sont partagés et n'indiquent pas tous le même fondamental. Il semble ici pertinent de résumer les différents résultats numériques obtenus pour ce modèle.

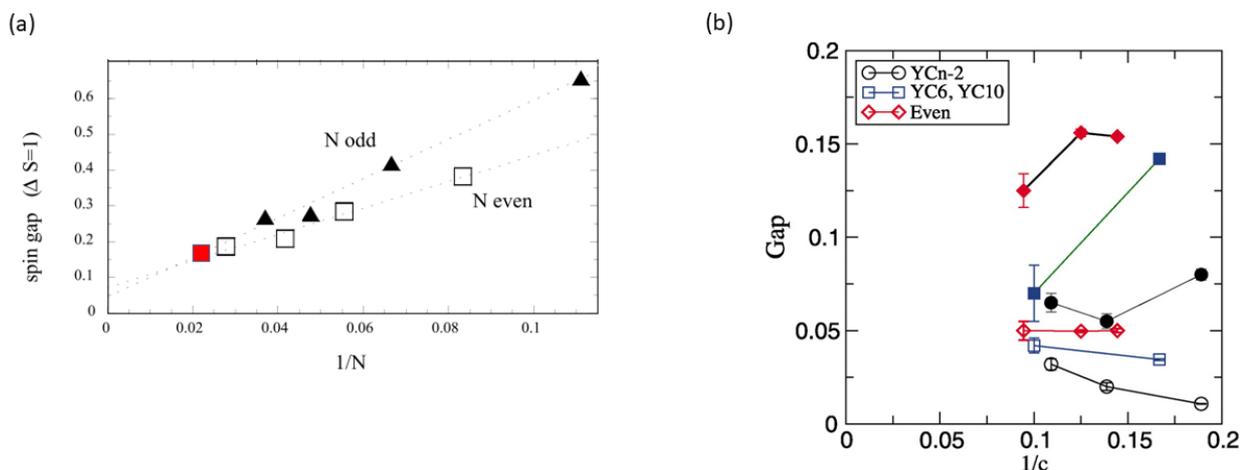


FIGURE 1.6 – (a) Taille du gap singulet-triplet (excitations magnétiques) obtenu par ED en fonction de $1/N$. Le carré rouge correspond au résultat de [Läuchli et al., 2019]. D'après [Waldtmann et al., 1998]. (b) Taille du gap singulet-singulet (symboles vides) et singulet-triplet (symboles pleins) en fonction de l'inverse de la taille du cylindre pour le calcul DMRG et pour différentes conditions périodiques imposées sur les bords du cylindre (couleurs). D'après [Yan et al., 2011].

Une première façon de caractériser l'état liquide de spins réalisé pour le modèle HAFK est de rechercher la présence ou non d'un gap dans les excitations élémentaires et de calculer l'énergie du fondamental ϵ_0 (souvent donnée en unités de J). Historiquement, les premiers calculs numériques ont été réalisés par diagonalisation exacte (ED) de l'hamiltonien. La méthode ED est intéressante car c'est une méthode exacte mais elle est limitée par le nombre de sites N considérés. La diagonalisation se fait en effet sur un hamiltonien de dimension 2^N , la complexité d'un tel calcul est donc exponentielle. Au moment de rédiger ce manuscrit, l'actuel record porte sur un cluster de $N = 48$ sites [Läuchli et al., 2019]. Les résultats de cette étude semblent privilégier un liquide de spins avec des propriétés topologiques mais ne pointent pas clairement vers un liquide \mathbb{Z}_2 et ne montrent pas de tendance vers un état VBC. Le gap singulet-triplet $\Delta_1 = 0.168J$ obtenu sur ce système de taille finie est concordant avec d'autres études utilisant la même méthode numérique [Lecheminant et al., 1997] [Waldtmann et al., 1998]. En revanche, il est très difficile d'extrapoler la valeur du gap dans la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$ par la méthode ED comme on peut le voir sur la Figure 1.6(a) [Sindzingre and Lhuillier, 2009].

Des études par DMRG (Density Matrix Renormalization Group) sur des systèmes beaucoup plus grands ont conclu à la présence d'un gap dans les excitations magnétiques suggérant un liquide de spins de type \mathbb{Z}_2 gappé [Jiang et al., 2008] [Yan et al., 2011]. La valeur du gap singulet-triplet est extrapolée à $\Delta_1 = 0.055(5)$ dans [Jiang et al., 2008]. Les auteurs de [Depenbrock et al., 2012], utilisant la même méthode de DMRG que [Yan et al., 2011], obtiennent un gap singulet-triplet dans la limite thermodynamique $\Delta_1 = 0.13(1)$ et suggèrent aussi un état liquide de spins de type \mathbb{Z}_2 . L. Messio et al. montrent qu'un état liquide de spin chiral topologique est également compatible avec les données de DMRG publiées [Messio et al., 2012]. Les méthodes de DMRG ne convergent en revanche pas toutes vers la même nature de l'état fondamental du modèle HAFK. En effet, une étude très récente propose au contraire la stabilisation d'un liquide de spins de type $U(1)$ avec des excitations sans gap. Les auteurs montrent que le gap non nul obtenu dans les articles [Yan et al., 2011] et [Depenbrock et al., 2012] est un artefact numérique dû aux choix des conditions périodiques imposées sur les bords du cylindre et de la taille finie de ce dernier [He et al., 2017]. Pour être complet, d'autres méthodes numériques comme la méthode MERA (Multiscale Entanglement Renormalization Ansatz) [Evenbly and Vidal, 2010], la méthode ED basée sur un modèle de dimère quantique [Poilblanc et al., 2010] ou des développements en série à haute température (HTSE) [Singh and Huse, 2008] concluent à un état VBC avec une périodicité de type "pinwheel" englobant 36 spins. L'énergie du fondamentale obtenue par DMRG dans [Yan et al., 2011] est toutefois la plus basse obtenue dans la littérature et suggère quand même des excitations gappées.

Nous pouvons d'autre part noter que de plus en plus d'articles semblent converger vers un état fondamental liquide de spins avec des excitations non gappées $\Delta_1 = 0$ formant des cônes de Dirac [Ran et al., 2007] [Iqbal et al., 2011] [Jiang et al., 2019].

Malgré d'intenses efforts et des méthodes de calculs de plus en plus diverses et complexes, le problème de l'état fondamental du modèle HAFK reste sans consensus dans la communauté scientifique en particulier à cause de la proximité en énergie des différents états proposés. Dans ce contexte, il est souhaitable de trouver des matériaux modèles s'approchant au mieux du modèle HAFK. Ces dernières années, le matériau emblématique du modèle HAFK est l'herbertsmithite.

1.4 Le composé herbertsmithite : première réalisation expérimentale du modèle HAFK

L'herbertsmithite fait référence au nom du minéralogiste anglais G. F. Herbert Smith qui en Mars 1905 annonce la découverte d'un nouvel oxyde de chlore, rapporté du Chili, polymorphe de l'atacamite (de réseau orthorhombique) qu'il nomme alors la paratacamite (de réseau rhomboédrique) de formule chimique $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$

[Herbert Smith, 1906]. Un siècle plus tard, après la découverte d'un autre polymorphe appelé clinooatacamite (de réseau monoclinique), la formule de la paratacamite est rectifiée après la découverte de zinc, initialement non détecté, dans sa structure [Braithwaite et al., 2004].

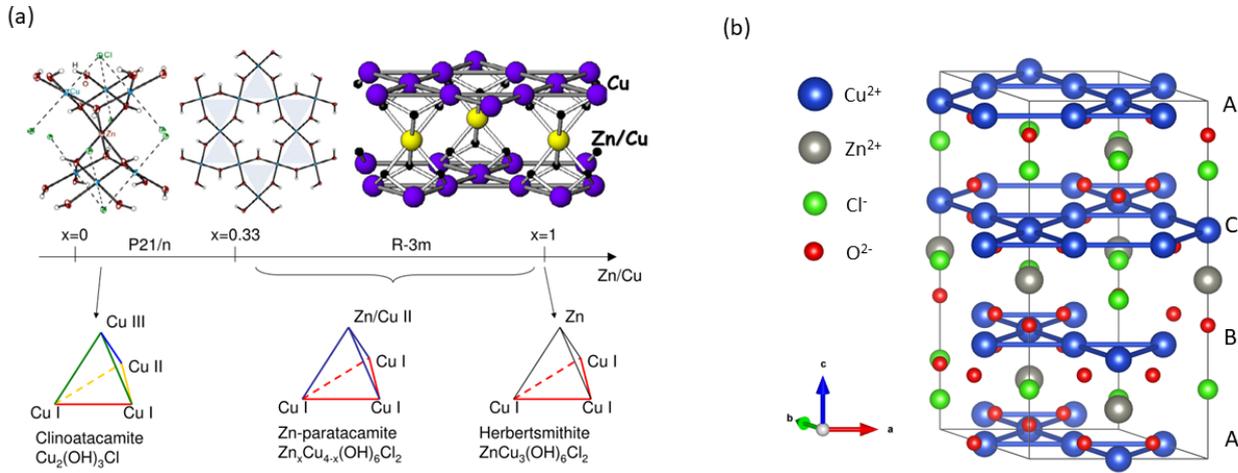


FIGURE 1.7 – (a) Diagramme de phase structural de la clinooatacamite à l'herbertsmithite. D'après [Mendels and Bert, 2016]. (b) Structure de l'herbertsmithite visualisée par le logiciel VESTA [Momma and Izumi, 2011] d'après les paramètres structuraux donnés dans [Shores et al., 2005]. Nous pouvons voir les plans kagome formés par les ions cuivres Cu^{2+} suivant un empilement de type ABC.

La clinooatacamite, de groupe d'espace $P2_1/n$ (groupe d'espace n°14), possède des ions cuivres Cu^{2+} de spin électronique $S = 1/2$ ($[Cu^{2+}]_{29} : [Ar]_{18}3d^9$) se plaçant sur trois sites distincts suivant une structure de type pyrochlore distordue : les cuivres Cu I et Cu II se placent à la base du tétraèdre tandis que le cuivre Cu III se place sur le site apical [Grice et al., 1996]. Les ligands OH^- autour du Cu III forment un environnement octaédrique ce qui, sous l'effet du champ cristallin, subdivise les orbitales $3d$ en deux groupes t_{2g} (triplet de basse énergie) et e_g (doublet de plus haute énergie). Comme l'électron célibataire peut se placer sur une des deux orbitales du doublet e_g dégénéré, le complexe octaédrique se distord pour minimiser son énergie rendant les cuivres Cu I et Cu II inéquivalents : c'est l'effet Jahn-Teller [Jahn and Teller, 1937]. Lorsque le Cu III est remplacé par du zinc Zn^{2+} non magnétique ($[Zn^{2+}]_{30} : [Ar]_{18}3d^{10}$) comme c'est le cas dans la paratacamite, il n'y a plus d'effet Jahn-Teller. À partir de la concentration en zinc $x = 1/3$, la clinooatacamite devient la paratacamite, de formule chimique $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6Cl_2$, qui stabilise une symétrie rhomboédrique $R\bar{3}m$ (groupe d'espace n°166, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$). Dans ces composés, les cuivres Cu I et Cu II deviennent équivalents, les triangles formant la base des tétraèdres sont alors équilatéraux et forment un réseau kagome décoré de spin $S = 1/2$ dans le plan (\hat{a}, \hat{b}) de la maille rhomboédrique. Par convention, le cuivre III sera alors appelé cuivre interplan ou cuivre hors plan. Le membre $x = 1$ des Zn_x -paratacamites est appelé "herbertsmithite" de formule chimique $Zn_1Cu_3(OH)_6Cl_2$. Les plans kagome forment un empilement de type ABC. Un résumé de la structure en fonction du taux de substitution en zinc x est donné sur la Figure 1.7.

Évolution des propriétés magnétiques en fonction de x

Les premières synthèses de poudres de Zn_x -paratacamites et d'herbertsmithite en laboratoire sont assez récentes (2005) [Shores et al., 2005] et ont suscité immédiatement l'intérêt de la communauté scientifique des liquides de spins.

En effet, la susceptibilité mesurée par SQUID des Zn_x -paratacamites suit une loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T-\theta_{CW}}$ à

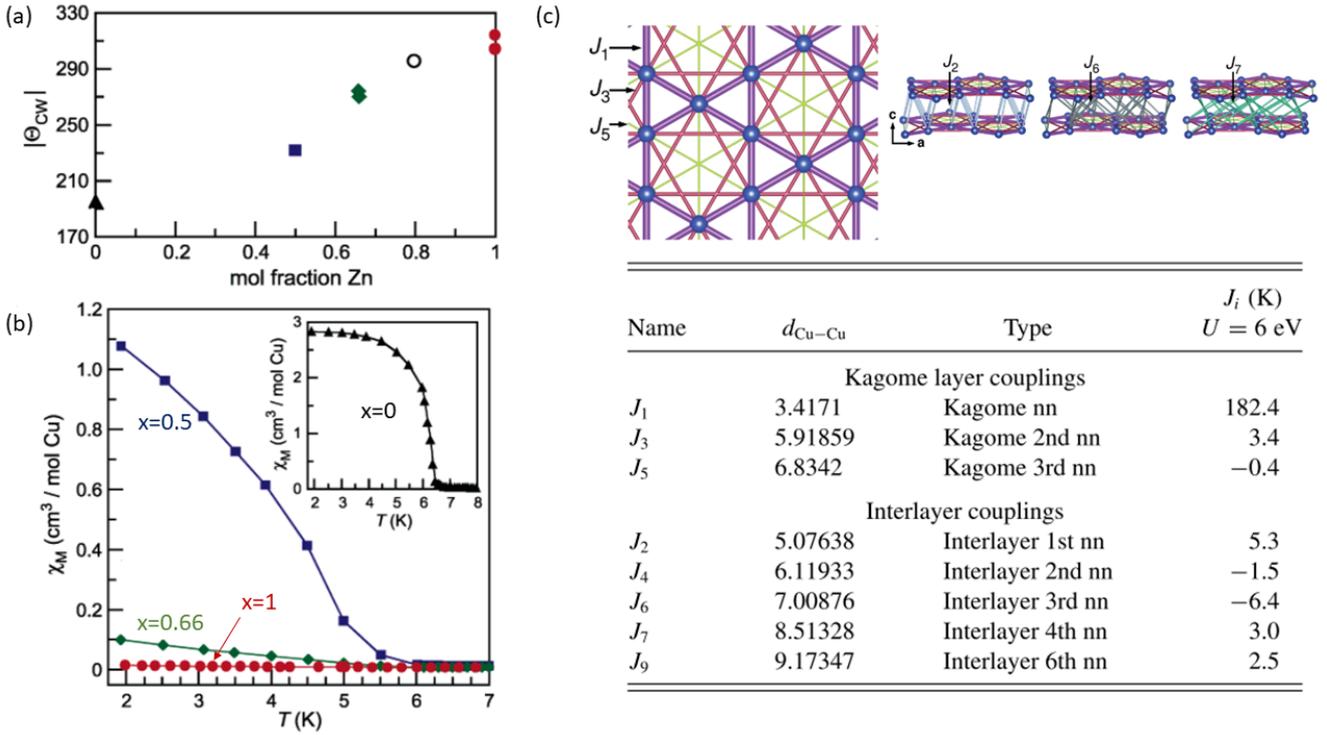


FIGURE 1.8 – (a) Évolution de la température de Curie-Weiss obtenue à haute température dans la famille des Zn_x -paratacamites. (b) Susceptibilité à basse température pour différentes concentrations x . D’après [Shores et al., 2005]. (c) Définitions et valeurs des interactions d’échanges obtenues par DFT dans l’herbertsmithite. D’après [Jeschke et al., 2013].

haute température ($T > 150\text{K}$) avec des températures de Curie-Weiss négatives inférieures à $\theta_{CW} = -185\text{K}$. La plus grande valeur de $\theta_{CW} \sim -315\text{K}$ est obtenue pour l’herbertsmithite [Bert et al., 2007] [Helton et al., 2007] indiquant la présence d’une interaction antiferromagnétique forte dans les plans kagome, ingrédient essentiel du modèle HAFK. L’angle $\phi = \angle \text{Cu}^{2+} - \text{OH}^- - \text{Cu}^{2+}$ vaut 119° . L’évolution croissante de θ_{CW} avec x , présentée sur la Figure 1.8(a), suggère la présence une interaction ferromagnétique faible entre les cuivres interplans et les cuivres du plan. Nous commenterons cette évolution un peu plus en détail dans le Chapitre 4. Dans l’herbertsmithite, l’angle $\angle \text{Cu}^{\text{kagome}} - \text{OH}^- - \text{Cu}^{\text{interplan}}$ vaut 96.5° ce qui suggère un basculement de la nature des interactions autour de 100° . Notons qu’une interaction antiferromagnétique premier voisin de l’ordre de $J_1 \sim -12\text{K}$ est obtenue dans la kapellasite, un polymorphe de l’herbertsmithite, pour un angle $\phi = 105^\circ$.

D’autre part, un calcul des interactions d’échanges par DFT (Density Functional Theory) indique une interaction premier voisin antiferromagnétique $J_1 = -182.4\text{K}$ supérieure d’un facteur 30 aux autres interactions intra et interplans proches voisins (voir Figure 1.8(c)) [Jeschke et al., 2013] ce qui fait de l’herbertsmithite un matériau idéal pour étudier le modèle HAFK.

Tandis que les mesures de susceptibilité montrent le développement d’un ordre magnétique à $T \sim 6.5\text{K}$ dans la clinoatacamite, cette transition disparaît progressivement lorsque x augmente comme on peut le voir dans les mesures de susceptibilité par SQUID sur la Figure 1.8(b). Des mesures sur poudre de Zn_x -paratacamites par μSR (Muon Spin Rotation and Relaxation), technique spectroscopique permettant de mesurer des petits champs magnétiques locaux (*i.e.* à proximité de l’implantation des muons dans l’échantillon), montrent effectivement la disparition complète de l’ordre magnétique pour $x \geq 0.66$ [Mendels et al., 2007]. Dans ces mesures, le signal μSR est constitué de deux composantes à basse température : une composante décrivant la présence d’un champ statique, soit la “fraction volumique gelée” de l’échantillon, et une décrivant la présence d’un champ fluctuant. Comme on peut le voir sur

la Figure 1.9, la fraction gelée diminue progressivement lorsque x augmente jusqu'à disparaître complètement pour $x = 0.66$ laissant présente uniquement la composante dynamique du champ local. Dans l'herbertsmithite, aucun gel magnétique n'est détecté jusqu'à la température $T = 20\text{mK}$: c'est le premier indice expérimental de la stabilisation d'un état liquide de spins dans ce composé. Dans la limite des barres d'erreurs expérimentales, la borne supérieure d'un moment ordonné compatible avec les mesures de μSR serait de $6 \times 10^{-4} \mu_B$ [Mendels and Bert, 2016].

Les mesures des quantités thermodynamiques montrent en revanche la présence de spins quasi-libres, où "défauts", dont la réponse à basse température domine celle des plans kagome. Dans les mesures de susceptibilité, cette réponse prend la forme d'une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie-Weiss de l'ordre de $\theta_d \sim -1\text{K}$ et une aimantation de type Brillouin à basse température (voir Figure 1.10(a)) [Bert et al., 2007] [De Vries et al., 2012]. Dans les mesures de chaleur spécifique, elle prend la forme d'une anomalie de Schottky électronique d'un système à deux niveaux d'énergie [Helton et al., 2007] [de Vries et al., 2008] [Barthélemy, 2020] (voir Figure 1.10(b)).

Bien que la réponse des défauts semble relativement simple, celle de spins $S = 1/2$ quasi-libres, leur origine est vivement débattue. Même s'il n'est pas clair que cela produise des spins libres, on peut naturellement penser à la présence de défaut cuivre sur le site zinc. Effectivement, des mesures de diffraction anormale couplées à des mesures de structure locale par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), XANES (X-ray absorption Near-Edge Spectroscopy), RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering) et diffusion anormale de rayons X indiquent plutôt la présence de 10 – 15% de cuivres sur le site hors plan. Par contre, ces mesures ne trouvent pas ou peu de zinc dans les plans kagome [Freedman et al., 2010] [Smaha et al., 2020a]. Il faut donc admettre une légère non-stœchiométrie des composés bien que les mesures par ICP (Inductively Coupled Plasma) et AES (Atomic Emission Spectroscopy) indiquent un ratio cuivre/zinc généralement égal à 3 pour l'herbertsmithite, aux barres d'erreurs près.

Influence des défauts sur les mesures magnétiques locales

La présence des défauts domine complètement les mesures des grandeurs thermodynamiques macroscopiques à basse température. Il est donc nécessaire d'utiliser des sondes magnétiques locales. Dans ce cadre, des mesures par diffusion inélastique de neutrons sur monocristaux d'herbertsmithite deutérés ont révélé un continuum d'excitations attendu pour les spinons dans les liquides de spins [Han et al., 2012] bien que les excitations de basse énergie restent dominées par la contribution des défauts [Han et al., 2016b].

Les mesures par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), technique spectroscopique que nous présenterons dans le Chapitre 3, sont idéales pour sonder le magnétisme local et les excitations dans les milieux inhomogènes comme c'est le cas dans l'herbertsmithite. Plusieurs noyaux ont été initialement utilisés : le chlore ^{35}Cl , le proton ^1H et le cuivre ^{63}Cu [Imai et al., 2008]. Mais les noyaux d'oxygène sont bien mieux couplés aux plans kagome. En revanche, ^{16}O (abondant naturellement à 99.8%) ne possède pas de spin nucléaire. Il faut donc enrichir en ^{17}O (abondant à 0.02%) lors de la synthèse de l'échantillon pour réaliser des mesures RMN de ce noyau.

Les premières mesures d' ^{17}O sur poudre montrent une différence marquée de la susceptibilité locale mesurée par RMN par rapport à la susceptibilité macroscopique mesurée par SQUID [Olariu et al., 2008]. En effet, la susceptibilité locale marque un maximum vers $T = 60\text{K}$ avant de diminuer et signe un renforcement des corrélations antiferromagnétiques à partir de cette température. Ces premières mesures montrent la présence d'une contribution de défaut se mélangeant à la contribution intrinsèque des plans kagome. Plus tard, des mesures de contraste sur monocristal identifient en fait deux sites de défauts [Fu et al., 2015] [Khuntia et al., 2020] appelés D1 et D2 dans l'article [Khuntia et al., 2020] (voir Figure 1.11(a)) qu'il est possible de contraster du fait de temps de relaxation plus longs sur ces sites. Leur susceptibilité respective se comporte de manière assez différente en température. La susceptibilité du défaut D1 suit une loi de Curie-Weiss $\frac{C_{D1}}{T - \theta_{D1}}$ avec $\theta_{D1} \sim -1\text{K}$ à basse température indiquant un

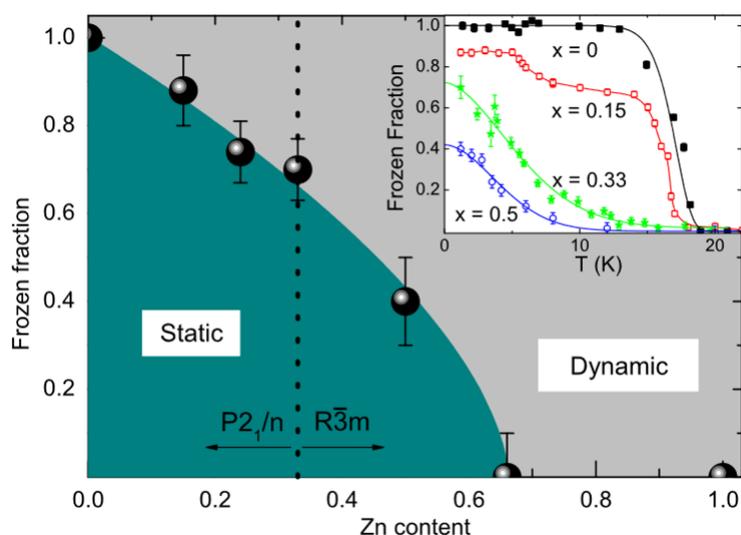


FIGURE 1.9 – Diagramme de phase magnétique représentant la fraction gelée extrapolée à $T = 0$ en fonction de x dans la famille des Zn_x -paratacamites. En insert : évolution de la fraction gelée en fonction de la température pour différents échantillons représentatifs de la diminution de la fraction gelée. D'après [Mendels et al., 2007] et [Mendels and Bert, 2016].

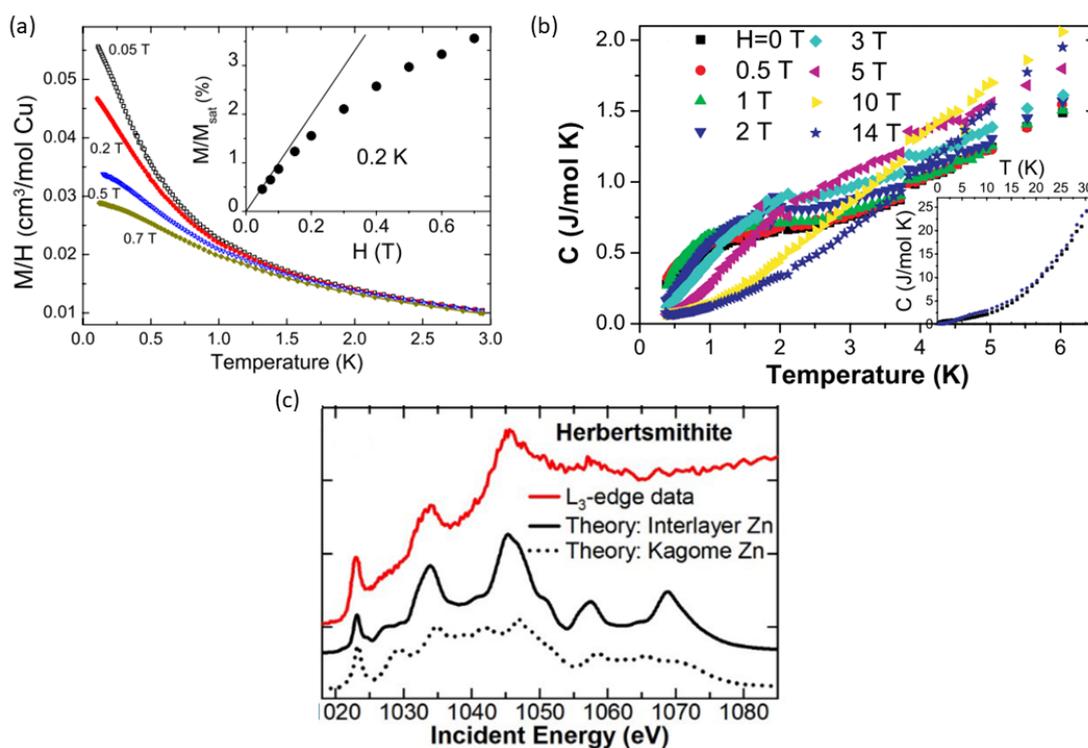


FIGURE 1.10 – (a) Susceptibilité mesurée par SQUID à basse température pour différents champs magnétiques appliqués. En insert : aimantation en fonction du champ magnétique à $T = 0.2K$. D'après [Bert et al., 2007]. (b) Chaleur spécifique en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués. Plus le champ augmente, plus l'anomalie de Schottky se déplace vers les hautes températures. D'après [Helton et al., 2007]. (c) Mesures XANES au seuil L_3 du zinc à $T = 300K$. Les données expérimentales sont en rouge et les simulations avec du zinc hors plan ou dans les plans kagome sont représentées en ligne continues et en pointillées respectivement. D'après [Smaha et al., 2020a].

comportement de spins quasi-paramagnétiques. Ce défaut pourrait être attribué à la présence de cuivre hors plan sur le site du zinc, comme indiqué sur le Figure 1.11(b). La susceptibilité du défaut D2 quant à elle évolue peu en température et tend vers 0 lorsque la température tend vers 0. Cela indique une susceptibilité nulle des cuivres à proximité de ces noyaux. L'hypothèse de la formation de singulets de spins créés par la présence de lacunes de spins dans les plans kagome proposée dans [Rousochatzakis et al., 2009] est évoquée. Ces lacunes pourraient provenir de la présence de zinc dans les plans kagome ou dans la présence d'un mécanisme plus complexe traduisant l'influence des cuivres hors plan sur les sites kagome voisins. Notons que des mesures très récentes de la chaleur spécifique en champs intenses suggèrent la présence d'une dilution effective dans les plans kagome [Barthélemy, 2020].

La présence de ces sites de défauts complique grandement la mesure intrinsèque de la susceptibilité des plans kagome. En effet, les auteurs de l'article [Fu et al., 2015] obtiennent un comportement de la susceptibilité intrinsèque

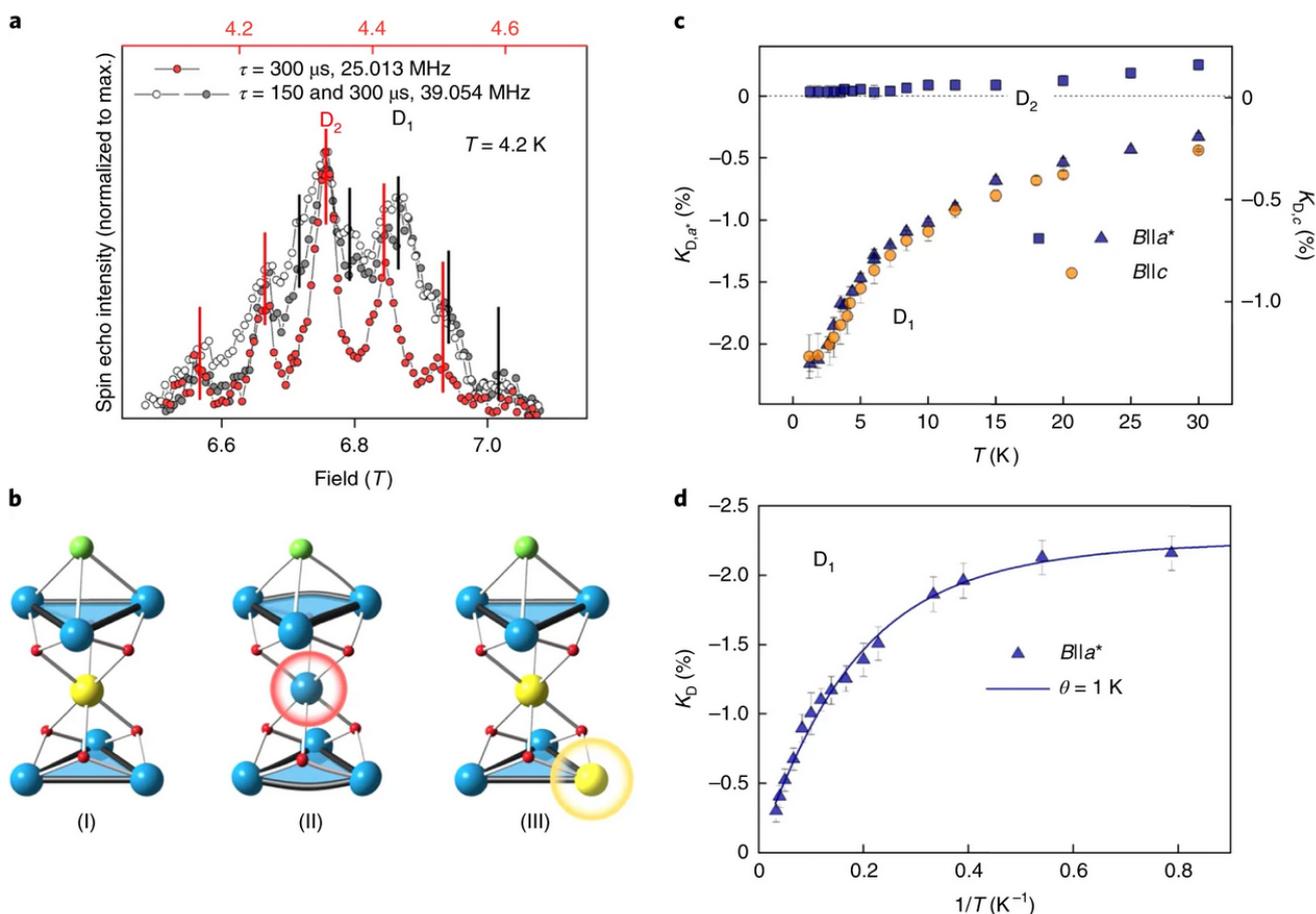


FIGURE 1.11 – (a) Identification des raies de défauts par contraste de T_2 dans l'herbertsmithite. Le spectre en couleur rouge a été pris à $\nu_0 = 25.013$ MHz tandis que les deux autres ont été pris à $\nu_0 = 39.054$ MHz. Les échelles de champ en abscisses ont simplement été traduites pour faire correspondre la raie centrale du site D_2 . Dans cette représentation, les satellites quadrupolaires appartenant au même site magnétique se superposent ce qui permet d'identifier deux sites différents. Notons que la raie du site D_2 est très fine à $T = 4.2$ K. (b) Types d'environnements magnétiques possibles pour l' ^{17}O . (c) Shift magnétique des raies de défauts. Le shift D_2 est associé à l'environnement (III) (zinc dans le plan kagome) ou à une réponse non triviale des cuivres du plan dans la situation (II) sur la figure (b) tandis que D_1 est associé à l'environnement (II) (cuivre sur le site interplan). (d) Shift du site D_1 en fonction de l'inverse de la température. La ligne continue est un ajustement en loi de Curie-Weiss avec $\theta \simeq -1$ K. D'après [Khuntia et al., 2020].

en loi exponentielle activée compatible avec un liquide de spins avec un gap de spins de l'ordre de $10K$ à champ nul et se fermant sous champ [Fu et al., 2015]. En revanche par des méthodes de contraste permettant de mieux isoler la contribution des plans kagome, les auteurs de [Khuntia et al., 2020] démontrent l'absence de gap par les mesures de temps de relaxation sur le site kagome. La susceptibilité locale semble compatible avec un liquide de spins de type $U(1)[0, \pi]$ proposé théoriquement pour le modèle HAFK [Ran et al., 2007] [Hermele et al., 2008] avec des spinons formant des cônes de Dirac à champ nul.

Autres déviations du modèle HAFK dans l'herbertsmithite

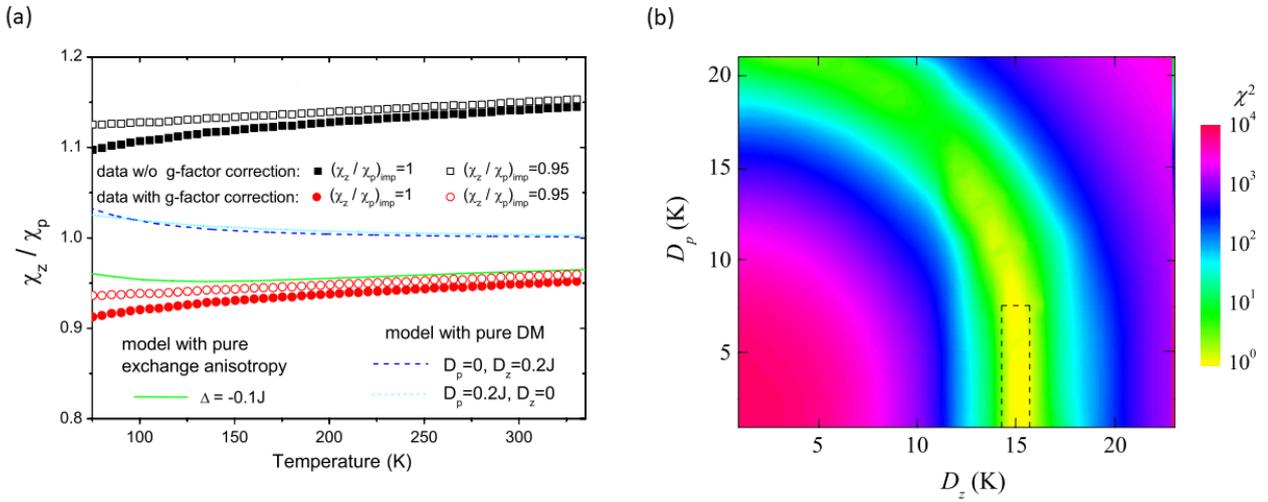


FIGURE 1.12 – (a) Rapport χ_z/χ_p en fonction de la température avec (en noir) ou sans (en rouge) correction $\chi_z^{imp}/\chi_p^{imp} = 0.95$ sur l'anisotropie de susceptibilité des défauts. La ligne verte correspond au rapport χ_z/χ_p calculée par HTSE avec une anisotropie d'échange dans l'hamiltonien de Heisenberg (voir texte principal). D'après [Han et al., 2012]. Résultat de l'ajustement du spectre ESR à température ambiante par un hamiltonien de type Dzyaloshinskii-Moriya de paramètre D_p et D_z . Les couleurs représentent l'erreur sur l'ajustement. D'après [Zorko et al., 2008].

Bien que se rapprochant idéalement du modèle HAFK, il existe naturellement de faibles perturbations ($\geq 0.1J_{kago}$) dans l'herbertsmithite. Des mesures d'aimantation sur monocristal ont révélé la présence d'une faible anisotropie de la susceptibilité [Han et al., 2012]. Pour $T > 20K$, l'herbertsmithite possède un axe de facile aimantation suivant l'axe \hat{c} tandis que pour $T < 20K$, lorsque la réponse des défauts dominant, le plan (\hat{a}, \hat{b}) devient un plan de facile aimantation. Deux hypothèses sont soulevées pour expliquer une telle anisotropie. La première est la présence d'une anisotropie d'échange dans l'hamiltonien de Heisenberg. Un modèle de type XXZ $\hat{H}_{XXZ} = J \sum_{\langle i,j \rangle} (\Delta (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + S_i^z S_j^z)$ avec $\Delta = 0.9$ semble compatible avec les données de susceptibilité à haute température (voir Figure 1.12(a)) [Han et al., 2012]. L'autre hypothèse serait la présence d'une anisotropie de type Dzyaloshinskii-Moriya (DM) $\hat{H}_{DM} = \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ autorisée par l'absence de centre d'inversion entre deux cuivres du plan kagome [Moriya, 1960]. L'influence de l'interaction DM peut être importante. Des calculs par diagonalisation exacte suggèrent une transition de phase à température nulle de l'état liquide de spins à un état ordonné de type Néel pour $|D| \geq 0.1J_1$ [Cépas et al., 2008]. Les premières mesures d'ESR sur poudre d'herbertsmithite ont permis de mettre une borne supérieure à la composante orthogonale aux plans kagome $D_z = 0.06(2)J_1$ (soit $\sim 15K$, voir Figure 1.12(b)) [Zorko et al., 2008]. La composante parallèle aux plans D_p est trouvée négligeable. Ces mesures sont compatibles avec l'estimation du point critique quantique obtenue par diagonalisation exacte mentionnée précédemment. L'interaction DM pourrait également jouer un rôle dans la phase magnétique gelée induite

sous champ magnétique détectée par RMN [Jeong et al., 2011].

L'herbertsmithite est pour le moment le matériau se rapprochant le plus idéalement du modèle HAFK. Il est nécessaire cependant, du fait des nombreux débats que soulèvent les mesures dans ce matériau, de sonder la physique dans des systèmes analogues afin de comprendre plus amplement le rôle des perturbations aux modèle HAFK et de généraliser (ou non) les résultats obtenus dans l'herbertsmithite. C'est dans ce cadre théorique et expérimental que nous présentons dans ce manuscrit de thèse une étude sur une nouvelle famille de composés à géométries kagome décorés de spins $1/2$: les Zn-barlowites et les Zn-claringbullites.

Resumé du Chapitre 1

- ❑ Dans ce chapitre, nous avons introduit le concept de liquide de spins quantique en prenant l'exemple de la chaîne de spins $1/2$. Cette phase magnétique exotique de la matière ne présente pas d'ordre à grande distance à température nulle et plus généralement ne brise spontanément aucune symétrie. Les excitations de spins associées sont des excitations fractionnaires appelés "spinons" portant un spin $1/2$. Cet état est caractérisé par la présence de singulets et la fonction d'onde associée est construite par la superposition quantique des pavages possibles des singulets sur le réseau (état RVB).
- ❑ Pour des réseaux de dimension $D \geq 2$, le concept de frustration magnétique est un ingrédient essentiel pour stabiliser une telle phase par rapport à un état classique de Néel. Anderson propose qu'une telle phase liquide de spins pourraient permettre d'expliquer la physique des supraconducteurs à haute température critique. **Le réseau kagome s'avère être le candidat idéal pour stabiliser un état liquide de spins** dans un modèle de Heisenberg antiferromagnétique avec des couplages premiers voisins.
- ❑ Nous avons présenté une méthode de classification des différents liquides de spins par un modèle de champ moyen. Un liquide de spin est communément appelé par son IGG (Invariance Gauge Group). Chaque liquide de spins est classé par rapport aux symétries du réseau qu'il préserve ainsi que par son invariant de jauge. Nous nommons quelques classes de liquides de spins physiques, c'est-à-dire stables après fluctuations de champ de jauge et présentons le caractère gappé ou non de leurs excitations.
- ❑ Nous avons présenté quelques résultats numériques obtenus dans la littérature pour le modèle HAFK (Heisenberg Antiferromagnétique premiers voisins sur réseau Kagome). Il apparaît qu'il n'y a, à l'heure actuelle, **pas de consensus des modèles numériques sur l'état fondamental du modèle HAFK**.
- ❑ Nous avons introduit le matériau emblématique de la réalisation expérimentale la plus proche du modèle HAFK : l'herbertsmithite. Les mesures par μ SR montrent que ce matériau ne possède pas d'ordre magnétique jusqu'à $T = 50mK \sim \frac{J}{4000}$. Les mesures des grandeurs thermodynamiques sont dominées par la réponse des défauts à basse température cachant la réponse intrinsèque des plans kagome. Les mesures par diffusion inélastique de neutrons mettent en évidence un continuum d'excitations à basse température et **les mesures de RMN convergent vers un spectre d'excitations magnétiques non gappé**.

Avec les débats actuels sur l'état fondamental du modèle HAFK et de l'herbertsmithite, il est nécessaire d'avoir d'autres candidats expérimentaux bien décrits par le modèle HAFK, *i.e.* avec des perturbations faibles et un peu différentes de celles de l'herbertsmithite. Nous présenterons dans cette thèse des mesures sur une nouvelle famille de composés kagome : **les Zn-barlowites** et les **les Zn-claringbullites**.

Chapitre 2

Etat de l'art de la famille des Zn_x -barlowites et des Zn_x -claringbullites

La compréhension de la physique de la barlowite évolue rapidement et il est pertinent que nous exposions d'abord ici les principales découvertes faites sur ce composé. Ainsi, ces trois dernières années, une quinzaine d'articles de recherche sur la barlowite ont été publiés par quatre groupes de recherche internationaux. Nous présentons dans ce chapitre un état de l'art de la barlowite et de la famille des Zn_x -barlowites qui en découle. Nous faisons ressortir l'originalité physique de cette famille par rapport à d'autres composés kagome, et en particulier l'herbertsmithite. Nous présentons en fin de ce chapitre un autre composé isostructural à la barlowite : la claringbullite.

2.1 La barlowite : un nouveau composé au réseau kagome parfait

2.1.1 Historique et structure cristalline

À l'origine, la barlowite est un minéral découvert en 2014 dans la mine Great Australia dans l'état du Queensland au Nord-Est de l'Australie [Elliott et al., 2014]. Riche en oxyde de cuivre, cette mine possède également le minéral isostructural claringbullite présenté à la fin de ce chapitre. La barlowite est de couleur bleu ciel (voir Figure 2.1(a)) et tire son nom du géologue amateur et cristallographe anglais William Barlow (1845-1934) à qui l'on doit notamment la découverte et la classification des 230 groupes d'espaces cristallins à trois dimensions. De formule chimique $Cu_4(OH)_6FBr$, sa maille est hexagonale, son groupe d'espace à température ambiante est $P6_3/mmc$ (groupe d'espace n°194, $a=b=6.68\text{\AA}$, $c=9.27\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$). Les positions des atomes dans la maille hexagonale sont données dans le Tableau 2.1.

Synthétisée pour la première fois en laboratoire la même année que sa découverte géologique [Han et al., 2014], la barlowite possède trois ions cuivre équivalents (appelons les **Cu1**) formant un réseau kagome 2D parfait dans le plan (**a,b**) de la maille hexagonale. Les plans kagome suivent un empilement AA suivant **c** comme c'est le cas dans la kapellasite ou l'haydéite [Colman et al., 2010]. Les plans kagome sont séparés par des ions cuivre magnétiques interplans (nommons les **Cu2**). Les anions fluor se placent au centre des hexagones formés par les plans kagome, dans la zone interplans. Les liaisons chimiques fortes entre le fluor très électronégatif et les ions hydrogène l'entourant peuvent expliquer cet empilement des plans kagome, différent de celui présent dans l'herbertsmithite (voir Chapitre 1). Les anions brome se placent, eux aussi dans la zone interplans, de façon alternative avec les Cu2 au centre des triangles formés par les Cu1. L'originalité structurale de la barlowite par rapport à l'herbertsmithite, se

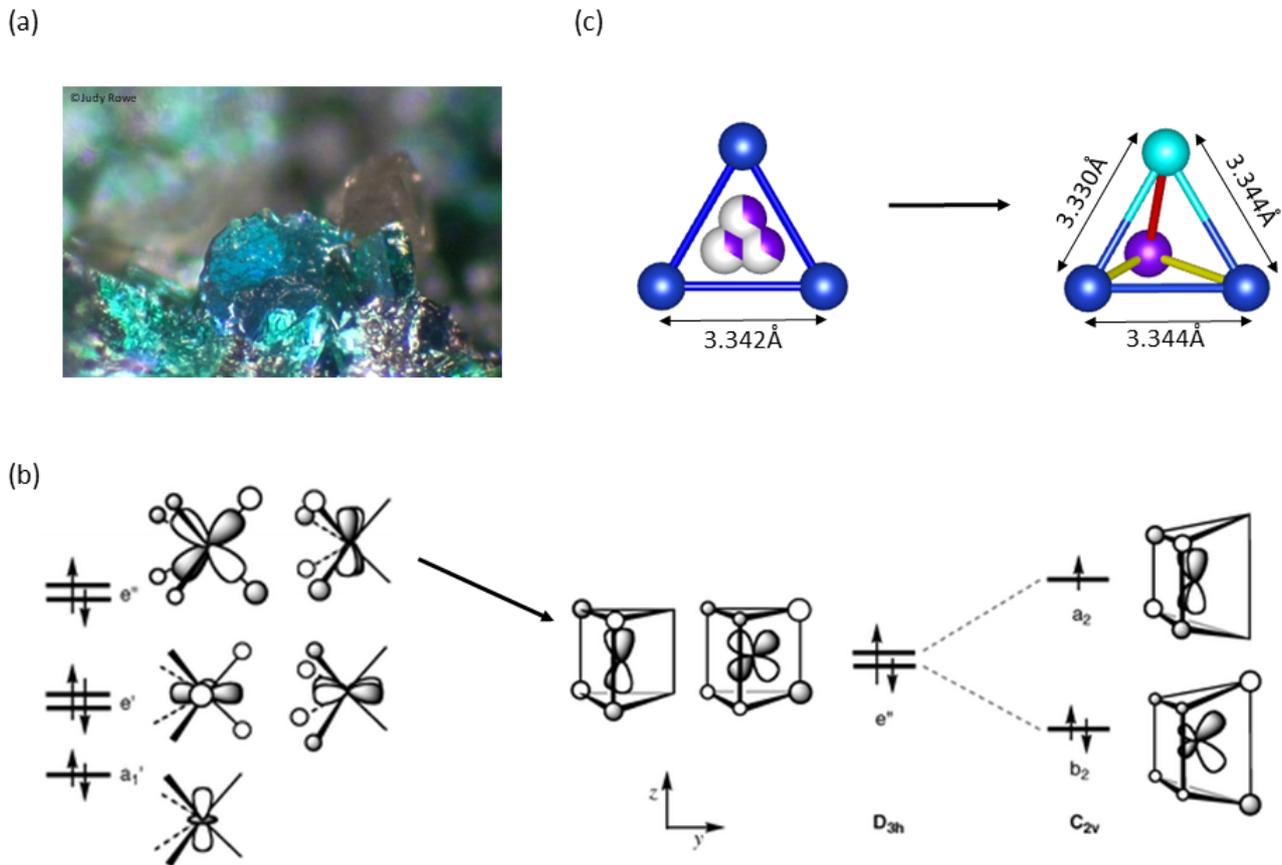


FIGURE 2.1 – (a) Photos de la barlowite prises dans la mine Great Australia, Cloncurry, Queensland, Australie. (b) Effet Jahn-Teller dans une configuration prismatique trigonale. Sous l'effet du champ cristallin généré par les atomes d'oxygène environnant, les orbitales d du cuivre se séparent en deux doublets e'' et e' et un singulet a_1 . Pour minimiser l'énergie électronique du doublet e'' , le réseau trigonal se déforme conduisant à figer le Cu2 à l'une des trois positions équivalentes $6h$. Les cuivres du plan kagome deviennent alors inéquivalents (d'après [Echeverría et al., 2009]). (c) Transformation de la géométrie d'un triangle du réseau kagome par effet Jahn-Teller dans la barlowite d'après les données cristallographiques publiées dans [Tustain et al., 2018]. Comme on peut le voir, la distorsion est assez faible.

Nom	Site (Wyckoff)	x	y	z	Occupation
Cu1	6g	1/2	0	0	1
Cu2	6h	0.62946	0.25893	1/4	1/3
F	2b	0	0	3/4	1
Br	2c	2/3	1/3	3/4	1
O	12k	0.20160	0.79840	0.90816	1
H	12k	0.12430	0.87570	0.86618	1

TABLE 2.1 – Tableau des positions cristallographiques des atomes présents dans la barlowite dans la maille hexagonale $P6_3/mmc$. Les coordonnées x , y et z sont données en fraction des longueurs de la maille élémentaire dans les directions \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} respectivement. D'après [Tustain et al., 2018].

situé dans la géométrie de l'environnement des cuivres interplans. Ces ions cuivres sont sur un site $6h$ (notation de Wyckoff) triplement dégénéré autour de la position symétrique $2c$. Les Cu2 adoptent un arrangement prismatique trigonal avec les oxygènes. Dans cette configuration structurale, ils sont Jahn-Teller actifs [Echeverría et al., 2009] comme les cuivres III dans la clinocatacamite (voir Chapitre 1), et, par conséquent, la géométrie du réseau est in-

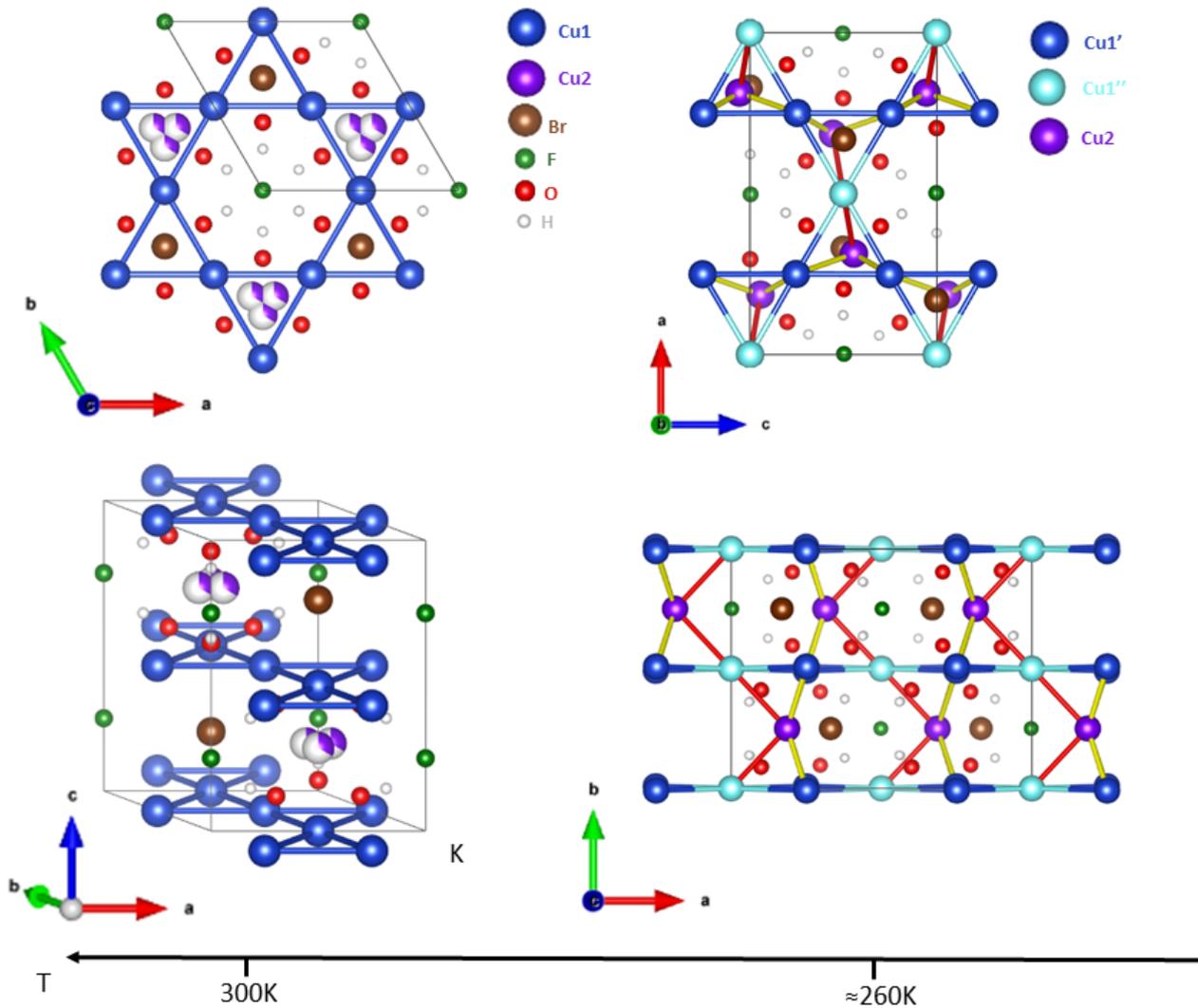


FIGURE 2.2 – Structure de la barlowite en fonction de la température. A 300K, la maille de la barlowite est hexagonale et les Cu2 ont une position triplement dégénérée avec une probabilité 1/3 d’être sur une des trois positions. A partir de 260K, la barlowite subit une transition structurale et les cuivres hors plan choisissent une des trois positions $6h$. Les plans kagome sont légèrement distordus, les cuivres du plan kagome deviennent alors inéquivalents (Cu1’ et Cu1’’ sur la figure).

stable [Jahn and Teller, 1937]. Les ligands Cu-O subissent des compressions et des distorsions comme on peut le voir sur la Figure 2.1(b) et la Figure 2.1(c). Une étude par diffraction de rayons X et de neutrons sur poudre et monocristaux menée en 2018 montre effectivement qu’à $T=110\text{K}$, la structure de la barlowite est modifiée par rapport à une structure hexagonale et adopte une maille orthorhombique ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) de groupe d’espace $Cmcm$ (groupe d’espace n°63) [Pasco et al., 2018]. La même année, en utilisant les mêmes techniques de diffraction, d’autres études [Tustain et al., 2018] [Smaha et al., 2018] [Feng et al., 2018a] indiquent que la barlowite subit une transition structurale à bien plus haute température ($T \simeq 260\text{K}$). Sa maille devient effectivement orthorhombique mais de groupe d’espace $Pnma$ (groupe d’espace n°62) où les Cu2 choisissent une des trois positions équivalentes $6h$: quatre liens chimiques Cu2-O deviennent courts et deux liens Cu2-O deviennent plus longs (voir Figure 2.1(c)). Les différentes méthodes de synthèse de la barlowite utilisées expliqueraient la variation de géométrie du réseau cristallin entre les échantillons. En effet, en utilisant deux méthodes de synthèse différentes, les auteurs de l’article [Smaha et al., 2018] obtiennent deux échantillons de barlowite structurellement identiques à température ambiante

mais avec une différence de structure à basse température, l'un devenant orthorhombique $Pnma$ et l'autre préservant une structure hexagonale mais de groupe d'espace $P6_3/m$ [Smaha et al., 2020b]. Dans ce dernier composé, trois quarts des triangles formant les plans kagome sont distordus et un quart sont équilatéraux, ce qui entraîne une différence des propriétés magnétiques qui seront commentées un peu plus loin dans ce chapitre.

Une étude plus récente par microscopie électronique à transmission (STEM) explique la persistance de la symétrie hexagonale $P6_3/mmc$ à haute température en mettant en évidence la présence d'un effet Jahn-Teller dynamique à ces températures [Henderson et al., 2019]. Les méthodes de diffraction ne voient qu'une position moyenne du Cu2 mais font émerger des paramètres de déplacement thermique U_{ij} importants dans les directions de déplacement du Cu2 (ici dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{b})) [R. Falvello, 1997]. Lorsque la température diminue, il y a une transition vers un ordre statique des Cu2. La température de transition peut être dépendante des conditions de synthèse, les défauts présents dans les échantillons déstabilisant la transition ordre/désordre des Cu2. L'analyse par DFT (Density Functional Theory) des énergies potentielles de surface sur le site du cuivre Cu2 montre qu'il est énergétiquement favorable que le réseau adopte une maille orthorhombique $Pnma$ plutôt que $Cmcm$, avec une transition $P6_3/mmc \rightarrow Cmcm \rightarrow Pnma$ possible mais sur une fenêtre en température trop réduite pour pouvoir être détectée. Au regard de ce qui a été produit dans la littérature, il nous semble judicieux d'appeler barlowite le cristal qui s'ordonne dans une structure $Pnma$ à basse température, c'est celui qui a été le plus étudié et reproduit dans la littérature. Nous avons représenté sa structure en fonction de la température sur la Figure 2.2. La barlowite adoptant un réseau hexagonal de groupe d'espace $P6_3/m$ à basse température sera appelée barlowite 2 [Smaha et al., 2018].

2.1.2 Modèle magnétique de la barlowite

Dans les oxydes de cuivre, l'interaction magnétique entre les ions cuivres se fait par l'intermédiaire d'un mécanisme de superéchange entre les orbitales d des ions Cu^{2+} et les orbitales p de l'oxygène. Dans nos composés, cette interaction se fait plutôt par l'intermédiaire du groupe hydroxyle OH^- et les règles de Kanamori et Goodenough sont légèrement modifiées (voir Chapitre 1) [Crawford et al., 1976].

Dans la barlowite, à haute température, la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie-Weiss $\theta_{CW} = -136\text{K}$, indiquant la présence d'une interaction antiferromagnétique relativement forte [Han et al., 2014]. Un ajustement de la susceptibilité haute température par un modèle pyrochlore déformé, sans prendre en compte la distortion des plans kagome pour $T \leq 260\text{K}$, conduit à considérer deux interactions magnétiques importantes : J_{kago} l'interaction antiferromagnétique entre cuivres du plan kagome et J_{int} une interaction ferromagnétique faible ($J_{int} \simeq -0.1J_{kago}$) entre les cuivres du plan et les cuivres hors plan (voir Figure 2.3(a)). À basse température, les mesures d'aimantation à bas champs ont permis de mettre en évidence une transition magnétique vers un ordre à longue portée à la température de Néel $T_{N1} \simeq 15\text{K}$ avec l'apparition d'un moment ferromagnétique faible de $0.05\mu_B/\text{Cu}$ (voir Figure 2.3(b)). Différentes transitions magnétiques sont observées à basse température ($T_{N2} = 13.8\text{K}$, $T_{N3} = 26\text{K}$) dans les mesures de chaleur spécifique ce qui indique des mécanismes de mise en ordre complexes. Les premières études par DFT font ressortir une interaction antiferromagnétique dans les plans kagome ($J_{kago} = -177\text{K}$) similaire à celle obtenue dans l'herbertsmithite. Cette ressemblance est en accord avec le fait que les angles $\angle(\text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu1})$ et les distances Cu1-O ($d_{\text{Cu1-O}}$) sont très proches entre les deux composés (117° dans la barlowite pour une distance $d_{\text{Cu1-O}}^B = 1.96\text{\AA}$, 119° dans l'herbertsmithite pour une distance $d_{\text{Cu1-O}}^H = 1.98\text{\AA}$). Du fait de la position non symétrique du Cu2, l'interaction entre les cuivres hors plan et les cuivres du plan kagome est plus complexe. En effet, comme mentionné dans le paragraphe précédent, deux liens chimiques Cu2-O sont courts et donnent lieu à une interaction ferromagnétique forte $J_{int,1} = 205\text{K}$, pour un angle $\angle\text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu2} = 88.6^\circ$, et quatre liens chimiques Cu2-O sont longs et en résulte une interaction ferromagnétique plus faible $J_{int,2} = 32\text{K}$, pour un angle $\angle\text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu2} = 107.1^\circ$ [Jeschke et al., 2015]. La moyenne de l'interaction Cu1-Cu2 donne $\langle J_{int} \rangle = 90\text{K} \simeq J_{kago}/2$. Une représentation des interactions d'échanges pertinentes

dans la barlowite est donnée sur la Figure 2.4(a). Les auteurs de l'étude par DFT des échanges magnétiques dans la barlowite ont calculé la susceptibilité magnétique correspondante par la méthode du développement de la susceptibilité par les séries hautes températures au dixième ordre. Ils ont pour cela considéré un modèle magnétique de type pyrochlore avec les interactions J_{kago} , $J_{int,1}$, $J_{int,2}$ et J_3 (voir Figure 2.4(a)). Le résultat obtenu, visible sur la Figure 2.4(b), donne une première approximation du comportement de la susceptibilité magnétique.

Des mesures d'aimantation sur monocristal de barlowite ont permis de montrer que l'aimantation nette ferromagnétique observée à basse température provenait d'une faible inclinaison des spins dans le plan (a,b) de la maille hexagonale (*i.e.* dans le plan kagome) [Han et al., 2016a]. L'ordre magnétique étant quasiment coplanaire, la valeur supérieure obtenue pour la composante dans le plan du vecteur Dzyaloshinsky-Moriya est $D_{\perp}^B \leq 0.006(6)J_{kago}$. Il serait intéressant de faire de l'ESR pour quantifier les deux composantes de ce vecteur d'anisotropie magnétique dans la barlowite. Pour rappel dans l'herbertsmithite, $D_{\perp}^H = 0.01(2)J_{kago}$ et $D_{//}^H = 0.08(1)J_{kago}$ [Zorko et al., 2008]. Une étude par diffraction de neutrons sur poudre a permis de préciser la structure magnétique de la barlowite. Celle-ci est correctement décrite par le groupe d'espace $Pn'm'a$ [Tustain et al., 2018] qui suppose un *canting* des spins des Cu2 dans le plan (a,c) de la maille orthorhombique $Pnma$ (anciennement (a,b) dans la maille hexagonale). Ces derniers portent un moment magnétique fort ($0.53\mu_B$ représenté en jaune sur la Figure 2.4(c)) par rapport aux spins du réseau kagome ($0.15\mu_B$ et $0.41\mu_B$ représentés en violet et bleu respectivement sur la Figure 2.4(c)). La somme des moments donne une aimantation nette ferromagnétique de $0.05\mu_B \cdot Cu^{-1}$ suivant l'axe \hat{c} de la maille orthorhombique ce qui est cohérent avec les mesures d'aimantation sur monocristal [Han et al., 2016a]. Ce modèle magnétique proposé pour la barlowite a été confirmé plus récemment [Smaha et al., 2020b]. Des mesures de champs magnétiques locaux par μ SR associées à des calculs par DFT au voisinage des sites de muons dans la barlowite sont également cohérents avec la structure magnétique $Pn'm'a$ [Tustain et al., 2020].

2.1.3 Présence de fluctuations magnétiques fortes ?

Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, la RMN permet de sonder la dynamique du champ magnétique local autour d'un spin nucléaire. La barlowite présente l'avantage de posséder naturellement des noyaux intéressants pour la RMN : 1H , ^{19}F , ^{79}Br et ^{81}Br . Ces deux derniers noyaux ont été utilisés pour sonder la dynamique du champ magnétique par des mesures de temps de relaxation spin-réseau T_1 [Ranjith et al., 2018]. Comme le montre la Figure 2.5, le rapport $1/T_1$ décroît presque linéairement avec la température en-dessous de la température de Néel $T_N \simeq 15K$ et montre la persistance de fluctuations assez fortes même très en-dessous de T_N . Pour un ordre anti-ferromagnétique, on s'attendrait à une décroissance beaucoup plus rapide de $1/T_1$ en-dessous de la température de transition [Narath et al., 1961] [Beeman and Pincus, 1968].

Les mesures de chaleur spécifique indiquent également que l'entropie relâchée à la transition magnétique correspond à 18% de $k_B \ln(2)$ (voir Figure 2.5(b)), valeur attendue pour un spin 1/2 complètement ordonné, et pourrait suggérer la formation de corrélations dynamiques ou statiques de spins à des températures bien supérieures à T_N [Han et al., 2014] [Smaha et al., 2018].

Peut-on attribuer ces fluctuations à la physique sous-jacente des plans kagome ? Du fait de la transition structurale, les plans kagome se distordent et les couplages entre les cuivres deviennent anisotropes. Des calculs de DMRG développés par Smaha et al. [Smaha et al., 2020b] sur le réseau kagome ont montré que, suivant l'anisotropie des interactions magnétiques dans les plans, les spins des plans kagome s'ordonnent. Le couplage additionnel des cuivres hors plan avec les cuivres du plan induit une transition magnétique vers un état ordonné classique $q = 0$ mais l'état fondamental des plans kagome est énergétiquement proche d'états magnétiques fluctuants. En revanche, leurs simulations numériques montrent que la barlowite **2** (de groupe d'espace $P6_3/m$, voir la fin du paragraphe 2.1.1) stabilise un état magnétique VBC (Valence Bond Cristal) proche en énergie d'un état liquide de spins quantique même si les interactions avec les cuivres hors plan sont négligées dans ces calculs.

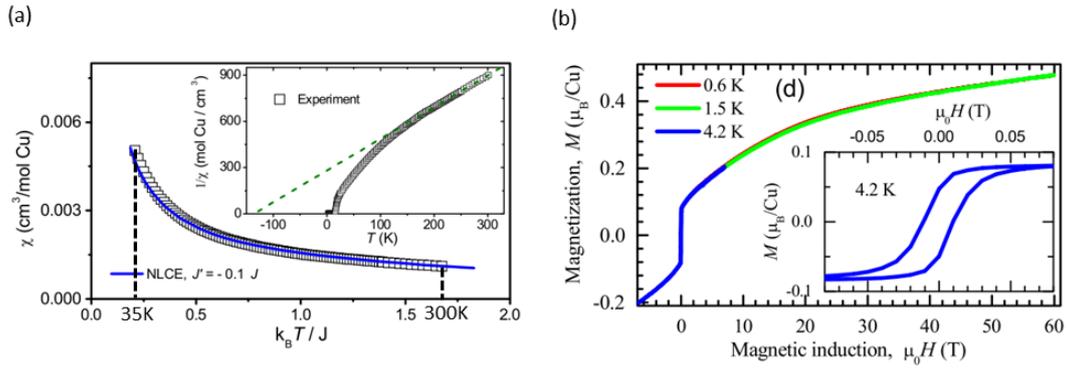


FIGURE 2.3 – (a) Susceptibilité de la barlowite mesurée sur poudre en fonction de la température renormalisée par $|J_{kago}| = 180K$ à $B=0.1T$. La ligne continue bleue est obtenue par NLCE (Numerical Linked Cluster Expansion) considérant une structure magnétique de type pyrochlore avec des interactions J_{kago} - J_{int} (voir le texte principal). En insert : inverse de la susceptibilité en fonction de la température. La ligne pointillée verte correspond à une loi de Curie-Weiss avec $\theta_{CW} = -136K$. (b) Aimantation en fonction du champ appliqué à différentes températures. En insert : aimantation en fonction du champ pour $|B| < 0.08T$ à $T=4.2K$. L'hystérésis correspond au développement d'un moment ferromagnétique de $0.05\mu_B/Cu$. D'après [Han et al., 2014].

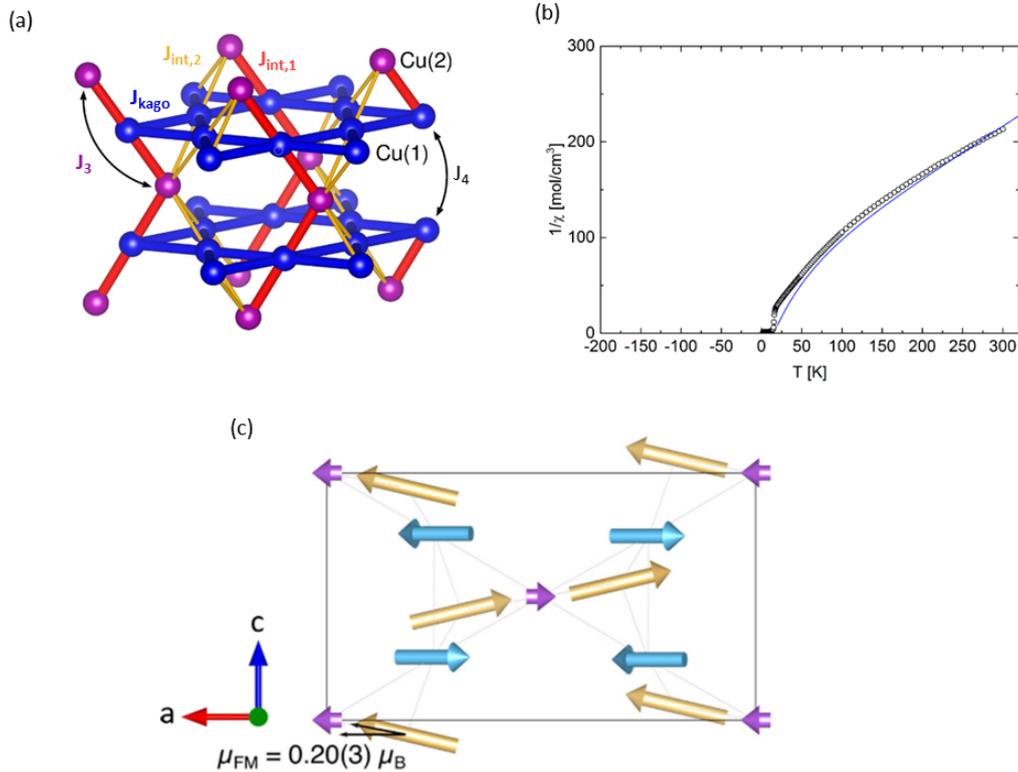


FIGURE 2.4 – (a) Représentation des échanges magnétiques importants dans la barlowite. (b) Inverse de la susceptibilité magnétique mesurée par SQUID à $B=0.1T$ sur monocristal pour $\mathbf{B} // \mathbf{c}$. La ligne bleue est la susceptibilité théorique calculée en utilisant le développement par les séries hautes températures (HTSE) au dixième ordre en utilisant : $J_{kago} = -177K$, $J_{int,1} = -0.94J_{kago}$, $J_{int,2} = -0.16J_{kago}$, $J_3 = 0.15J_{kago}$ et $J_4 = 0K$. D'après [Jeschke et al., 2015]. (c) Modèle magnétique $Pn'm'a$ de la barlowite à basse température, cohérent avec les mesures d'aimantation sous champ. Le moment net ferromagnétique est porté par les cuivres interplans (en jaune) dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{c}) de la maille orthorhombique. D'après [Tustain et al., 2018].

La présence d'une "queue 1/3" dans les expériences de relaxation du spin de muons dans la barlowite, caractéristique d'un ordre magnétique à longue portée où les fluctuations magnétiques ont complètement disparu, contredit néanmoins la présence de fluctuations en dessous de T_N dans la barlowite [Tustain et al., 2020].

La barlowite semble donc être un très bon système pour réaliser des états magnétiques originaux. Nous allons voir dans la partie suivante qu'il semble possible de détruire la transition magnétique en brisant le caractère magnétique tri-dimensionnel de la barlowite par la substitution chimique d'ions non-magnétiques sur le site du cuivre hors-plan.

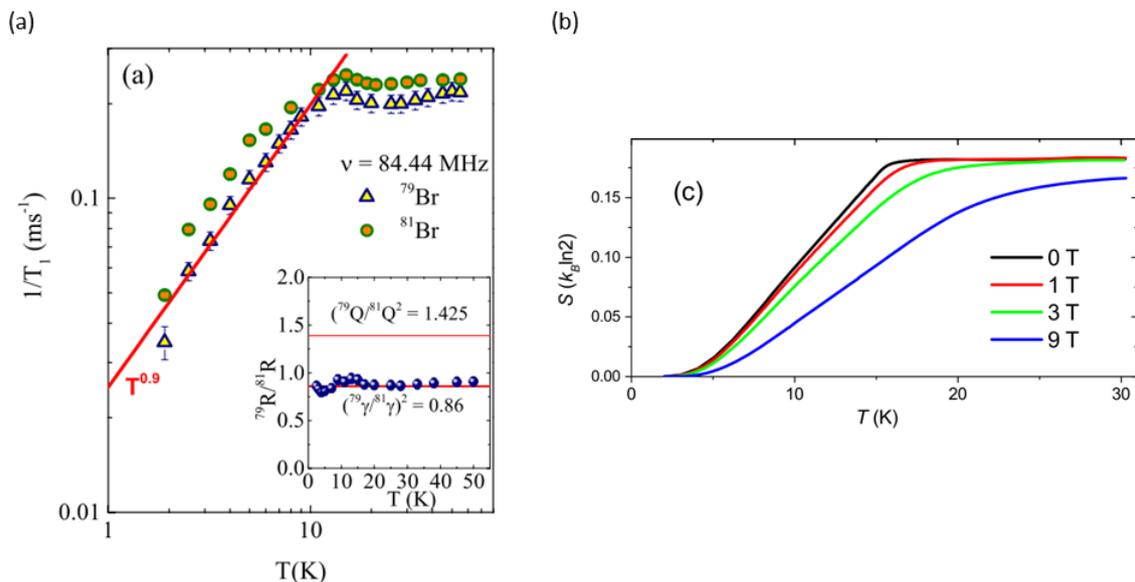


FIGURE 2.5 – (a) T_1^{-1} mesuré sur la raie centrale du ^{79}Br (triangle jaune) et du ^{81}Br (cercle orange) en fonction de la température représenté sur une échelle log-log. La droite rouge est un ajustement en $T^{-0.9}$. En insert : Rapport des temps de relaxation en fonction de la température. La ligne rouge épaisse correspond à la valeur attendue de ce rapport pour un mécanisme de relaxation purement magnétique tandis que la ligne rouge fine correspond à celle attendue pour un mécanisme purement quadrupolaire. D'après [Ranjith et al., 2018]. (b) Entropie normalisée par $k_B \ln(2)$ en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués. D'après [Han et al., 2014].

2.2 La famille des Zn_x -barlowites

Fort de l'historique sur la famille des Zn-paratacamites (voir Chapitre 1), la substitution des Cu2 par des atomes non magnétiques a tout de suite été envisagée pour supprimer le caractère magnétique 3D de la barlowite et ainsi révéler le magnétisme original des plans kagome.

2.2.1 Quelle substitution chimique pour la barlowite ?

Du fait du large espace créé entre les plans par les atomes de brome, il a initialement été pensé que des ions non magnétiques à grands rayons atomiques puissent substituer les cuivres interplans [Han et al., 2014]. De tels ions ne pourraient dès lors pas substituer un cuivre du plan kagome et le problème du désordre de substitution sur ce site, discuté dans l'herbertsmithite, ne se serait alors pas posé.

La stabilité de composés substitués M_1 , où M est un atome isovalent du cuivre et de spin électronique nul, pour former le composé stœchiométrique $M_1\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{FBr}$, a été étudiée par des calculs DFT en évaluant une énergie de "dopage" égale au coût énergétique de la substitution M/Cu (différence d'énergie entre les deux composés).

Ces calculs ont montré que, bien qu'il soit énergétiquement favorable de substituer l'ion M sur le site hors plan - et ce quel que soit l'ion M considéré - l'énergie de dopage sur le site du cuivre hors plan augmente lorsque le rayon atomique de l'ion M augmente [Liu et al., 2015] [Guterding et al., 2016]. De plus, il apparaît qu'un dopage sur le site du plan distord le réseau hexagonal en un réseau triclinique, ce qui abaisse l'énergie de dopage associée à ce site. Il y donc une compétition entre la géométrie du réseau, le rayon atomique du dopant et la stabilisation d'un dopage sur le site hors plan. Comme cela est montré Figure 2.6(a), les calculs montrent que l'utilisation de dopants à larges rayons atomiques favorise une substitution des cuivres du plan kagome plutôt que les cuivres hors plan. Pour ces dopants, le réseau kagome devient distordu, rendant les interactions dans le réseau kagome complexes. Seuls le magnésium Mg^{2+} , le zinc Zn^{2+} et l'étain trivalent Sn^{3+} laissent un dopage sur le site hors plan stable préservant ainsi la symétrie hexagonale $P6_3/mmc$ du réseau. Il est intéressant de noter que le désordre de substitution Cu/Zn ou Cu/Mg sur le site du cuivre interplan est trouvé beaucoup plus faible dans le cas de la Zn/Mg-barlowite que dans le cas de l'herbertsmithite (voir Figure 2.4(a)). *A priori*, on pourrait atteindre les composés stoechiométriques Zn_1 -barlowite ($Zn_1Cu_3(OH)_6FBr$) et Mg_1 -barlowite ($Mg_1Cu_3(OH)_6FBr$) avec un taux de défauts sur le site hors plan 10 fois plus faibles que celui observé dans l'herbertsmithite.

Pour ces deux composés, le modèle magnétique obtenu donne des interactions d'échanges dans la Zn_1 -barlowite et dans la Mg_1 -barlowite ($Mg_1Cu_3(OH)_6FBr$) presque identiques. Les seules interactions magnétiques non négligeables sont l'interaction antiferromagnétique premier voisin J_{kago} ($= -240$ K dans la Zn_1 -barlowite et -226 K dans la Mg_1 -barlowite) dans les plans kagome et l'interaction premier voisin J_4 ($= -15.4$ K dans la Zn_1 -barlowite et -13.4 K dans la Mg_1 -barlowite) entre les plans kagome (voir Figure 2.6(c)). Un état liquide de spin a été prédit sur ce modèle $J_{kago} - J_4$ pour un rapport $J_4/J_{kago} < 0.13 - 0.15$ [Götze and Richter, 2016], ce qui est le cas dans la Zn_1 -barlowite et la Mg_1 -barlowite. Ce modèle magnétique est quasi-identique à celui obtenu dans l'herbertsmithite. Cependant, dans l'herbertsmithite, l'empilement des plans kagome est différent, ce qui conduit à plusieurs chemins d'échanges globalement plus faibles que dans la Zn_1 ou la Mg_1 -barlowite [Jeschke et al., 2013]. La structure de bande obtenue pour la Zn_1 -barlowite est aussi très similaire à celle obtenue pour l'herbertsmithite (voir Figure 2.6(d)) pour les bandes de plus haute énergie pertinentes pour les propriétés magnétiques. La Zn_1 -barlowite et de la Mg_1 -barlowite sont finalement des très bons candidats à la réalisation expérimentale du modèle Heisenberg antiferromagnétique premier voisin et donc à la stabilisation d'un liquide de spins quantique. En pratique, à l'heure actuelle, seule la substitution au zinc a pu être réalisée avec succès.

2.2.2 Diagramme de phase structural et magnétique de la Zn-barlowite

Suivant la convention de notation utilisée par les premiers articles reportant des synthèses de Zn-barlowite, nous appellerons " x " la quantité de zinc introduite dans la barlowite donnant un échantillon de Zn_x -barlowite, de formule chimique $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6FBr$. Chimiquement, la barlowite est synthétisée par une réaction hydrothermale dans un autoclave en combinant, en proportion stœchiométrique, les réactifs suivant : $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, $CuBr_2$ (ou $HBrO_4$ ou HBr), NH_4F et de l'eau. Pour produire des échantillons de Zn_x -barlowite, une partie du $CuBr_2$ est remplacée par du $ZnBr_2$.

Dans la littérature, un certain nombre d'échantillons de Zn_x -barlowite a été synthétisé par différentes équipes de recherche. Le Tableau 2.2 présente un récapitulatif des valeurs de x pour ces échantillons ainsi que les différentes techniques utilisées pour déterminer ces taux de substitution.

Diagramme de phase structural en fonction de x

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, la barlowite subit une transition structurale du fait d'une transition ordre/désordre par effet Jahn Teller des cuivres hors plan. L'ion Zn^{2+} en revanche est un ion

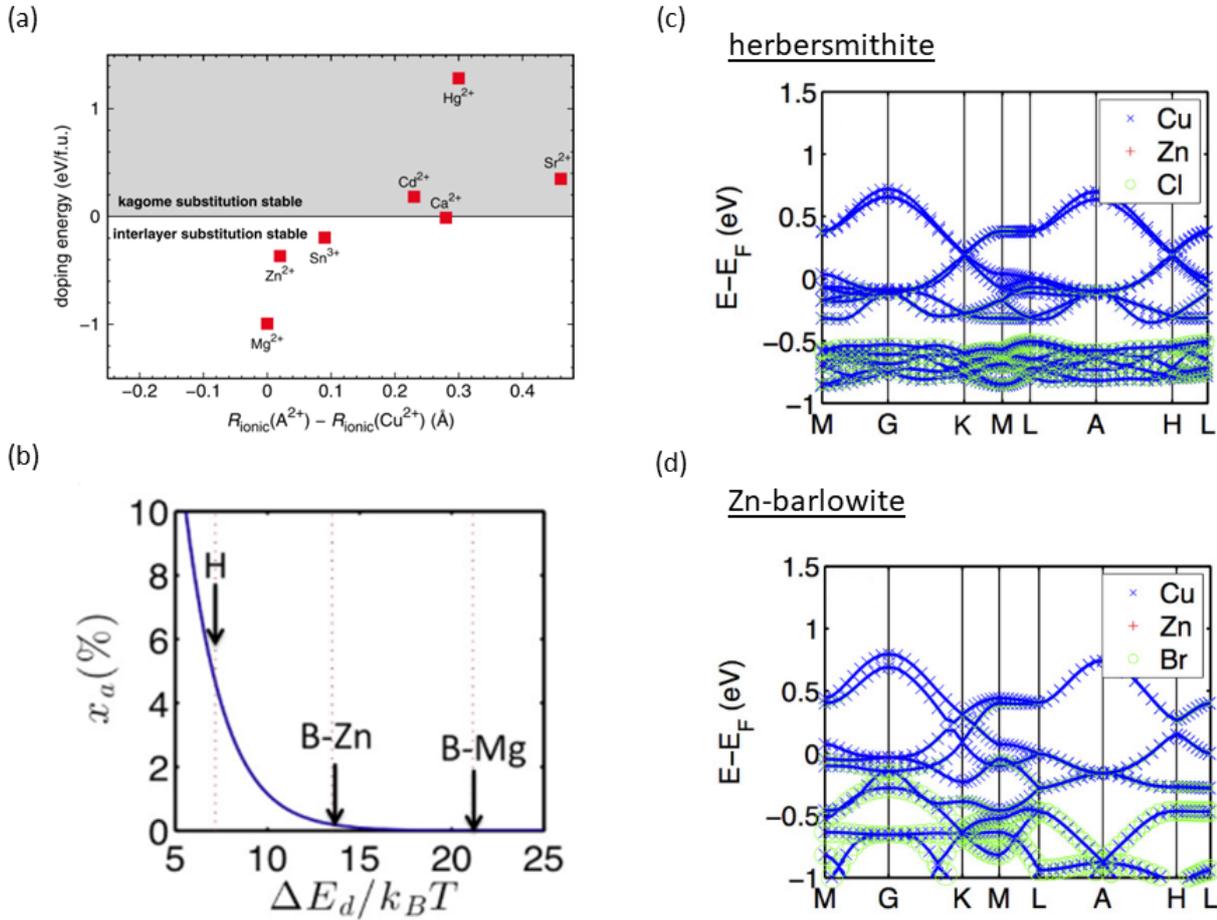


FIGURE 2.6 – (a) Énergie de dopage en fonction du rayon atomique du dopant (par rapport à celui du cuivre) pour différents ions non magnétiques. L'origine en énergie correspond au passage d'une substitution stable sur le site interplan à une substitution stable sur le site kagome. D'après [Guterding et al., 2016]. (b) Concentration x_a du désordre de substitution Cu/Zn sur le site du cuivre hors plan en fonction du rapport entre, la différence $\Delta E_d = E_{d1} - E_{d2}$ de l'énergie de dopage E_{d1} sur le site du plan et celle sur le site hors plan E_{d2} , et l'énergie de croissance du matériau à la température de synthèse T . Le sigle H correspond au composé herbertsmithite tandis que B correspond à la barlowite. Structure de bande dans le cas (c) de l'herbertsmithite et (d) de la Zn-barlowite en fonction de la position dans l'espace réciproque. D'après [Liu et al., 2015].

Auteur	Nom	ICP-OES	EDX	PXRD	SCXRD	PND	XAS
[Smaha et al., 2020b]	$\text{Zn}_{0.56}^H$	0.56	–	0.60(2)	0.57(8)	–	–
[Smaha et al., 2020b]	$\text{Zn}_{0.95}^D$	0.95	–	1	0.85(4)	1	–
[Smaha et al., 2020a]	$\text{Zn}_{0.52}^D$	0.52	–	0.46(6)	0.46(4)	–	–
[Feng et al., 2017] et [Wang et al., 2021b]	Zn_1^H	0.92(4)	1.08	1	–	–	1.196
[Tustain et al., 2020]	$\text{Zn}_{0.6}^D$	0.60(1)	–	–	–	0.583(7)	–
[Tustain et al., 2020]	$\text{Zn}_{0.99}^H$	0.99(1)	–	–	–	–	–

TABLE 2.2 – Notations utilisées : H : échantillon protoné, D : échantillon deutéré, ICP-OES : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, EDX : Energy Dispersive X-rays, PXRD : Powder X-Rays Diffraction, SCXRD : Single Crystal X-Rays Diffraction, PND : Powder Neutron Diffraction et XAS : X-rays Absorption Spectroscopy.

non magnétique car ses orbitales d sont entièrement remplies. Il est donc insensible à l'effet Jahn-Teller et se place de fait sur la position symétrique $2d$ de la maille hexagonale. La transition ordre/désordre est donc *a priori* affectée à mesure que l'on ajoute du zinc sur les sites hors plans. Des mesures de diffraction de neutrons sur poudre ont effectivement montré la persistance de la symétrie hexagonale pour $x \geq 0.5$ jusqu'à $T = 2$ K [Tustain et al., 2020]. Ce résultat est confirmé par des mesures de diffraction de rayons X et de neutrons sur poudre jusqu'à $T = 2$ K sur d'autres échantillons de Zn_x -barlowite pour $x \geq 0.52$ [Smaha et al., 2020b] [Smaha et al., 2020a]. D'autres mesures par diffraction des neutrons confirment ce seuil $x \simeq 0.5$, mettant en évidence la symétrie orthorhombique à $T = 20$ K pour un échantillon avec $x = 0.43$ mais invisible pour un échantillon avec $x = 0.69$ [Wei et al., 2020b].

Présence de zinc dans les plans kagome ?

La question sur la présence ou non de zinc dans les plans kagome est actuellement vivement débattue. Des techniques comme ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) ou EDX (Electron Dispersive X-ray spectroscopy) couramment utilisées pour obtenir le ratio entre les taux de cuivre et de zinc dans les échantillons ne sont pas des techniques sensibles au site cristallographique qu'occupent les différents éléments chimiques. De plus, la similarité des rayons atomiques et des facteurs de diffusion entre le zinc et le cuivre rendent les mesures de concentration de zinc dans le plan très difficiles par diffraction de rayons X ou de neutrons.

Dans l'herbertsmithite, le zinc et le cuivre occupent la même position sur le site hors plan. Une première approche par mesures de diffraction anormale de rayons X sur monocristal semble montrer qu'il existe une concentration importante ($\simeq 15\%$) de cuivre sur le site du zinc et que la présence de zinc sur le site du plan kagome est inférieure à 1% [Freedman et al., 2010]. D'un autre côté, des mesures par contraste de RMN sur monocristal pourraient être compatibles avec une faible proportion ($\simeq 6\%$) de zinc sur le site du cuivre du plan kagome [Khuntia et al., 2020].

Dans la barlowite en revanche, la configuration prismatique trigonale du site du cuivre hors plan permet de distinguer la présence de cuivre ou de zinc sur le site désordonné $6h$ ou sur le site symétrique $2d$, ce dernier ne possédant pas de symétrie d'inversion, par diffraction anormale de rayons X mais également par des mesures de XANES (X-ray Anomalous Near-Edge Spectroscopy) au seuil du zinc. En combinant des mesures et des simulations numériques d'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), de XANES et de diffraction anormale de rayons X, une étude récente montre que (i) le zinc se met sur la position symétrique $2d$ tandis que le cuivre reste sur la position désordonnée $6h$, (ii) il n'y a pas de zinc dans les plans kagome dans la Zn-barlowite, (iii) il semble qu'il y ait moins de désordre de substitution Zn/Cu sur le site hors plan dans la Zn-barlowite que dans l'herbertsmithite ce qui permettrait *a fortiori* de mieux déterminer expérimentalement l'état fondamental magnétique dans la Zn-barlowite [Smaha et al., 2020a]. La présence de zinc dans les plans kagome reste cependant encore débattue après la publication très récente de mesures et de simulations numériques d'absorption de rayons X au seuil du cuivre suggérant un désordre de substitution Cu/Zn très fort ($\simeq 34\%$) sur le site hors plan dans un échantillon nominal $Zn_1Cu_3(OH)_6FBr$ et un fort taux de zinc dans les plans kagome ($\simeq 17\%$) [Wang et al., 2021b].

Diagramme de phase magnétique en fonction de x

Comme nous l'avons vu au début de cette section, substituer les cuivres hors plan par du zinc revient à séparer magnétiquement les plans kagome et à détruire le caractère 3D magnétique de la barlowite permettant peut-être de stabiliser un état liquide de spins quantique. Les premières mesures thermodynamiques dans la famille des Zn_x -barlowites montrent les effets importants du taux de substitution de zinc x sur la chaleur spécifique ou sur la susceptibilité magnétique. En effet, à mesure que x augmente, la susceptibilité diminue et la température de Curie-Weiss augmente de façon conséquente (voir Figure 2.7(a)) comme cela avait été observé dans la famille des Zn-paratacamites [Shores et al., 2005]. La transition magnétique observée en chaleur spécifique est indétectable

pour $x \geq 0.3$ mais les mesures d'aimantation à bas champ indique le développement d'une petite composante ferromagnétique jusqu'à $x = 0.82$ (voir Figure 2.7(b)) qui disparaît pour un composé $x = 0.92$ [Feng et al., 2018a]. Les auteurs de [Smaha et al., 2020b] observent déjà l'absence de transition magnétique pour un échantillon avec $x = 0.56$, avec toutefois des mesures de susceptibilité obtenues à un champ appliqué $B_0 = 1$ T plus important que dans [?] ($B_0 = 0.005$ T). La susceptibilité magnétique présente un comportement en loi de Curie à basse température. Ce comportement est habituellement associé à la présence de cuivres hors plan faiblement corrélés dans l'herbertsmithite et pourrait avoir la même origine dans la Zn-barlowite.

Des mesures de μ SR, similaires à celles réalisées dans l'herbertsmithite (voir Chapitre 1), ont permis de suivre l'évolution de la fraction volumique de moments magnétiques gelés en fonction du taux de substitution de zinc. De façon quasi-symétrique à la famille des Zn-paratacamite, les corrélations dynamiques dominent le signal de μ SR et le moment magnétique des cuivres reste fluctuant jusqu'à $T = 50$ mK pour $x \geq 0.66$ (voir Figure 2.8(a) et (b)). En dessous de $x \simeq 0.4$, une fraction pertinente de l'échantillon s'ordonne magnétiquement [Tustain et al., 2020]. Ces mesures sont confirmées par une autre étude de μ SR très similaire qui aboutit à un diagramme de phase magnétique de la famille des Zn_x -barlowites, reproduit sur la Figure 2.8(c), récapitulant les transitions détectées suivant la mesure réalisée [Wei et al., 2020b]. Un état fondamental de type liquide de spins quantique est compatible avec l'absence de magnétisme statique pour des composés de Zn_x -barlowite avec $x \geq 0.6$. Le régime intermédiaire entre $x = 0.4$ et $x = 0.6$ manifeste le passage d'un état ordonné antiferromagnétique à longue portée à un état complètement dynamique. Les corrélations magnétiques des cuivres hors plans apparaissent importantes dans ce régime, sans pour autant modifier le magnétisme des plans kagome.

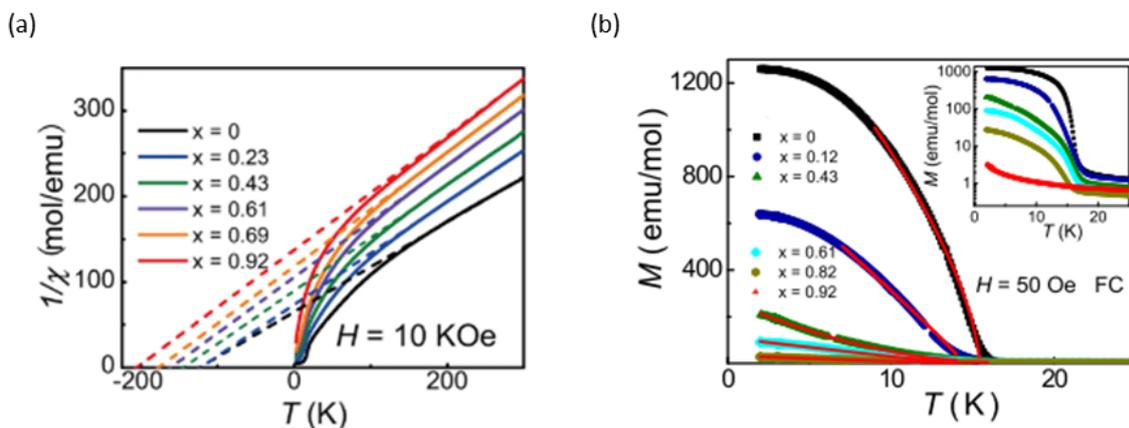


FIGURE 2.7 – (a) Inverse de la susceptibilité mesurée par SQUID dans la famille des Zn_x -barlowites en fonction de la température. Les lignes en pointillés sont des ajustements en loi de Curie indiquant θ_{CW} en abscisse. (b) Susceptibilité en fonction de la température en dessous de $T = 30$ K pour différents échantillons de Zn-barlowite. Les lignes continues rouges sont des ajustements en $|T - T_N|^\beta$, avec T_N la température de Néel qui diminue faiblement à mesure que x augmente jusqu'à atteindre 0 pour l'échantillon $x = 0.92$. En insert : Même graphique mais en échelle semi-log. D'après [Feng et al., 2018a].

2.2.3 La Zn_1 -barlowite : un état liquide de spin gappé ?

Plusieurs techniques spectroscopiques peuvent être utilisées pour caractériser l'état fondamental magnétique d'un liquide de spins quantique. Parmi elles, la RMN est une technique très puissante pour mesurer les propriétés locales ressenties par un noyau, ce qui est particulièrement important dans le cas d'échantillons inhomogènes comme les Zn_x -barlowites.

Une étude par RMN du fluor ^{19}F sur un composé nominal $Zn_{0.92}\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{FBr}$ a conclu à la nature gappée du

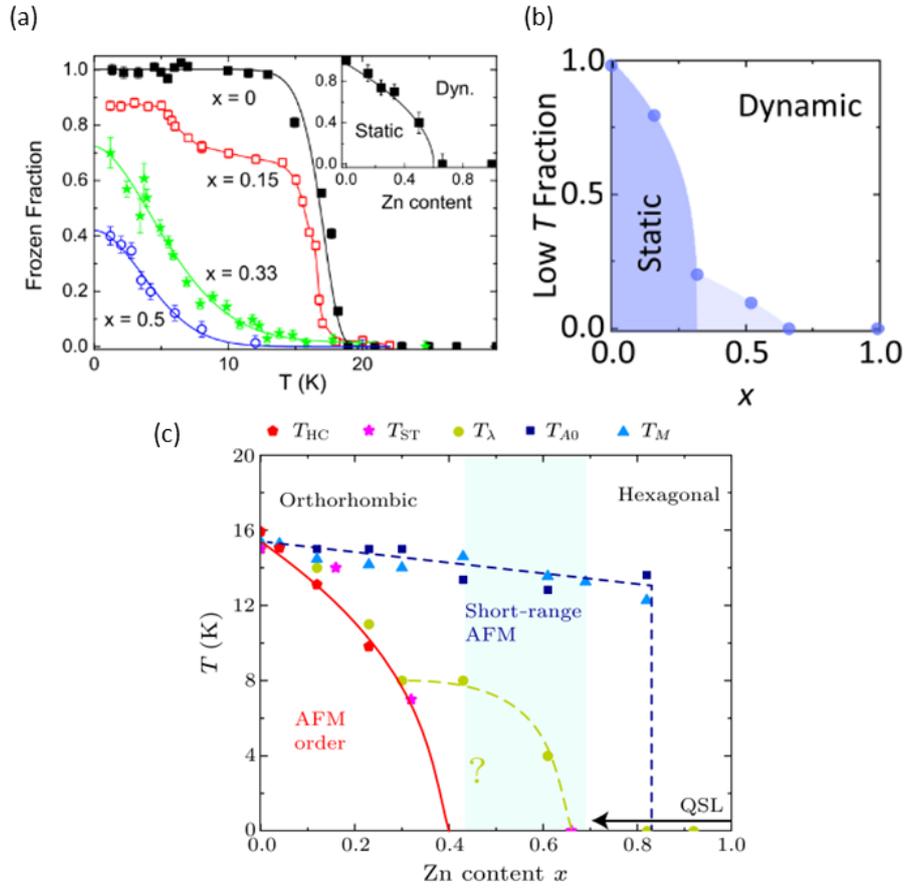


FIGURE 2.8 – Évolution de la fraction gelée mesurée dans (a) la famille des Zn-paratacamites et (b) dans la famille des Zn-barlowites à $T = 1.6$ K en fonction de x . D'après [Mendels et al., 2007] et [Tustain et al., 2020]. (c) Diagramme de phase magnétique de la Zn-barlowite en fonction de x . T_{HC} , T_{ST} , T_{λ} , T_{A0} et T_M sont les températures de transition détectées par chaleur spécifique, mesure de la fraction de moments magnétiques gelés, temps de relaxation de spin du muon, évolution de l'assymétrie du signal muonique par rapport à 30K et par mesure d'aimantation à $B = 50$ Oe respectivement. D'après [Wei et al., 2020b].

spectre d'excitation de la Zn-barlowite [Feng et al., 2017]. Dans cette étude, la susceptibilité locale du fluor $^{19}\chi_{loc}$ suit la susceptibilité macroscopique χ à haute température. En revanche, $^{19}\chi_{loc}$ diffère de χ en-dessous de 30K comme montré Figure 2.9(a). En-dessous de cette température, $^{19}\chi_{loc}$ semble suivre un comportement de type exponentielle activée et tend vers 0 (voir en insert de la Figure 2.9(b)). Le gap obtenu de l'ordre de 7K à $B_0 \simeq 0.9T$, où B_0 est le champ magnétique appliqué, décroît linéairement avec B_0 (voir Figure 2.9(b)), la pente indiquant la présence d'excitations fractionnaires de type spinons de spin $S = 1/2$. L'état fondamental obtenu serait ainsi compatible avec un liquide de spins quantique de type \mathbb{Z}_2 gappé prédit par des modèles théoriques sur le réseau kagome (voir Chapitre 1). Nous avons présenté dans le Chapitre 1 le débat soulevé par l'interprétation des mesures RMN dans l'herbertsmithite. Rappelons que les premières mesures de la susceptibilité locale sondée par la RMN de ^{17}O sur monocristal d'herbertsmithite indiquaient aussi la présence d'un gap décroissant avec le champ magnétique appliqué [Fu et al., 2015]. En revanche, des mesures plus récentes, séparant mieux les contributions de défauts dans les spectres par des techniques de contraste, concluent à l'absence de gap dans les excitations dans ce composé [Khuntia et al., 2020]. Nous discuterons dans le Chapitre 5 de l'influence des défauts magnétiques dans les spectres RMN du fluor dans la famille des Zn_x -barlowites.

En combinant des mesures de chaleur spécifique et de diffusion inélastique de neutrons, une étude encore non pu-

bliée semble confirmer la nature gappée des excitations magnétiques dans la Zn-barlowite [Wei et al., 2020a]. Dans cette étude, des calculs DFT suggèrent que les interactions entre les spins hors plan et ceux du plan kagome sont un ordre de grandeur plus faibles que les interactions dans le plan, contredisant les premiers calculs DFT réalisés sur la barlowite (voir paragraphe 2.1.2) [Jeschke et al., 2015]. Les auteurs attribuent ainsi la partie basse énergie des spectres d'excitations obtenus par diffusion inélastique de neutrons aux cuivres interplans. En comparant les spectres de diffusion inélastique de neutrons sur deux échantillons de Zn_x -barlowite avec des taux de zinc x différents ($x_1 = 0.89(4)$, $x_2 = 1.10(7)$), ils extraient le facteur de structure associé aux plans kagome et le modélisent par une loi avec un gap de spin dont la dépendance avec le vecteur d'onde dans l'espace réciproque est représentée sur la Figure 2.10(a). Le gap mesuré par diffusion inélastique de neutrons semble en accord avec celui mesuré par RMN dans la référence [Feng et al., 2017] à condition que le gap mesuré par RMN corresponde au gap associé à deux spinons. D'autre part, par une analyse similaire de la chaleur spécifique des deux échantillons en soustrayant la contribution des spins interplans, les auteurs modélisent la chaleur spécifique associée aux plans kagome par une loi avec un gap de spin (voir Figure 2.10(b)). Ce résultat est interprété par la présence d'excitations gappées de type visons, de spin $S=0$, qui ont été prédites sur le réseau kagome pour certains types de liquides de spins quantiques.

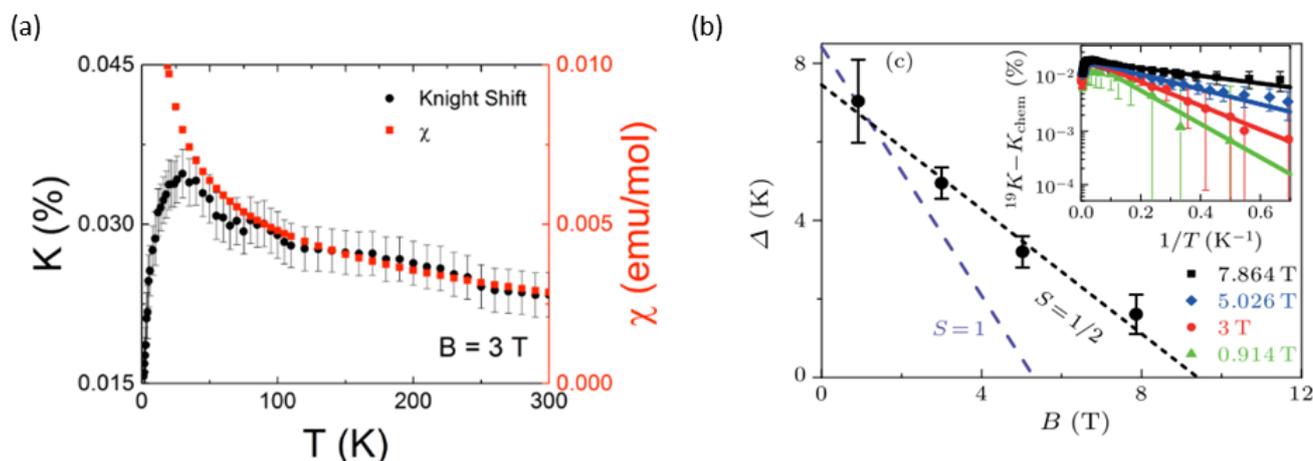


FIGURE 2.9 – (a) Evolution du shift RMN du fluor (points noirs) à $B_0 = 3T$ et de la susceptibilité macroscopique (carrés rouges) mesurée par SQUID en fonction de la température. (b) Evolution du gap Δ en fonction du champ magnétique appliqué B_0 . Les lignes pointillées représentent un comportement de type Zeeman du gap $\Delta(B) = \Delta(0) - g\mu_B S B_0$ avec $S = 1/2$ (en noir) et $S = 1$ (en bleu). En insert : plot d'Arrhénius de la susceptibilité locale en fonction de la température. D'après [Feng et al., 2017].

2.2.4 Tentative de substitution par du magnésium Mg

Une façon d'introduire du magnésium dans la barlowite est de remplacer le réactif $ZnBr_2$ par MgF_2 . En revanche, ce dernier ne se dissout pas dans l'eau, les synthèses hydrothermales sont donc compliquées en utilisant ce réactif. Une synthèse a été rapportée en utilisant le réactif $MgBr_2$. Le produit correspondant, très peu étudié jusqu'ici, n'a pas la structure de la Zn-barlowite et est appelé $\alpha-Cu_3Mg(OH)_6Br_2$. Ce composé est isostructural à la kapellasite ou l'hydélite, le magnésium se situe au milieu des hexagones dans les plans kagome. Il se structure en une maille hexagonale de groupe d'espace $P\bar{3}m1$ (groupe d'espace n°164, $a=b=6.29\text{\AA}$, $c=6.11\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$) [Wei et al., 2019].

La susceptibilité magnétique macroscopique suit une loi de Curie à haute température avec $\theta_{CW} \simeq 30K$, montrant la présence d'interactions ferromagnétiques dominantes. Ce composé s'ordonne antiferromagnétiquement

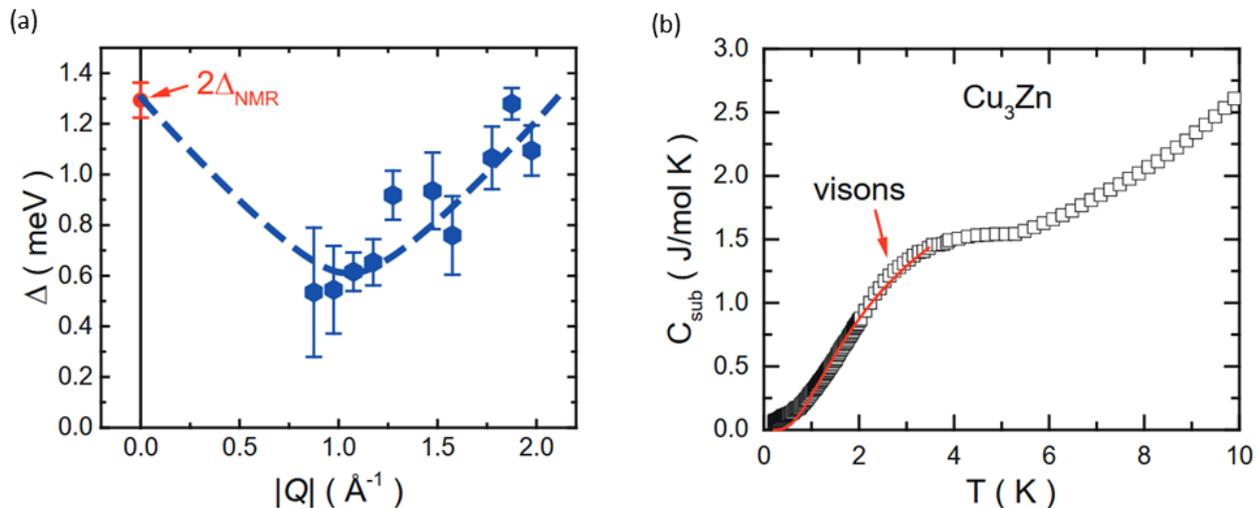


FIGURE 2.10 – (a) Évolution du gap de spin Δ dans l'espace réciproque. Le gap à $Q = 0$ correspond au gap évalué en champ nul par RMN dans la référence [Feng et al., 2017] ($\Delta_{NMR}(B_0 = 0) = 7.5K \simeq 0.6meV$) (b) Chaleur spécifique magnétique associée au plan kagome après soustraction du signal des défauts (voir texte principal) en fonction de la température. La ligne continue rouge est un ajustement de type exponentielle activée donnant le gap d'énergie des visons $\Delta_{visons} = 2.3K$. D'après [Wei et al., 2020a].

à $T_N = 5.54K$ avec un vecteur de propagation magnétique $\mathbf{k} = (0, 0, 0.5)$. Les mesures des grandeurs thermodynamiques suggèrent un système magnétique quasi-bidimensionnel avec des interactions fortes dans les plans kagome. L'interaction premiers voisins J_1 est proposée dominante et ferromagnétique. Ce composé est intéressant pour explorer la physique des plans kagome à plusieurs interactions (de type J_1 - J_2 - J_d comme dans l'haydéite ou la kapellasite par exemple) pour laquelle un diagramme de phase magnétique riche a été proposé. Le moment magnétique ordonné est mesuré proche de $1\mu_B$. Les effets des fluctuations magnétiques seraient donc moins importants que dans l'haydéite où le moment ordonné obtenu est de $0.2\mu_B$ [Boldrin et al., 2015].

2.3 La claringbullite : un composé isostructural à la barlowite

Comme nous l'avons mentionné au début de la partie sur la barlowite, il existe d'autres composés isostructuraux à la barlowite. Parmi eux, la claringbullite a fait l'objet de publications très récentes du fait de ses propriétés cristallographiques et magnétiques similaires à la barlowite. Nous détaillons dans cette partie les principaux résultats obtenus sur ce composé.

2.3.1 Structure cristalline

Nommée en l'honneur de Gordon Frank Claringbull (1911-1990), cristallographe et directeur du British Natural History Museum à Londres de 1968 à 1976, la claringbullite est découverte en 1973 dans la mine de Nchanga en Zambie [Fejer et al., 1977]. De formule chimique $Cu_4(OH)_6FCl$, la claringbullite cristallise, de façon identique à la barlowite (voir Partie 3.1), en un réseau hexagonal de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($a=b=6.67\text{\AA}$, $c=9.18\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$) à température ambiante. Les positions cristallographiques sont données dans le Tableau 2.3. Le brome de la barlowite est remplacé par du chlore dans la claringbullite. Les cuivres hors plans Cu2 occupent une position désordonnée et la présence d'un effet Jahn-Teller dynamique est détectée par STEM [Henderson et al., 2019]. La claringbullite adopte également une structure orthorhombique $Pnma$ lorsque la tem-

pérature diminue mais à bien plus basse température vers $T = 100K$. La différence entre les températures de transition structurale pourrait trouver son origine dans la place occupée par les ions interplans, notamment par le brome ou le chlore dans les deux composés. Le brome est un atome à plus grand rayon atomique que le chlore et étire de façon plus importante le réseau hexagonal suivant l'axe **c**. L'énergie associée à la déformation du réseau kagome du fait de la contrainte mécanique exercée par les ions interplans serait ainsi plus faible avec des ions à rayons atomiques importants induisant une transition structurale dans la barlowite à plus haute température que dans la claringbullite.

Nom	Site (Wyckoff)	x	y	z	Occupation
Cu1	6g	1	0.5	0	1
Cu2	6h	1.3716	0.6283	1/4	1/3
F	2b	1	0	1/4	1
Cl	2c	2/3	1/3	1/4	1
O	12k	1.2018	0.4036	0.0910(3)	1
H	12k	1.136	0.272	0.131	1

TABLE 2.3 – Tableau des positions cristallographiques des atomes présents dans la claringbullite dans la maille hexagonale $P6_3/mmc$. Les coordonnées x , y et z sont données en fraction des longueurs de la maille élémentaire dans les directions **a**, **b** et **c** respectivement. D'après [Yue et al., 2018].

2.3.2 Propriétés magnétiques : comparaison à la barlowite

La susceptibilité magnétique mesurée par SQUID sur un monocristal de claringbullite suit une loi de Curie à haute température avec une température de Curie-Weiss $\theta_{CW} = -135K$ (voir Figure 2.11(a)), quasi-identique à celle obtenue dans la barlowite, ce qui indique la présence de fortes interactions antiferromagnétiques. Une première estimation par les séries hautes température au dixième ordre, considérant un modèle purement 2D sur un réseau kagome avec une interaction antiferromagnétique premier voisin J_{kago} , donne $J_{kago} = -166K$ [Yue et al., 2018], proche de celle trouvée dans la barlowite. Les mesures de chaleur spécifique sont assez similaires à celles obtenues dans la barlowite. Deux anomalies magnétiques sont détectées à $T_{N1} = 15K$ et $T_{N2} = 4.8K$ ($T_{N1} = 15.4K$ et $T_{N2} = 13.8K$ dans la barlowite) suggérant un état fondamental magnétique ordonné (voir Figure 2.11(b)). Les mesures d'aimantation sous champ montrent le développement d'une composante faible ferromagnétique avec un moment à saturation de $0.068\mu_B/Cu$, presque identique à celui trouvé dans la barlowite.

Les mesures par ESR (Electron Spin Resonance) à hauts champs sont similaires entre la barlowite et la claringbullite comme le montre la Figure 2.11(c). Un mode résonant non-gappé ω_1 est détecté à toutes les températures tandis que deux modes gappés ω_2 et ω_3 sont détectés en dessous de T_{N1} et T_{N2} respectivement. Les deux modes ω_1 et ω_3 sont attribués à des modes antiferromagnétiques tandis que ω_2 est attribué à un mode ferromagnétique. Ces trois modes suggèrent des interactions magnétiques complexes et similaires à celles de la barlowite. La présence d'un ordre antiferromagnétique *canté* avec une composante ferromagnétique portée par les cuivres hors plan pourrait expliquer la coexistence de modes antiferromagnétiques et ferromagnétiques résonants dans les spectres ESR. Ces trois différents modes avaient également été observés de façon similaire dans la clinoatacamite avec un réseau kagome distordu [Park et al., 2011].

2.3.3 La Zn-claringbullite, un nouveau candidat liquide de spins quantiques

De la même façon que dans la barlowite, la substitution des cuivres hors plan par des ions non-magnétiques semble *a priori* possible dans la claringbullite. Une seule étude présentant un composé de Zn-claringbullite a été publiée à ce jour [Feng et al., 2018b]. Dans cette étude, les mesures d'ICP-OES indiquent une concentration de zinc

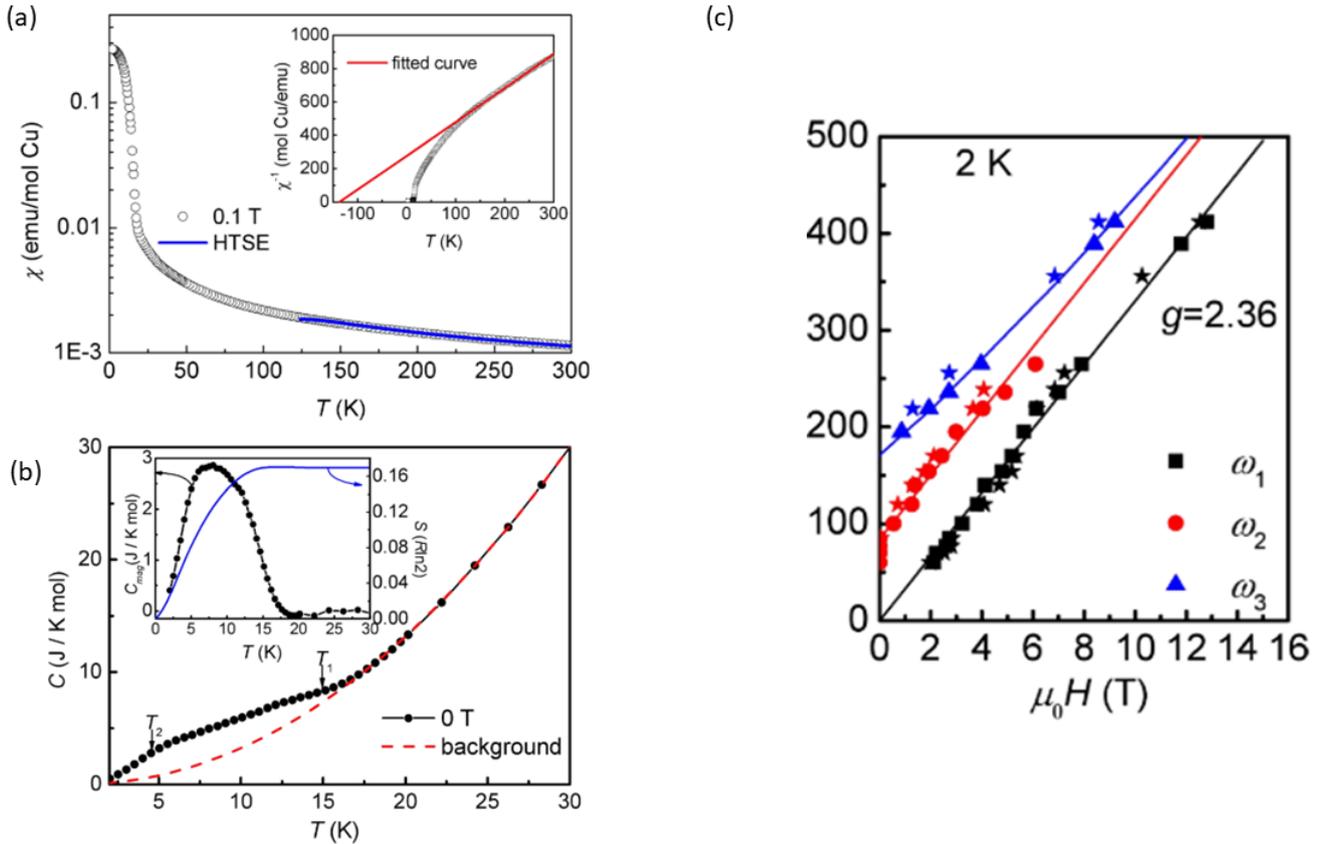


FIGURE 2.11 – (a) Susceptibilité magnétique mesurée par SQUID à $B_0 = 0.1T$ en fonction de la température. La ligne continue bleue est la susceptibilité magnétique calculée par HTSE au dixième ordre avec $J_{kago} = -166K$ (voir texte principal). En insert : Inverse de la susceptibilité en fonction de la température. La ligne continue rouge est un ajustement suivant une loi de Curie-Weiss avec $\theta_{CW} = -135K$ entre 120K et 300K. (b) Chaleur spécifique en fonction de la température. La ligne en pointillés rouges est une loi en $aT^2 + bT^3$ correspondant au "background" *i.e.* à une modélisation des phonons et du comportement du régime paramagnétique des spins. En inset : chaleur spécifique magnétique (en noir) déduite de la figure principale après soustraction du "background" avec l'entropie correspondante (en bleu). (c) Evolution des modes ESR en fonction du champ magnétique appliqué à $T = 2K$. Les étoiles correspondent aux modes mesurés dans la barlowite. Les lignes continues sont des ajustements linéaires. D'après [Yue et al., 2018].

$x = 0.7$ tandis que les mesures de diffraction de rayons X sur poudre donnent $x = 0.957$. Comme dans la famille des Zn-barlowite, une substitution par du zinc diminue la susceptibilité macroscopique mesurée par SQUID et la température de Curie-Weiss est trouvée égale à $\theta_{CW} = -223K$ comme cela est montré sur la Figure 2.12(a). Le développement d'une composante ferromagnétique vue dans la claringbullite semble être absent dans ce composé de Zn-claringbullite. La susceptibilité suit une loi de Curie à basse température signe d'un comportement paramagnétique. Aucun cycle d'hystérésis n'apparaît dans les mesures d'aimantation sous champ à $T = 2K$.

Aucune transition magnétique n'est détectée dans la mesure de la chaleur spécifique comme le montre la Figure 2.12(b). Cette dernière semble identique à la Zn-barlowite et proche de l'herbertsmithite. À basse température, la chaleur spécifique présente une anomalie autour de $T = 3K$ à champ nul. La position de cette anomalie se déplace vers les hautes températures lorsque le champ magnétique augmente (voir en insert de la Figure 2.12(b)). Cette anomalie observée dans les composés de Zn_x -barlowite et d'herbertsmithite est interprétée comme une anomalie de Schottky électronique de spins $S = 1/2$ quasi-libres, généralement attribué aux défauts interplans. Les mesures thermodynamiques sont très similaires à celles de la Zn-barlowite et de l'herbertsmithite. La Zn-claringbullite pa-

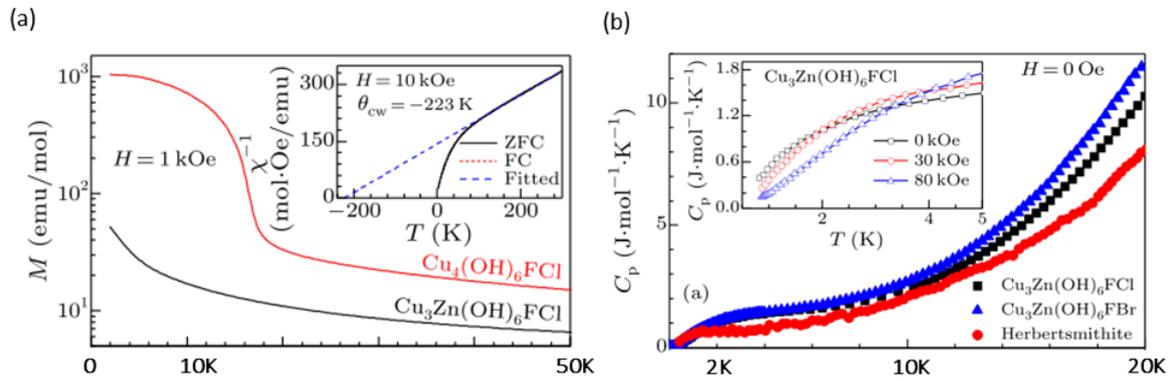


FIGURE 2.12 – (a) Susceptibilité magnétique mesurée par SQUID à $B_0 = 0.1T$ en fonction de la température pour la claringbullite (en rouge) et la Zn-claringbullite (en noir). En insert : Inverse de la susceptibilité en fonction de la température mesurée sous $B_0 = 1T$. La ligne pointillée bleue est un ajustement suivant une loi de Curie-Weiss avec $\theta_{CW} = -223K$ entre 150K et 300K. (b) Comparaison de la chaleur spécifique mesurée en champ nul en fonction de la température pour la Zn-claringbullite ($x=0.7$, carrés noirs), la Zn-barlowite ($x=0.92$, triangle bleu [Feng et al., 2017]) et l'herbertsmithite (points rouges [Han et al., 2014]). En insert : chaleur spécifique de la Zn-claringbullite pour différents champs magnétiques. D'après [Feng et al., 2018b].

raît donc être un autre très bon candidat à la réalisation expérimentale d'un liquide de spins quantique sur réseau kagome.

Resumé du Chapitre 3

- Le composé barlowite possède des plans kagome parfaits formés par des ions Cu^{2+} de spin électronique $S = 1/2$, suivant un empilement de type AA. Les cuivres hors plan se situent sur une position désordonnée $6h$, triplement dégénérée, autour d'une position symétrique $2c$. Une transition structurale $P6_3/mmc \rightarrow Pnma$ est détectée autour de $T \simeq 260$ K. Il existe une interaction antiferromagnétique premier voisin forte dans les plans kagome. En revanche, les cuivres du plan sont couplés ferromagnétiquement aux cuivres interplans. La barlowite transite vers un état magnétique ordonné à longue portée à la température de Néel $T_N = 15.4\text{K}$.
- La substitution chimique des cuivres interplans par du zinc est possible pour supprimer le caractère tri-dimensionnel du magnétisme dans la barlowite. La transition structurale disparaît pour $x \geq 0.5$. Le désordre de substitution cuivre/zinc sur le site interplan pourrait être plus faible que celui dans l'herbertsmithite. Pour un taux de substitution $x \geq 0.5$, la Zn_x -barlowite semble être un bon candidat à la réalisation expérimentale d'un liquide de spins quantiques sur réseau kagome. Une première étude par RMN du fluor conclut à la nature gappée des excitations dans la Zn-barlowite pour un composé nominal $x = 0.92$.
- Nous avons également présenté un composé isostructural à la barlowite, obtenu en substituant le brome par du chlore : la claringbullite. Ce composé possède des propriétés magnétiques et structurales très similaires à la barlowite et de la même manière les cuivres interplans peuvent être substitués par du zinc non-magnétique. Les premières mesures thermodynamiques montrent l'absence d'ordre magnétique pour un composé de $\text{Zn}_{0.72}$ -claringbullite jusqu'à 2K .

Chapitre 3

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : sonde du champ magnétique local

Lorsqu'on soumet une population de spins nucléaires à un champ magnétique statique et à une excitation périodique, la réponse de ce système est maximale à une certaine fréquence d'excitation dépendante du champ magnétique appliqué : c'est la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). En fonction de l'environnement magnétique (nucléaire et électronique) autour d'un noyau particulier, la condition de résonance associée à ce noyau est modifiée. Les applications les plus communément répandues sont celles de la chimie où l'on peut déterminer les différents complexes chimiques autour d'un noyau particulier mais également en biologie et en médecine où la technique d'imagerie IRM prend aujourd'hui toute sa place dans l'étude des tissus biologiques, et en particulier dans le diagnostic de certains cancers.

En matière condensée, la RMN est utilisée pour sonder le magnétisme électronique local, i.e. sur une échelle spatiale de quelques 10^{-10} m autour du noyau utilisé, via des interactions hyperfines entre spins nucléaires et spins électroniques. Au sein d'un même matériau, suivant le type de noyau utilisé pour la RMN, le champ magnétique local sondé peut être très différent, en particulier dans les matériaux inhomogènes comme nous le verrons dans les Zn_x -barlowites par exemple. Nous nous proposons dans ce chapitre d'introduire dans un premier temps le phénomène de résonance magnétique nucléaire, puis dans un second temps de décrire les interactions locales avec les électrons et leurs effets sur la résonance.

3.1 RMN pulsée : effet Zeeman et oscillations de Rabi

3.1.1 Effet Zeeman

Lorsqu'on applique un champ magnétique statique $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$ sur un moment magnétique nucléaire $\boldsymbol{\mu}_N = \gamma_N \hbar \mathbf{I}$, caractérisé par son spin nucléaire \mathbf{I} et son rapport gyromagnétique γ_N , la dégénérescence en spin des niveaux d'énergie nucléaire est levée : c'est l'**effet Zeeman**. D'un point de vue classique, les moments nucléaires sont soumis à un couple $\boldsymbol{\Gamma} = \boldsymbol{\mu}_N \wedge \mathbf{B}_0$ et vont donc précesser à la pulsation de Larmor $\omega_0 = \gamma_N B_0$ autour de \mathbf{B}_0 . Il est à noter que le rapport gyromagnétique est unique pour chaque noyau et varie entre $0.729 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$ pour ^{197}Au à $42.412 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$ pour ^3H , la fréquence de Larmor sera donc différente pour tous les noyaux à un champ donné. Le lecteur pourra trouver le tableau périodique des éléments chimiques possédant un spin nucléaire à l'adresse [Parella, 2003].

D'un point de vue quantique, le champ magnétique sépare les niveaux d'énergie nucléaire en $2I+1$ équidistants en

énergie. L'Hamiltonien Zeeman $\hat{\mathcal{H}}_Z$ décrivant l'énergie du spin s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = -\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{H}_0 = -\hbar\omega_0 I_z \quad (3.1)$$

et les niveaux d'énergie quantique E_m associés sont :

$$E_m = -m\hbar\omega_0, m \in \llbracket -I ; +I \rrbracket \quad (3.2)$$

Dans les échantillons de masse $m_{ech} \sim 50 - 100$ mg et de masse molaire M_{ech} que nous mesurons, il existe une population macroscopique $N_0 = \frac{m_{ech} N_A}{M_{ech}} \propto 6.022 \times 10^{23}$ de spins nucléaires. La population de chaque niveau d'énergie E_m est régie par la distribution de Boltzmann et la population N_m d'un niveau d'énergie E_m à la température T est à l'équilibre thermodynamique :

$$N_m = N_0 \frac{\exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}{\sum_m \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)} \quad (3.3)$$

Le champ magnétique B_0 abaisse l'énergie du système des spins nucléaires en les polarisant suivant l'état $|+\rangle$ (voir Figure 3.1(a)). Cela crée une aimantation qui, à l'équilibre et dans une limite paramagnétique, s'écrit :

$$\mathbf{M}_0 = \frac{N_0 (\hbar\gamma_N)^2 I(I+1)}{3k_B T} \mathbf{B}_0 \quad (3.4)$$

Remarquons d'ores et déjà que l'aimantation nucléaire, et donc le signal RMN qu'on pourra détecter, est d'autant plus important que γ_N et B_0 sont importants, que la masse de l'échantillon est grande et que la température est faible.

Regardons à présent l'évolution temporelle de l'aimantation sous l'effet du champ statique $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$.

Prenons le cas simple d'un spin nucléaire $I = 1/2$ (correspondant au fluor ^{19}F par exemple). Les deux états propres de l'Hamiltonien 3.1 sont notés $|\pm\rangle$. L'évolution temporelle de l'état de spin $|\psi(t)\rangle = a(t)|+\rangle + b(t)|-\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}_Z |\psi(t)\rangle \quad (3.5)$$

On a alors l'évolution de $|\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = a_0 \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |+\rangle + b_0 \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |-\rangle, (a_0, b_0) \in \mathbb{C}^2 \quad (3.6)$$

La condition de normalisation de la fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ impose $|a_0|^2 + |b_0|^2 = 1$. On peut alors écrire de façon générale a_0 et b_0 en utilisant les paramètres θ et ϕ , $a_0 = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$ et $b_0 = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp(i\phi)$. Le calcul des valeurs moyennes des opérateurs de spins I_x , I_y et I_z donne alors :

$$\begin{cases} \langle \psi(t) | I_x | \psi(t) \rangle = \frac{1}{2} \hbar \sin(\theta) \cos(\omega_0 t - \phi) \\ \langle \psi(t) | I_y | \psi(t) \rangle = \frac{1}{2} \hbar \sin(\theta) \sin(\omega_0 t - \phi) \\ \langle \psi(t) | I_z | \psi(t) \rangle = \frac{1}{2} \hbar \cos(\theta) \end{cases} \quad (3.7)$$

En appliquant simplement un champ magnétique statique \mathbf{B}_0 suivant l'axe \hat{z} , l'aimantation nucléaire précesse autour de cet axe à une fréquence $\omega_0/2\pi$ sur un cône dont le demi-angle d'ouverture est θ . Étudions à présent l'effet d'un champ tournant utilisé en RMN pour préparer le système dans un état hors équilibre ($\theta \neq 0$).

3.1.2 Effet d'un champ tournant et résonance

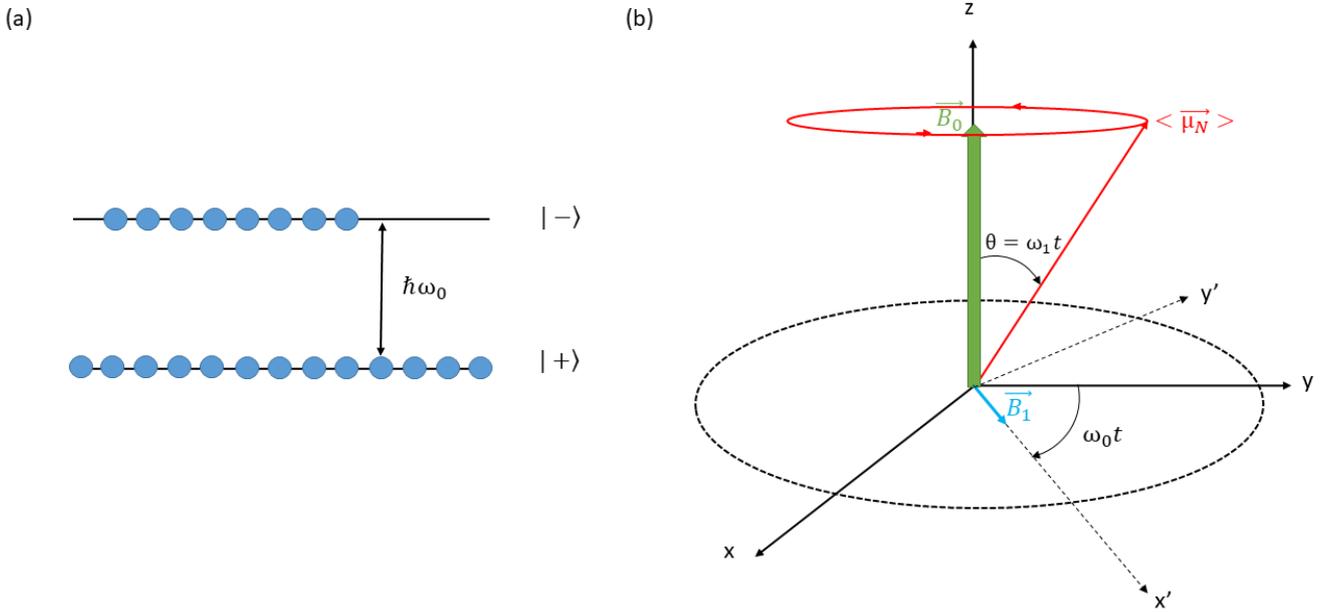


FIGURE 3.1 – (a) Occupation des niveaux d'énergie dans la cas d'un spin nucléaire $I = 1/2$ sous l'effet d'un champ magnétique statique $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$. À l'équilibre thermodynamique, la différence de population crée une aimantation résultante suivant \hat{z} . (b) Évolution de la valeur moyenne du moment magnétique nucléaire $\langle \vec{\mu}_N \rangle$ par l'application d'un champ magnétique statique $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$ et d'un champ tournant $\mathbf{B}_1(t) = B_1 (\sin(\omega_0 t) \hat{x} + \cos(\omega_0 t) \hat{y})$. Dans le repère du champ tournant $(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$, l'aimantation nucléaire précesse autour de \mathbf{B}_1 formant un angle $\theta(t) = \gamma_N B_1 t = \omega_1 t$ avec l'axe \hat{z} . Lorsqu'on coupe le champ tournant ($B_1 = 0$), l'aimantation précesse autour de \hat{z} à la pulsation $\omega_0 = \gamma_N B_0$.

Considérons l'application d'un champ magnétique sinusoïdal tournant dans le plan (Oxy) à une fréquence ω_r : $\mathbf{B}_1(t) = B_1 (\sin(\omega_r t) \hat{x} + \cos(\omega_r t) \hat{y})$. L'hamiltonien total décrivant l'énergie magnétique du système est donc :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hbar\omega_0 I_z - \hbar\omega_1 (I_x \sin(\omega_r t) + I_y \cos(\omega_r t)) \quad (3.8)$$

avec $\omega_1 = \gamma_N B_1$. Pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger et obtenir la solution $|\psi_1(t)\rangle$ décrivant l'évolution temporelle de spin après l'application d'un champ statique homogène $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$ et d'un champ tournant orthogonal, on peut se placer dans le référentiel tournant du champ $\mathbf{B}_1(t)$ en définissant une nouvelle base d'état propre $|\pm_r\rangle = \exp(\pm i\omega_r t) |\pm\rangle$ "tournant" à la même fréquence que \mathbf{B}_1 . Cette nouvelle base préserve les opérateurs de spin I_x , I_y et I_z . Lorsqu'on se place à la condition de résonance $\omega_r = \omega_0$ et en supposant par exemple un état initial complètement polarisé suivant $|+\rangle$, la résolution de l'équation de Schrödinger donne :

$$|\psi_1(t)\rangle = \cos\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right) \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |+\rangle - \sin\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right) \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |-\rangle \quad (3.9)$$

On peut noter d'après cette expression que l'utilisation d'un champ tournant permet de créer des transitions périodiques entre les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Une telle oscillation est appelée **oscillation de Rabi** du nom de Isidor Rabi qui découvre la résonance magnétique nucléaire en 1938 sur le chlore et le lithium par l'application d'un fort champ magnétique sur un jet moléculaire de LiCl [Rabi et al., 1938]. La résonance magnétique nucléaire sera ensuite découverte par F. Bloch dans les liquides [Bloch, 1946] et E. M. Purcell dans les solides [Purcell et al., 1946], ce qui leur vaudra conjointement le prix Nobel en 1952.

L'évolution temporelle de la moyenne des opérateurs de spins s'écrit alors :

$$\begin{cases} \langle \psi_1(t) | I_x | \psi_1(t) \rangle = -\frac{\hbar}{2} \sin(\omega_1 t) \cos(\omega_0 t) \\ \langle \psi_1(t) | I_y | \psi_1(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin(\omega_1 t) \sin(\omega_0 t) \\ \langle \psi_1(t) | I_z | \psi_1(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos(\omega_1 t) \end{cases} \quad (3.10)$$

Nous avons représenté l'évolution spatiale de la valeur moyenne du moment magnétique de spin nucléaire sur la Figure 3.1(b). Nous pouvons remarquer qu'en irradiant le moment de spin par le champ tournant B_1 pendant un temps $t = T_A = \frac{\pi}{2\omega_1}$, soit un "pulse $\frac{\pi}{2}$ ", on bascule l'aimantation nucléaire dans le plan (Oxy) suivant \hat{y}' . De manière similaire, un "pulse π " permet de retourner l'aimantation suivant $-\hat{z}$. C'est le principe de la RMN impulsionnelle que nous utilisons couramment dans nos expériences RMN et que nous allons à présent décrire.

3.1.3 RMN pulsée : écho de spins

Dans la description précédente, l'aimantation nucléaire précesse à l'infini lorsqu'on la soumet à un champ extérieur. En réalité, des processus de relaxation de l'échantillon ramènent l'aimantation des spins nucléaires à l'équilibre. Dans une approche classique, en introduisant le temps de relaxation spin-spin T_2 (relaxation transverse) et le temps de relaxation spin-réseau T_1 (relaxation longitudinale), l'évolution temporelle de l'aimantation nucléaire M est décrite par les équations de Bloch :

$$\begin{cases} \frac{dM_x(t)}{dt} = \omega_0 M_y(t) - \frac{M_x(t)}{T_2} \\ \frac{dM_y(t)}{dt} = -\omega_0 M_x(t) - \frac{M_y(t)}{T_2} \\ \frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \end{cases} \quad (3.11)$$

avec $M_0 \hat{z}$ l'aimantation à l'équilibre. Dans nos échantillons, les temps de relaxation sont de l'ordre de $T_2 \sim 10 - 100 \mu\text{s}$ et $T_1 \sim 1 - 1000 \text{ ms}$. Le temps de relaxation transverse T_2 est dû à des interactions entre spins nucléaires induisant des déphasages irréversibles des spins dans le plan. Il existe un deuxième temps de relaxation transverse plus général appelé T_2^* induisant également des déphasages rapides des spins dans le plan provoqués par des inhomogénéités de champs intrinsèques ou extrinsèques à l'échantillon. Dans le cas où il y a une relaxation transverse d'origine dipolaire T_2^d et des inhomogénéités du champ statique δB_0 , une formule approximative du T_2^* est : $\frac{1}{T_2^*} \sim \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^d} + \gamma_N \delta B_0$ [Fukushima and Roeder, 1981]. Ce temps caractéristique est bien plus court que T_2 et, dans nos systèmes, est dominé par les inhomogénéités de champ conduisant à des déphasages réversibles.

En principe, un simple pulse $\frac{\pi}{2}$ suffit pour mesurer le signal RMN en mesurant le signal de précession libre FID (Free Induction Decay) dans le plan (Oxy) . En réalité, suite à l'application d'un pulse de grande puissance, l'électronique de détection est saturée. Il devient dès lors impossible de mesurer le signal RMN pendant un temps t_m ("temps mort") de l'ordre d'une dizaine de μs . Dans la majorité de nos expériences, le temps mort est bien plus long que T_2^* et la mesure du signal FID est par conséquent impossible.

Le déphasage induit par les inhomogénéités de champs étant un processus réversible au cours du temps, un moyen de s'en affranchir est donc d'appliquer un pulse π d'une durée T_B permettant aux spins de se refocaliser. On utilise alors la séquence de Hahn [Hahn, 1950] décrite par les étapes suivantes et schématiquement représenté sur la Figure 3.2 : (1) on applique un pulse $\frac{\pi}{2}$ pendant la durée T_A (typiquement de 1 à 5 μs) basculant les spins dans le plan (Oxy) , (2) les spins se déphasent pendant une durée τ sous l'effet des inhomogénéités de champs locaux et

de la relaxation transverse, (3) on applique un pulse π pendant la durée T_B (généralement égale à $2T_A$) ce qui (4) refocalise les spins dans le plan (Oxy) après le même temps τ introduit précédemment. Il est assez facile de voir que pour mesurer le temps de relaxation transverse T_2 , il suffit de mesurer l'amplitude de l'écho de spins $M(\tau)$ en fonction de τ :

$$M(\tau) = M_0 \exp\left(-2\frac{\tau}{T_2}\right) \quad (3.12)$$

d'après les équations de Bloch 3.11 avec M_0 l'aimantation à $\tau = 0$. Le facteur 2 vient du fait que nous mesurons l'écho après un temps 2τ après le pulse d'excitation $\frac{\pi}{2}$.

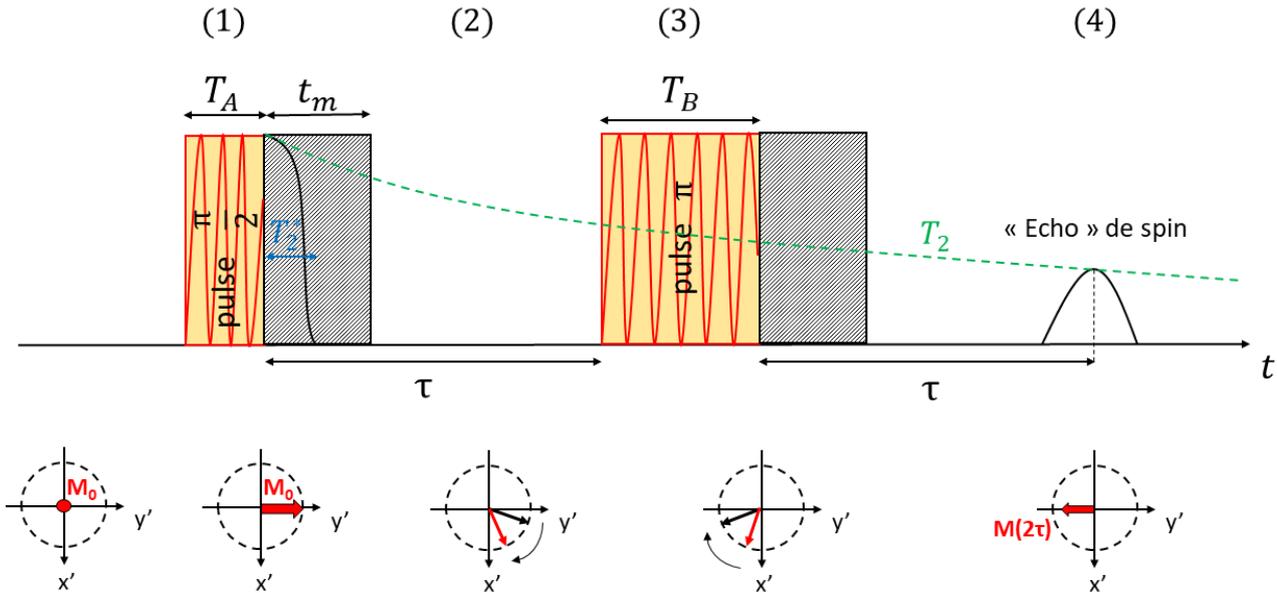


FIGURE 3.2 – Séquence RMN standard $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi$. Les pulses sont des signaux créneaux de pulsation $\omega_r = \omega_0$. La zone temporelle hachurée correspond au temps mort pendant lequel il est impossible de mesurer le signal RMN. Nous avons représenté en-dessous la dynamique de spins correspondante dans le plan du champ tournant ($Ox'y'$) (voir Figure 3.1(b)) à chaque étape de la séquence de pulse. Le spin représenté en noir précède moins rapidement que le spin représenté en rouge du fait des inhomogénéités de champs. Le pulse π les refocalise suivant $-\hat{y}$ produisant un écho de spins. Notons que l'intensité RMN finale est diminuée d'un facteur $\exp(-2\tau/T_2)$ par rapport à l'intensité initiale.

3.1.4 RMN pulsée : dispositif expérimental

Concrètement, quels sont les ingrédients nécessaires à nos expériences RMN ? Pour appliquer expérimentalement les principes de RMN que nous avons introduits dans les paragraphes précédents, nous avons besoin d'un champ magnétique statique B_0 fort, d'une chaîne d'émission des pulses radiofréquences, d'une tête de mesure qui transmet les pulses à l'échantillon et qui reçoit le signal RMN, d'une chaîne de réception du signal RMN et de cryogénie pour pouvoir suivre l'évolution du signal RMN en température.

Champ extérieur B_0 et cryogénie

Pour suivre l'évolution des propriétés magnétiques de nos échantillons, nous utilisons des champs magnétiques de l'ordre de plusieurs teslas. L'avantage d'utiliser des champs forts permet également de pouvoir mesurer des échantillons mono ou polycristallins de masses faibles (typiquement quelques dizaines de mg) pour augmenter

le signal sur bruit (S/N). D'autre part, il faut que ces champs magnétiques soient suffisamment homogènes pour ne pas que les effets d'inhomogénéités dominent la physique intrinsèque aux échantillons. On utilise des bobines supraconductrices refroidies par un dispositif fonctionnant à l' ^4He avec des inhomogénéités de champs de l'ordre de 10ppm (soit 0.3G à 3T) sur un volume sphérique de 1cm^3 . Nous avons utilisé quatre montages RMN dans le cadre des travaux réalisés dans cette thèse. Chaque montage possède ses propres avantages expérimentaux (utilisation simple à haute ou à basse température, variation ou non du champ, champs accessibles, etc...). Deux de ces montages permettent de balayer le champ entre 0 et 14T. La bobine du premier est plongée dans un bain d'hélium liquide, la bobine du second est refroidie par un système *helium-free* de type Cryocooler dont le moyen de refroidissement se fait par des cycles de détentes et de compression d'un gaz d'hélium d' ^4He en circuit fermé [Radebaugh, 2009]. Les mesures d' ^{17}O dans la $\text{Zn}_{0.59}$ -barlowite à hautes températures ($T \geq 78\text{K}$) ont été réalisées dans ce dernier montage (voir Chapitre 6). Un troisième montage permet de bénéficier d'un champ magnétique fixe et bien déterminé à $B_0 = 7.5538\text{ T}$ (référence D_2O) et a été utilisé pour les mesures RMN de ^{19}F dans les Zn-barlowites (voir Chapitre 5) et de ^{35}Cl dans la Zn-claringbullite (voir Chapitre 7) à haute température ($T \geq 78\text{K}$). Enfin le dernier montage utilisé pour les mesures de ^{19}F dans les Zn-barlowites à basses températures ($T \leq 110\text{K}$) possède une bobine balayable pouvant aller jusqu'à 7T.

Au cœur de chaque bobine est disposé un insert à température variable (appelé VTI). Suivant le montage utilisé, le contrôle de la température au sein de ces VTI se fait soit au moyen d'un circuit de pompage par l'intermédiaire d'une vanne pointeau contrôlant l'ouverture d'un capillaire directement relié au bain d' ^4He , soit par un pis de circulation plongé dans une bouteille d'hélium ou d'azote pressurisée. Pour atteindre des températures inférieures à celle de l'hélium liquide ($T \leq 4.2\text{K}$), on remplit l'espace échantillon d'hélium liquide puis on pompe le bain d'hélium formé à l'aide d'une pompe primaire pour atteindre une température de $T \sim 1.2\text{K}$.

Le contrôle précis de la température sur l'échantillon se fait en réglant le débit du fluide cryogénique (débit de pompage sur le VTI et d'ouverture de la vanne pointeau) et par un système de chauffage (typiquement un fil résistif asservi en courant) sur la tête de mesure. Le contrôle de la pression est également assez important pour éviter les arcs électriques générés par l'envoi des pulses radiofréquence de forte puissance. Nous utilisons en particulier l'azote gazeux pour les mesures à hautes températures $T > 80\text{K}$ car ce gaz possède une tension de claquage plus importante que l'hélium gazeux.

Chaîne d'émission

Il s'agit d'une partie du spectromètre RMN constitué d'un générateur radiofréquence couplé à un hacheur pour obtenir un signal crête à la pulsation ω , d'amplitude et de largeur contrôlable par une interface informatique. Le pulse fabriqué, de l'ordre de quelques centaines de mV, est ensuite envoyé vers un amplificateur de puissance pour atteindre une tension de l'ordre de quelques centaines de volts pic-pic. Le pulse amplifié est ensuite envoyé sur la tête de mesure.

Tête de mesure

Le circuit électronique typique des têtes de mesure est un circuit LC bouchon associé en série avec un condensateur de capacité variable C' (voir Figure 3.3). La bobine d'inductance L et de résistance R est enroulée sur l'échantillon et sert à la fois à créer le champ tournant B_1 basculant les spins dans le plan orthogonal à B_0 (voir le début de ce chapitre) et à recevoir le signal généré par l'aimantation des spins nucléaires produisant une *f.e.m* induite dans la direction de la bobine. Les valeurs C , C' et L sont choisies expérimentalement pour que (i) la fréquence de résonance de la cavité radiofréquence soit la même que la fréquence du générateur (condition d'accord ou de *tuning*) et (ii) pour que l'impédance du circuit total soit égale à l'impédance des câbles électriques 50Ω (condi-

tion d'adaptation ou de *matching*). Dans le cadre de composants électroniques non parfaits, ces deux conditions s'écrivent :

$$\begin{cases} \omega^2 L(C + C') = 1 \\ \frac{\omega^2 L^2}{R(1 + \frac{C}{C'})^2} = 50\Omega \end{cases} \quad (3.13)$$

Les deux capacités C et C' sont de l'ordre de la dizaine de picofarads. Le lecteur pourra trouver des informations techniques plus détaillées dans [Fukushima and Roeder, 1981].

Mesures à hautes fréquences pour la RMN du ^{19}F : pour les mesures RMN du ^{19}F sur la bobine en champ fixe, nous avons dû travailler à $\omega_0 = \gamma_N 2\pi B_0 = 302\text{MHz}$. Pour obtenir un circuit électronique résonant à cette fréquence, nous avons utilisé un circuit bouchon dont la capacité d'accord en série avec la bobine est une capacité variable de type voltronics en verre¹ permettant de descendre à de très faibles valeurs capacitatives. Nous avons pu ainsi utiliser une bobine faisant typiquement 4 à 5 tours permettant d'obtenir un champ d'excitation homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Nous avons simplement utilisé un fil de cuivre comme inductance d'adaptation en parallèle du circuit LC. Comme la température modifie la valeur de l'inductance d'adaptation et que nous ne pouvions pas la modifier manuellement au cours de l'expérience, nous avons choisi la longueur du fil de manière à ce que le circuit résonant ait un petit défaut de matching à 300K afin que l'impédance du circuit s'équilibre à plus basse température et que les variations de la cavité radiofréquence ne perturbent pas l'analyse des spectres RMN.

Le rapport signal sur bruit sera d'autant plus grand que la cavité sera sélective *i.e* que le facteur de qualité $Q = \omega L/R$ de la cavité radiofréquence sera grand. En revanche, le facteur de qualité est proportionnel au temps mort t_m . Il y a donc un équilibre à trouver pour mesurer des signaux avec un T_2 court.

Mesures par RMN de ^{17}O dans la Zn-barlowite : comme nous le verrons dans le chapitre 6, les mesures par RMN de ^{17}O ont nécessité de travailler à un temps τ très court. Pour réduire le temps mort de la tête de mesure, nous avons élargi la cavité radiofréquence en ajoutant deux résistances de $R = 40k\Omega$ en parallèle de la bobine d'excitation. Cela nous a permis de travailler avec un temps τ de l'ordre de 9 à $12\mu\text{s}$ afin de maximiser le rapport signal sur bruit et de minimiser le temps de mesure.

En général, un bon compromis sur la valeur du facteur de qualité est $Q \sim 100$. Nous utilisons un petit fil résistif pour diminuer le facteur de qualité et éviter que la cavité radiofréquence devienne trop étroite à basse température, ce qui, comme nous le verrons un peu plus loin, peut rendre difficile les recombinaisons par transformées de Fourier.

Chaîne de réception

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'aimantation nucléaire est détectée par une mesure inductive : l'aimantation va produire un flux magnétique dépendant du temps dans la bobine d'excitation et donc une *f.e.m* induite. C'est cette petite tension (de l'ordre du μV) qu'on mesure. Les circuits d'émission et de réception sont donc directement reliés. Pour empêcher que les pulses de fortes puissances aillent directement dans le circuit de réception, dont les composants électroniques sont sensibles aux fortes puissances, on rajoute un câble de longueur $\lambda/4$, avec $\lambda = \frac{4\pi c}{3\omega}$ la longueur d'onde d'excitation, suivi par des diodes têtes-bêches dont la tension de seuil est de l'ordre du volt. Le petit signal de l'échantillon passe alors par un préamplificateur bas bruit situé au plus près de la source du signal qui domine le bruit électronique de l'ensemble de la chaîne de réception.

La fréquence d'échantillonnage de la carte d'acquisition est limitée ($< 50\text{MHz}$). Pour s'affranchir de cette limitation, le signal est démodulé : il est multiplié par la fréquence du générateur ce qui produit un signal à haute fréquence $\exp(i(\omega_{\text{signal}} + \omega_{\text{gn}})t + \phi)$ et un signal à basse fréquence $\exp(i(\omega_{\text{signal}} - \omega_{\text{gn}})t + \phi)$, avec ϕ la phase quelconque de l'onde arrivant sur la chaîne de réception. Un filtre passe-bas permet de s'affranchir du signal à haute fréquence. Le signal est alors enregistré sur deux voies différentes, la voie A (ou "voie 0°") correspondant à la partie réelle

1. <https://www.knowlescapacitors.com/Products/Capacitors/Trimmer/Multi-Turn/Glass-Trimners>

$\cos((\omega_{signal} - \omega_{gn})t + \phi)$ sur signal, et B (ou “voie 90°”) la partie imaginaire $\sin((\omega_{signal} - \omega_{gn})t + \phi)$, *i.e.* en quadrature de phase pour reconstruire le signe et la fréquence du signal réel. Une acquisition simple des signaux sur les voies A et B mène la plupart du temps à des offsets et des gains différents sur ces voies. Ces deux voies ont donc leur propre amplificateur basse fréquence et il est possible de modifier la phase des signaux à l’entrée des voies pour réaliser une quadrature idéale.

Nous avons représenté un schéma de principe du dispositif expérimental sur la Figure 3.3. En général, le signal radiofréquence provenant de l’échantillon est très bruité car le préamplificateur est à température ambiante (bruit électronique proportionnel à la température) et que l’aimantation nucléaire est intrinsèquement faible. Pour acquérir et analyser correctement le signal, il faut moyenner le signal sur un grand nombre d’acquisitions N , le signal sur bruit variant en $1/\sqrt{N}$. Chaque séquence de pulse est envoyée après un temps de répétition T_R dépendant du temps de retour à l’équilibre de l’aimantation nucléaire T_1 . Un bon critère pour optimiser le temps d’acquisition et le signal sur bruit est de choisir $T_R \sim T_1$.

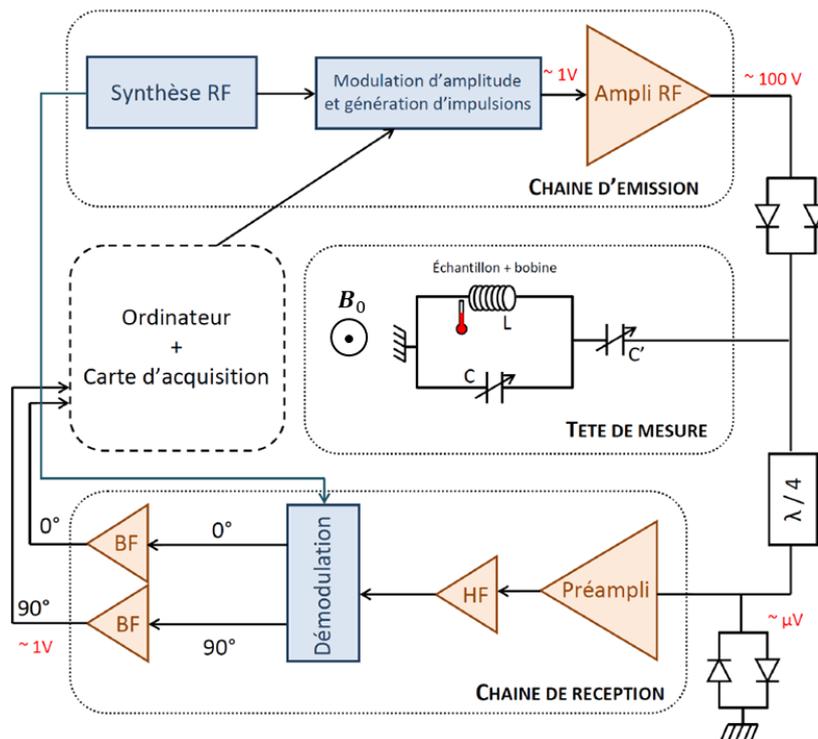


FIGURE 3.3 – Schéma de principe du dispositif expérimental pour une expérience de RMN pulsée.

3.1.5 RMN par transformées de Fourier

En théorie de la réponse linéaire, lorsqu’on excite le système à la fréquence ν par une impulsion radiofréquence, la réponse impulsionnelle dans l’espace de Fourier correspond au spectre d’absorption $\chi''(\nu)$ du système *i.e.* au nombre de noyaux $N(\nu)$ résonant à la fréquence ν . Un spectre RMN correspond donc à l’histogramme des noyaux résonants à la fréquence ν . En pratique, nous irradiions les noyaux non pas à une seule fréquence mais sur une plage de fréquences qui dépend de la largeur T_A du pulse d’excitation $\frac{\pi}{2}$. L’évolution temporelle de l’aimantation transverse M_{tr} que nous mesurons est donc le produit de convolution de la fonction de réponse du système $\chi(t)$ par le champ d’excitation $B_1(t)$:

$$M_{tr}(t) = \chi(t) * B_1(t) \quad (3.14)$$

ce qui dans l'espace de Fourier donne :

$$M_{tr}(\nu) = \chi''(\nu) \times f(\nu) \quad (3.15)$$

avec $f(\nu)$ la fonction de filtre du circuit. Cette fonction de filtre peut être dominée soit par la taille du pulse rectangulaire $\frac{\pi}{2}$ ce qui donne $f(\nu) \propto \text{sinc}(\pi\nu T_A)$, soit par la largeur $\Delta\nu$ de la cavité radiofréquence du circuit RLCC' soit par le filtre passe-bas appliqué à l'entrée des voies A et B de la réception. Dans le cas où le spectre RMN est très fin fréquemment par rapport aux différents filtres, $f(\nu) \sim 1$ et le spectre RMN peut être obtenu par une seule transformée de Fourier de l'écho de spin. Dans la grande majorité des spectres RMN mesurés au cours de cette thèse, la largeur de raie est très grande devant la fonction de filtre. Dans ce cas il faut recombinaison (c'est-à-dire additionner avec un certain pas) les transformées de Fourier des échos de spin obtenus à des fréquences ou à des champs différents. Le pas en fréquence (ou en champ) $\Delta\nu_{recomb} = \frac{\gamma N}{2\pi} \Delta B_{recomb}$ de la recombinaison doit être choisi judicieusement pour ne pas modifier artificiellement ou suréchantillonner la fonction de réponse du système. Dans le cas où la fonction de filtre peut être modélisée par une gaussienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$, on peut voir d'après la Figure 3.4 qu'un bon critère est $\Delta\nu_{recomb} = 0.65\Delta\nu$.

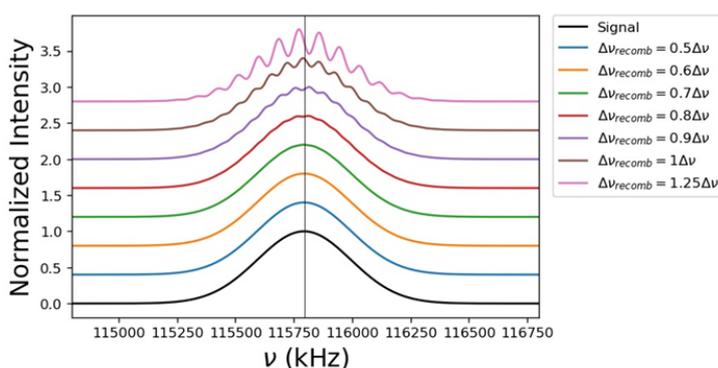


FIGURE 3.4 – Effet d'une recombinaison d'un spectre RMN par transformées de Fourier avec un pas $\Delta\nu_{recomb}$. Le signal est une gaussienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{signal} \sim 470$ kHz. Nous avons pris une fonction de filtre gaussienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\nu \sim 70$ kHz. Le trait vertical indique la fréquence de référence du fluor $\nu_0 = \frac{\gamma N}{2\pi} B_0 = 115794$ kHz pour un champ appliqué $B_0 = 2.891$ T.

Une autre méthode consiste simplement à balayer le champ B_0 , en travaillant à une fréquence d'excitation ν_0 fixe, et en intégrant point par point l'écho de spin. Cette méthode est idéale pour les spectres larges (plusieurs MHz) sans singularités comme les spectres de ^{17}O présentés dans le Chapitre 6.

Nous avons vu dans cette section les principes de base de la RMN ainsi que la méthode de détection du signal. Nous allons à présent discuter des interactions locales modifiant la fréquence de résonance et donc la fonction de réponse $\chi''(\nu)$ du système.

3.2 Interactions locales

Les dérivations précises des différentes interactions que nous présentons dans cette partie sont formalisées dans le chapitre 6 de [Abragam, 1961] ou dans les chapitres 4 et 10 de [Slichter, 1990]. Les interactions quadripolaires électriques sont décrites telles que traitées dans [Cohen and Reif, 1957]. L'idée est de décrire l'origine physique du spectre d'absorption $\chi''(\nu)$ introduit précédemment ainsi que la modification de ce spectre suivant la direction du champ extérieur B_0 appliqué par rapport à la direction du tenseur des interactions dans l'espace.

3.2.1 Interactions magnétiques

Un noyau de spin \mathbf{I} interagit avec un électron de spin \mathbf{S} , de moment orbital \mathbf{L} et de rapport gyromagnétique $\gamma_e = \frac{e}{2m_e}$. Nous considérons que le noyau est situé à l'origine d'un repère et l'électron est à une distance \mathbf{r} du noyau. L'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{mag}$ décrivant les interactions magnétiques hyperfines est au premier ordre des perturbations la somme de trois interactions :

$$\hat{\mathcal{H}}_{mag} = \hbar^2 \gamma_e \gamma_N \mathbf{I} \cdot \left[\underbrace{\frac{3\mathbf{r}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{S}}{r^3}}_{dipolaire} + \underbrace{\frac{8\pi}{3} \mathbf{S} \delta(\mathbf{r})}_{contact} + \underbrace{\frac{\mathbf{L}}{r^3}}_{orbital} \right] \quad (3.16)$$

1. Le premier terme correspond à la contribution dipolaire des orbitales anisotropes non remplies (p, d, f). Ce couplage dépend fortement de la distance et est anisotrope. Il reflète la symétrie de distribution des atomes magnétiques autour du noyau RMN sonde.
2. Le deuxième terme correspond à une interaction dite "de contact" car il correspond au recouvrement des orbitales électroniques avec le spin nucléaire. Seules les orbitales s ont une densité de présence non nulle au niveau du noyau $|\psi(\mathbf{r} = \vec{0})|^2 \neq 0$. Ce couplage peut également avoir une contribution indirecte dans le cas d'un transfert de polarisation des orbitales d'atomes voisins (généralement un électron célibataire polarisé d'une orbitale d ou f) sur les couches ns remplies. Ce couplage est généralement fort et isotrope lorsqu'il existe.
3. Enfin le terme d'interaction orbitale dépend de la nature de l'environnement chimique autour du noyau. Il y a une contribution diamagnétique provenant du courant électronique produit par le mouvement des électrons autour du noyau, source d'un champ démagnétisant sur le noyau, et une contribution paramagnétique liée à la déformation des orbites par le champ appliqué. Ce terme dépend de la densité électronique au voisinage du noyau et permet, en chimie, de déterminer les groupements chimiques autour d'un même noyau.

L'ensemble de ces termes crée un champ magnétique local \mathbf{B}_{loc} qui est sondé par le spin nucléaire $\hat{\mathcal{H}}_{mag} = -\hbar \gamma_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_{loc}$. Dans la limite où les fluctuations du champ magnétique local sont plus rapides que le temps de la mesure, on peut approximer le champ magnétique local par sa valeur moyenne temporelle $\langle \mathbf{B}_{loc} \rangle$. La séquence de Hahn décrite dans la section précédente permet de mesurer cette valeur moyenne. Nous verrons une autre séquence pour mesurer les fluctuations temporelles longitudinales du champ local dans la dernière section de ce chapitre.

Dans un système paramagnétique, le champ magnétique local va modifier la fréquence de résonance ν_{res} de la manière suivante :

$$\nu_{res}(T) = \nu_0 + \nu_{loc}(T) = \nu_0 \left(1 + \overline{K}_s(T) + \overline{K}_{chem} \right) \quad (3.17)$$

On définit le tenseur de Knight shift, ou déplacement de Knight (du nom du physicien Charles Knight), \overline{K}_s comme le tenseur de déplacement hyperfin magnétique par rapport à la fréquence de référence ν_0 . Il s'agit de la contribution magnétique dépendante de la température au déplacement de la fréquence de résonance *i.e.* la contribution dipolaire et de contact à l'énergie du système. Cette contribution est directement proportionnelle à la susceptibilité locale magnétique $\chi_{loc}(T)$ (supposée ici isotrope) :

$$K_s^\alpha(T) = \frac{A_{hf}^\alpha}{N_A \mu_B} \chi_{loc}(T) \quad (3.18)$$

avec A_{hf}^α la constante hyperfine dans la direction $\alpha = x, y, z$. Il est possible de déterminer ces constantes hyperfines si la susceptibilité locale est identique à la susceptibilité macroscopique mesurée par SQUID sur une certaine plage

de température. Généralement, la susceptibilité est donnée en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Cu}$ et la constante hyperfine A_{hf}^α est donnée en $\text{Oe} \cdot \mu_B^{-1}$: $A_{hf}^\alpha (\text{Oe} \cdot \mu_B^{-1}) \longleftrightarrow N_A \mu_B A_{hf}^\alpha$ ($\text{mol Cu} \cdot \text{cm}^{-3}$). La conséquence de cette équation est que pour un même site nucléaire, un environnement magnétique inhomogène (des couplages hyperfins d'amplitudes et même de signes différents) peut modifier fortement la forme de raie. La RMN est donc une excellente technique pour sonder les environnements magnétiques inhomogènes, à la différence des mesures macroscopiques qui somment les réponses de toutes les contributions magnétiques.

On définit également le tenseur de déplacement chimique, ou shift chimique, \overline{K}_{chem} correspondant à la contribution du terme orbital. Ce déplacement est indépendant de la température, à moins d'une transition structurale importante reconfigurant la densité électronique au voisinage du noyau.

Les shifts magnétique et chimique sont donnés généralement en ppm (partie par million, soit 10^{-6}) ou en %. Regardons à présent les effets du tenseur magnétique sur la forme du spectre RMN.

3.2.2 Effets magnétiques sur le spectre RMN

Pour illustrer simplement les effets magnétiques sur le spectre RMN, nous prendrons l'exemple simple d'un spin nucléaire $I = 1/2$ qui est le cas par exemple du fluor ^{19}F , noyau que nous avons utilisé comme sonde RMN dans la famille des Zn_x -barlowites dont les mesures sont présentées dans le Chapitre 5.

Soit $\mathcal{R}_M = (\text{O}, \hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ le repère dans lequel le tenseur magnétique $\overline{K} = \overline{K}_s(T) + \overline{K}_{chem}$ est diagonal. Le champ magnétique statique est appliqué suivant $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}_0$ dans le repère $\mathcal{R}_0 = (\text{O}, \hat{x}_0, \hat{y}_0, \hat{z}_0)$ du laboratoire. Suivant les conventions de Narita [Narita et al., 1966], nous utilisons les angles sphériques θ et ϕ pour décrire \mathbf{B}_0 dans le repère \mathcal{R}_M . On définit θ l'angle entre le vecteur propre correspondant à la valeur propre K_z du tenseur magnétique \overline{K} et \mathbf{B}_0 et ϕ l'angle entre le vecteur propre correspondant à la valeur propre K_x et la projection de \mathbf{B}_0 dans le plan (\hat{x}, \hat{y}) . En appliquant un champ \mathbf{B}_0 , nous polarisons le spin nucléaire \mathbf{I} suivant la direction \hat{z}_0 du champ et ce moment précesse autour de \mathbf{B}_0 (voir la première partie de ce chapitre). En négligeant les fluctuations du spin nucléaire autour de \mathbf{B}_0 ($t \gg T_1$), le hamiltonien magnétique s'écrit alors :

$$\hat{\mathcal{H}}_{mag} = -\gamma_N \hbar B_0 \hat{I}^{z_0} [(1 + K_x) \sin^2(\theta) \cos^2(\phi) + (1 + K_y) \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) + (1 + K_z) \cos^2(\theta)] \quad (3.19)$$

On peut alors calculer les énergies propres $E_m = \langle m | \hat{\mathcal{H}}_{mag} | m \rangle$ et obtenir la fréquence de résonance entre deux niveaux d'énergie consécutifs $\nu_{mag} = \frac{E_m - E_{m-1}}{h}$:

$$\nu_{mag} = \nu_0 [(1 + K_x) \sin^2(\theta) \cos^2(\phi) + (1 + K_y) \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) + (1 + K_z) \cos^2(\theta)] \quad (3.20)$$

On peut remarquer que ce déplacement magnétique est indépendant du nombre quantique m et donc de la taille du spin nucléaire considéré. Les $2I + 1$ niveaux d'énergie seront donc séparés de la même différence en énergie. En ne considérant que des interactions magnétiques, le spectre RMN d'un monocristal correspond à une raie dont la position dépend simplement de l'orientation du champ par rapport aux axes principaux du tenseur magnétique. Dans les mesures RMN sur poudre en revanche, il y a une distribution de tous les angles θ et ϕ . Il est alors commun d'utiliser les composantes isotrope K_{iso} , anisotrope K_{aniso} et axiale K_{axial} du tenseur magnétique \overline{K} définis de la manière suivante :

$$\begin{cases} K_{iso} = \frac{K_x + K_y + K_z}{3} \\ K_{aniso} = \frac{K_y - K_x}{2} \\ K_{axial} = \frac{2K_z - K_y - K_x}{6} \end{cases} \quad (3.21)$$

L'effet des différentes composantes du tenseur sur un spectre de poudre est présenté sur la Figure 3.5. Remarquons que les composantes anisotrope et axiale ne modifient pas la position du barycentre de la raie mais dissymétrisent la raie. En particulier, l'interaction dipolaire (axiale) ne modifie donc pas la position du barycentre de la raie. Le calcul et la simulation du tenseur dipolaire sont présentés en Annexe A.

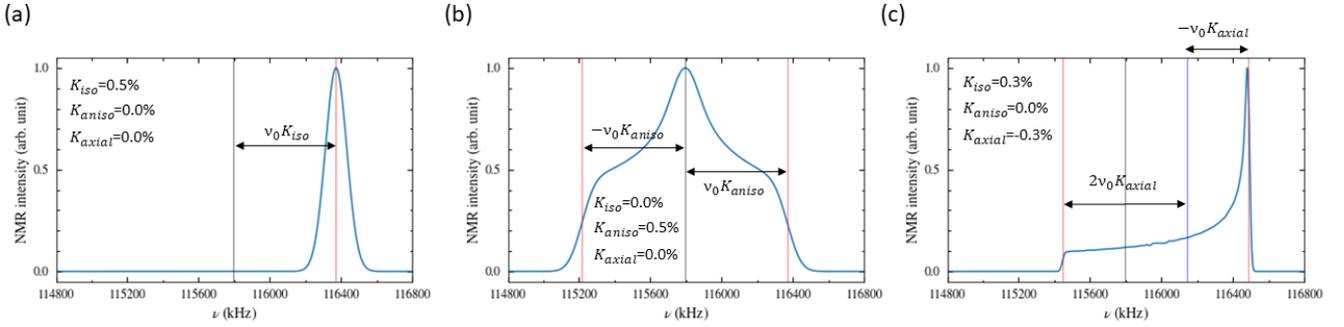


FIGURE 3.5 – Effet sur un spectre de poudre des différentes composantes du tenseur magnétique $\overline{\overline{K}}$. Pour chaque simulation, nous avons convolué le spectre par une gaussienne. La position de la fréquence de résonance $\nu_0 = 115794$ kHz est matérialisée par un trait vertical noir sur les spectres et correspond à la résonance d'un noyau de fluor libre pour un champ appliqué $B_0 = 2.891$ T. (a) Effet d'une contribution isotrope dans le tenseur de shift donnée par $K_{iso} = 0.5\%$, le maximum du spectre est simplement situé à $\nu_0(1 + K_{iso})$. (b) Effet de $K_{aniso} = 0.5\%$. Le barycentre de la raie reste fixe mais il y a deux singularités à $\nu_{\pm} = \nu_0(1 \pm K_{aniso})$. (c) Effet combiné de $K_{iso} = 0.3\%$ et $K_{axial} = -0.3\%$. Deux singularités apparaissent à $\nu_0(1 + 2K_{axial})$ et $\nu_0(1 - K_{axial})$ (traits verticaux rouges) autour du barycentre $\nu_{barycentre} = \nu_0(1 + K_{iso})$ (trait vertical bleu).

3.2.3 Interactions quadrupolaires électriques

Un noyau possède une charge Ze , avec Z son numéro atomique. Prenons le cas général où la charge nucléaire totale est distribuée dans le volume V_N . On appellera la distribution de charge nucléaire $\rho_N(\mathbf{r})$ telle que $\int_{V_N} \rho_N(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = Ze$. De façon classique, l'énergie électrostatique E_{el} générée par l'interaction entre le potentiel électrostatique $V(\mathbf{r})$, créé par les charges environnantes, et la distribution de charge ρ_N dans le volume V_N s'écrit :

$$E_{el} = \int_{V_N} \rho_N(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.22)$$

Comme V_N est très petit, l'idée est de décrire la variation du potentiel électrostatique $V(\mathbf{r})$ sur le volume V_N autour de sa valeur moyenne V_0 au centre de masse nucléaire $\mathbf{r} = \vec{0}$. Il advient :

$$E_{el} = \int_{V_N} \rho_N \left(V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial x_j} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \right) \quad (3.23)$$

Nous introduisons alors le moment dipolaire électrique P_i et le moment quadrupolaire électrique $Q_{i,j}$:

$$\begin{cases} P_i = \int_{V_N} \rho_N(\mathbf{r}) x_i d\mathbf{r} \\ Q_{i,j} = \int_{V_N} \rho_N(\mathbf{r}) x_i x_j d\mathbf{r} \end{cases} \quad (3.24)$$

ce qui donne en gardant les termes au second ordre :

$$E_{el} = V_0 Z e + \sum_i P_i \left(\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial x_j} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \quad (3.25)$$

Bien entendu, cette équation ne se limite pas au second ordre et on peut tout aussi bien définir des moments hexapolaire, octupolaire, etc... Par symétrie de la distribution de charge $\rho(-\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$, on peut montrer que les moments électriques d'ordres impairs sont nuls. Le terme constant $V_0 Z e$ va simplement traduire tous les niveaux d'énergies de la même valeur et donc ne va pas modifier la fréquence de résonance du spin nucléaire.

Le seul moment restant à l'ordre 2 est le moment quadrupolaire électrique $Q_{i,j}$. Ce terme est nul lorsque $\rho(\mathbf{r})$ possède une symétrie sphérique ce qui est le cas d'un noyau de spin $I = 1/2$. Le fluor par exemple ne sera donc pas sensible aux effets quadrupolaires électriques. $Q_{i,j}$ peut également être nul lorsque le gradient de champ $V(\mathbf{r})$ est nul sur le noyau ce qui peut-être le cas dans les structures cristallines simples ou les porteurs de charges se configurent suivant une symétrie cubique ou de hautes symétries.

Nous avons décrit les interactions en termes d'opérateurs classiques mais on a l'analogie quantique de cette description en remplaçant $Q_{i,j}$ par l'opérateur quantique associé $\hat{Q}_{i,j}$. On peut alors montrer que le hamiltonien quadrupolaire électrique \hat{H}_Q correspondant peut se réduire à :

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2)] \quad (3.26)$$

avec $V_{ij} = \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j}$ et $Q = \frac{1}{e} \int_{V_N} (3z^2 - r^2) d\mathbf{r}$ le moment quadrupolaire mesurant l'élongation du noyau suivant un axe (ici défini comme l'axe z). Q quantifie la déviation du moment quadrupolaire par rapport à une symétrie sphérique. La forme de la densité nucléaire de charges dans les cas $Q = 0$, $Q < 0$ et $Q > 0$ est donnée sur la Figure 3.6. Les valeurs en C.m^{-2} pour les différents noyaux sont données dans [Parella, 2003].

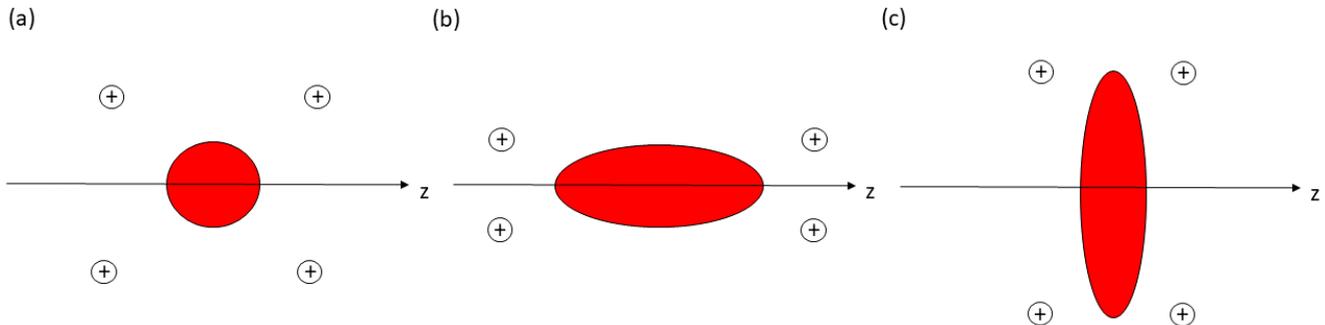


FIGURE 3.6 – Forme de la distribution nucléaire de charges ρ_N dans le cas (a) $Q = 0$ (e.g. le fluor ^{19}F), (b) $Q > 0$ (e.g. le brome ^{79}Br) et (c) $Q < 0$ (e.g. l' ^{17}O ou le ^{35}Cl). L'axe z est l'axe principal du tenseur quadrupolaire \bar{V} .

Les paramètres du tenseur \bar{V} sont reliés par l'équation de Poisson $\Delta V(\mathbf{r}) = \text{Tr}(\bar{V}) = \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0$ car la charge électrique est nulle au niveau du noyau. Il est donc possible de n'utiliser que deux paramètres pour le caractériser. En choisissant $\mathcal{R}_Q = (O, x', y', z')$ le repère dans lequel le tenseur \bar{V} est diagonal et en prenant la convention $|V_{z'z'}| > |V_{y'y'}| > |V_{x'x'}|$, nous pouvons alors définir le paramètre d'assymétrie η et la fréquence quadrupolaire ν_Q :

$$\begin{cases} \eta = \frac{V_{x'x'} - V_{y'y'}}{V_{z'z'}} \\ \nu_Q = \frac{3eQV_{z'z'}}{2hI(2I-1)} \end{cases} \quad (3.27)$$

Ce qui donne l'hamiltonien quadrupolaire [Abragam, 1961] :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{\nu_Q}{2} \left[I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{6}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3.28)$$

avec $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$. Regardons à présent l'effet de l'hamiltonien quadrupolaire sur les transitions nucléaires et sur le spectre RMN.

3.2.4 Effets quadrupolaires sur le spectre RMN

Dans les études RMN que nous présenterons dans les chapitres 6 et 7, l'énergie Zeeman apportée par le champ magnétique est très grande devant l'énergie quadrupolaire ($h\nu_Q \ll h\nu_0$). L'hamiltonien quadrupolaire peut donc être traité en perturbation par rapport à l'hamiltonien magnétique.

De la même manière que pour les interactions magnétiques, suivant la convention de Narita [Narita et al., 1966], nous définissons θ' l'angle entre l'axe principal $V_{z'z'}$ du tenseur $\bar{\bar{V}}$ et ϕ' l'angle entre $V_{y'y'}$ et la projection de \mathbf{B}_0 dans le plan (\hat{x}', \hat{y}') . En général, sauf pour les noyaux étant sur des sites de hautes symétries, les axes principaux des tenseurs magnétique et quadrupolaire ne sont pas confondus. Il est possible de relier les angles θ , ϕ , θ' et ϕ' de façon générale en définissant trois autres angles α , β et γ . Le lecteur pourra se référer à la définition de ces trois angles dans [Power et al., 1990]. Cela complique en revanche la simulation d'un spectre RMN du fait de la multiplicité des paramètres de simulation.

En prenant en compte les effets quadrupolaires au premier ordre, la fréquence de résonance $\nu_m^{(1)}$ de la transition $m \rightarrow m-1$ est [Abragam, 1961] :

$$\nu_m^{(1)} = \nu_{mag} - \frac{\nu_Q}{2} \left(m - \frac{1}{2} \right) \left[3 \cos^2(\theta') - 1 - \eta \sin^2(\theta') \cos(2\phi') \right] \quad (3.29)$$

Nous remarquons d'ores et déjà que la transition principale $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ n'est pas affectée par le premier ordre des effets quadrupolaires. Nous avons représenté sur la Figure 3.7 un spectre de poudre pour un spin $I = 5/2$ dans le cas $\eta = 0$ et $\bar{\bar{K}} = 0_3$ et dans le cas où les axes du tenseur magnétique et quadrupolaire sont confondus ($\theta = \theta'$ et $\phi = \phi'$). Nous avons pris $\nu_Q = 720$ kHz ($\frac{\nu_Q}{\nu_0} \sim 2\%$). On peut voir la raie centrale résonant à ν_0 autour de laquelle il y a quatre singularités espacées de $\nu_Q/2$ et deux épaulements à $2\nu_Q$. Si les effets quadrupolaires sont importants (ce sera le cas pour le ^{35}Cl dans la Zn-claringbullite comme nous le verrons dans le chapitre 7), les effets quadrupolaires sur la raie centrale peuvent aussi être visibles. Le calcul perturbatif au second ordre sur la raie centrale donne le déplacement $\nu_{1/2 \rightarrow -1/2}^{(2)}$:

$$\nu_{1/2 \rightarrow -1/2}^{(2)} = \nu_{mag} - \frac{\nu_Q^2}{6\nu_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left[A(\eta, \phi') \cos^4(\theta') + B(\eta, \phi') \cos^2(\theta) + C(\eta, \phi') \right] \quad (3.30)$$

avec [Baugher et al., 1969] :

$$\begin{cases} A(\eta, \phi') = \frac{-27}{8} - \frac{9}{4}\eta \cos(2\phi') - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2(2\phi') \\ B(\eta, \phi') = \frac{30}{8} - \frac{\eta^2}{2} + 2\eta \cos(2\phi') + \frac{3}{4}\eta^2 \cos^2(2\phi') \\ C(\eta, \phi') = -\frac{3}{8} + \frac{\eta^2}{3} + \frac{\eta}{4} \cos(2\phi') - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2(2\phi') \end{cases} \quad (3.31)$$

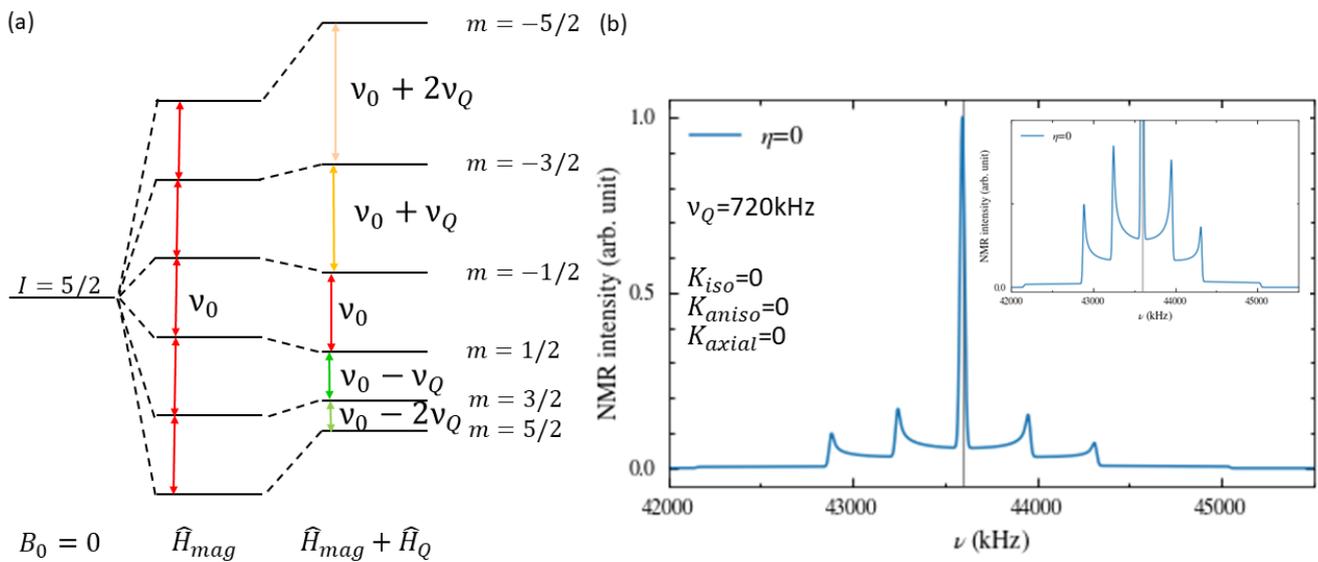


FIGURE 3.7 – (a) Effets successifs de l'hamiltonien magnétique \hat{H}_{mag} et de l'hamiltonien quadrupolaire \hat{H}_Q (au premier ordre) sur les niveaux d'énergie d'un spin nucléaire $I = 5/2$ (cas de ^{17}O par exemple). (b) Spectre de poudre associé. Nous avons pris les paramètres $\eta = 0$ et $\nu_Q = 720$ kHz. En insert : zoom sur la partie quadrupolaire. On peut voir les quatre singularités espacées de $\nu_Q/2$ et les deux épaulements à $2\nu_Q$ de la raie centrale.

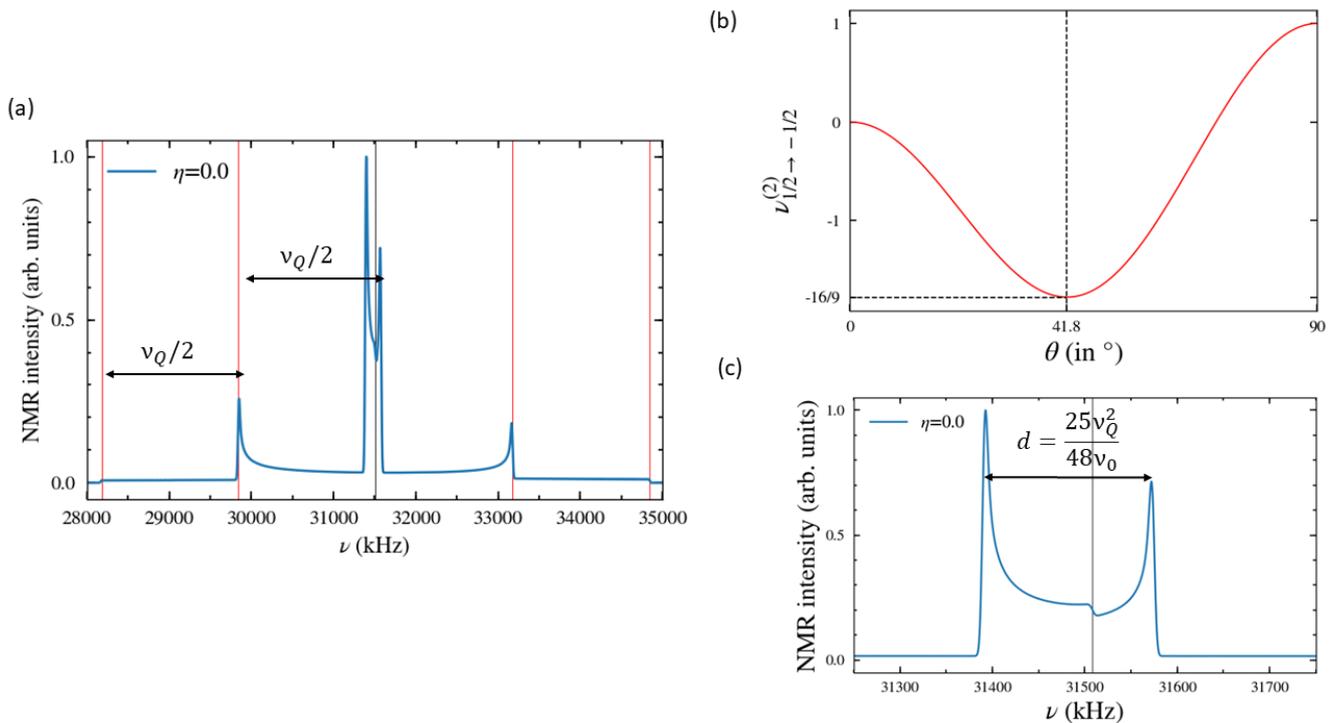


FIGURE 3.8 – (a) Spectre de poudre d'un spin $I = 3/2$ avec $\eta = 0$ et $\nu_Q = 3.3$ MHz. On peut voir deux singularités à $\pm \frac{\nu_Q}{2}$ et les deux épaulements à $\pm \nu_Q$ autour de la raie centrale. (b) Déplacement du second ordre quadrupolaire $\nu_{1/2 \rightarrow -1/2}^{(2)}$ autour de ν_0 en fonction de θ lorsque $\eta = 0$. $\nu_{1/2 \rightarrow -1/2}^{(2)}$ a été renormalisée par $\frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} (I(I+1) - \frac{3}{4})$. (c) Zoom sur la raie centrale. Les singularités à $\theta = 41.8^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ sont séparées en fréquence de $d = \frac{25\nu_Q^2}{48\nu_0}$.

Dans le cas où le tenseur quadrupolaire possède une symétrie axiale $\eta = 0$ et l'équation 3.30 devient simplement :

$$\nu_{1/2 \rightarrow -1/2}^{(2)} = \nu_{mag} - \frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] (1 - \cos^2(\theta')) (9 \cos^2(\theta') - 1) \quad (3.32)$$

Pour illustrer l'impact du second ordre quadrupolaire sur la raie centrale dans le cas simple $\eta = 0$ et lorsque les axes du tenseur magnétique et quadrupolaire sont confondus, nous avons représenté le spectre d'une poudre pour un spin $I = 3/2$ avec $\nu_Q = 3.3$ MHz et $\nu_0 = 31508$ kHz ($\frac{\nu_Q}{\nu_0} \sim 10\%$) sur la Figure 3.8. Nous pouvons voir que la raie centrale est élargie par rapport au spectre de la Figure 3.7. Le second ordre quadrupolaire fait apparaître trois singularités correspondant aux angles $\theta' = 0^\circ$, $\theta' \sim 41.8^\circ$ et $\theta' = 90^\circ$. Les deux singularités sont séparées de $d = (1 + \frac{16}{9}) \frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} (I(I+1) - \frac{3}{4}) = \frac{25\nu_Q^2}{48\nu_0}$. Dans le cadre d'une poudre orientée suivant l'axe principal du tenseur quadrupolaire $V_{z'z'}$, *i.e.* $\theta' = 0^\circ$, on s'attend à avoir une seule raie symétrique dont la position est donnée uniquement par la fréquence magnétique $\nu_0 + \nu_{mag}$.

Il est possible de connaître les axes du tenseur quadrupolaire dans la base cristalline d'un matériau donné dans un modèle de charges ponctuelles. Les détails du calcul et de la simulation sont donnés dans l'Annexe A.

Nous avons exposé les ingrédients nécessaires à la compréhension de la forme de raie d'un spectre RMN d'un noyau de spin I . Pour l'instant nous avons décrit les aspects statiques du champ local sondé par RMN. Nous allons à présent exposer brièvement le principe de la mesure par RMN de la dynamique du champ local.

3.3 Mesure de la dynamique du champ local

3.3.1 Temps de relaxation spin-réseau T_1

Comme nous l'avons décrit dans la section précédente en utilisant les équations de Bloch 3.11, le temps de relaxation T_1 représente le temps caractéristique de retour à l'équilibre suivant $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$ après avoir basculé dans le plan orthogonal à \mathbf{B}_0 . Ce processus de retour à l'équilibre dépend des fluctuations du champ local autour du spin nucléaire. Ces fluctuations de champs locaux peuvent être induites par des fluctuations d'origine magnétique ou quadrupolaire (transitions de phase magnétiques, changement spatial local de la distribution des charges environnantes, ...). Faisons l'hypothèse que les fluctuations sont purement d'origine magnétique. La règle d'or de Fermi définit le taux de probabilité $W_{m \rightarrow m \pm 1}$ de la transition d'un état initial $|m\rangle$ à un état final $|m \pm 1\rangle$:

$$\frac{1}{T_1} = 2W_{m \rightarrow m \pm 1} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\langle m | \hat{H}_{mag}(0) | m \pm 1 \rangle \langle m \pm 1 | \hat{H}_{mag}(t) | m \rangle \exp(-i\omega t) dt} \quad (3.33)$$

avec ω la fréquence d'irradiation et $\overline{(\dots)}$ la moyenne statistique. Bien sur, l'hamiltonien de perturbation peut être l'hamiltonien quadrupolaire ou une combinaison de deux hamiltoniens. Seules les fluctuations transverses, *i.e.* dans une direction perpendiculaire à la direction \hat{z} du champ local, vont contribuer à la relaxation. En introduisant les opérateurs de spins $S^\pm = S^x \pm iS^y$ et la partie transverse du tenseur hyperfin $A_{hf,\perp}$, on obtient :

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 \sum_{\mathbf{q}} |A_{hf,\perp}(\mathbf{q})|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S^+(t) S^-(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (3.34)$$

On a ici introduit la fonction d'auto-corrélation de spin $\langle S^+(t) S^-(0) \rangle$. Le théorème de fluctuation dissipation nous permet d'écrire l'équation précédente en utilisant la partie imaginaire de la susceptibilité dans la direction transverse $\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\frac{1}{T_1}(T) = \frac{\gamma^2 k_B}{\mu_B^2} T \sum_{\mathbf{q}} |A_{hf,\perp}(\mathbf{q})|^2 \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \quad (3.35)$$

La mesure du temps de relaxation spin-réseau T_1 nous permet de remonter directement aux forces des fluctuations et donc à la nature des excitations du système à la fréquence d'excitation ω . L'énergie correspondante des excitations mesurables est de l'ordre de quelques centaines de neV pour des fréquences d'irradiation de l'ordre de 50MHz, énergie bien plus basse que les excitations mesurables par diffusion inélastique de neutrons par exemple (de l'ordre de quelques $0.1meV$). Dans le cas où le système revêt des excitations gappées, on s'attend à une dépendance en $\exp(-\Delta/T)$ de $1/T_1$. En pratique, nous sommes limités par la température de base de notre dispositif expérimental (typiquement 1.2K dans nos mesures), on ne peut donc pas mesurer de gap plus petit que la température atteignable par l'expérience. Si en revanche les excitations sont critiques, on s'attend à avoir un comportement autre qu'une loi d'activation, en loi de puissance T^n dans le cas d'un liquide de spins algébrique sur réseau kagome par exemple [Hermele et al., 2008].

3.3.2 Séquence de pulse et forme de la relaxation

Séquence de pulse

Pour mesurer le temps de relaxation T_1 , on mesure le temps de retour à l'équilibre de l'aimantation $M(t)$ après un pulse d'excitation $\frac{\pi}{2}$. Nous avons représenté cette méthode de mesure sur la Figure 3.9. On applique un premier pulse $\frac{\pi}{2}$, on attend un temps t avant d'appliquer la séquence de Hahn décrite dans la première section de ce chapitre. Pour $t \gg T_1$, l'aimantation est à l'équilibre par rapport au temps de fluctuations longitudinale, l'intensité de l'écho est donc maximale après application de la séquence de Hahn. Pour $t \ll T_1$, l'aimantation est restée dans le plan et après la séquence de Hahn retourne à l'équilibre, il n'y a donc plus d'intensité de l'écho de spin. Entre ces deux régimes, l'ensemble des points $(t, M(t))$ définit la courbe de relaxation longitudinale à la température T du système.

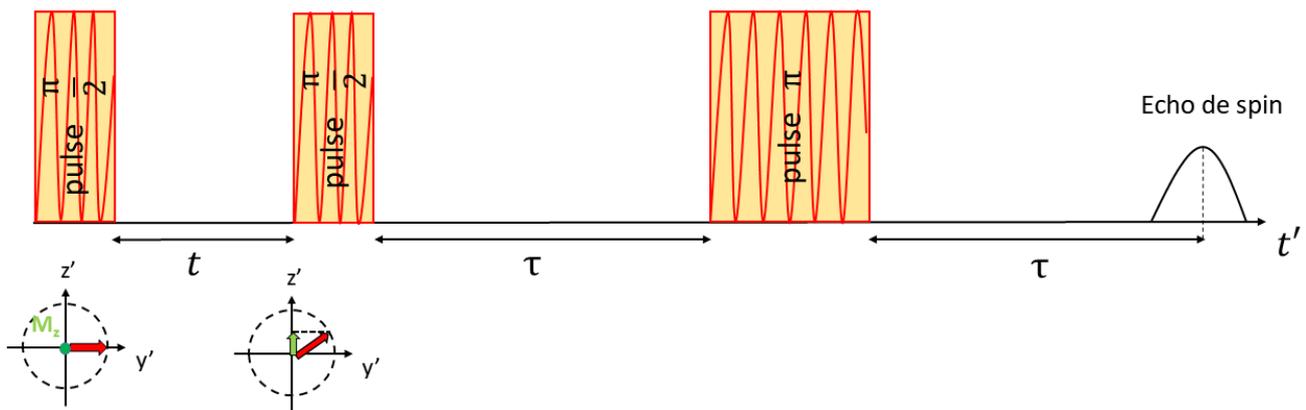


FIGURE 3.9 – Séquence de pulses $\frac{\pi}{2} - t - \frac{\pi}{2} - \tau - \pi$ pour la mesure du T_1 . On peut voir l'apparition de la composante M'_z de l'aimantation nucléaire dans le repère du champ tournant B_1 après un temps t après le premier pulse d'excitation $\frac{\pi}{2}$.

Forme de relaxation

La forme de relaxation va changer suivant qu'on irradie une ou plusieurs transitions $m \rightarrow m \pm 1$. Dans le cas d'un spin $I = 1/2$, il n'y a qu'une seule transition d'énergie. La forme de la relaxation est donc simplement :

$$M(t) = M_{sat} \left(1 - \alpha \exp \left(-\frac{t}{T_1} \right) \right) \quad (3.36)$$

avec M_{sat} l'aimantation à saturation et $\alpha \sim 1$ l'écart à la situation où la saturation serait parfaitement atteinte. Les cas $I \neq 1/2$ sont plus complexes. Ils dépendent de la façon dont la mise hors équilibre de la population des niveaux d'énergie a été réalisée, de la (des) transition(s) entre niveaux d'énergie $m \rightarrow m \pm 1$ sondée(s), de la nature des fluctuations (*i.e* de l'hamiltonien de perturbation prépondérant) et de la taille du spin nucléaire I . De manière générale, le retour à l'équilibre est décrit par l'équation suivante :

$$M(t) = M_{sat} \left(1 - \alpha \sum_i a_i \exp \left(-\lambda_i \frac{t}{T_1} \right) \right) \quad (3.37)$$

avec $\sum_i a_i = 1$. Les coefficients a_i et λ_i pour nos mesures par RMN de ^{17}O et par RMN du ^{35}Cl seront donnés dans les chapitres 6 et 7 respectivement. Le lecteur pourra trouver l'ensemble des articles traitant les différentes perturbations dans [Suter et al., 1998].

Resumé du Chapitre 3

- ❑ Nous avons décrit le dispositif expérimental et le principe de la RMN par transformées de Fourier. Un spectre RMN est un histogramme des noyaux résonants à la fréquence ν . Cet histogramme peut soit être obtenu en travaillant à une fréquence fixe ν_0 et en balayant le champ B , soit en travaillant à un champ B_0 fixe et en balayant la fréquence ν .
- ❑ Nous avons décrit la modification de la forme des spectres suivant les interactions magnétiques et quadropolaires en présence dans un échantillon. La mesure du déplacement de la raie RMN donne une mesure directe de la susceptibilité statique locale du système. Dans le cas où les couplages sont anisotropes (d'origine dipolaire par exemple), le barycentre de la raie reste fixe mais la forme de raie se dissymétrise.
- ❑ Nous avons également présenté l'origine et la mesure des fluctuations du champ local. La RMN permet d'accéder aux excitations de basses énergies du système et est une technique de choix pour sonder la nature des excitations dans des matériaux candidats au liquide de spins quantique.
- ❑ La RMN est une technique spectroscopique puissante pour mesurer le magnétisme dans les systèmes inhomogènes. Suivant la position des noyaux dans la maille, de la force des couplages magnétiques et quadropolaires, la RMN peut désintriquer différentes contributions magnétiques au sein d'un même échantillon. Nous présenterons par la suite trois études par RMN de noyaux différents (^{19}F , ^{17}O et ^{35}Cl) dans nos échantillons, chacun de ces noyaux ayant ses propres avantages et inconvénients dans la mesure du magnétisme exotique de nos composés.

Chapitre 4

Caractérisation des échantillons étudiés

L'échantillon polycristallin de barlowite étudié au cours de cette thèse a été synthétisé par Tian-Heng Han au James Frank Institute and Department of Physics of Chicago, à l'Université de Chicago. Cet échantillon a fait auparavant l'objet de deux études thermodynamiques sous champ [Han et al., 2014] [Han et al., 2016a] dont les principaux résultats sont rappelés dans le Chapitre 2. Les échantillons polycristallins de Zn-barlowite ont été synthétisés par Kate Tustain sous la direction de Lucy Clark au Département de Chimie de l'Université de Liverpool. Les mesures effectuées portent sur des échantillons de Zn_x-barlowite avec $x = 0.59$, $x = 0.66$, $x = 0.75$, et $x = 0.99$ ainsi que sur un échantillon de Zn_{0.77}-claringbullite. Les mesures de diffraction de neutrons et de μ SR, réalisées en amont par Kate Tustain et al., sur ces poudres ont fait l'objet d'une publication en 2020 [Tustain et al., 2020] dont les principaux résultats sont rappelés dans le Chapitre 2.

4.1 Structure cristalline et détermination du taux de substitution en zinc

4.1.1 Détermination du taux de substitution x

Le taux nominal x de substitution du cuivre par le zinc dans les échantillons de Zn_x-barlowite a été déterminé par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) par le service de chimie analytique de l'Université de Liverpool. En injectant un échantillon dans un plasma, les atomes présents dans cet échantillon perdent et captent des électrons successivement. Lors de la recombinaison, des photons de longueur caractéristique des éléments chimiques présents sont émis. La lumière émise est analysée à l'aide de monochromateurs. L'intensité lumineuse est comparée à celle d'un échantillon standard dont la concentration est connue, cela permet alors de connaître la concentration de l'élément chimique présent dans l'échantillon étudié. Cette technique spectroscopique permet *in fine* de quantifier le rapport des concentrations du cuivre et du zinc dans les échantillons. Dans la famille des Zn_x-barlowites (Zn_xCu_{4-x}(OH)₆FBr) ou des Zn_x-claringbullites (Zn_xCu_{4-x}(OH)₆FCl), le taux de substitution du cuivre par le zinc noté x est calculé selon l'équation suivante :

$$x = \frac{4}{C_{Cu}M_{Zn}/C_{Zn}M_{Cu} + 1} \quad (4.1)$$

avec $C_{Cu/Zn}$ la concentration de cuivre/zinc mesurée (en $mg.L^{-1}$) et $M_{Cu/Zn}$ la masse molaire du cuivre/zinc (en $g.mol^{-1}$). Les résultats expérimentaux pour les échantillons étudiés dans ce manuscrit sont reportés dans le Tableau 4.1. Il est à noter que la caractérisation des échantillons par ICP ne fournit aucune information sur la positions des atomes dans la maille. Elle permet de déterminer "uniquement", mais de façon très précise, la quantité de chaque élément chimique présent dans un échantillon. En revanche, s'il existe des réactifs (par exemple du ZnO) n'ayant pas

réagi dans la synthèse des échantillons, où des impuretés (comme du $Zn(OH)F$), ceux-ci peuvent venir légèrement augmenter la concentration de certains éléments chimiques. Des mesures complémentaires de diffraction de rayons X permettent de vérifier à la fois la structure cristalline mais également la présence d'impuretés dans un échantillon.

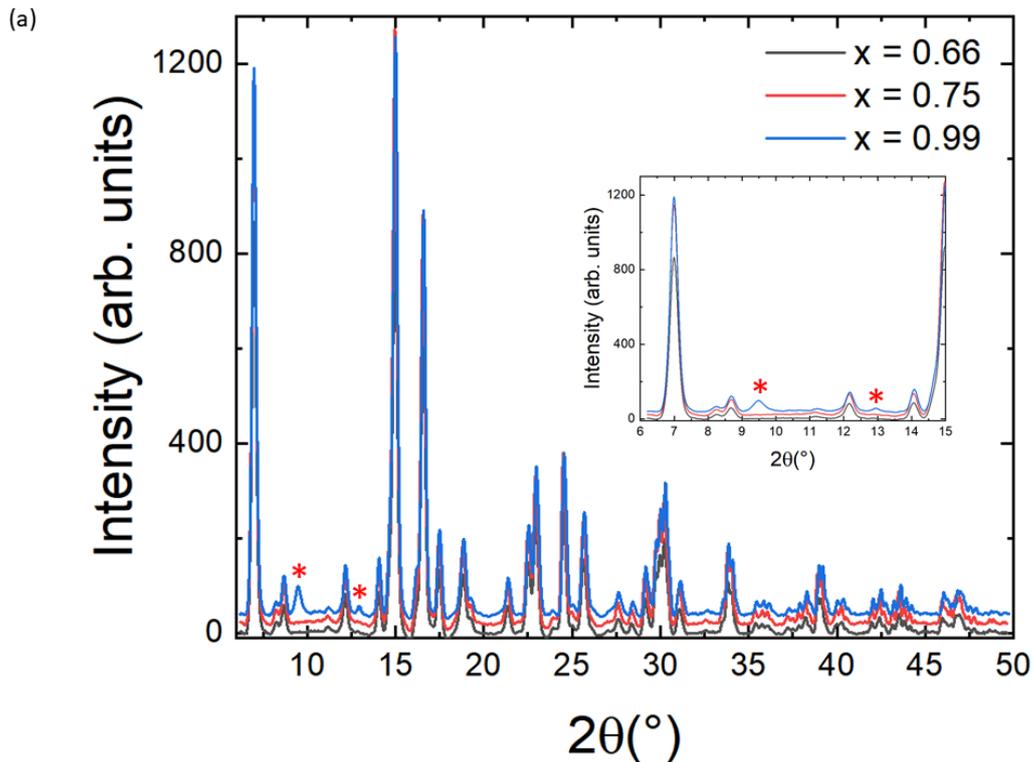
λ (en nm)	Concentration (en $mg.L^{-1}$)				
	Zn-barlowite			Zn-claringbullite	
Cu (217.895)	87.13	-	-	73.32	-
Cu (219.959)	-	-	103.93	-	89.68
Cu (222.778)	-	78.56	104.02	72.86	89.72
Cu (223.009)	-	78.61	-	72.79	-
Cu (224.700)	87.85	-	-	-	-
Cu (324.754)	87.51	-	105.90	-	91.18
Cu (327.395)	87.35	78.09	105.54	-	90.82
Cu (moyen)	87.46(26)	78.42(20)	104.85(88)	72.99(24)	90.35(66)
Zn (202.548)	-	-	25.47	-	22.67
Zn (206.200)	15.53	-	24.68	24.99	22.05
Zn (213.857)	-	-	25.05	24.17	22.43
Zn (334.502)	15.54	16.32	24.59	24.44	-
Zn (334.557)	-	16.05	-	-	21.98
Zn (472.215)	15.57	15.02	-	-	-
Zn (moyen)	15.55(2)	15.80(56)	24.95(39)	24.53(34)	22.28(28)
x	0.59(1)	0.66(2)	0.75(2)	0.99(2)	0.77(1)

TABLE 4.1 – Concentrations du cuivre et du zinc obtenues pour chaque transition caractéristique de ces deux éléments chimiques pour les différents échantillons de Zn-barlowite et Zn-claringbullite étudiés dans ce manuscrit. L'erreur sur les concentrations est de l'ordre de 1% ou inférieur. Le taux de substitution x est calculé sur la moyenne statistique des concentrations obtenues pour chaque élément chimique. L'échantillon $x = 0.59$ a été enrichi par de ^{17}O lors de sa synthèse pour des mesures par RMN de ^{17}O . Ces mesures seront présentées et discutées dans le Chapitre 6.

4.1.2 Mesures de diffraction et d'absorption de rayons X

Des mesures de diffraction de rayons X et les ajustements de structure associés sont réalisés à Liverpool systématiquement. Cela permet d'une part de vérifier la bonne structure de l'échantillon et d'autre part de vérifier la présence d'impuretés résiduelles. Les échantillons nous sont ensuite envoyés au laboratoire après caractérisation. Après des premiers résultats de mesures d'aimantation macroscopique par SQUID sur l'échantillon $x = 0.99$, nous avons constaté que cet échantillon semblait assez différent des autres. D'une part, sa susceptibilité mesurée par SQUID est proche du $x = 0.66$. D'autre part, nous avons observé par RMN du fluor la présence de deux temps de relaxation T_1 bien distincts ce qui n'est pas le cas dans les autres composés. Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer ces différences : (i) la structure cristalline de cet échantillon pourrait être différente de celle des autres Zn-barlowites, (ii) cet échantillon pourrait contenir moins de zinc que celui mesuré par ICP, (iii) la présence d'impuretés où de deux phases différentes pourraient expliquer deux sites distincts vus en RMN.

Malgré les mesures de diffraction de rayons X faites préalablement à Liverpool ne présentant aucune anomalie, nous avons réalisé des mesures de diffraction de rayons X sur les échantillons de $Zn_{0.66}$, $Zn_{0.75}$ et $Zn_{0.99}$ -barlowite à température ambiante pour pouvoir comparer ces échantillons entre eux. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Solides sous la supervision de Victor Balédent du groupe MATRIX. La source de rayons X est une anode tournante de Molybdène (Mo) dont les raies caractéristiques sont les raies K_{α_1} ($\lambda_1 = 0.7093\text{\AA}$), K_{α_2} ($\lambda_2 = 0.7136\text{\AA}$) et K_{β} ($\lambda_3 = 0.6326\text{\AA}$). Nous avons placé un filtre en Zirconium (Zr) pour supprimer la contribution



(b)

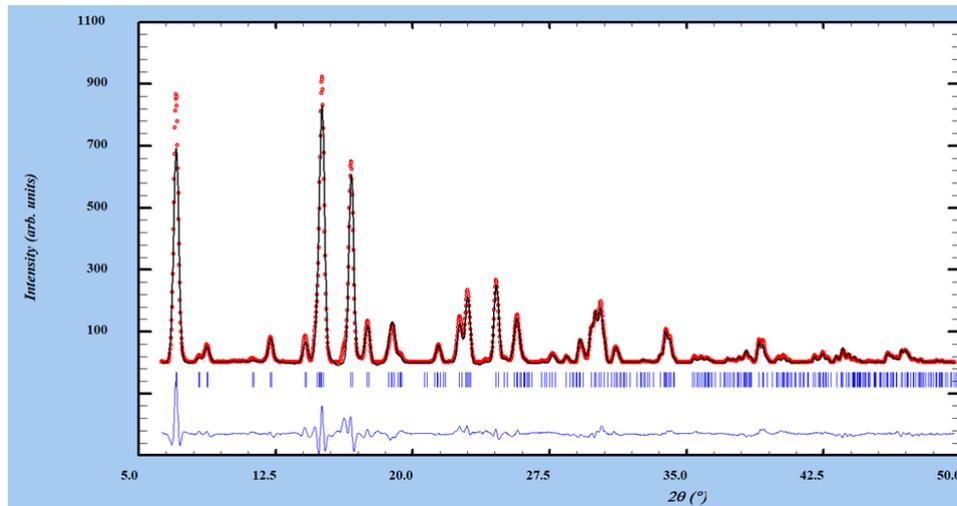


FIGURE 4.1 – (a) Spectre de diffraction de rayons X sur poudre pour les échantillons de $Zn_{0.66}$, $Zn_{0.75}$ et $Zn_{0.99}$. Les étoiles rouges indiquent les positions de pics supplémentaires de diffraction sur le $x = 0.99$, non présents dans les deux autres. En insert : zoom de la figure centrale entre 6 et 15°. (b) Simulation du spectre de diffraction pour la $Zn_{0.66}$ -barlowite par le logiciel FULLPROF. Les points rouges sont les données expérimentales, la ligne continue noire est le résultat de l'ajustement du spectre de diffraction, les tirets bleus sont les positions des raies de diffraction attendues pour la symétrie hexagonale $P6_3/mmc$ avec les paramètres de maille $a=b=6.67\text{\AA}$ et $c=9.33\text{\AA}$, la ligne continue bleue est la différence d'intensité entre les données expérimentales et l'ajustement.

de la raie K_β du Mo afin de faciliter l'analyse des spectres de diffraction. Nous avons placé les échantillons dans des capillaires en verre de diamètre 0.5mm . Afin d'obtenir un diffractogramme plus homogène et de s'affranchir d'éventuelles orientations préférentielles dans le capillaire, nous avons fait tourner le capillaire sur lui-même d'un

tour au cours de la mesure. Les rayons X diffractés sont mesurés sur un détecteur 2D. Les images 2D sont alors intégrées radialement en utilisant le logiciel DIOPTAS pour chaque échantillon étudié. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 4.1(a).

On peut dans un premier temps remarquer que les spectres des échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$ se superposent parfaitement. Nous avons analysé leur spectre de diffraction à l'aide du logiciel FULLPROF [Rodríguez-Carvajal, 1993] et ceux-ci sont cohérents avec une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Le résultat de l'ajustement par la méthode Rietveld sur le diffractogramme de l'échantillon $x = 0.66$ est présenté sur la Figure 4.1(b). En revanche, nous avons remarqué la présence de deux raies supplémentaires dans le spectre de diffraction du composé $x = 0.99$, indiquées par les étoiles rouges en $2\theta = 9.5^\circ$ et $2\theta = 12.9^\circ$ sur la Figure 4.1(a). Ces raies suggèrent que soit le groupe d'espace décrivant la structure cristalline de cet échantillon n'est pas le bon, soit il existe des impuretés dans l'échantillon qui ajoutent des pics de diffraction supplémentaires. Nous avons tenté de modéliser le spectre de diffraction en rajoutant une phase de $Zn(OH)F$ [Volkova et al., 1978], impureté généralement obtenue lors des synthèses de la Zn-barlowite et qui pourrait expliquer la présence d'une relaxation supplémentaire en RMN. Cependant, les raies de diffraction du $Zn(OH)F$ ne coïncident pas avec les raies supplémentaires observées sur le spectre de diffraction. Cela nous laisse penser que le groupe d'espace décrivant la structure de la $Zn_{0.99}$ -barlowite n'est pas le bon où qu'il y a une autre impureté non identifiée.

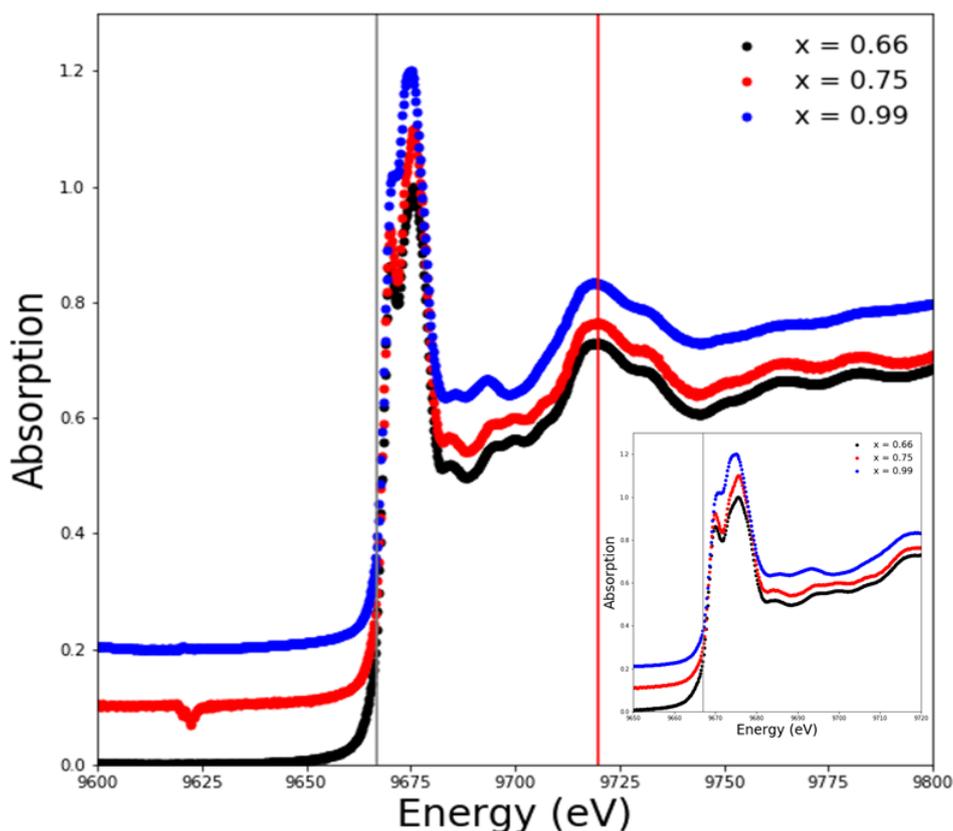


FIGURE 4.2 – Spectre d'absorption au seuil K du zinc pour les échantillons $x = 0.66$, $x = 0.75$ et $x = 0.99$. La ligne verticale grise représente l'énergie $E_K = 9667\text{eV}$ de seuil de la transition $1s \rightarrow 4p$ du zinc. La ligne verticale rouge représente le passage du XANES à l'EXAFS. Insert : zoom sur la partie XANES du spectre d'absorption.

Nous avons également réalisé sur ces trois échantillons des mesures d'absorption de rayons X. L'expérience consiste à mesurer l'absorption des rayons X au seuil d'absorption K d'un élément – de l'ordre de plusieurs keV pour les métaux de transitions 3d – en scannant l'énergie des rayons X incidents. Cette technique est sensible à

l'environnement local de l'atome absorbeur. La partie proche du seuil d'absorption, de l'ordre d'une dizaine d'eV est appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et est sensible à la structure électronique locale (densité d'état électronique $4p$ et $3d$ via l'hybridation) et donc à l'environnement électronique des atomes voisins. La partie à plus haute énergie, sur une gamme de plusieurs centaines d'eV est appelée EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et informe sur la distance entre le site absorbeur et ses premiers voisins.

Nos mesures ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière SAMBA. Nous avons mesuré l'absorption au seuil K du zinc (transition $1s \rightarrow 4p$, énergie de seuil $E_K = 9667\text{eV}$). Les spectres d'absorption obtenus sont présentés sur la Figure 4.2. Nous remarquons que les échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$ ont la même forme de spectre d'absorption ce qui veut dire que le zinc dans ces deux échantillons a le même environnement chimique. Dans le $x = 0.99$, une différence notable apparaît dans la région du XANES. La forme du spectre d'absorption, par rapport à ceux des échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$, laisse supposer qu'une partie du zinc possède un environnement similaire à celui présent dans les deux autres échantillons, et une autre partie possède un environnement bien différent. Une étude plus détaillée du spectre d'absorption de cet échantillon est difficile car elle requiert une structure bien déterminée. À la vue des résultats surprenants obtenus sur le composé $x = 0.99$, nous avons choisi de le laisser de côté dans la suite de ce manuscrit.

4.2 Mesures d'aimantation par SQUID des échantillons de Zn_x -barlowite

Les mesures d'aimantation ont été réalisées en utilisant un magnétomètre à interférence quantique SQUID de type MPMS-XL fabriquée par Quantum Design. En régime de mesures DC (Direct Current), cet appareil permet de mesurer le moment magnétique de nos échantillons pour des températures allant de 1.8K à 400K en fonction de champ magnétique appliqué pouvant varier de -7T à $+7\text{T}$. À la différence de la RMN ou la μSR , l'aimantation mesurée par SQUID est l'aimantation macroscopique d'un échantillon, c'est-à-dire la somme de toutes les contributions magnétiques (paramagnétisme de Van-Vleck, diamagnétisme moléculaire, magnétisme des plans kagome, magnétisme des cuivres interplans ...) ce qui donne une vision magnétique macroscopique et globale de l'échantillon. Les mesures d'aimantation par SQUID sont très utiles pour repérer des transitions magnétiques ou la présence d'interactions magnétiques particulières.

4.2.1 Analyse initiale de l'aimantation

Le SQUID commercial utilisé est sensible à des moments magnétiques supérieurs à 10^{-8} emu ce qui permet de mesurer précisément l'aimantation très faible de nos matériaux paramagnétiques. Les poudres que nous avons étudiées ont été placées dans des gélules pharmacologiques permettant, d'une part de les contenir, d'autre part de les compresser afin que l'isotropie d'orientation de la poudre soit préservée lorsqu'on applique un champ magnétique. Le signal de la gélule est légèrement diamagnétique, de susceptibilité $\chi_{\text{gélule}} = -2.2 * 10^{-8}$ emu.Oe $^{-1}$. On doit donc soustraire ce dernier à l'aimantation du système {échantillon + gélule}.

Dans la plupart des échantillons étudiés, nous avons remarqué que la susceptibilité magnétique était différente en fonction du champ magnétique appliqué à haute température. Nous avons représenté par exemple la susceptibilité mesurée dans le composé de $\text{Zn}_{0.66}$ -barlowite sur la Figure 4.3(a). Dans un régime paramagnétique et pour des températures T très grandes devant le champ magnétique appliqué B_0 ($\mu_B B_0 \ll k_B T$), la susceptibilité magnétique devrait être indépendante du champ. Le décalage en champ observé sur la susceptibilité mesurée par SQUID peut être expliqué par un petit moment ferromagnétique parasite qui se polarise sous champ. En faisant l'approximation que ce moment magnétique est complètement polarisé à $B_0 = 7\text{T}$, son amplitude est de $2.3 * 10^{-5}$ emu. Par comparaison, cela correspond à $4 * 10^{-9}$ mole de spin $S = 1/2$ saturée. Nous avons donc soustrait cette composante ferromagnétique de nos mesures. Le résultat obtenu après soustraction pour la $\text{Zn}_{0.66}$ -barlowite, par exemple,

est présenté sur la Figure 4.3(c) et montre que la susceptibilité mesurée dans la Zn-barlowite est bien indépendante du champ magnétique appliqué à haute température. De manière générale pour analyser le comportement haute température de nos échantillons, nous utiliserons les données prises à fort champ magnétique.

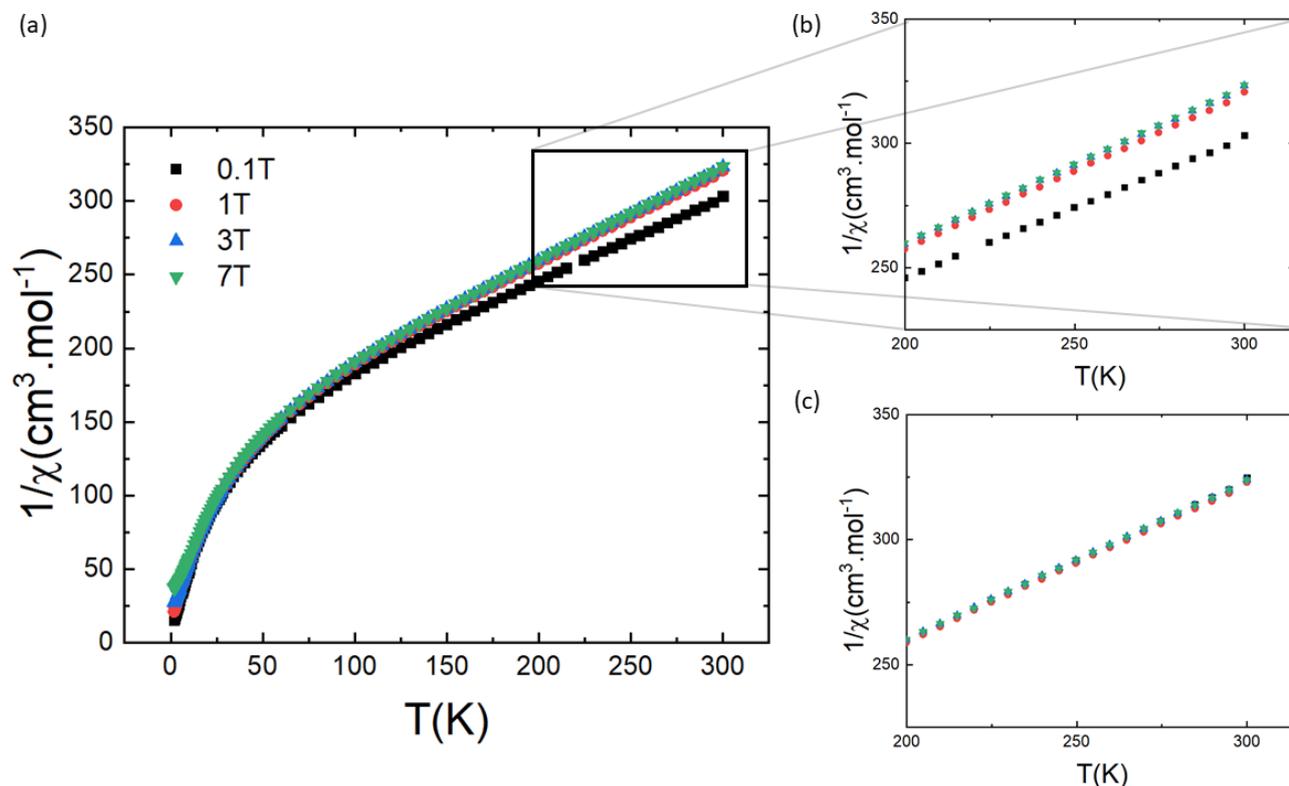


FIGURE 4.3 – (a) Inverse de la susceptibilité en fonction de la température mesurée à différents champs magnétiques. (b) Agrandissement de (a) dans la partie haute température. (c) Susceptibilité obtenue après soustraction d'un moment magnétique de 2.3×10^{-5} emu.

Cas particulier du $x = 0.59$ (composé enrichi en ^{17}O)

Dans l'échantillon $x = 0.59$, nous avons observé la présence d'une phase magnétique ordonnée, dont le moment à saturation possède une amplitude 10 fois plus grande que celle observée dans les autres échantillons. Les cycles d'hystérésis pris à $T = 300\text{K}$ et $T = 90\text{K}$ sont reproduits sur la Figure 4.4(a). En soustrayant une composante linéaire en champ correspondant à l'aimantation de la $\text{Zn}_{0.59}$ -barlowite dans son état paramagnétique, nous avons isolé l'aimantation de l'impureté M_{imp} . Le résultat obtenu est représenté sur la Figure 4.4(b). L'aimantation de l'impureté M_{imp} en fonction du champ H sature à la valeur $M_{imp}^{sat} = 3 \times 10^{-4}$ emu et correspond, de façon équivalente, à la polarisation sous champ de 5×10^{-8} mole de spin 1/2. Nous pensons qu'il s'agit soit d'un réactif initial ayant non réagi dans la synthèse de cet échantillon soit d'un produit non désiré. Cette phase d'impureté magnétique, non visible à la loupe binoculaire, est mélangée à notre échantillon et possède ses propres orientations dans le champ magnétique. Il est très vraisemblable que la présence de cette impureté mélangée à la $\text{Zn}_{0.59}$ -barlowite ait perturbé notre tentative d'orientation de cet échantillon sous champ magnétique dans le but d'effectuer des mesures de RMN par ^{17}O sur poudre orientée.

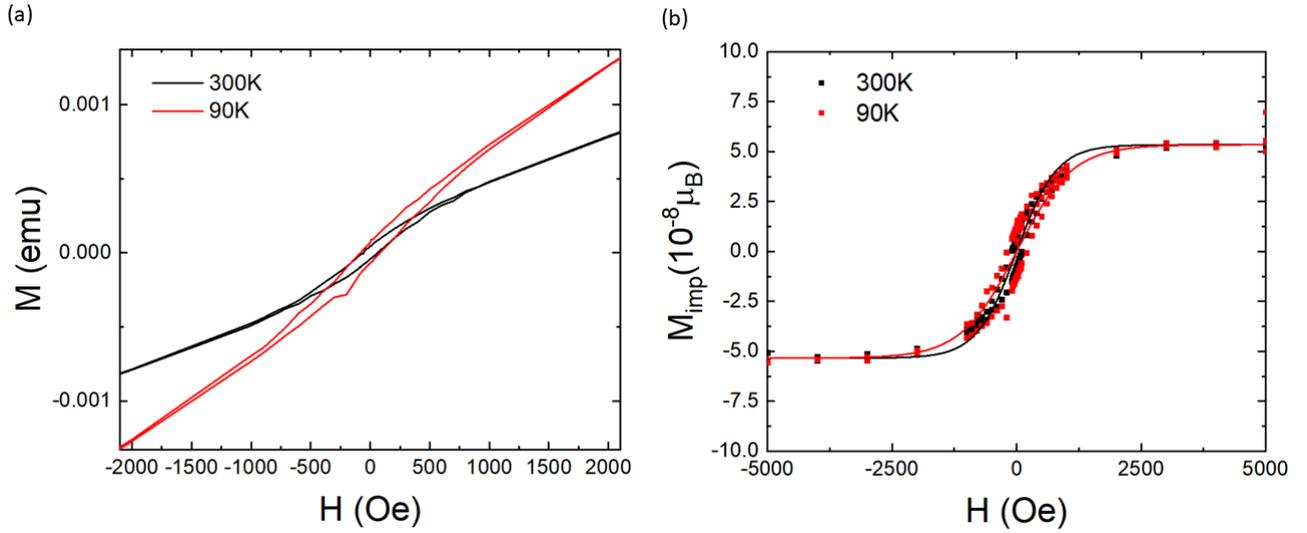


FIGURE 4.4 – (a) Aimantation de la $Zn_{0.59}$ -barlowite en fonction du champ magnétique appliqué à 300K et 90K. (b) Moment magnétique de l'impureté en fonction du champ normalisé par le moment généré d'une mole de spin 1/2 polarisée $M_{sat} = 5585$ emu ($g = 2$). Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

4.2.2 Analyse de la susceptibilité à haute température

La susceptibilité magnétique mesurée à $B_0 = 1T$ pour nos différentes Zn_x -barlowites est représentée sur la Figure 4.5(a). Nous avons également représenté la susceptibilité des composés $x = 0.16$, $x = 0.32$ et $x = 0.52$ mesurée par Kate Tustain pour rendre compte de l'évolution des propriétés magnétiques de la Zn_x -barlowite pour des substitutions en zinc intermédiaires. L'évolution de la susceptibilité en fonction de x est qualitativement comparable à celle obtenue par [Feng et al., 2018a] (voir la Figure 2.7(a)). La susceptibilité de l'échantillon $x = 0.92$ de l'article [Feng et al., 2017] est également représentée en comparaison avec nos échantillons. L'échantillon de cet article semble similaire à nos échantillons $x \simeq 0.7$ même si une comparaison quantitative des susceptibilités à haute température est délicate, ne sachant pas en particulier si une contribution diamagnétique a été soustraite dans ces résultats publiés. En revanche, nous verrons dans le paragraphe suivant qu'une comparaison à basse température est possible.

Modèle de champ moyen

Entre $T = 180$ K et $T = 300$ K, la susceptibilité magnétique χ peut être modélisée par une loi de Curie-Weiss :

$$\begin{cases} \chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \\ C = \frac{\mu_{eff}^2 N_A}{3k_B} \\ \mu_{eff} = g\mu_B \sqrt{S(S+1)} \end{cases} \quad (4.2)$$

avec g le facteur de Landé, S le spin de l'atome magnétique (ici $S = 1/2$ pour l'ion cuivre Cu^{2+}), k_B la constante de Boltzmann et N_A la constante d'Avogadro. Il est à noter que le comportement en loi de Curie-Weiss est attendu dans un régime où la plage de température considérée est très grande devant l'interaction magnétique dominante. Entre $T = 180$ K et $T = 300$ K, cette modélisation n'est donc qu'empirique (nous attendons $J_{kago} = -177$ K d'après [Jeschke et al., 2015]) et les valeurs absolues de C et θ_{CW} obtenues par un tel ajustement sont à prendre avec

précaution. Nous verrons que cette modélisation nous permettra d'obtenir toutefois des informations importantes sur les interactions en présence et nous permettrons de comparer nos échantillons de Zn_x -barlowites entre eux et avec ceux publiés dans la littérature.

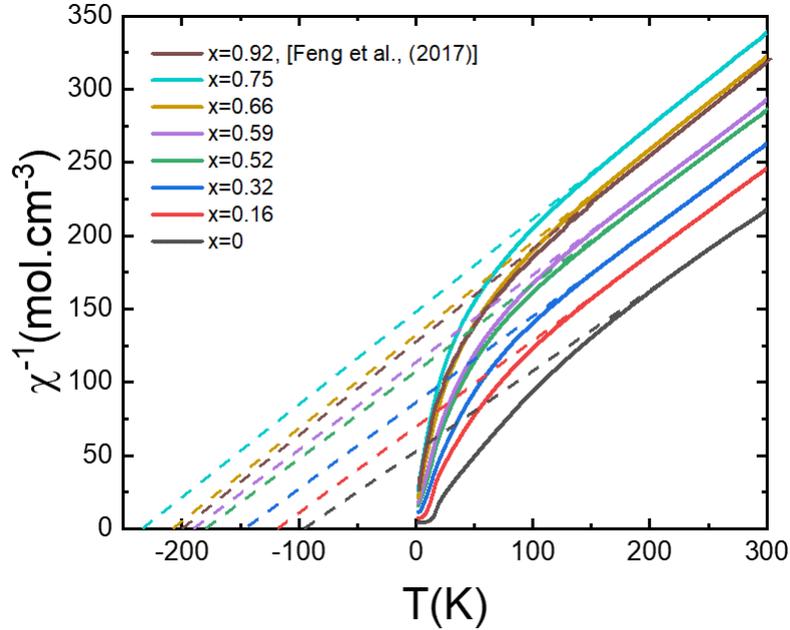


FIGURE 4.5 – Inverse de la susceptibilité en fonction de la température mesurée à $B_0 = 1T$ pour différentes Zn_x -barlowites. Les lignes en pointillées représentent un ajustement en loi de Curie-Weiss entre $180K$ et $300K$ et coupent l'axe des abscisses en θ_{CW} (voir texte principal). Les susceptibilités du $x = 0.16$, $x = 0.32$ et $x = 0.52$ ont été mesurées par K. Tustain [Tustain et al., 2020]. La susceptibilité du $x = 0.92$ de la référence [Feng et al., 2017] est également représentée à titre de comparaison.

L'évolution des paramètres μ_{eff} et θ_{CW} est représentée sur les figures 4.6(a) et (b) respectivement. Nous pouvons faire deux remarques sur leur évolution. La première est que le moment effectif diminue à mesure que le cuivre est remplacé par du zinc ce qui est cohérent avec le fait que le zinc non magnétique substitue les cuivres magnétiques dans la barlowite. La seconde est que la température de Curie-Weiss diminue lorsque x augmente. De façon qualitative, si le zinc substitue préférentiellement les cuivres hors plan, la présence d'une seconde interaction magnétique de signe opposé à celle dans le plan kagome semble ici nécessaire pour rendre compte de cette évolution en accord avec les calculs par DFT qui prévoient la présence d'une interaction ferromagnétique importante entre les cuivres hors plan et les cuivres du plan kagome [Jeschke et al., 2015] (voir Chapitre 2). En utilisant les mêmes notations que celles du Chapitre 2, le modèle magnétique le plus simple que l'on peut faire de la Zn_x -barlowite, en considérant uniquement des interactions premiers voisins et pas d'anisotropie d'échange, est le suivant :

1. les cuivres du plan kagome (Cu1) sont couplés à $z_{kago} = 4$ premiers voisins Cu1 avec une constante d'échange J_{kago} ,
2. il existe une concentration $(1 - x)$ de Cu2 dans une Zn_x -barlowite.
3. les Cu1 sont couplés à $z_1 = 2(1 - x)$ cuivres interplans (Cu2) avec une constante d'échange moyenne $\langle J_{int} \rangle$,
4. les Cu2 sont couplés à $z_2 = 6$ Cu1 avec une constante d'échange moyenne $\langle J_{int} \rangle$,

En présence d'un champ magnétique extérieur \mathbf{B}_0 , l'hamiltonien magnétique $\hat{\mathcal{H}}$ s'écrit comme la somme de l'hamiltonien d'Heisenberg et de l'hamiltonien d'interaction Zeeman :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i \neq j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}_{\text{Heisenberg}} + \underbrace{\sum_{\alpha} g_{\alpha} \mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \sum_i \mathbf{S}_i^{\alpha}}_{\text{Zeeman}} \quad (4.3)$$

L'indice $i \neq j$ correspond à un lien entre deux spins $\{\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j\}$ premiers voisins, un facteur $\frac{1}{2}$ multiplicatif devant l'hamiltonien de Heisenberg permet de ne compter qu'une seule fois l'interaction entre deux spins. $-g_{\alpha} \mu_B \mathbf{S}^{\alpha}$ est le moment d'un spin du sous-réseau $\alpha = kagome$ ou $\alpha = interplan$, avec g_{α} le facteur de Landé associé aux spins du sous-réseau α . Dans le cas de notre modèle magnétique sur la Zn_x -barlowite, l'équation 4.3 s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{kago} \mathbf{S}_i^{kago} \cdot \mathbf{S}_j^{kago} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (1-x) \langle J_{int} \rangle \mathbf{S}_i^{kago} \cdot \mathbf{S}_j^{int} + g_{kago} \mu_B \sum_i \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S}_i^{kago} + (1-x) g_{int} \mu_B \sum_i \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S}_i^{int} \quad (4.4)$$

Dans une approximation de champ moyen, l'équation 4.4 peut s'écrire sous la forme d'un hamiltonien Zeeman effectif :

$$\hat{\mathcal{H}} \simeq g_{kago} \mu_B \sum_i (\mathbf{B}_{eff}^{kago} \cdot \mathbf{S}_i^{kago}) + g_{int} \mu_B \sum_i (\mathbf{B}_{eff}^{int} \cdot \mathbf{S}_i^{int}) \quad (4.5)$$

avec :

$$\mathbf{B}_{eff}^{kago} = \mathbf{B}_0 - \frac{z_{kago} J_{kago}}{2g_{kago} \mu_B} \langle \mathbf{S}^{kago} \rangle - \frac{(1-x) z_1 \langle J_{int} \rangle}{g_{kago} \mu_B} \langle \mathbf{S}^{int} \rangle \quad (4.6)$$

$$\mathbf{B}_{eff}^{int} = -(1-x) \left(\mathbf{B}_0 - \frac{z_2 \langle J_{int} \rangle}{2g_{int} \mu_B} \right) \langle \mathbf{S}^{kago} \rangle \quad (4.7)$$

La valeur moyenne $\langle S^{\alpha} \rangle$ du spin du sous-réseau α est reliée à l'aimantation de ce sous-réseau \mathbf{M}_{α} via la relation suivante :

$$\langle \mathbf{S}^{\alpha} \rangle = -\frac{\mathbf{M}_{\alpha}}{n_{\alpha} g_{\alpha} \mu_B} \quad (4.8)$$

avec n_{α} la densité de moment du sous-réseau α . Dans la limite haute température, l'aimantation de chaque sous-réseau dans la direction du champ $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{u}_z$ s'écrit :

$$M_{int}^z = \frac{C_{int}}{T} B_{eff}^{int,z} \quad (4.9)$$

$$M_{kago}^z = \frac{C_{kago}}{T} B_{eff}^{kago,z} \quad (4.10)$$

où $C_{\alpha} = \frac{n_{\alpha} (g_{\alpha} \mu_B)^2 S_{\alpha} (S_{\alpha} + 1)}{3k_B}$ est la constante de Curie associée aux spins du sous réseau α . À l'aide des équations 4.6 et 4.7, on montre que :

$$M_{int}^z = \frac{(1-x) C_{int}}{T} \times \left[1 + \frac{z_2 \langle J_{int} \rangle S_{int} (S_{int} + 1) g_{kago} / g_{int}}{3k_B T} \right] B_0 \quad (4.11)$$

$$M_{kago}^z = \frac{C_{kago}}{T} \times \left[1 + \frac{z_{kago} J_{kago} S_{kago} (S_{kago} + 1)}{3k_B T} + \frac{z_1 (1-x) \langle J_{int} \rangle S_{int} (S_{int} + 1) g_{int} / g_{kago}}{3k_B T} \right] B_0 \quad (4.12)$$

Les équations 4.11 et 4.12 représentent l'évolution en température, dans le cadre d'une approximation de champ moyen, de l'aimantation des spins hors plan et de celle des spins du plan kagome respectivement, dans leur régime paramagnétique et dans la direction du champ \mathbf{B}_0 . La susceptibilité macroscopique $\chi = \frac{M_{int}^z + M_{kago}^z}{B_0}$ associée à ces deux aimantations peut être mise sous la forme d'une loi de Curie-Weiss de paramètres C et θ_{CW} ayant pour

expression (en prenant $z_{kago} = 4$, $z_1 = 2(1 - x)$, $z_2 = 6$, $S_{int} = S_{kago} = 1/2$) :

$$C = C_{kago} + (1 - x)C_{int} \quad (4.13)$$

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3(C_{kago} + (1 - x)C_{int})k_B}{N_A}} \mu_B \quad (4.14)$$

$$\theta_{CW} = \frac{C_{kago} [3J_{kago} + \frac{3}{2}(1 - x)^2 \langle J_{int} \rangle g_{int}/g_{kago}] + \frac{9}{2}(1 - x)C_{int} \langle J_{int} \rangle g_{kago}/g_{int}}{3(C_{kago} + (1 - x)C_{int})} \quad (4.15)$$

Ce développement nous permet de remonter, au second ordre en $1/T$ et dans une approximation de champ moyen, à la dépendance en x des paramètres C et θ_{CW} déduits des ajustements de la susceptibilité macroscopique par l'équation 4.2 à haute température. En utilisant l'équation 4.13, le meilleur ajustement sans contraintes sur les valeurs de g_{kago} et g_{int} donnent : $g_{kago} = 2.33(3)$ et $g_{int} = 1.58(22)$ (voir Figure 4.6(b)).

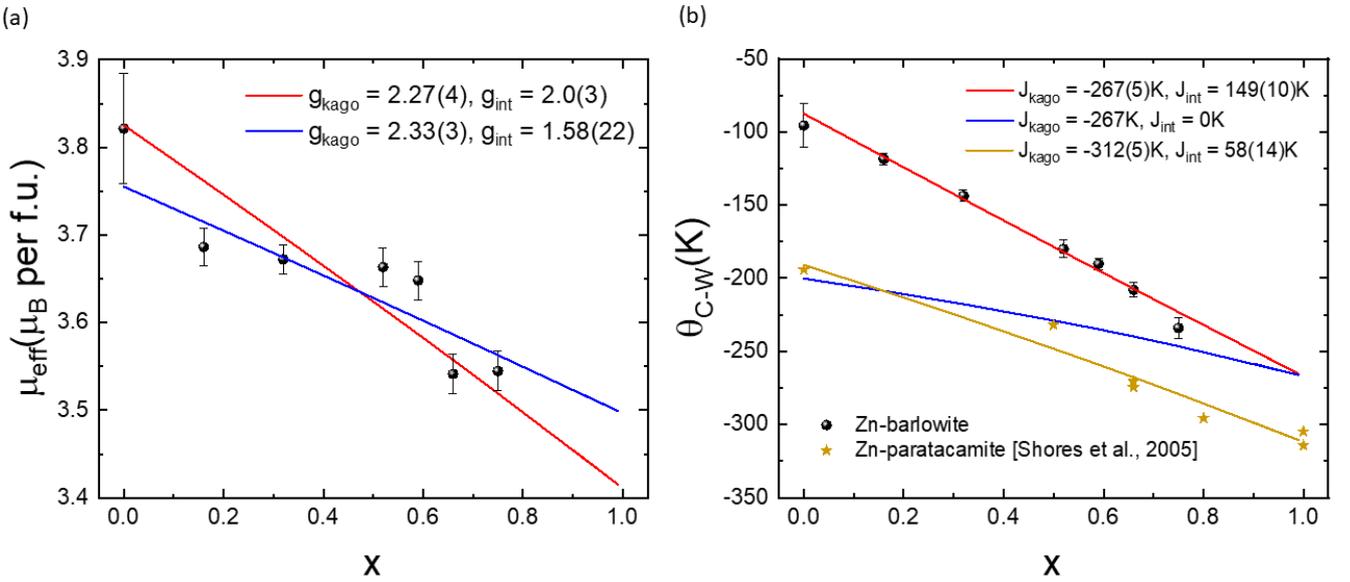


FIGURE 4.6 – (a) Moment magnétique effectif μ_{eff} déduit de l'ajustement en loi Curie-Weiss en fonction de x . Les barres d'erreurs sont calculées en fonction des ajustements faits sur des plages de température différentes. Les lignes continues représentent le comportement théorique de μ_{eff} calculé d'après l'équation 4.14 avec $g_{kago} = 2.27(4)$, $g_{int} = 2.0(3)$ (en rouge) et $g_{kago} = 2.33(3)$, $g_{int} = 1.58(22)$ (en bleu) (voir texte principal) (b) Température de Curie-Weiss en fonction de x . Les points noirs sont les données dans la famille des Zn-barlowites et les étoiles sont celles dans la famille des Zn-paratacamites [Shores et al., 2005]. La ligne rouge correspond au comportement théorique calculé d'après l'équation 4.15 avec $J_{kago} = -267(5)K$ et $J_{int} = 149(10)K$. La ligne bleue correspond au même calcul mais avec $J_{int} = 0K$. La ligne jaune correspond à l'ajustement sur les données dans la Zn-paratacamite [Shores et al., 2005] donnant $J_{kago} = -312(5)K$ et $J_{int} = 58(14)K$.

La valeur du facteur de Landé est sensible à la configuration du champ cristallin autour de l'ion métallique et également au couplage spin-orbite. Pour le cuivre, le couplage spin-orbite est faible et apporte une correction positive au facteur de Landé par rapport à 2. Les valeurs de g trouvées pour les sels $(Cu, Mg)SiF_6$, $(Cu, Mg)_3Bi_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ et $(Cu, Zn)(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ contenant des ions cuivre Cu^{2+} dans un environnement de symétrie trigonale sont comprises entre 2.1 et 2.47 [Abragam and Bleaney, 1970]. Il serait intéressant de calculer les corrections sur g dans le cas d'une symétrie trigonale avec des ligands de type OH^- et la présence d'un effet Jahn-Teller. Enfin, les valeurs trouvées par ESR dans la claringbullite et dans la Zn-barlowite sont, sans distinctions des différents sites, $g = 2.17$ et $g = 2.12$ respectivement [Yue et al., 2018] et confirme des valeurs plus grandes que 2 pour g . Nous avons donc imposé une borne inférieure à 2 pour la valeur de g_{int} et le meilleur ajustement nous donne $g_{kago} = 2.27(4)$ et

$g_{int} = 2.0(3)$ qui sont des valeurs raisonnables pour l'ion cuivre Cu^{2+} .

Nous avons fixé ces valeurs dans l'équation 4.15 pour déterminer les constantes d'échanges J_{kago} et $\langle J_{int} \rangle$. Le meilleur ajustement donne $J_{kago} = -267(5)K$ et $\langle J_{int} \rangle = 149(10)K$. Nous trouvons bien une constante d'échange antiferromagnétique dans les plans kagome et une constante d'échange ferromagnétique entre les Cu1 et les Cu2. En revanche, ces valeurs des constantes d'échanges sont surestimées dans ce modèle. En effet, rappelons que le comportement asymptotique en loi de Curie-Weiss est valide seulement lorsque les températures considérées dans l'ajustement sont très grandes devant l'interaction magnétique dominante (ici, T doit être très grand devant J_{kago} pour que $\theta_{CW} \simeq J_{kago}$). Dans le modèle d'Heisenberg avec une interaction antiferromagnétique premiers voisins sur réseau kagome, les auteurs de la référence [Rigol and Singh, 2007] ont déterminé la surestimation de J_{kago} par rapport à θ_{CW}^{eff} par comparaison avec des calculs de NLCE (Numerical Linked Cluster Expansion), précis au-dessus de $0.3J_{kago}$. Dans nos conditions expérimentales, le facteur de surestimation est d'environ 1.8, ce qui correspond à une amplitude $J_{kago} \simeq -150K$. Par ailleurs, dans l'herbertsmithite, la valeur de θ_{CW} est de l'ordre de $-300K$ [Shores et al., 2005][Helton et al., 2007][Bert et al., 2007] avec un ajustement de type Curie-Weiss pour $T > 200K$ et $J_{kago}^{herbert}$ obtenue par HTSE (High-Temperature Series Expansion) est $J_{kago}^{herbert} = -180K \pm 10K$ [Khuntia et al., 2020]. La valeur obtenue est légèrement plus faible que dans l'herbertsmithite. Ceci peut-être expliqué par un angle $\angle(\text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu1})$ légèrement plus faible dans la Zn-barlowite ($\simeq 117^\circ$) que dans l'herbertsmithite (119°) (l'angle $\angle(\text{Cu1} - \text{O} - \text{Cu1}) = 180^\circ$ correspondrait à une valeur maximale de J_{kago} avec un passage à une valeur ferromagnétique autour de 100°).

Le rapport $\langle J_{int} \rangle / J_{kago} = 0.56(5)$ est comparable à celui obtenu par DFT [Jeschke et al., 2015] dans la barlowite et souligne la présence d'un couplage ferromagnétique important entre les Cu1 et les Cu2. Ce couplage est même plus important que celui obtenu dans la famille de la Zn-paratacamite après la même analyse de champ moyen sur les données de [Shores et al., 2005] ($\langle J_{int} \rangle / J_{kago} = -0.18(5)$, voir Figure 4.6(b)). Un tel couplage pourrait *a priori* produire des corrélations fortes entre les cuivres interplans et les cuivres du plan kagome même pour des taux de substitution zinc élevés.

4.2.3 Aimantation à basse température

Les mesures de susceptibilité magnétique en dessous de $30K$ sont présentées sur la Figure 4.7. Pour l'échantillon de barlowite, la susceptibilité augmente brusquement à partir de $T_N \simeq 15K$ et sature progressivement à mesure que la température tend vers zéro. Ce comportement correspond au développement d'une aimantation spontanée, d'amplitude $M_{sat} \simeq 0.05\mu_B \cdot \text{Cu}^{-1}$ à $B_0 = 1T$, induite par l'apparition d'un ordre antiferromagnétique *canté* en-dessous de la température de transition T_N [Han et al., 2016a]. Le moment ferromagnétique net est porté par les cuivres hors plan [Tustain et al., 2018] (voir Chapitre 2).

À mesure que le taux de zinc augmente, l'amplitude de l'aimantation spontanée mesurée à $B_0 = 1T$ diminue jusqu'à disparaître pour notre échantillon $x = 0.59$ (voir Figure 4.7(a)). Nos résultats sont cohérents avec ceux publiés dans la littérature [Feng et al., 2018a] [Wei et al., 2020a] et montrent l'impact significatif du zinc sur le magnétisme dans la famille des Zn_x -barlowites. En effet, un taux de zinc de 16% suffit à diminuer par un facteur deux l'amplitude de l'aimantation spontanée. Cela montre qu'un faible taux de zinc suffit à perturber fortement le magnétisme global dans la Zn-barlowite. L'effet de saturation de l'aimantation mesurée à $B_0 = 1T$ disparaît dans notre échantillon $x = 0.59$. Les échantillons $x = 0.52$ et $x = 0.59$ ne présentent pas de saturation de leur aimantation à $B_0 = 1T$ mais leur comportement à basse température est clairement différent du $x = 0.66$ ou du $x = 0.75$. On peut voir la nette différence de la susceptibilité mesurée à $B_0 = 0.1T$ entre l'échantillon $x = 0.59$ et les deux autres sur la Figure 4.7(b). Cette différence est liée à l'apparition d'une petite fraction ferromagnétique dans l'échantillon $x = 0.59$ comme nous le verrons un peu plus loin dans cette partie.

Dans les composés $x = 0.66$ et $x = 0.75$, le comportement de la susceptibilité magnétique en dessous de $T = 10K$

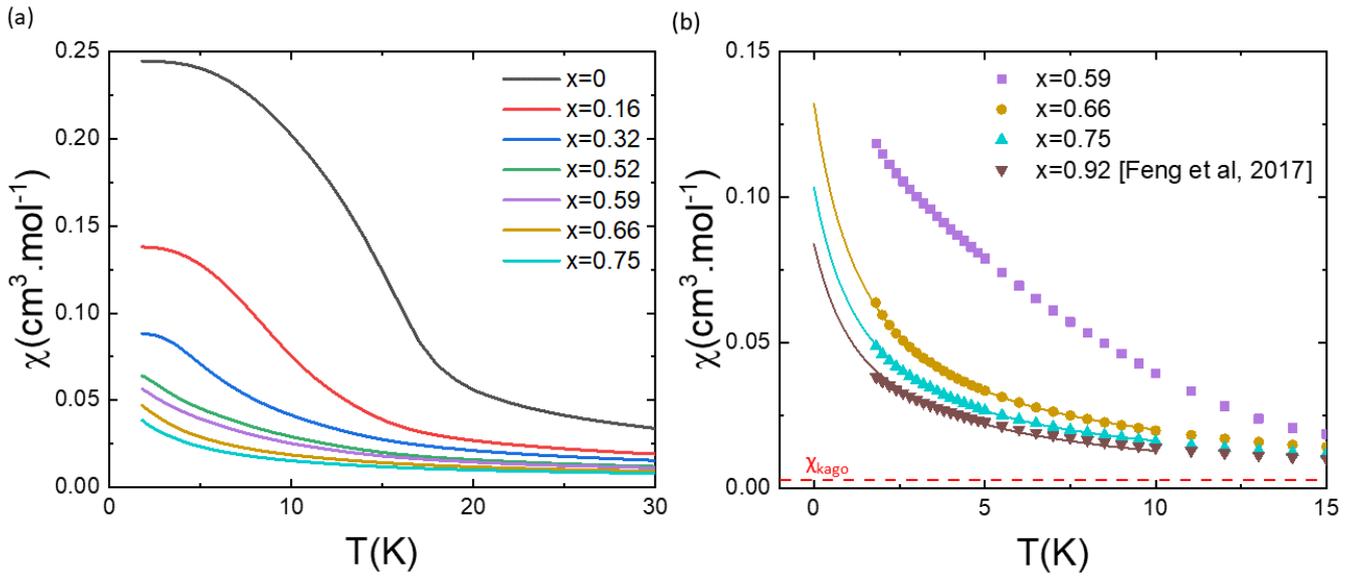


FIGURE 4.7 – (a) Susceptibilité mesurée par SQUID à $B_0 = 1T$ en fonction de la température dans la famille des Zn_x -barlowites. (b) Susceptibilité mesurée par SQUID à $B_0 = 0.1T$ pour les échantillons avec les taux de substitution en zinc les plus élevés. Une comparaison avec la susceptibilité de l'échantillon de la référence [Feng et al., 2017], mesurée au même champ, est faite. Les lignes continues correspondent à des ajustements en loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C_{def}}{T - \theta_{def}} + \chi_{kago}$ en partageant les valeurs de θ_{def} et χ_{kago} . La ligne en pointillés rouges correspond à la valeur de la susceptibilité kagome $\chi_{kago} = 2.8(3) \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ observée dans cet ajustement.

peut être modélisé par une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie-Weiss $\theta_{int} \simeq -2K$ (voir Figure 4.7(b)). Ce comportement indique la présence de spins paramagnétiques quasi-libres faiblement corrélés antiferromagnétiquement. On observe également cette allure en “queue de Curie” dans des composés similaires à la Zn-barlowite. Dans l'herbertsmithite par exemple, ce comportement a été attribué à la présence de “défauts” paramagnétiques faiblement corrélés ferromagnétiquement ($\theta_{int} \simeq 1K$) [Bert et al., 2007]. Une étude par μ SR dans l'herberstsmithite et dans ses variants substitués au Magnésium (Mg) propose que ce comportement quasi-paramagnétique provient des cuivres interplans non-substitués [Kermarrec et al., 2011]. De manière similaire dans le composé kagome Zn-brochantite, une étude par μ SR attribue également ce comportement paramagnétique aux cuivres résiduels en défaut de substitution [Gomilšek et al., 2016] (dans la Zn-brochantite, tous les spins sont dans le même plan [Li et al., 2014]). Plus récemment dans ce composé, il a été proposé que les défauts sont couplés au liquide de spins présent dans le plan kagome et que leurs spins sont écrantés par les excitations itinérantes du liquide de spins (spinons libres) par effet de type ou similaire à l'effet Kondo [Gomilšek et al., 2019].

Faisons l'hypothèse que l'aimantation des $(1 - x)$ cuivres interplans domine l'aimantation macroscopique à basse température, c'est-à-dire que la susceptibilité des plans kagome est nulle ou faible et constante à ces températures ($\chi_{kago} = 0$ ou $\chi_{kago} = cste \ll \chi_{int}$). Un ajustement en loi de Curie-Weiss permet de remonter à la concentration x des cuivres interplans en supposant des valeurs extrémales de g_{int} ($2 \leq g_{int} \leq 2.4$). Les concentrations obtenues sont présentées dans le Tableau 4.2. Nous avons pour l'ajustement partagé les valeurs de θ_{int} et χ_{kago} . Les concentrations de cuivres interplans se rapprochant le plus de la valeur nominale $(1 - x)$ déterminée par ICP sont obtenues avec les valeurs $g_{int} = 2.4$, $\theta_{int} = -1.55(6)K$ et $\chi_{kago} = 2.8(3) \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. La valeur de χ_{kago} est raisonnable par rapport à celle obtenue par RMN dans l'herbertsmithite [Khuntia et al., 2020]. La valeur de g_{int} est très certainement élevée par rapport à sa valeur réelle. Une étude par ESR sur ces échantillons permettrait de déterminer la bonne valeur de g_{int} dans la direction du champ B_0 comme dans l'herbertsmithite [Zorko et al., 2017]. Nous remarquons qu'une analyse en loi de Curie-Weiss à ces températures a en général tendance à surestimer

les concentrations de cuivres interplans par rapport à celle obtenues par ICP. On peut tout de même comparer les concentrations de Cu2 entre ces deux échantillons ainsi que celles obtenues sur l'échantillon de la référence [Feng et al., 2017]. Les écarts de concentrations entre nos échantillons $Zn_{0.66}$ et $Zn_{0.75}$ -barlowite sont cohérents avec les écarts de concentrations obtenus par ICP. En revanche, nous trouvons une concentration de cuivres interplans bien plus grande dans l'échantillon de la référence [Feng et al., 2017] que celle annoncée par ICP dans cette étude ($x = 0.92$). Cet échantillon semble contenir entre 6% et 9% de Cu2 en moins que notre échantillon $Zn_{0.75}$ -barlowite, soit $x = 0.81 - 0.84$.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la nature de ces spins quasi-libres, nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ à $T = 1.82K$, la plus basse température accessible par le SQUID. Les résultats pour nos différents échantillons de Zn_x -barlowite sont présentés sur la Figure 4.8(a). Dans la barlowite, on observe l'ouverture d'un cycle d'hystérésis d'amplitude $0.05\mu_B.Cu^{-1}$ ce qui est cohérent avec ce qui a été obtenu par les premières mesures d'aimantation sous champ sur ce composé [Han et al., 2016a] et par les ajustements neutroniques pour un groupe d'espace magnétique $Pn'm'a$ [Tustain et al., 2018]. Dans le composé $x = 0.59$, nous détectons un petit cycle d'hystérésis indiquant la présence d'une phase magnétique ordonnée dans cet échantillon, d'amplitude $0.018(1)\mu_B$ (voir en insert de la Figure 4.8(a)), soit 9(1)% de celle détectée dans la barlowite, et polarisée sous un champ de 5 kOe. Dans les composés $x = 0.66$ et $x = 0.75$, l'aimantation présente également un petit cycle d'hystérésis (invisible sur la Figure 4.8(a)) se polarisant sous 2 kOe, venant vraisemblablement de l'impureté magnétique détectée à haute température (voir paragraphe 4.2.1).

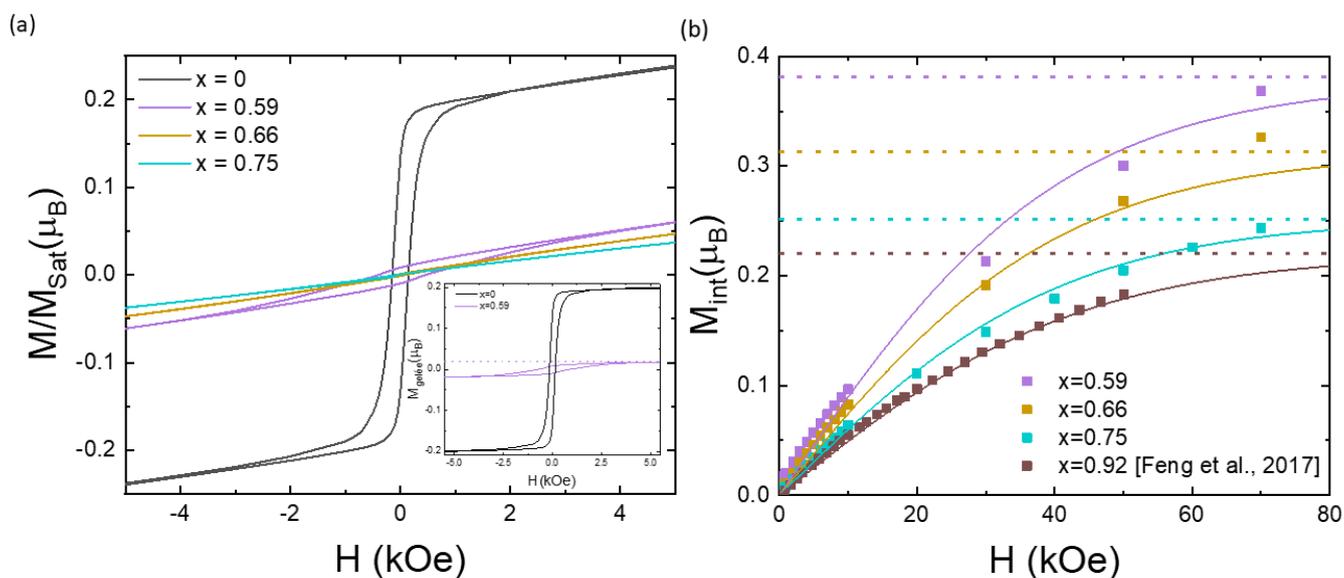


FIGURE 4.8 – (a) Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué mesurée à $T = 1.82 K$ pour les différents échantillons de Zn_x -barlowite. L'aimantation est renormalisée par la valeur de l'aimantation à saturation d'une mole de spin-1/2 $M_{sat} = g_{int}S\mu_B N_A = 5585$ emu. En insert : aimantation de la partie magnétique gelée déduite de la figure principale dans les échantillons $x = 0$ et $x = 0.59$. (b) Aimantation des cuivres interplans en fonction du champ de nos échantillons $x = 0.59$, $x = 0.66$ et $x = 0.75$ ainsi que celui de la référence [Feng et al., 2017] après soustraction de la composante linéaire en champ $M_{kago} = \chi_{kago}H$, avec $\chi_{kago} = 2.8(3) \times 10^{-3} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ (voir texte principal). Les lignes continues sont des ajustements en loi de Brillouin pour un spin 1/2 avec $g_{int} = 2$ et $\theta_{int} = -0.96(4)K$. Les lignes en pointillées indiquent les valeurs de concentrations de cuivres hors plan obtenues par l'ajustement.

Pour obtenir la concentration des spins quasi libres présents dans les différents échantillons, nous avons ajusté l'aimantation en fonction du champ par la formule suivante qui rend compte phénoménologiquement d'une interaction

θ_{int} entre spins hors plans dans la loi de Brillouin [Bert et al., 2007] [Colman et al., 2011] :

$$M(H) = c \times M_{sat} \tanh \left(\frac{g_{int} \mu_B S H}{k_B (T - \theta_{int})} \right) + \chi_{kago} H \quad (4.16)$$

avec c la concentration de spins interplans, $2 \leq g_{int} \leq 2.4$, $S = 1/2$ et θ_{int} l'interaction magnétique entre les cuivres hors plan. Cette équation suppose que la susceptibilité kagome ne dépend pas du champ. Nous supposons ici aussi que χ_{kago} est faible devant la susceptibilité des cuivres interplans à $T = 1.82K$. Nous avons représenté l'évolution de l'aimantation des cuivres interplans en fonction du champ sur la Figure 4.8(b) dans nos différents échantillons de Zn_x -barlowite après avoir soustrait l'aimantation des plans kagome correspondant à la susceptibilité $\chi_{kago} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Les résultats obtenus suivant les hypothèses $\chi_{kago} = 0$ ou $\chi_{kago} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ sont reportés dans le tableau 4.2. Les valeurs de θ_{int} obtenues suivant les différentes hypothèses sur g_{int} et χ_{kago} sont comprises entre $-1K$ et $-1.8K$. Les valeurs de concentrations de cuivres interplans sont cohérentes avec celles déterminées par ICP. Cela semble également renforcer l'hypothèse que les cuivres interplans sont responsables de la remontée de la susceptibilité à basse température et qu'ils se comportent comme des spins $1/2$ effectifs en interactions faibles de l'ordre de $\theta_{int} \simeq -1K$. Cette analyse montre que l'échantillon de la référence [Feng et al., 2017] possède environ 3% de moins de cuivres interplans que notre échantillon $x = 0.75$, soit $x = 0.78$.

ajustement de $\chi(T)$ par une loi de Curie-Weiss				
Echantillon ($1 - x$, ICP)	$\chi_{kago} = 0, \theta_{int} = -2.03(3)K$		$\chi_{kago} = 2.8(3) \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \theta_{int} = -1.55(6)K$	
	$g_{int} = 2$	$g_{int} = 2.4$	$g_{int} = 2$	$g_{int} = 2.4$
$Zn_{0.66}(1 - x = 0.34)$	0.63(1)	0.44(1)	0.53(1)	0.37(1)
$Zn_{0.75}(1 - x = 0.25)$	0.50(1)	0.35(1)	0.42(1)	0.29(1)
$Zn_{0.92}$ [Feng et al., 2017]	0.41(1)	0.29(1)	0.34(1)	0.23(1)
ajustement de $M(H)$ par une loi de Brillouin pour un spin $1/2$				
Echantillon ($1 - x$, ICP)	$\chi_{kago} = 0, \theta_{int} = -1.20(5)K$		$\chi_{kago} = 2.8(3) \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \theta_{int} = -0.96(4)K$	
	$g_{int} = 2$	$g_{int} = 2.4$	$g_{int} = 2$	$g_{int} = 2.4$
$Zn_{0.59}(1 - x = 0.41)$	0.43(1)	0.35(1)	0.38(1)	0.31(1)
$Zn_{0.66}(1 - x = 0.34)$	0.36(1)	0.30(1)	0.31(1)	0.26(1)
$Zn_{0.75}(1 - x = 0.25)$	0.29(1)	0.24(1)	0.25(1)	0.21(1)
$Zn_{0.92}$ [Feng et al., 2017]	0.26(1)	0.22(1)	0.22(1)	0.18(1)

TABLE 4.2 – Concentrations des cuivres interplans ($1 - x$) obtenues après un ajustement de Curie-Weiss de la susceptibilité en dessous de $T = 10K$ et d'un ajustement en loi de Brillouin pour un spin $1/2$ des courbes d'aimantation en fonction du champ. Les valeurs absolues données dans ce tableau sont à prendre avec précautions car elles proviennent d'une analyse purement phénoménologique du comportement de l'aimantation à basse température.

4.2.4 Tentative de soustraction des défauts

Nous avons vu dans la partie précédente que les échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$ ne présentent pas de phase magnétique gelée jusqu'à $T = 1.8K$ et que les spins interplans résiduels semblent se comporter comme des spins effectifs $1/2$ quasi-libres. Il existe donc une concentration x_{lim} pour laquelle la quantité de zinc introduite dans une Zn_x -barlowite empêche tout gel magnétique dans ce composé. Cette concentration limite semble être atteinte pour $x = 0.66$ pour nos échantillons ce qui semble cohérent avec le diagramme de phase produit dans les références [Tustain et al., 2020] et [Wei et al., 2020b] (voir en particulier la Figure 2.8(b)). Faisons l'hypothèse que le magnétisme des plans kagome n'est globalement pas perturbé par la présence de ces spins interplans résiduels. Nous supposons alors que la susceptibilité mesurée par SQUID est simplement la somme de la susceptibilité kagome et de la susceptibilité des Cu_2 résiduels. Cette même hypothèse est appliquée dans l'analyse de la chaleur spécifique

et du facteur de structure dans la référence [Wei et al., 2020a]. De plus, le diamagnétisme de cœur χ_D dans ces deux échantillons est presque identique ($\chi_D^{Zn_{0.66}} = -1.62 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\chi_D^{Zn_{0.75}} = -1.63 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), le cuivre étant presque aussi diamagnétique que le zinc [Bain and Berry, 2008]. Nous pouvons également supposer que la contribution liée au paramagnétisme de Van-Vleck est équivalente dans ces deux échantillons. À travers ces différentes hypothèses, on s'attend à ce que la différence entre la susceptibilité de l'échantillon $x = 0.66$ et celle du $x = 0.75$ ne dépendent que de la susceptibilité des cuivres hors plans. Nous avons donc calculé cette différence et nous avons représenté son inverse sur la Figure 4.9(a).

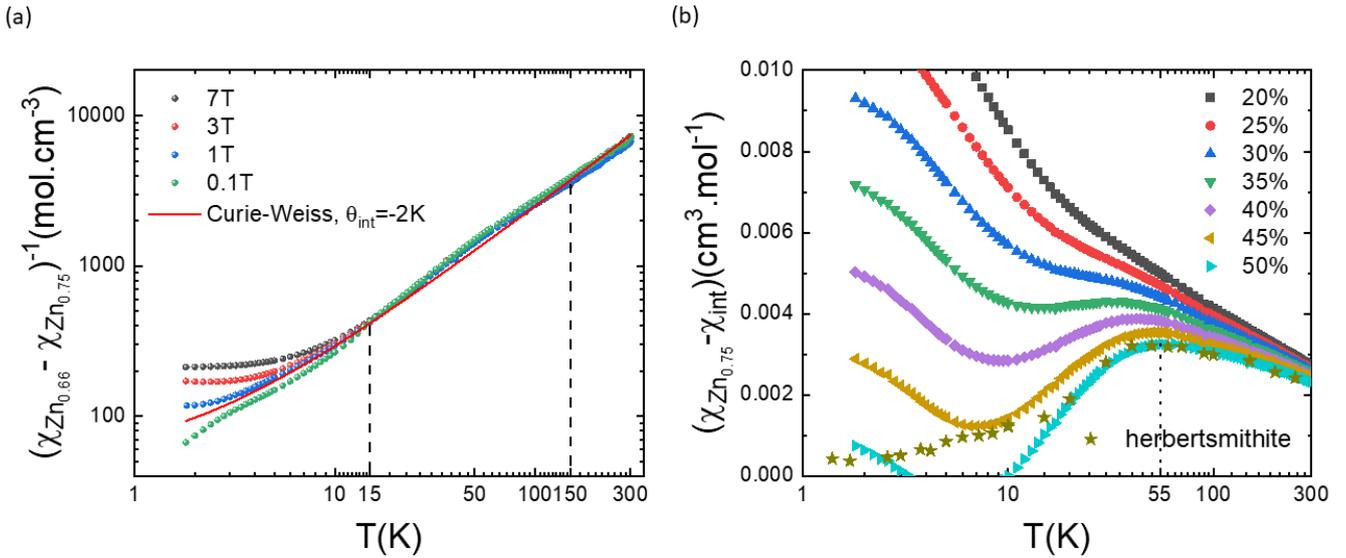


FIGURE 4.9 – (a) Inverse de la différence de susceptibilité entre l'échantillon $x = 0.66$ et $x = 0.75$ en fonction de la température, à différents champs magnétiques. Les lignes continues représentent un ajustement en loi de Curie-Weiss avec $\theta_{int} = -2K$, donnant 11% ($g = 2$) de cuivres. Au-dessus de $T \simeq 15K$, la différence des susceptibilités est indépendante du champ magnétique. À partir de $T \simeq 15K$, le champ magnétique a clairement une influence sur son comportement, très certainement dû au renforcement des corrélations magnétiques entre les spins interplans. (b) Différence entre la susceptibilité de l'échantillon $x = 0.75$ et la susceptibilité des cuivres interplans à $B_0 = 7T$, pour différentes concentrations de cuivres interplans. La susceptibilité de l'herbertsmithite mesurée par RMN de l' ^{17}O [Khuntia et al., 2020] est également représentée. La ligne en pointillée indique la température à laquelle on observe un maximum de la susceptibilité de l'échantillon $x = 0.75$ pour la concentration de défauts soustraite de 50%.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur le résultat obtenu. La première est que la susceptibilité obtenue suit globalement une loi de Curie-Weiss, correspondant à 11% de cuivres paramagnétiques en supposant $g_{int} = 2$, avec des interactions de l'ordre de $\theta_{int} \simeq -2K$, ce qui est cohérent avec l'écart des taux de substitution en zinc mesurés par ICP et les mesures de susceptibilité à basse température. En revanche, la différence de susceptibilité semble dévier de ce comportement dans une zone intermédiaire de température (entre $15K$ et $150K$). Nous avons montré dans la partie précédente que l'interaction d'échange entre les cuivres hors plan et les cuivres du plan kagome est grande (de l'ordre de $\frac{J_{kago}}{2}$), la susceptibilité que nous attribuons à celle des cuivres interplans est très certainement plus complexe à modéliser qu'une simple susceptibilité quasi-paramagnétique. À ce stade, il n'est également pas impossible que la susceptibilité kagome soit dépendante de la concentration de cuivres interplans.

La seconde est que la différence des susceptibilités varie en fonction du champ magnétique en-dessous de $T_N = 15K$ ce qui rappelle la transition magnétique observée à cette température dans la barlowite. Notons que nous ne pouvons pas reproduire ce comportement en utilisant une loi de Brillouin, qui conduit à une dépendance beaucoup plus faible en champ magnétique que celle observée sur la Figure 4.9(a). Il semblerait qu'à partir de T_N , il y ait

un renforcement des corrélations magnétiques. La possibilité d'une mise en ordre magnétique du réseau des spins interplans, dépendante du paramètre de substitution x , à partir de T_N peut également être envisagée.

En supposant que l'analyse que nous venons de réaliser nous donne uniquement la susceptibilité correspondant à 11% de cuivres interplans, nous avons soustrait cette dernière à la susceptibilité de l'échantillon $x = 0.75$ pour différentes concentrations de spins interplans. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 4.9(b). Afin de pouvoir comparer nos résultats avec un échantillon dont la physique est proche de celle de la Zn-barlowite, nous avons également représenté la susceptibilité kagome mesurée par RMN de l' ^{17}O sur monocristal d'herbertsmithite dans l'article [Khuntia et al., 2020]. Nous remarquons qu'en soustrayant 45% de défauts interplans, la susceptibilité obtenue est qualitativement comparable à celle mesurée dans l'herbertsmithite jusqu'à 20K. La soustraction reproduit un maximum autour de $T \sim 55\text{K}$ observé dans l'herbertsmithite. Un tel maximum a également été observé dans la susceptibilité d'autres échantillons kagome tels que DQVOF (S=1/2) [Orain et al., 2017] ou SCGO (S=3/2) [Limot et al., 2002] et semble être une caractéristique du comportement de la susceptibilité kagome en fonction de la température. Une telle quantité de défauts est toutefois surprenante compte tenu des 25% de cuivres hors plan obtenus par ICP. Il semble donc assez difficile de se faire une idée précise de la quantité de défauts présents dans l'échantillon. D'autre part, il est impossible de faire confiance au comportement de la susceptibilité en dessous de $T = 15\text{K}$ après soustraction.

L'interprétation d'une analyse par soustraction des défauts est donc délicate et requiert d'une part de connaître précisément la quantité de ces défauts et d'autre part nécessite une bonne modélisation de la réponse de ces défauts par l'application d'un champ magnétique. Les mesures d'aimantation par SQUID sont limitantes pour interpréter qualitativement et surtout quantitativement les différentes contributions magnétiques présentes dans une Zn_x -barlowite. Des techniques spectroscopiques plus locales comme la RMN ou la μSR permettent *a priori* de séparer les différentes contributions magnétiques. Deux études par RMN dans des Zn_x -barlowites seront présentées dans les Chapitre 5 et 6.

4.3 Mesures d'aimantation par SQUID de la $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite

Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, la claringbullite est un composé isostructural à la barlowite. Les angles $\angle\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$ étant presque identiques à ceux dans la Zn-barlowite ($\angle\text{Cu}_{kago} - \text{O} - \text{Cu}_{kago} \simeq 118^\circ$ dans la Zn-claringbullite, 117° dans la Zn-barlowite), les propriétés magnétiques de la famille des Zn-claringbullites devraient donc être assez similaires à celle de la Zn-barlowite. L'unique échantillon de Zn-claringbullite que nous avons pu étudier est un échantillon contenant un taux nominal de zinc de 79% selon les résultats obtenus par ICP (voir Tableau 4.1). Nous reportons dans cette partie une caractérisation de son aimantation mesurée par SQUID.

Nous avons représenté la susceptibilité en fonction de la température de la $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite mesurée à $B_0 = 1\text{T}$ sur la Figure 4.10(a). À haute température, on peut modéliser la susceptibilité par une loi de Curie-Weiss indiquant la plus large température de Curie-Weiss $\theta_{CW} = -251(1)\text{K}$ observée dans tous nos échantillons confondus, ce qui est cohérent avec un taux de substitution en zinc plus important si on suppose que J_{kago} est similaire à celui de la Zn-barlowite. Cela peut également indiquer que la constante d'échange J_{kago} est légèrement plus importante dans ce composé ou que l'échange ferromagnétique entre cuivres hors plan et cuivres du plan est plus faible que dans la famille des Zn-barlowites. La constante de Curie-Weiss obtenue à haute température indique un moment effectif $\mu_{eff} = 3.69\mu_B$ par formule unité. En prenant la valeur $g = 2.27$ pour le facteur de Landé, nous obtenons $x = 0.52$. En supposant que $x = 0.23$, nous obtenons $g = 2.37$.

Aucune transition magnétique n'est visible à basse température. En-dessous de 20K, la susceptibilité augmente fortement et peut se modéliser par une loi de Curie-Weiss de façon très similaire à celle obtenue dans la Zn-barlowite pour les composés $x = 0.66$ et $x = 0.75$. Une comparaison de la susceptibilité en-dessous de 20K avec

ces deux échantillons est visible sur la Figure 4.10(b). En faisant l'hypothèse que l'on associe le comportement de la susceptibilité à basse température à celui des cuivres interplans non-subsitués par le zinc – les contributions diamagnétiques de cœur et paramagnétique de Van-Vleck étant très faibles de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ – notre échantillon de $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite semble avoir une quantité de cuivres interplans comprise entre celle de la $\text{Zn}_{0.66}$ -barlowite et la $\text{Zn}_{0.75}$ -barlowite. En prenant $g_{int} = 2.27$, nous obtenons une concentration de cuivres interplans comprises entre 35% ($\chi_{kago} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et 44% ($\chi_{kago} = 0$) pour des interactions entre cuivres interplans de l'ordre de $\theta_{int} \simeq -3K$.

L'aimantation en fonction du champ mesurée à $T = 1.82K$ est représentée sur la Figure 4.10(c). Nous détectons un très faible cycle d'hystérésis (invisible sur la figure) à cette température probablement lié à la faible ouverture ZFC-FC dans l'insert de la Figure 4.10(c). Ce cycle d'hystérésis représente la polarisation d'une phase ferromagnétique portant un moment d'environ $4 \times 10^{-4} \mu_B$. Cela pourrait correspondre à une phase d'impureté en quantité très faible ($4 \times 10^{-4} \text{ mol Cu}$). De manière similaire à la Zn-barlowite, le comportement de l'aimantation avec le champ magnétique peut se modéliser par l'équation 4.16. En prenant $g = 2.39$ et $\chi_{kago} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, nous obtenons $c = 29\%$ ce qui donne une concentration de zinc intermédiaire à celles des échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$ de Zn-barlowite. Nous obtenons une température de Curie-Weiss pour les cuivres interplans $\theta_{int} \simeq -1K$ identique à celle obtenue dans les Zn-barlowites. Nous avons comparé les courbes d'aimantation en fonction du champ des échantillons $\text{Zn}_{0.66}$ -barlowite, $\text{Zn}_{0.75}$ -barlowite et $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite ainsi que l'échantillon de Zn-claringbullite de la référence [Feng et al., 2018b] sur la Figure 4.10(d). En utilisant l'équation 4.16, l'échantillon de la référence [Feng et al., 2018b] possède une concentration de zinc entre 3% et 8% plus grande que notre échantillon de Zn-claringbullite. La concentration de zinc obtenue par ICP, par comparaison avec les mesures d'aimantation SQUID réalisées sur les Zn-barlowite, semble être surestimée pour notre échantillon de Zn-claringbullite. En revanche, cette quantité de zinc est suffisante pour que ce composé ne s'ordonne pas magnétiquement, la première caractéristique d'un état liquide de spins.

4.4 Mesures quantitatives de la fraction gelée par μSR

La μSR est une sonde du champ magnétique local et permet, en particulier, de déterminer la fraction volumique d'un échantillon qui est ordonnée magnétiquement. Cette fraction est usuellement appelée "fraction gelée". Les mesures de μSR dans notre échantillon de $\text{Zn}_{0.59}$ -barlowite ainsi que sur l'échantillon de $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite ont été réalisées au Paul Scherrer Institute (PSI), à Villigen en Suisse.

Nous rappelons qu'une étude de μSR dans la famille des Zn_x -barlowites réalisée par K. Tustain et al. a fait l'objet d'une publication [Tustain et al., 2020] dont les principaux résultats sont rappelés dans le Chapitre 2. Nous rappelons également que ces résultats sont cohérents avec ceux d'une étude plus récente [Wei et al., 2020b].

4.4.1 La $\text{Zn}_{0.59}$ -barlowite sondée par μSR

Afin d'affiner la comparaison du magnétisme entre notre échantillon $x = 0.59$ et les autres, nous avons effectué des mesures de μSR pour déterminer la fraction gelée volumique présente dans cet échantillon. Nous avons mesuré l'évolution de l'asymétrie de désintégration du muon au cours du temps t en champ nul à $T = 1.54K$ et l'avons comparée à celle mesurée à $T = 20K$, température au-dessus de laquelle aucune transition magnétique n'est détectée. Les courbes d'asymétrie sont présentées sur la Figure 4.11(a). À $t = 0^+$, nous voyons l'apparition d'une relaxation lente initiale rapide causée par la présence de moments magnétiques ordonnés ou "gelés". En appliquant un champ magnétique longitudinal de 100Oe pour supprimer la relaxation d'origine nucléaire, la fraction non gelée, *i.e.* paramagnétique, peut être suivie en température. Nous l'avons représentée dans l'insert de la Figure 4.11(a). À $T = 1.54K$, la perte d'asymétrie correspond à 11(2)% de l'asymétrie totale par rapport à $T = 20K$,

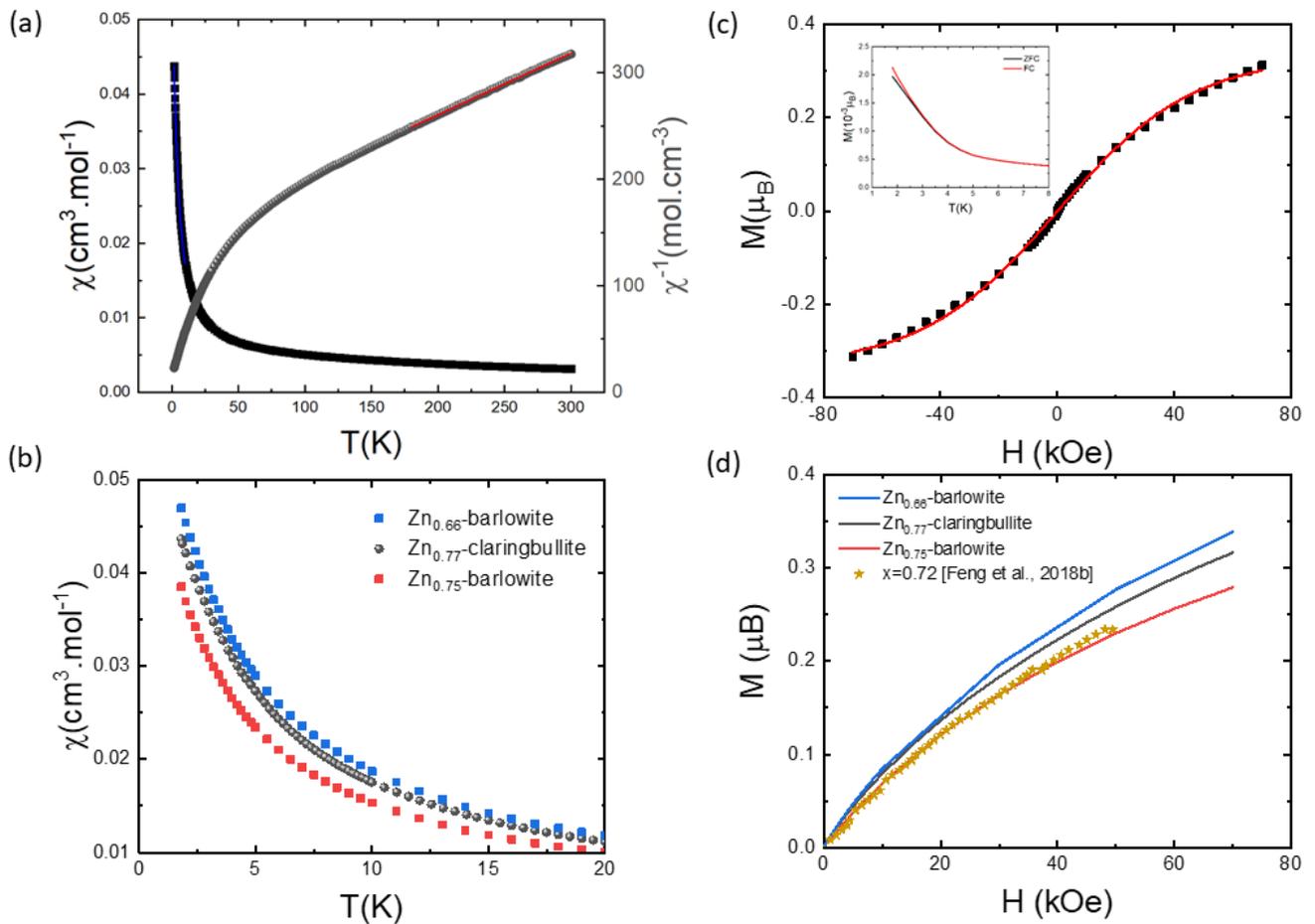


FIGURE 4.10 – (a) Susceptibilité (axe vertical droit) et son inverse (axe verticale gauche) de la Zn_{0.77}-claringbullite en fonction de la température mesurée à $B_0 = 1T$. La ligne continue rouge est un ajustement de Curie-Weiss entre 300K et 180K (voir texte principal). La ligne bleue est un ajustement de Curie-Weiss entre 10K et 1.8K. (b) Comparaison de la susceptibilité en-dessous de la Zn_{0.77}-claringbullite avec celle de la Zn_{0.66}-barlowite et de la Zn_{0.75}-barlowite. (c) Aimantation en fonction du champ magnétique mesurée à $T = 1.82K$. La ligne continue est un ajustement selon l'équation 4.16 (voir texte principal). Insert : cycle Zero Field Cooled (ZFC) - Field Cooled (FC) sous 100 Oe à basse température. (d) Comparaison de l'aimantation en fonction du champ de la Zn_{0.77}-claringbullite avec celle de la Zn_{0.66}-barlowite et de la Zn_{0.75}-barlowite ainsi qu'avec l'échantillon de Zn-claringbullite ($x=0.72$) de la référence [Feng et al., 2018b].

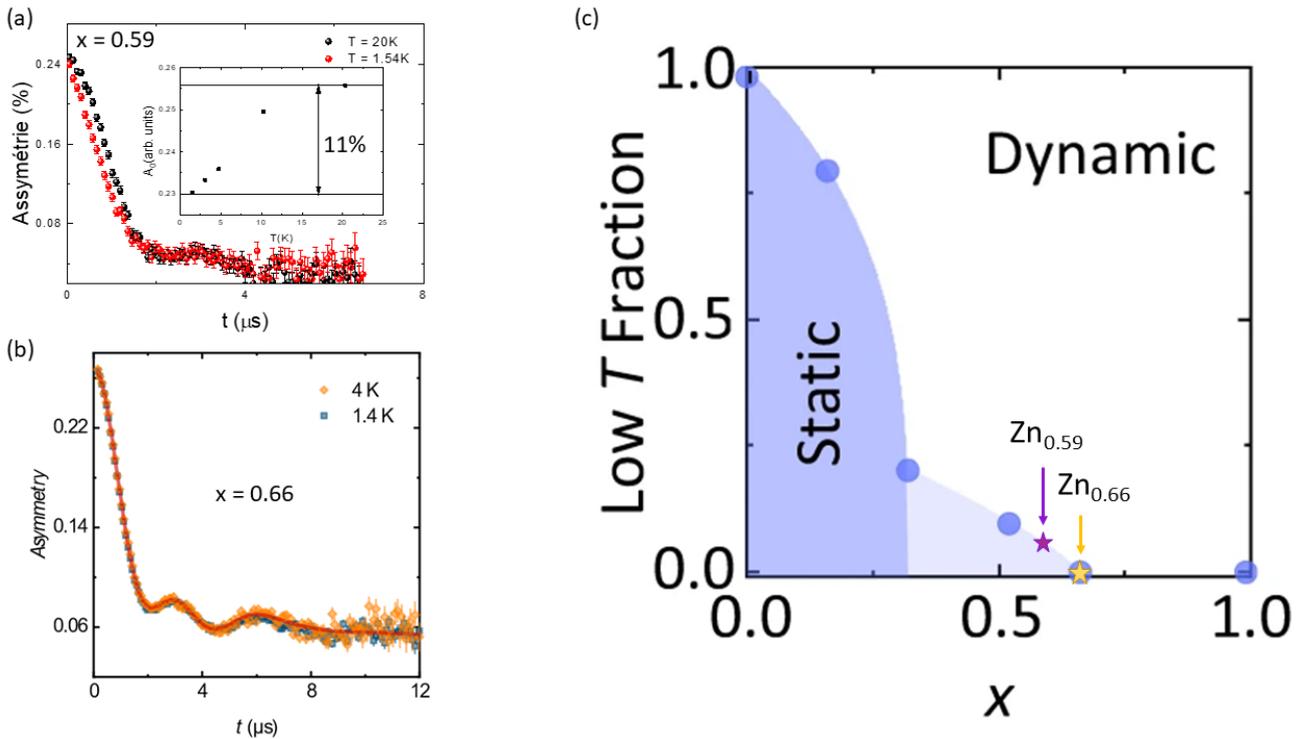


FIGURE 4.11 – (a) Asymétrie de désintégration des muons mesurée en fonction du temps en champ magnétique nul sur l'échantillon $x = 0.59$. En insert : asymétrie à $t = 0$ A_0 en fonction de la température. (b) Asymétrie du signal muonique mesurée en fonction du temps en champ magnétique nul sur l'échantillon $x = 0.66$. D'après [Tustain et al., 2020]. (c) Diagramme de phase magnétique dans la famille des Zn_x -barlowites représenté par l'évolution de la fraction gelée en fonction du taux de zinc x déterminé par ICP. Les étoiles représentent les échantillons présentés dans ce manuscrit.

température à laquelle il n'y a pas d'ordre magnétique. Autrement dit, sur l'ensemble des muons s'arrêtant dans l'échantillon, 11(2)% de ces muons voient leur spin se dépolariser par un champ magnétique statique à $T = 1.54\text{K}$. Ces mesures sont cohérentes avec les mesures d'aimantation sous champ présentées dans le paragraphe 4.2.3. À $t \neq 0$, la différence d'asymétrie correspond à une augmentation du temps de relaxation T_1 des muons dans la partie dynamique de l'échantillon. En comparaison, nous avons représenté l'asymétrie mesurée en champ nul dans l'échantillon $x = 0.66$ sur la Figure 4.11(b) d'après la référence [Tustain et al., 2020]. Aucune perte d'intensité dans l'asymétrie du signal muonique n'est détectée jusqu'à $T = 50\text{mK}$ (soit environ $J_{\text{kago}}/3000$), ce composé ne s'ordonne donc pas magnétiquement jusqu'à cette température et est un bon candidat à la réalisation d'un état liquide de spins quantiques.

Nous avons complété le diagramme de phase magnétique de la référence [Tustain et al., 2020] avec notre échantillon de $\text{Zn}_{0.59}$ -barlowite. Le résultat est présenté sur la Figure 4.11(c). Cet échantillon se place dans la zone de coexistence d'une phase magnétique ordonnée et d'une phase magnétique complètement dynamique caractéristique d'un liquide de spins. Cet échantillon fait l'objet d'une étude par RMN de ^{17}O présentée dans le Chapitre 6. Sans avoir fait les mesures de μSR sur le composé $\text{Zn}_{0.75}$ -barlowite et aux regards des mesures d'aimantation sous champ, nous pouvons logiquement penser que cet échantillon ne présenterait aucun gel magnétique détectable par spectroscopie muonique.

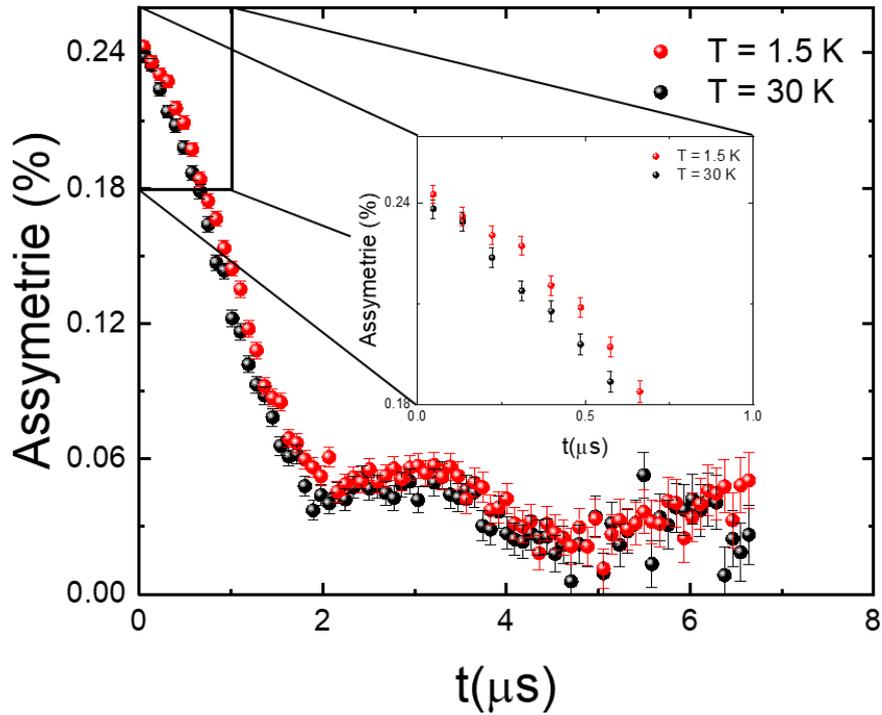


FIGURE 4.12 – Asymétrie du signal muonique en fonction du temps mesurée en champ magnétique nul sur l'échantillon de $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite. Insert : zoom sur le début de l'évolution temporelle de l'asymétrie.

4.4.2 La $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite sondée par μSR

Nous avons également mesuré notre échantillon de Zn -claringbullite par μSR . Les mesures d'asymétrie en fonction du temps à $T = 30\text{K}$ et $T = 1.5\text{K}$ sont représentées sur la Figure 4.12. Nous n'observons pas de relaxation rapide à $T = 1.5\text{K}$ par rapport à $T = 30\text{K}$. Nous pouvons exclure la présence d'une fraction gelée plus grande que la barre d'erreur expérimentale de l'ordre de 2%. Des mesures sub-kelvin restent à entreprendre pour confirmer plus sûrement l'absence de tout gel magnétique et de caractériser le changement de la dynamique de spin par comparaison aux $\text{Zn}_{x>0.6}$ -barlowites déjà étudiées. Notre échantillon de Zn -claringbullite est également un excellent candidat à la réalisation d'un liquide de spins quantiques sur réseau kagome et fera l'objet d'une étude RMN dans le Chapitre 7.

Resumé du Chapitre 4

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté une caractérisation à la fois structurale et magnétique de six échantillons : un échantillon de barlowite ($x=0$), quatre échantillons de Zn_x -barlowite ($x=0.59$, $x=0.66$, $x=0.75$ et $x=0.99$) ainsi qu'un échantillon de $Zn_{0.77}$ -claringbullite.

- ❑ Les mesures de diffraction et d'absorption de rayons X ont permis d'écarter l'échantillon de $Zn_{0.99}$ -barlowite possédant vraisemblablement une structure cristalline différente non comprise. Les échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$ possèdent bien une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ sans phase d'impureté apparente.
- ❑ Les mesures d'aimantation macroscopique par SQUID à haute température dans la famille des Zn_x -barlowite ont mis en évidence **deux interactions magnétiques** importantes : une interaction antiferromagnétique forte $J_{kago} \simeq -150K$ dans les plans kagome ainsi qu'une interaction ferromagnétique assez importante J_{int} entre les cuivres hors plan et les cuivres du plan kagome. Une analyse de champ moyen nous donne un rapport $J_{int}/J_{kago} \simeq 0.5$ cohérent avec des calculs de DFT dans cette famille et souligne le rôle important des cuivres hors plan dans le magnétisme des Zn_x -barlowites.
- ❑ À basse température, les mesures d'aimantation macroscopique ont mis en évidence une **disparition progressive de l'ordre magnétique** lorsque le taux de substitution en zinc x augmente. Nous obtenons un taux limite de substitution en zinc au-dessus duquel aucune transition magnétique n'est détectée $x_{lim} = 0.66$ pour nos échantillons de Zn-barlowite. Au-dessus de ce taux limite, nous observons un comportement de la susceptibilité en "queue de Curie" signalant la présence de spins $1/2$ en interaction antiferromagnétique faible ($\theta_{int} \simeq -1K$). Nous associons ce comportement aux spins des cuivres interplans résiduels. Nous avons développé une méthode qualitative de comparaison des échantillons par rapport aux mesures d'aimantation à basse température. Cette méthode reste qualitative car notre modélisation des cuivres hors plans résiduels reste simpliste.
- ❑ Des mesures de μ SR ont permis de montrer qu'il existait environ 11% de moments gelés dans l'échantillon $x = 0.59$, le reste restant dynamique. Aucune fraction gelée n'est détectée jusqu'à $T = 50mK$ pour notre échantillon $x = 0.66$. Nous pouvons supposer la même chose pour le $x = 0.75$. **Ces trois échantillons sont donc des bons candidats à la stabilisation d'un liquide de spins quantiques sur réseau kagome.**
- ❑ Nous avons également effectué des mesures d'aimantation sur l'échantillon de Zn-claringbullite. Cet échantillon a un comportement magnétique très similaire aux échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$ de Zn-barlowite. Une température de Curie-Weiss élevée est détectée indiquant une interaction antiferromagnétique prédominante. À basse température, la susceptibilité suit le même comportement en loi de Curie que dans les échantillons de $Zn_{0.66}$ et $Zn_{0.75}$ -barlowite suggérant une quantité de cuivre interplans comprise entre ces deux échantillons. Les mesures de μ SR indiquent la stabilisation d'un **état fondamental magnétique dynamique** dans ce composé.

Chapitre 5

RMN du fluor ^{19}F sur poudre dans la famille des Zn_x -barlowites

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, la RMN est une sonde locale du magnétisme dans les matériaux. C'est une technique très utile et souvent efficace pour séparer différentes contributions magnétiques dans des systèmes inhomogènes. Dans la famille des Zn-barlowites, cinq noyaux naturels peuvent être utilisés comme sonde RMN : l'hydrogène ^1H , le fluor ^{19}F , le brome ^{79}Br et ^{81}Br , le cuivre ^{63}Cu et ^{65}Cu et le zinc ^{67}Zn . Parmi ces noyaux, le fluor se présente comme une excellente sonde RMN pour plusieurs raisons pratiques. Il possède en effet le deuxième plus grand facteur gyromagnétique nucléaire pour une abondance naturelle de 100%, le signal RMN du fluor est ainsi 20 fois plus sensible que le brome ^{79}Br par exemple¹. De plus, le fluor possède un spin nucléaire $I = 1/2$, l'analyse des spectres est donc plus facile car cette sonde RMN n'est pas sensible aux effets quadropolaires (voir Chapitre 3). L'étude par RMN du fluor que nous présentons dans ce chapitre a été motivée par une étude antérieure sur un échantillon de $\text{Zn}_{0.92}$ -barlowite concluant à la nature gappée de l'état fondamental de la Zn-barlowite [Feng et al., 2017] (voir paragraphe 2.2.3).

Nous présentons dans un premier temps une étude comparative de l'échantillon $x = 0.75$ et de celui présenté dans l'étude [Feng et al., 2017] qui possèdent sensiblement le même taux de cuivres hors plan. Cette comparaison nous amène à mettre en évidence une contribution importante des défauts dans le spectre RMN du fluor en comparant des échantillons de Zn_x -barlowites possédant des taux de cuivres hors plans $(1 - x)$ différents. Nous réinterprétons alors l'évolution du shift mesuré au maximum de la raie dans une Zn_x -barlowite. Enfin, nous essayons d'isoler la susceptibilité des plans kagome par rapport à celle des défauts dans l'échantillon $x = 0.75$.

5.1 RMN du ^{19}F dans l'échantillon $x = 0.75$

5.1.1 Motivations

Nous revenons un peu plus en détail sur l'étude par RMN du fluor d'une $\text{Zn}_{0.92}$ -barlowite [Feng et al., 2017] présentée dans le Chapitre 2. Les auteurs de cette étude ont mesuré le déplacement des spectres de fluor en fonction de la température à différents champs magnétiques B_0 . En RMN, ce déplacement est modélisé par le shift

1. <http://triton.iqfr.csic.es/guide/eNMR/chem/NMRnuclei.html>

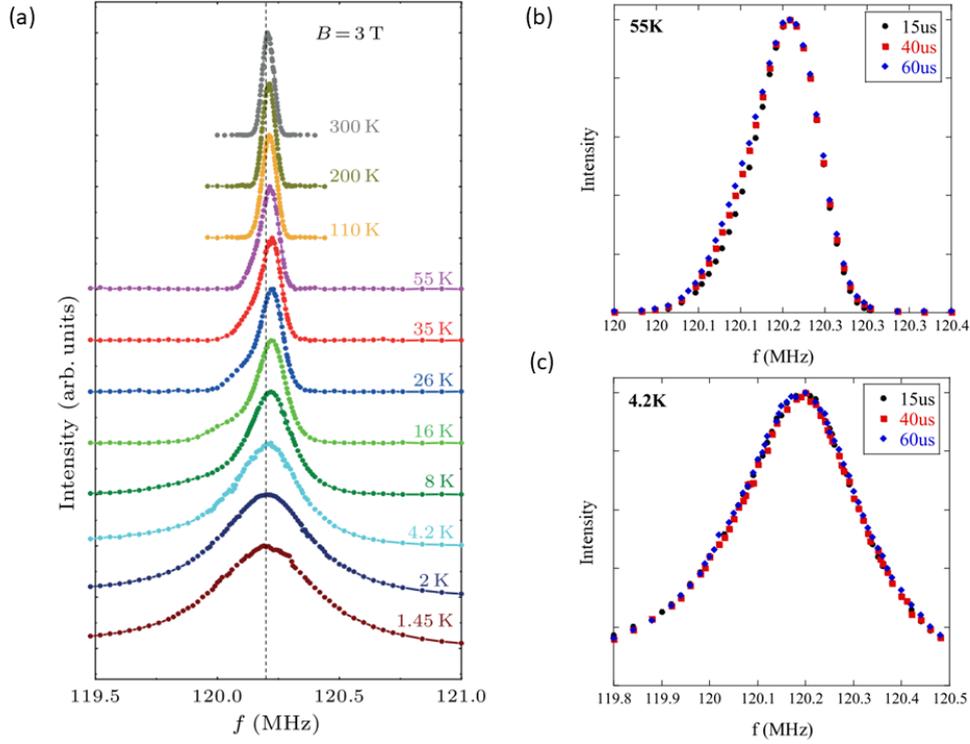


FIGURE 5.1 – (a) Spectres RMN du fluor ^{19}F obtenus à $B_0 = 3T$. La ligne verticale en pointillée correspond à ν_0 . (b) Évolution du spectre RMN du fluor par contraste de T_2 à $T = 55\text{K}$. (c) Même chose que (b) mais à $T = 4.2\text{K}$. D'après [Feng et al., 2017].

K . Celui-ci est relié à la susceptibilité locale χ_{loc} de la manière suivante (voir Chapitre 3) :

$$K(T) = \frac{\nu_{res}(T) - \nu_0}{\nu_0} = \underbrace{A_{hf}\chi_{loc}(T)}_{K_{spin}(T)} + K_{chem} \quad (5.1)$$

avec T la température, ν_{res} la fréquence de résonance du spectre, $\nu_0 = \frac{\gamma N}{2\pi} B_0$, A_{hf} la constante hyperfine et K_{chem} le shift chimique indépendant de la température. Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 3 dans l'étude [Feng et al., 2017], à haute température le shift K suit la susceptibilité macroscopique mesurée par SQUID avec une constante hyperfine positive (voir Figure 2.9(a)) et $K_{chem} = 0.015\%$. En-dessous de $T = 30\text{K}$ par contre, le shift RMN décroît quand la température décroît et semble tendre vers la valeur du shift chimique, même si l'erreur sur le shift est relativement importante. Ces mesures suggèrent que la susceptibilité locale tend vers 0 de façon exponentielle lorsque T tend vers 0 : $\chi_{loc} \propto \exp(-\Delta/T)$, avec Δ le gap de spin. Dans l'image d'un état fondamental de type singulets, ce gap correspond à l'énergie nécessaire pour créer une excitation de spin S . L'énergie de l'état excité est abaissée par l'énergie Zeeman $E_{Zeeman} = -g\mu_B B_0 S^z$ apportée par le champ magnétique statique B_0 dans les expériences RMN. Le gap décroît effectivement linéairement sous champ magnétique (voir la Figure 2.9(b)) et la pente indique des excitations fractionnaires portant le nombre quantique $S = 1/2$.

Les défauts (cuivres hors plan, zinc dans les plans kagome) peuvent néanmoins impacter de façon importante les mesures de la susceptibilité locale. Par exemple, les premiers résultats de RMN d' ^{17}O sur un monocristal d'herbertsmithite donnaient un gap de 10K se fermant sous champ [Fu et al., 2015] alors que des mesures fines par contraste de T_2 et de T_1 permettant de mieux isoler le signal des plans kagome par rapport aux défauts ont démontré le caractère non gappé du liquide de spins dans ce composé [Khuntia et al., 2020].

Dans la Zn-barlowite, les auteurs de la référence [Feng et al., 2017] suggèrent que le fluor n'est pas sensible aux

défauts même si la présence de 8% de cuivres hors plan (taux nominal déterminé par ICP) existe dans cet échantillon. La présence d'une asymétrie sur les spectres RMN mesurés à $B_0 = 3T$ représentés sur la Figure 5.1(a) est interprétée par de l'anisotropie magnétique ($g_{//c} \neq g_{\perp c}$) comme observée dans des monocristaux de barlowite [Han et al., 2016a] et de Zn-barlowite [Smaha et al., 2020a]. À la lumière des résultats publiés dans l'herbertsmithite, les auteurs ont effectué des mesures de contraste de T_2 (voir Figure 5.1(b) et (c)) mais qui n'ont pas permis d'identifier la présence de spectres de défauts.

Nous avons présenté dans le Chapitre 4 l'échantillon de $Zn_{0.75}$ -barlowite qui présente un taux de défauts similaire, légèrement inférieur, à l'échantillon présenté dans l'article [Feng et al., 2017]. Nous proposons dans un premier temps d'étudier cet échantillon par RMN du Fluor ^{19}F afin de comparer les résultats obtenus à ceux de la publication [Feng et al., 2017].

5.1.2 Analyse de la susceptibilité locale

Référence du fluor sur champ fixe et circuit résonant

Nous verrons un peu plus loin que la variation du shift dans les barlowites substituées au zinc est de l'ordre de quelques centaines de ppm sur toute la plage de température. Cette variation est particulièrement faible pour $T > 78K$. Nous avons donc mesuré les spectres à hautes températures dans une bobine supraconductrice dont le champ $B_0 = 7.5545T$ a été fixé au printemps 2019 et ne varie plus au cours du temps.

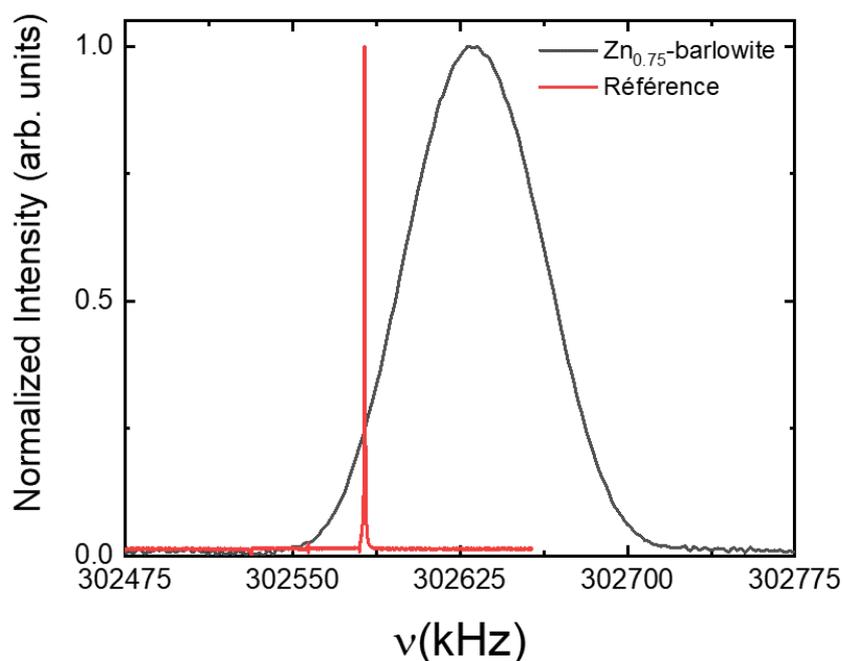


FIGURE 5.2 – Spectre RMN du fluor de la référence de $LiBF_4$ (en rouge) et de l'échantillon de $Zn_{0.75}$ -barlowite (en noir) à $T=300K$.

Comme référence de shift pour le fluor, nous avons mesuré la raie RMN associée au composé de $LiBF_4$ dissous dans une solution de méthyl tert-buthyl éther [Parimalam and Lucht, 2018] à 300K. Nous obtenons une raie RMN très fine à $\nu_0 = 302582.27(2)$ kHz. Dans la suite de ce chapitre, le shift RMN sera calculé par rapport à cette fréquence de référence. Nous avons représenté la raie RMN obtenue sur ce composé à $T = 300K$ ainsi que sur notre échantillon de $Zn_{0.75}$ -barlowite sur la Figure 5.2.

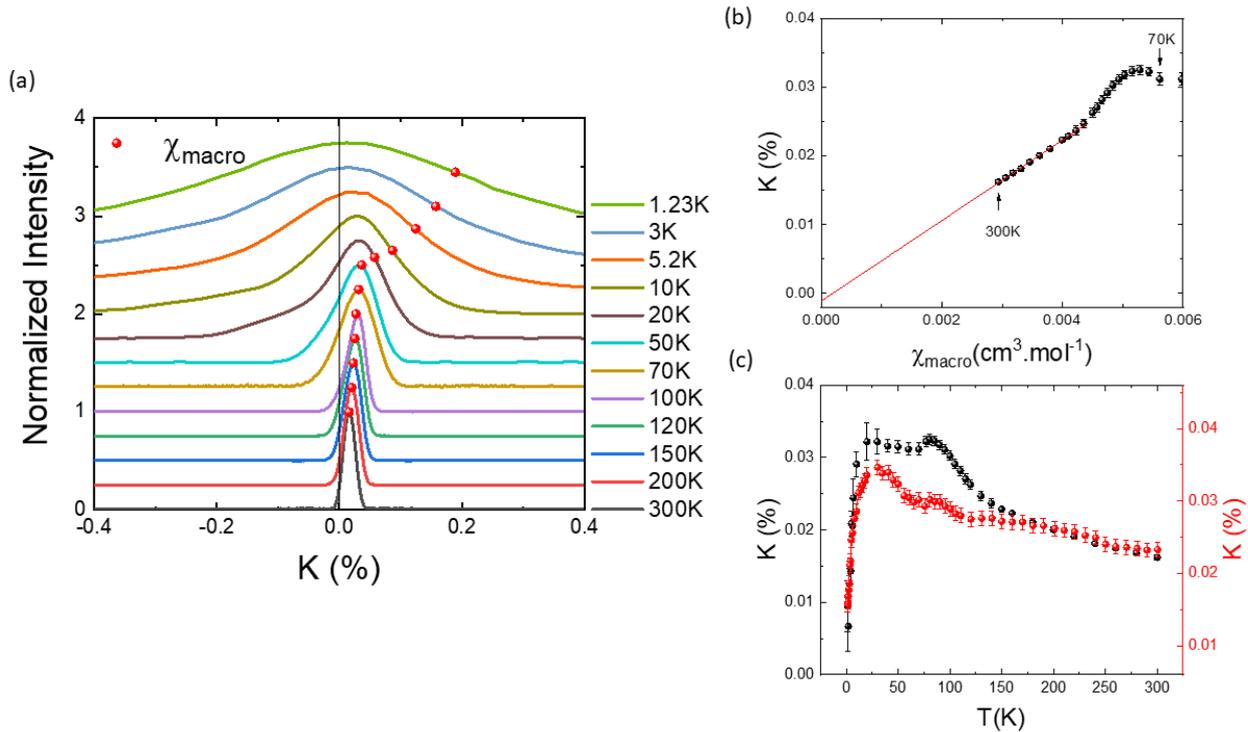


FIGURE 5.3 – (a) Spectres RMN du fluor ^{19}F sur l'échantillon $x = 0.75$. La ligne verticale indique la référence. Les points rouges correspondent à la position de χ_{macro} sur les spectres. (b) Shift mesuré au maximum de la raie en fonction de la susceptibilité macroscopique dans l'échantillon $x = 0.75$. La ligne continue rouge est un ajustement linéaire (voir texte principal). (c) Shift en fonction de la température. Les points noirs sont nos résultats sur l'échantillon $x = 0.75$, les points rouges sont les données de la référence [Feng et al., 2017] à $B_0 = 3T$. Nous avons translaté, tout en gardant la même amplitude de variation, l'échelle du shift de l'échantillon de la référence [Feng et al., 2017] pour faire correspondre les points avec nos mesures à haute température.

Pour les températures inférieures à $T = 100\text{K}$, nous avons travaillé à deux champs différents $B_0 = 2.891T$ et $B_0 = 6.006T$, pour comparer nos résultats à ceux de la référence [Feng et al., 2017], en utilisant une bobine à champ variable. Nous avons pu également travailler en fixant le champ de la bobine à champ variable. Dans cette bobine, la variation de champ est de l'ordre de 1G par jour soit 33ppm (0.0033%) à $B_0 = 3T$. Nous avons ajusté le shift au cours du temps en reprenant des spectres à quelques températures. À basses températures, les spectres deviennent larges et ont nécessité une recombinaison en fréquence des transformées de Fourier de l'écho de spin (voir Chapitre 3). Lorsque le spectre devient vraiment large par rapport à la largeur de la cavité radiofréquence (en-dessous de 4K typiquement), nous avons pris les spectres en faisant varier le champ et en intégrant l'écho de spin. Nous avons raccordé les mesures faites sur cette bobine avec celles réalisées sur la bobine à champ fixe sur quelques spectres de référence.

Evolution du shift en fonction de la température

Nous avons représenté les raies RMN du fluor sur la Figure 5.3(a). Sur cette figure, les spectres au-dessus de $T = 100\text{K}$ ont été mesurés à $B_0 = 7.55T$ tandis que les spectres en-dessous de $T = 100\text{K}$ ont été mesurés à $B_0 = 2.891T$.

À $T = 300\text{K}$, nous observons une seule raie RMN très symétrique (voir Figure 5.2), d'élargissement gaussien, ce qui semble indiquer que le fluor sonde un environnement magnétique homogène. Lorsque la température diminue, le shift de la raie RMN augmente. En traçant le shift mesuré par un ajustement gaussien autour du maxi-

imum de la raie en fonction de la susceptibilité macroscopique mesurée par SQUID (voir la Figure 5.3(b)), le shift est proportionnel à la susceptibilité macroscopique jusqu'à $T = 150K$ indiquant une constante hyperfine positive $A_{hf} = 981(4) \text{ Oe} \cdot \mu_B^{-1}$ et un shift chimique $K_{chem} = -0.0011(3)\%$ (soit $-11ppm$). Nous obtenons une constante hyperfine deux fois supérieure à celle de la publication [Feng et al., 2017]. Le fait que notre shift chimique soit également différent ($K_{chem}^{Feng} = 0.015\%$) provient vraisemblablement de l'utilisation d'une référence différente (non précisée dans leur étude), celle-ci possédant elle-même un shift chimique. Il faut remarquer que la valeur du couplage du fluor avec son environnement magnétique est faible. À titre de comparaison, elle est environ 70 fois plus faible que le couplage de ^{17}O dans l'herbertsmithite [Olariu et al., 2008] ce qui indique un faible recouvrement des orbitales du fluor avec son environnement magnétique.

Nous pouvons voir sur la Figure 5.3(b) que le shift de l'échantillon $x = 0.75$, pointé par une gaussienne autour du maximum de la raie RMN, est qualitativement comparable à celui obtenu dans la référence [Feng et al., 2017]. Il est à noter qu'il devient de plus en plus difficile de pointer un shift à mesure que la température diminue car la largeur de raie augmente très fortement à basse température et l'incertitude sur la mesure du maximum de la raie augmente en conséquence.

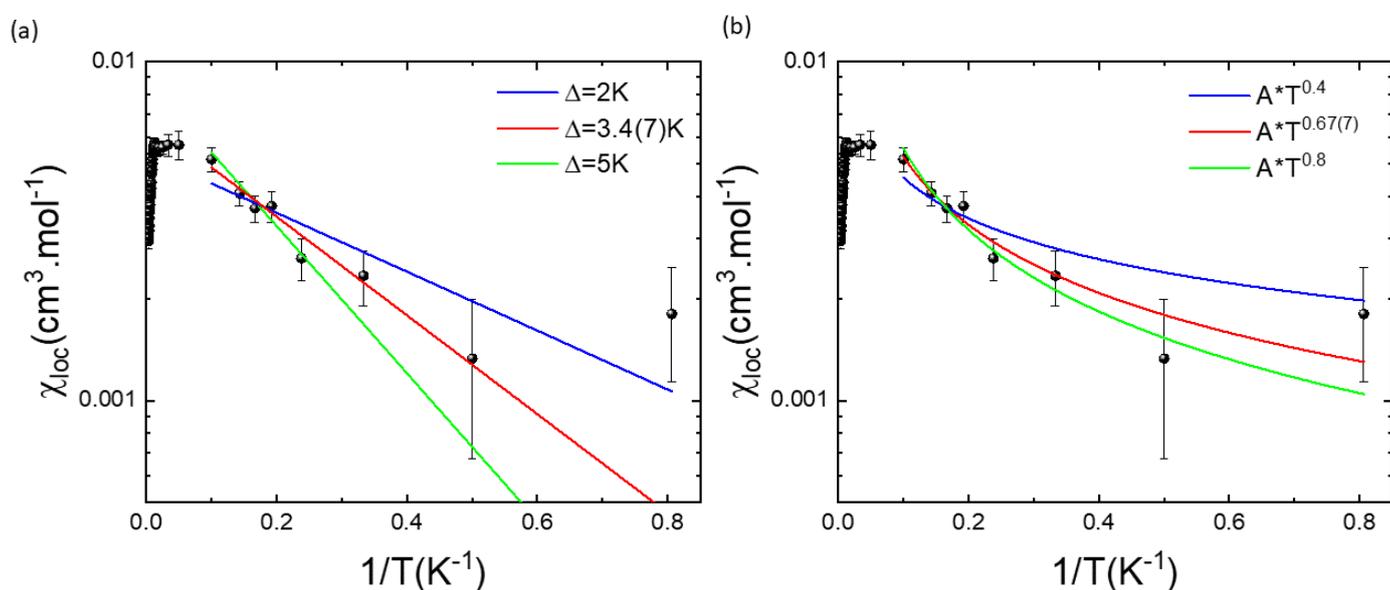


FIGURE 5.4 – (a) Plot d'Arrhénius de la susceptibilité locale en fonction de l'inverse de la température en échelle semi-logarithmique. Les lignes continues sont des ajustements de type $A \exp(-\Delta/T)$ pour différentes valeurs de gap Δ . (b) Même représentation que (a). Les lignes continues sont des ajustements en loi de puissance $\propto T^\alpha$ pour différentes valeurs de α . Sur les deux figures, la ligne continue rouge est le meilleur ajustement de nos données entre $1.3K$ et $10K$.

Dans la référence [Feng et al., 2017], les auteurs ajustent la susceptibilité locale par la fonction exponentielle suivante :

$$\chi_{loc}(T) = A \exp(-\Delta/T) \quad (5.2)$$

avec Δ le gap de spin et ils obtiennent un gap à $B_0 = 3T$ de l'ordre de $\Delta(3T) = 5K$. Nous avons réalisé la même analyse sur la susceptibilité locale déduite de nos mesures de shift (voir Figure 5.4(a)). Le meilleur ajustement de nos données par l'équation 5.2 donne $\Delta(2.891T) = 3.4(7)K$, ce qui est légèrement plus faible mais cohérent avec celui de l'article [Feng et al., 2017]. Nous voyons surtout qu'il est assez difficile de prouver l'existence d'un gap étant données les barres d'erreurs assez larges sur la susceptibilité locale. Il est important de souligner que l'ajustement de la susceptibilité locale par l'équation 5.2 dépend de façon très importante de la valeur du shift

chimique. Nos données sont en fait également cohérentes avec un comportement de la susceptibilité en loi de puissance sublinéaire (voir Figure 5.4(b)) en température laissant ouverte l'hypothèse sur la présence d'un gap dans la Zn-barlowite. La susceptibilité locale mesurée par le fluor n'est donc pas le meilleur outil de mesure pour déterminer de façon précise s'il existe un gap de spin dans la Zn-barlowite. Les mesures du temps de relaxation spin-réseau T_1 devraient trancher quant à la présence d'un spectre d'excitation gappé dans la Zn-barlowite.

5.1.3 Analyse de la dynamique du champ local

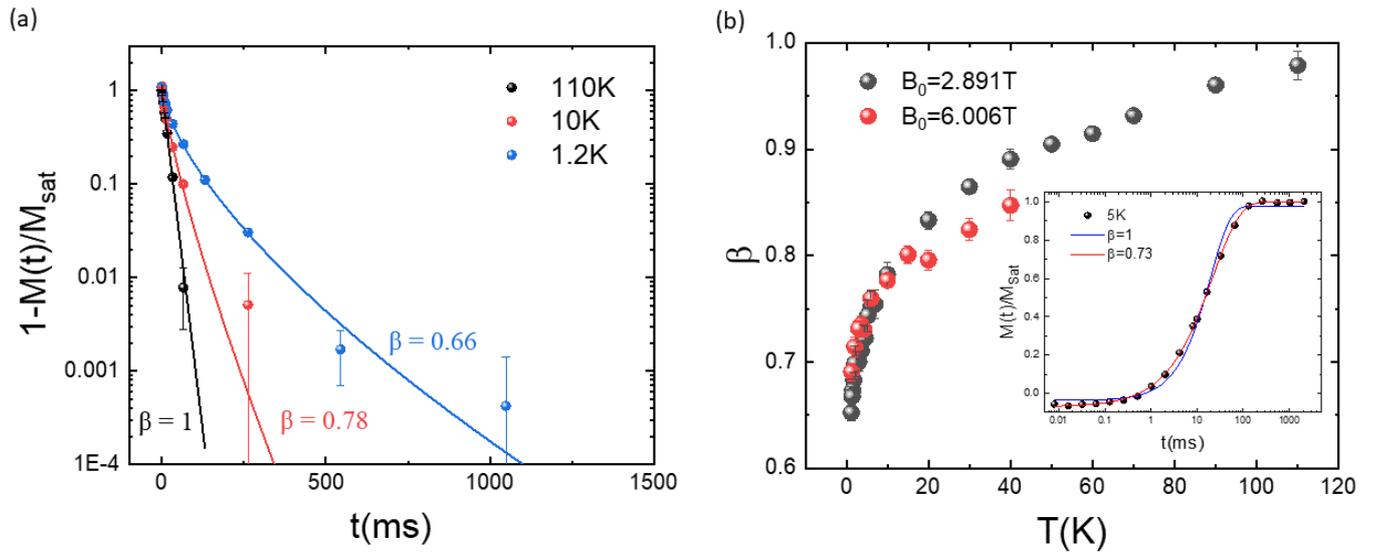


FIGURE 5.5 – (a) Courbes de relaxation du fluor à quelques températures représentatives mesurées à $B_0 = 2.891T$. Dans cette représentation, la pente indique la valeur du T_1 . Le fait que les courbes de relaxation ne soient pas linéaires est dû à une distribution du T_1 de paramètre β (voir texte principal). (b) Évolution du paramètre de la distribution de T_1 en fonction de la température à $B_0 = 2.891T$ (points noirs) et $B_0 = 6.006T$ (points rouges). En insert : Ajustements de la courbe de relaxation à $T = 5K$ en fixant $\beta = 1$ (ligne bleue) ou $\beta = 0.73$ (ligne rouge) dans l'équation 5.4.

Nous avons mesuré le temps de relaxation spin-réseau au maximum de la raie RMN à deux champs magnétiques différents $B_0 = 2.891T$ et $B_0 = 6.006T$. Des courbes de relaxation représentatives de nos mesures à $B_0 = 2.891T$ sont reproduites sur la Figure 5.5(a). Dans le cas du fluor (spin nucléaire $I = 1/2$), la relaxation attendue est la suivante :

$$M(t) = M_{Sat} [1 - \alpha \exp(-t/T_1)] \quad (5.3)$$

avec t le temps entre le pulse de préparation $\pi/2$ et la séquence de Hahn " $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi$ " (voir Chapitre 3) et α l'écart à une saturation parfaite ($\alpha = 1$). Dans le cas de la $Zn_{0.75}$ -barlowite, la forme de la relaxation change avec la température (voir en insert de la Figure 5.5(b)). Les ajustements en utilisant l'équation 5.3 donnent un accord assez mauvais avec nos données expérimentales. Il faut tenir compte d'une distribution du T_1 , celle-ci s'élargissant à mesure que la température diminue. Une telle distribution peut être modélisée de façon usuelle par la distribution de Williams-Watts $\rho(\tau)$, paramétrée par le coefficient β qui étire l'exponentielle de l'équation 5.3 de la façon suivante :

$$M(t) = M_{Sat} \left[1 - \alpha \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1} \right)^\beta \right] \right] \quad (5.4)$$

avec :

$$\exp\left[-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right] = \int_0^{+\infty} \rho(\tau) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) d\tau \quad (5.5)$$

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

Dans ce cas, la valeur moyenne du temps de relaxation $\overline{T_1}$ suivant cette distribution est donnée par l'équation suivante [Lindsey and Patterson, 1980] :

$$\overline{T_1} = \frac{T_1 \Gamma(1/\beta)}{\beta} \quad (5.6)$$

avec Γ la fonction Γ d'Euler. Nous avons donc ajusté les courbes de relaxation à toute température selon l'équation 5.4 en laissant libres les paramètres M_{Sat} , α , T_1 et β . Nous avons représenté l'évolution du coefficient β en fonction de la température sur la Figure 5.5(b).

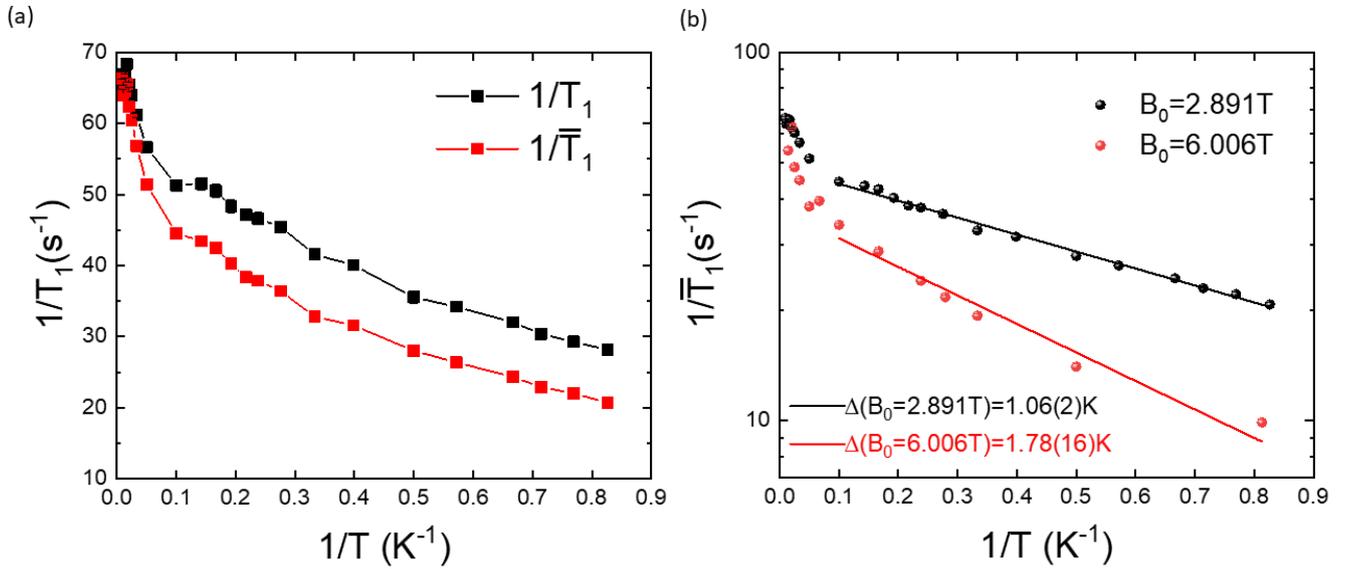


FIGURE 5.6 – (a) Comparaison de l'évolution de T_1^{-1} et de $\overline{T_1}^{-1}$ en fonction de l'inverse de la température. (b) Représentation d'Arrhénius de $\overline{T_1}^{-1}$ à $B_0 = 2.891T$ et $B_0 = 6.006T$. Les lignes continues sont des ajustements par une fonction exponentielle simple (voir texte principal). Le gap de spin obtenu représente la pente des ajustements dans cette représentation.

Nous remarquons que β varie continuellement de $\beta = 1$ à $\beta \simeq 0.65$ à mesure que la température diminue et montre que la distribution du T_1 augmente à basse température. Ce type de comportement a été observé dans des systèmes subissant des transitions vitreuses [Schnauss et al., 1992] où la dynamique devient spatialement très inhomogène. Nous n'avons toutefois pas observé d'ouverture ZFC-FC à ces champs dans nos mesures d'aimantation macroscopiques dans cet échantillon. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 5.6(a), il n'y a pas de différence qualitative entre l'évolution en température de T_1^{-1} et sa valeur moyenne $\overline{T_1}^{-1}$. Dans la suite, nous regarderons uniquement la valeur moyenne $\overline{T_1}^{-1}$.

Nous avons représenté $\overline{T_1}^{-1}$ en fonction de l'inverse de la température en prenant une échelle semi-logarithmique en ordonnée (représentation d'Arrhénius) sur la Figure 5.6(b). En dessous de $T = 10K$, nous pouvons modéliser l'allure de $\overline{T_1}^{-1}$ par une loi exponentielle de type : $\overline{T_1}^{-1} \propto \exp(-\Delta(B_0)/T)$, avec $\Delta(B_0)$ le gap de spin au champ B_0 . Nous notons qu'un ajustement du type $\overline{T_1}^{-1} \propto T \times \exp(-\Delta(B_0)/T)$, utilisé pour l'herbertsmithite dans la référence [Fu et al., 2015], modélise très mal nos données ou donne $\Delta < 0$. À contrepied des résultats obtenus par analyse

du shift dans la référence [Feng et al., 2017], le gap obtenu par l'ajustement du T_1 est faible et augmente presque linéairement avec le champ. Le meilleur ajustement de nos données par la loi $A \exp(-\Delta(B_0)/T)$ nous donne en effet $\Delta(B_0 = 2.891T) = 1.06(2)K$ et $\Delta(B_0 = 6.006T) = 1.78(16)K$. Ces résultats viennent infirmer l'hypothèse d'un gap se fermant sous champ.

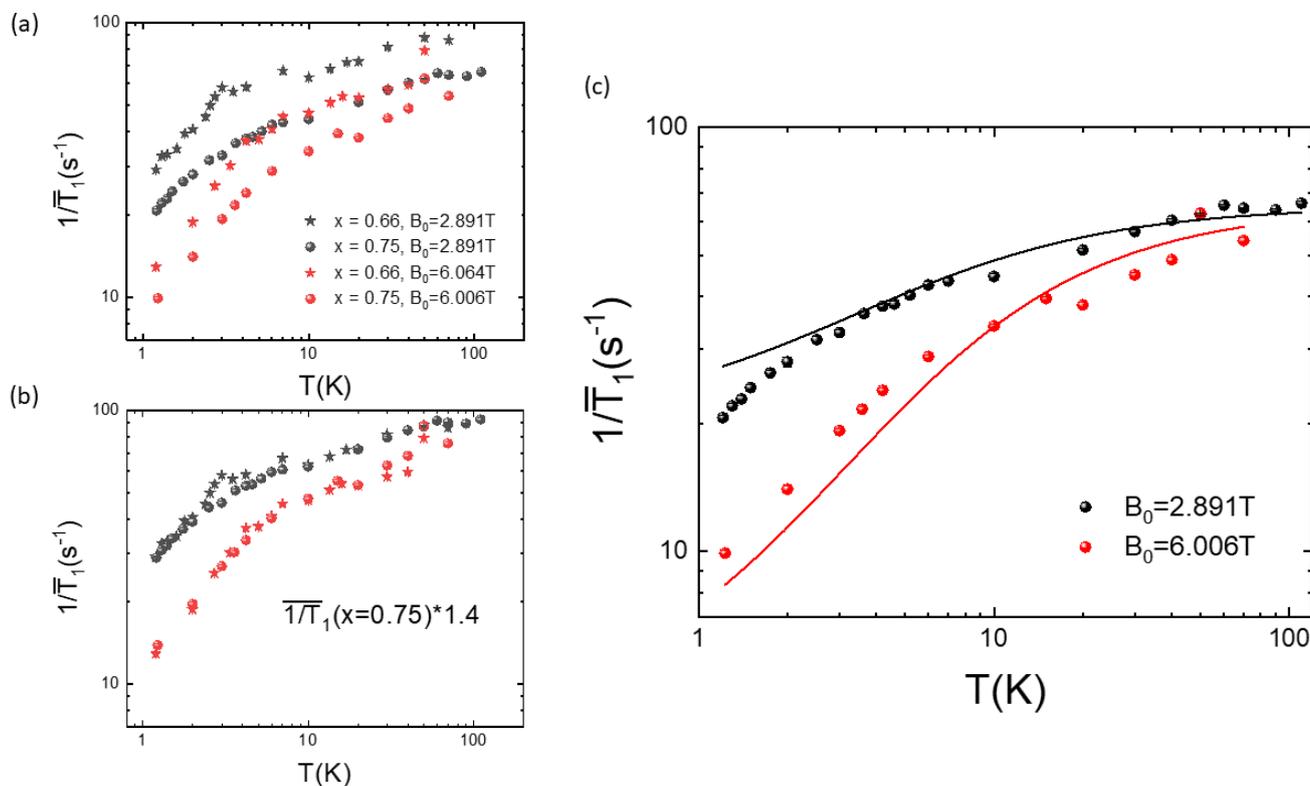


FIGURE 5.7 – (a) Évolution de $\overline{T_1}^{-1}$ en fonction de la température dans les échantillons $x = 0.66$ (étoiles) et $x = 0.75$ (points) aux champs $B_0 = 3T$ (en noir) et $B_0 = 6T$ (en rouge). (b) Même représentation que (a) mais les données de l'échantillon $x = 0.75$ ont été multipliées par 1.4 (voir texte principal). (c) Évolution de $\overline{T_1}^{-1}$ en fonction de la température aux deux champs de mesures sur une échelle log-log pour une meilleure visualisation des données. Les lignes continues sont des ajustements suivant l'équation 5.9.

Pour comprendre ce résultat, il est très intéressant de comparer ce que donnent les mesures de temps de relaxation avec un échantillon contenant un taux de zinc différent. Nous avons représenté sur la Figure 5.7(a) $\overline{T_1}^{-1}$ obtenu sur les composés $x = 0.66$ et $x = 0.75$ mesurés aux mêmes champs magnétiques. Nous remarquons que l'évolution en température des temps de relaxation est la même entre ces deux composés, seule l'amplitude est différente. Les temps de relaxation mesurés au même champ sur les deux composés sont même proportionnels : $\frac{1/\overline{T_1}(x=0.66)}{1/\overline{T_1}(x=0.75)} = 1.40(5)$. Ce rapport correspond au rapport des concentrations des cuivres interplans non substitués par le zinc obtenues par ICP : $\frac{1-0.66(1)}{1-0.75(1)} = 1.36(9)$. Dans la littérature, l'influence d'impuretés de gadolinium a été étudié systématiquement dans les composés $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$ et le T_1^{-1} pour l'aluminium a été trouvé proportionnel à la concentration de ces impuretés [McHenry et al., 1972]. Nous avons montré dans le Chapitre 4 que la contribution des cuivres hors plan dominait la susceptibilité macroscopique à basse température et qu'on pouvait les modéliser comme des spins quasi-paramagnétiques. Il est donc possible que les cuivres interplans aient un effet important, voir dominant, sur la relaxation sur le site du fluor.

Rappelons que le spectre d'excitation d'un spin S se déduit de la fonction d'auto-corrélations $\langle S(t)S(0) \rangle$. Dans un régime paramagnétique, $\langle S(t)S(0) \rangle = S^2 \exp(-\nu t)$, avec ν la fréquence de fluctuations du système re-

liée à l'interaction J entre spins. Le temps de relaxation T_1 au champ B_0 peut alors s'exprimer sous la forme [Bloembergen et al., 1948] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_F^2 B_{int}^2 \nu}{\nu^2 + \gamma_F^2 B_0^2} \quad (5.7)$$

avec $\gamma_F = 2\pi \times 40.053 \text{ MHz.T}^{-1}$ le rapport gyromagnétique du fluor et $B_{int} \propto A_{hf} S$ le champ hyperfin créé sur le site du fluor par les spins interplans. Dans une approche de champ moyen, nous avons modélisé au Chapitre 4 le moment magnétique des spins hors plan par la loi de Brillouin décrite par le premier terme de l'équation 4.16. Supposons alors que le moment des cuivres hors plan se polarise sous champ suivant cette loi. Nous prenons alors le champ B_{int} fluctuant créé par la composante non polarisée des spins hors plan de façon phénoménologique suivant les idées développées dans la référence [Kermarrec et al., 2011] :

$$B_{int} = B_p \left[1 - \tanh \left(\frac{g\mu_B S B_0}{k_B (T - \theta_{int})} \right) \right] \quad (5.8)$$

avec $B_p = 981 \text{ Oe}$ d'après la constante hyperfine $A_{hf} = 981 \text{ Oe} \cdot \mu_B^{-1}$ déterminée précédemment. L'équation 5.7 devient alors :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_F^2 B_p^2 \nu}{\nu^2 + \gamma_F^2 B_0^2} \left[1 - \tanh \left(\frac{g\mu_B S B_0}{k_B (T - \theta_{int})} \right) \right]^2 \quad (5.9)$$

Nous avons ajusté $\overline{T_1}^{-1}$ par cette fonction en partageant les valeurs de ν et de θ_{int} . Le résultat est visible sur la Figure 5.7(b). Bien que l'ajustement ne soit pas parfait, il reproduit la dépendance qualitative du temps de relaxation avec le champ B_0 avec les paramètres $\nu = 1.87(4) \times 10^{13} \text{ Hz}$ et $\theta_{int} = -4.1(2) \text{ K}$. Le couplage θ_{int} est en bon accord avec les mesures d'aimantation présentées dans le Chapitre 4. La valeur de la fréquence de fluctuations ν conduit en revanche à un couplage des spins hors plans non pertinent avec leur environnement de l'ordre de $\sim 900 \text{ K}$. Ce modèle phénoménologique suppose que nous comprenions les défauts simplement comme des spins 1/2 faiblement couplés ce qui peut être beaucoup plus compliqué dans les systèmes inhomogènes [Kimchi et al., 2018]. Notre analyse suppose également que seul le champ généré par les spins hors plan participe à la relaxation sur le site du fluor ce qui, comme nous le montrerons un peu plus loin dans ce chapitre, est trop simpliste. À ce stade, la probable influence d'une contribution des cuivres interplans sur la RMN du fluor appelle toutefois une meilleure compréhension du spectre RMN. Nous allons développer dans la partie suivante une étude comparative des spectres RMN du fluor pour des échantillons ayant différents taux de substitution en zinc différents afin de faire ressortir clairement la contribution des spins hors plans.

5.2 Étude comparative par RMN du ^{19}F dans la famille des Zn_x -barlowites

5.2.1 Analyse de la forme de raie à haute température

Nous avons mesuré à $T = 300 \text{ K}$ cinq échantillons de Zn_x -barlowite correspondant aux substitutions $x = 0$, $x = 0.59$, $x = 0.66$ et $x = 0.75$. Les spectres RMN du fluor obtenus à 300 K pour ces cinq échantillons sont représentés sur la Figure 5.8(a). Pour chaque échantillon, une seule raie RMN symétrique est observée ce qui paraît cohérent avec la présence d'un seul site de fluor dans une Zn_x -barlowite. Il est intéressant de noter la différence de positions des spectres associées à chaque échantillon. En effet, plus x augmente, plus le shift augmente. À haute température, on s'attend à ce que le shift K soit proportionnel à la susceptibilité macroscopique χ_{macro} mesurée par SQUID :

$$\nu(T) = \nu_0 + \delta\nu(T) = \nu_0(1 + K(T)) = \nu_0(1 + A_{hf}\chi_{macro}(T) + K_{chem}) \quad (5.10)$$

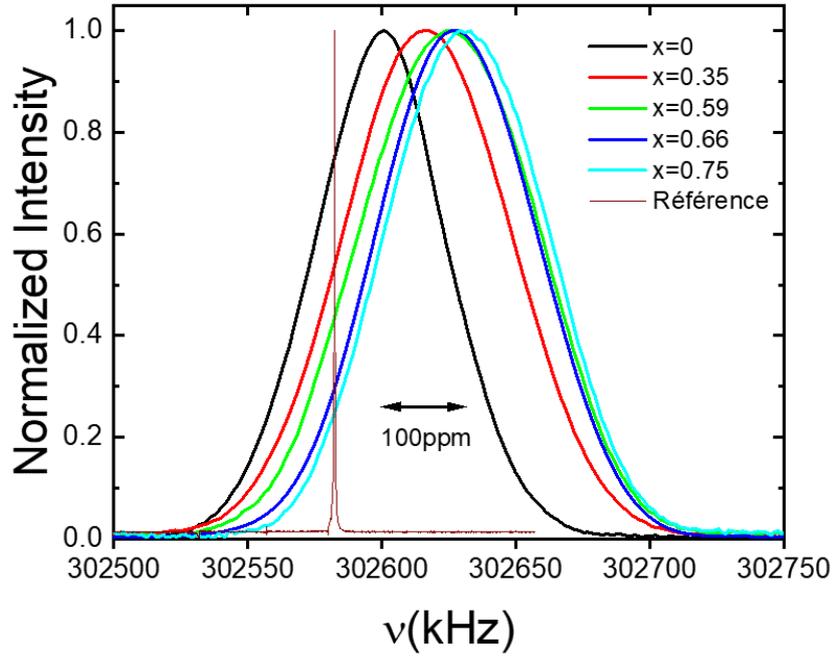


FIGURE 5.8 – Spectres RMN du fluor pris à $T = 300K$ pour différents échantillons dans la famille des Zn_x -barlowites. Nous avons également positionné le spectre de fréquence de référence donnant ν_0 (voir paragraphe 5.1.1).

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la susceptibilité macroscopique diminuait en fonction de x (voir Figure 4.5). Cela implique dans l'équation 5.10 que soit le shift chimique augmente avec x , soit le fluor est couplé à son environnement magnétique suivant une constante hyperfine négative. Or en étudiant l'échantillon $x = 0.75$ seul, nous avons obtenu $A_{hf} = 981 \text{ Oe} \cdot \mu_B^{-1} > 0$.

Du fait de ses sept électrons externes, le fluor est très sensible à son environnement chimique. Les plages de déplacements chimiques peuvent être ainsi relativement élevées. En supposant que seule une variation du déplacement chimique explique le déplacement de la raie RMN d'un échantillon à l'autre, la variation du shift chimique de l'échantillon $x = 0.75$ par rapport à la barlowite est de l'ordre de $100ppm$. Cela semble assez élevé par rapport à ce qui est reporté dans la littérature pour une modification de l'environnement ionique du fluor [Hermann et al., 2021] mais on ne peut pas complètement exclure cette hypothèse. Il est donc nécessaire d'aller analyser le comportement en température du shift des différents échantillons de Zn_x -barlowite.

Le cas $x=0$

Nous nous concentrons d'abord sur l'échantillon de barlowite ($x=0$) afin de le comparer avec les autres substitués au zinc. Nous avons représenté sur la Figure 5.9(a) les spectres RMN de cet échantillon à différentes températures. Nous pouvons voir que la raie RMN se déplace vers les basses fréquences et la raie s'élargit tout en restant assez symétrique. Du point de vue de la RMN, la barlowite représente le cas homogène dans la famille des Zn_x -barlowite, *i.e.* où tous les noyaux de fluor sondent le même environnement magnétique. Le fluor dans la barlowite est couplé à son environnement magnétique via une constante de couplage hyperfine $A_{hf}(x = 0)$ négative. Nous observons un léger décalage entre la fréquence au maximum de la raie et celle obtenue en calculant le barycentre de la raie $\nu_{barycentre} = \frac{\sum \nu I(\nu)}{\sum I(\nu)}$, avec $I(\nu)$ l'intensité de la raie à la fréquence ν . Cette petite différence peut être due au champ dipolaire créé par les ions cuivres autour du fluor. Rappelons que dans le cas où le couplage des spins

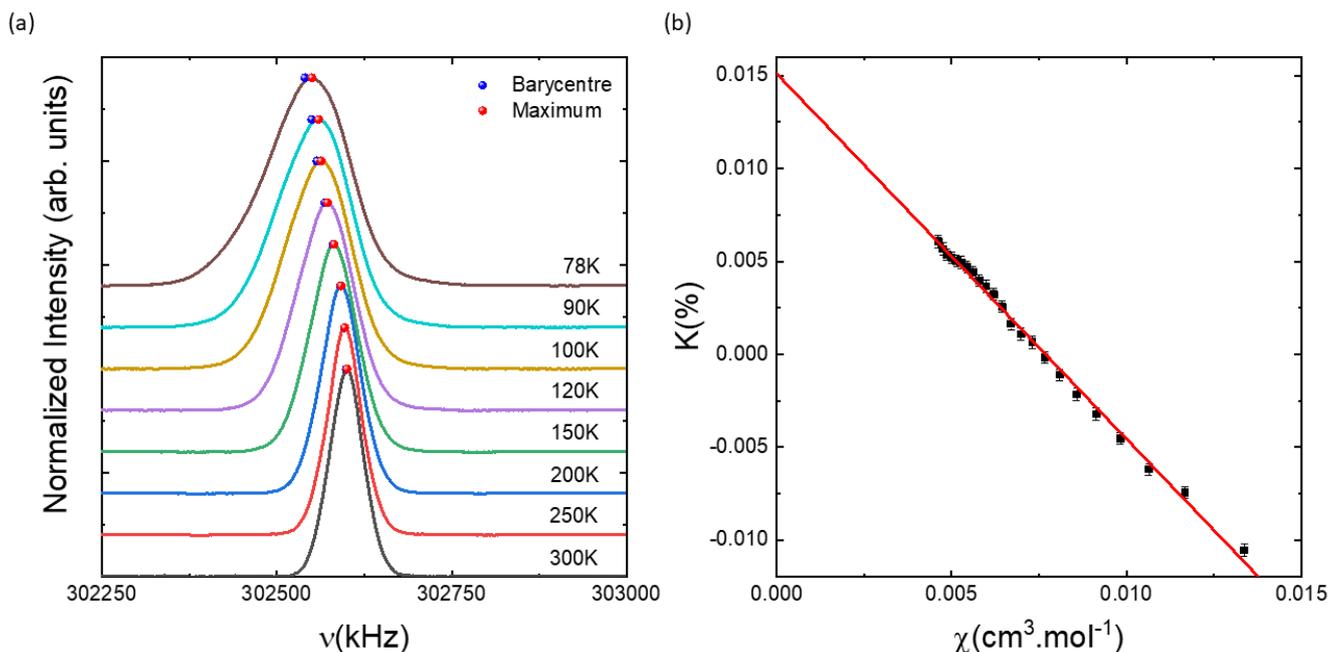


FIGURE 5.9 – (a) Évolution du spectre RMN du fluor ^{19}F dans la barlowite à haute température. Les points rouges correspondent aux fréquences obtenues après un ajustement gaussien autour du maximum de la raie. Les points bleus correspondent au barycentre de la raie. (b) Représentation de Jaccarino du shift pris au maximum de la raie en fonction de la susceptibilité macroscopique χ_{macro} mesurée par SQUID à $B_0 = 7T$. Les données vont de $T = 300K$ à $T = 78K$. La ligne rouge est un ajustement linéaire suivant l'équation 5.10.

nucléaires avec leur environnement magnétique est uniquement d'origine dipolaire, le maximum de la raie RMN d'une poudre se déplace comme $\nu_{max}(T) = \nu_0(1 - A_{axial}^{dip}\chi_{loc}(T))$ tandis que le barycentre de la raie reste fixe (trace nulle du tenseur magnétique dipolaire, voir Chapitre 3). Un calcul du champ dipolaire (voir Annexe A) donne $A_{axial}^{dip} = -222 \text{ Oe} \cdot \mu_B^{-1}$. Le signe est cohérent avec l'évolution observée du maximum de la raie par rapport au barycentre sur la Figure 5.9(a). En revanche, il est clair que le couplage dominant n'est pas d'origine dipolaire. Nous regarderons donc l'évolution du maximum de la raie RMN.

Nous avons tracé le shift RMN $K(T)$, obtenu par un ajustement gaussien autour du maximum de la raie, en fonction de la susceptibilité macroscopique mesurée par SQUID à $B_0 = 7T$ sur la Figure 5.9(b). Nous remarquons que le shift varie linéairement en fonction de $\chi_{macro}(T)$ sur toute la plage de mesure et nous obtenons $K_{chem} = 0.0151(2)\%$ (soit $151(2)ppm$) et $A_{hf}(x=0) = -440(4) \text{ Oe} \cdot \mu_B^{-1}$ d'après l'équation 5.10. Il faut souligner encore une fois la faible valeur de la constante hyperfine A_{hf} rendant l'analyse du déplacement du spectre plus compliqué, surtout à basse température. Le signe de la constante hyperfine est cohérent avec celui obtenu dans l'article [Ranjith et al., 2018] (même si annoncée de signe positif dans cette étude). En revanche, nous trouvons une valeur de $A_{hf}(x=0)$ environ deux fois moins grande que celle obtenue à $B_0 = 2.1T$ dans cette étude ($A_{hf}^{Ranjith} = -950 \text{ Oe} \cdot \mu_B^{-1}$). Dans la référence [Ranjith et al., 2018], les auteurs ont ajusté K en fonction de χ_{macro} pour des températures allant de $T = 105K$ à $T = 10K$ ce qui peut expliquer un petit décalage sur la constante hyperfine. En revanche, en dessous de la température de transition magnétique $T_N \simeq 16K$, la forme de raie associée aux spectres de nos deux échantillons ne se ressemble pas du tout, la leur restant gaussienne sans transition magnétique marquée, la nôtre s'élargissant du fait de la transition magnétique (voir la partie basse température, en particulier la Figure 5.13(e)). Il est dès lors possible que leur échantillon et le nôtre soient différents par nature. Nous rappelons que

suivant les conditions de synthèse, différentes barlowites ont été obtenues dans la littérature [Smaha et al., 2020b] (voir Chapitre 2).

Le signe de la constante hyperfine dans la barlowite ($x=0$) est différent de celui obtenu dans l'étude de la $Zn_{0.75}$ -barlowite présentée en début de ce chapitre. Cela n'est pas dû au fait que la structure de la barlowite transite de la phase hexagonale $P6_3/mmc$ vers une phase orthorhombique $Pnma$ (voir Chapitre 2) vers $T \sim 260K$ qui pourrait modifier la constante hyperfine. En effet, le shift du spectre de la barlowite reste décroissant entre $T = 300K$ et $T = 250K$ et nous ne remarquons aucun changement particulier dans son comportement en température. Il y a donc une influence importante des cuivres hors plans sur le magnétisme sondé par le fluor, avec des constantes d'échanges de signes et d'amplitudes différents. Dans le paragraphe suivant, nous allons mettre clairement en évidence une contribution des cuivres interplans dans les spectres RMN des Zn_x -barlowites.

Les cas $x \neq 0$: mise en évidence d'une contribution des cuivres interplans dans le spectre RMN

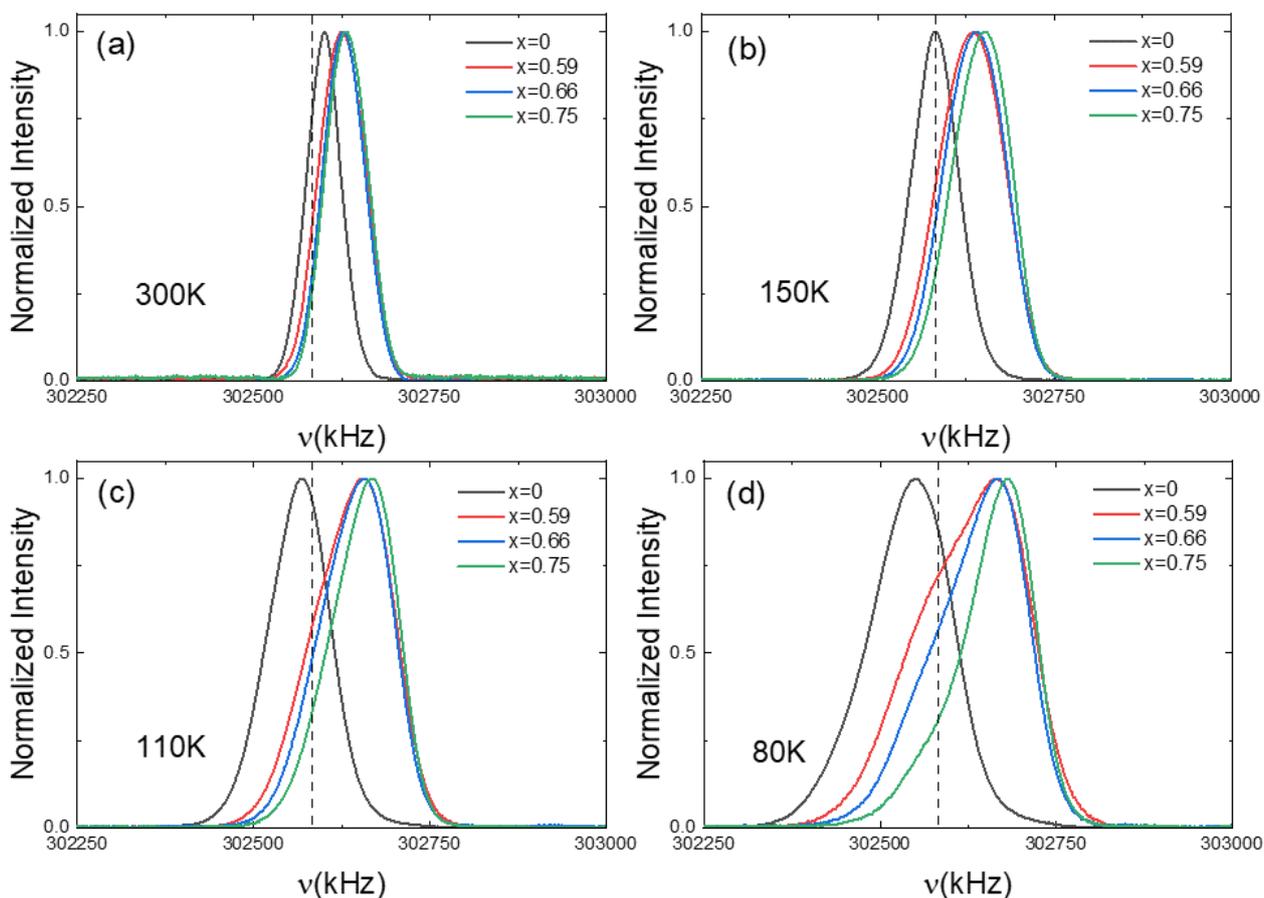


FIGURE 5.10 – Spectres RMN du fluor pour quatre échantillons de Zn_x -barlowite à (a) $T = 300K$, (b) $T = 150K$, (c) $T = 110K$ et (d) $T = 80K$. Les spectres ont été pris dans les mêmes conditions expérimentales et ont été normalisés par leur maximum. La ligne en pointillée indique la fréquence de référence ν_0 .

Nous avons représenté pour quelques températures particulières les spectres de trois échantillons de Zn_x -barlowites sur la Figure 5.10 ainsi que ceux de la barlowite ($x = 0$). Nous remarquons que, pour les trois échantillons substitués au zinc, la raie RMN se déplace à l'opposé de celle de la barlowite, *i.e.* vers les hautes fréquences.

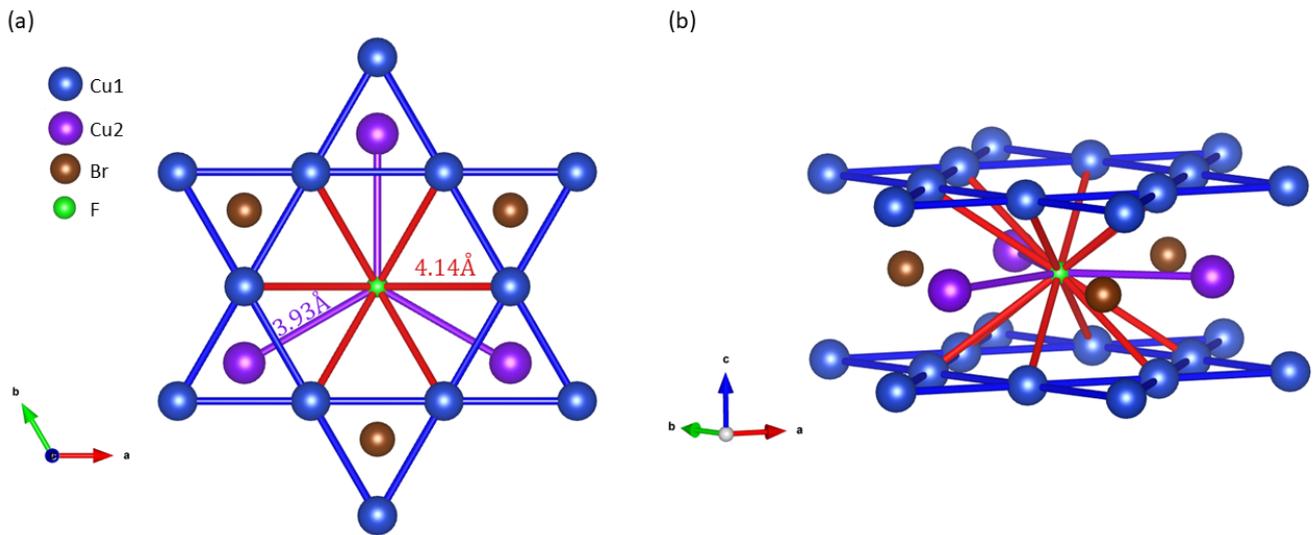


FIGURE 5.11 – Environnement magnétique proche voisin du fluor dans la barlowite vue suivant (a) l’axe \hat{c} et (b) une direction dans le plan (\hat{a} , \hat{b}) de la structure $P6_3/mmc$. Les cuivres Cu2 sont représentés sur la position symétrique $2c$. Le fluor est couplés à 12 Cu1 (liens rouges) et 3 Cu2 (liens violets).

Cela indique que le fluor est couplé avec son environnement magnétique avec une constante de couplage $A_{hf}(x)$ positive donc de signe opposé à celui obtenu dans la barlowite.

Pour comprendre ce résultat, il faut reconsidérer l’environnement magnétique proche voisin du fluor lorsqu’on substitue le Cu2 par du zinc par rapport à son environnement dans la barlowite. En effet, dans l’hypothèse où le zinc ne substituerait que les cuivres hors plan et en considérant le cas simplifié où ceux-ci se placent sur le site symétrique $2c$ (notation de Wyckoff), le fluor peut avoir quatre environnements magnétiques proches voisins différents. Nous pouvons sur la Figure 5.11 que le fluor se place au centre des hexagones formés par les ions cuivres du plan kagome, entre deux plans kagome. Son environnement magnétique proche voisin est donc constitué de 12 ions cuivres du plan kagome (Cu1) et 3 ions cuivres interplans (Cu2). La distance fluor-Cu2 est inhomogène compte tenu de la position désordonnée du Cu2 autour du site $2c$. Ainsi, $d_{F-Cu2} \in [3.66, 4.29]\text{\AA}$ pour une distance moyenne avec le site $2c$ $\langle d_{F-Cu2} \rangle = 3.93\text{\AA}$.

Du point de vue de la RMN, on pourrait s’attendre à observer quatre raies différentes dans une Zn_x -barlowite si les couplages magnétiques sont grands par rapport à la largeur des raies. Soit k le nombre de zinc proches voisins du fluor. Le poids $P_x(k)$ associé à chaque raie est donné par la loi binomiale suivante :

$$P_x(k) = \binom{3}{k} x^k (1-x)^{3-k} \quad (5.11)$$

La barlowite correspond au cas homogène où le fluor sonde le magnétisme de tous les cuivres et donc $P_0(0) = 100\%$. Pour chaque échantillon de Zn_x -barlowite, nous avons calculé les poids $P_x(k)$ des différents environnements en prenant la concentration nominale de zinc x déterminée par ICP (voir Chapitre 4). Nous avons rassemblé les résultats dans le Tableau 5.1.

Nous voyons que l’environnement magnétique $P(2)$ est majoritaire dans les composés $x = 0.59$ et $x = 0.66$ tandis que les environnements $P(3)$ et $P(1)$ représentent presque les mêmes poids. Cela peut expliquer la similarité des spectres RMN de ces deux échantillons à $T = 300K$ représentés sur la Figure 5.8(a). Dans le $x = 0.75$, $P(3)$ est majoritaire et $P(3)$ et $P(2)$ représentent plus de 86% du poids spectral. Cependant, les raies RMN associées à chaque échantillon sont larges et nous ne distinguons qu’une seule raie à $T = 300K$ pour nos trois échantillons

Échantillon	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$
$x=0.59$	6.4%	28.8%	43.2%	21.6%
$x=0.66$	3.6%	21.9%	44.4%	30.1%
$x=0.75$	1.2%	12.2%	40.9%	45.7%

TABLE 5.1 – Tableau des poids $P_{x=0.75}(k)$ des différents environnements magnétiques proches voisins du fluor dans nos échantillons de Zn_x -barlowite.

(voir Figure 5.10(a)). Lorsque la température diminue, la raie RMN se dissymétrise et nous voyons en particulier apparaître un épaulement sur la raie RMN à $T = 80K$ (voir Figure 5.10(d)). L'intensité de cet épaulement est progressivement réduite lorsque le taux de substitution en zinc x augmente. Ceci suggère que la partie basses fréquences du spectre représente les noyaux du fluor préférentiellement couplés aux cuivres hors plan Cu2. Compte tenu des résultats obtenus sur l'échantillon $x = 0$ et $x = 0.75$, on peut alors légitimement décomposer le shift RMN du fluor $^{19}K(k)$ pour chaque environnement $P(k)$ de la manière suivante :

$$^{19}K_k(T) = \frac{\nu_k - \nu_0}{\nu_0} = 12A_{hf}^{Cu1}\chi_{kago}(T) + (3 - k)A_{hf}^{Cu2}\chi_{Cu2}(T) + K_{chem}(k) \quad (5.12)$$

avec $A_{hf}^{Cu1} > 0$ et $A_{hf}^{Cu2} < 0$.

Dans la barlowite, nous avons $\forall T, 12A_{hf}^{kago}\chi_{kago}(T) + 3A_{hf}^{Cu2}(T)\chi_{Cu2}(T) < 0$. Cela suggère dans ce cas que les cuivres hors plan dominent le magnétisme sondé par le fluor. Dans une approche purement dipolaire, le barycentre du spectre de poudre est fixe mais le maximum se déplace avec la susceptibilité ($\nu_{max}(T) = \nu_0(1 - A_{axial}^{dip}\chi_{loc}(T))$). Le champ dipolaire calculé dans les différentes Zn_x -barlowites n'est pas toutefois pas suffisant pour expliquer le déplacement observé (voir l'Annexe A).

Une étude par calcul DFT de la constante hyperfine non dipolaire sur le site du fluor en présence de défauts a été réalisée récemment [Zhang et al., 2019]. Les auteurs ont calculé la constante hyperfine sur les sites de fluor associés à des défauts (cuivres non substitués hors plan, zinc dans les plans kagome) présentés sur la Figure 5.12(a). Les auteurs obtiennent une valeur $A_{hf}^{Cu2} \sim -200 \text{ Oe} \cdot \mu_B^{-1}$ négative de la constante hyperfine associée à la présence d'un cuivre hors plan (voir Figure 5.12(b)), proche de la valeur que nous trouvons dans la barlowite. Nous notons que dans ces calculs DFT, la constante hyperfine des sites loins des défauts est trouvée positive, ce qui est cohérent avec notre analyse, mais très surestimée par rapport à nos résultats expérimentaux ($A_{hf}^{kago,DFT} \sim 3 \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$). L'implication expérimentale principale donnée par cette étude est la présence d'un épaulement sur la partie basse fréquence des spectres RMN du fluor dans une Zn_x -barlowite comme cela est montré sur la Figure 5.12(c). L'amplitude de cet épaulement dépend du nombre de défauts présents dans un échantillon. Plus les défauts deviennent nombreux et complexes (dilution du site kagome par du zinc, plusieurs cuivres proches voisins), plus le spectre RMN devient compliqué à analyser. Si la résolution fréquentielle des spectres est trop faible, c'est-à-dire que les raies de défauts ne se séparent pas bien fréquentiellement de la raie associée aux cuivres du plan kagome, les raies fusionnent en une enveloppe gaussienne large. La largeur à mi-hauteur de la raie RMN suit la susceptibilité macroscopique et s'élargit alors comme une loi de Curie.

Ces calculs sont qualitativement cohérents avec notre analyse du spectre RMN dans la famille des Zn_x -barlowites, en particulier sur l'association de la partie basses fréquences des spectres aux noyaux de fluors proches de défauts (cuivres hors plan). Nous allons à présent évaluer l'influence des sites de défauts sur la mesure de la susceptibilité locale au maximum du spectre RMN.

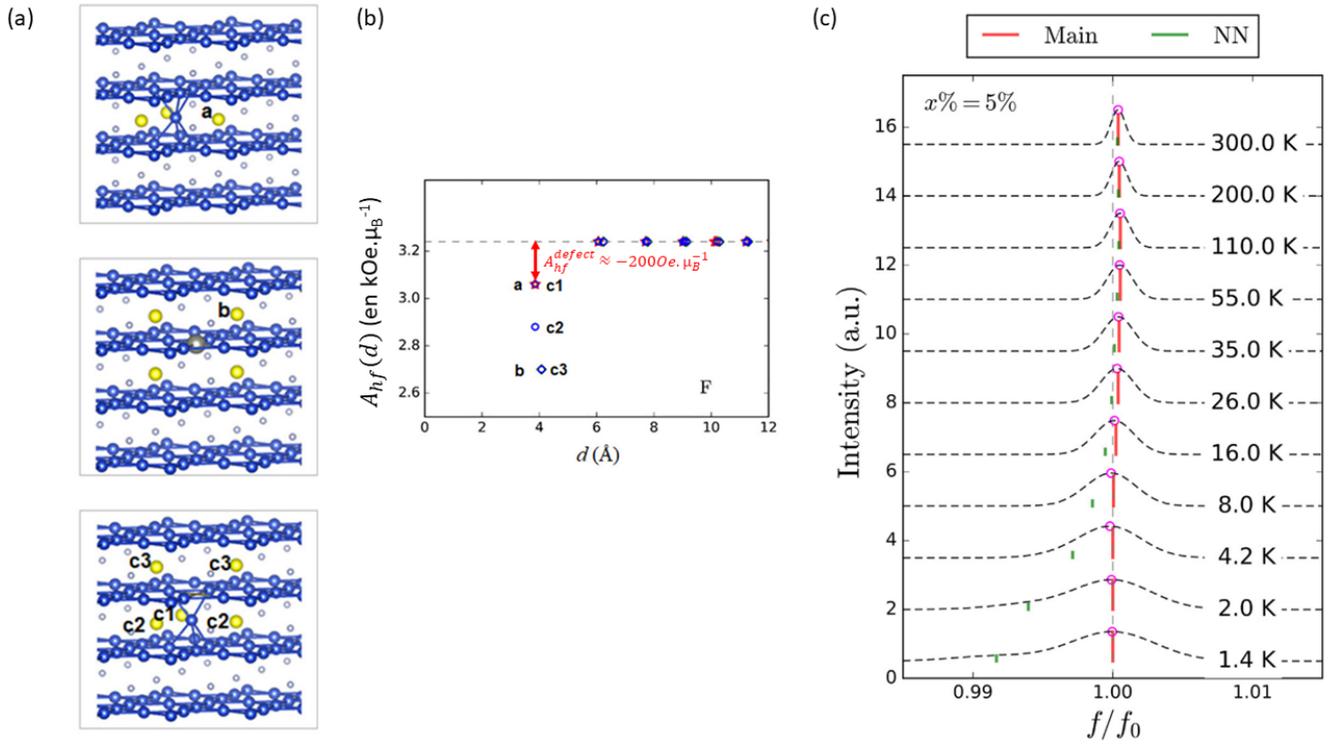


FIGURE 5.12 – (a) Type de défauts dans une Zn_x -barlowite : un cuivre hors plan sur le site symétrique $2c$ affecte 3 fluors premiers voisins (notés **a**), un ion zinc sur le site du plan kagome affecte 4 fluors premiers voisins (notés **b**) et un cuivre sur le site hors plan “cumulé” avec un ion zinc sur le site du plan kagome affecte 5 fluors premiers voisins de façon non uniforme (ces derniers sont notés **c1**, **c2** et **c3**). (b) Constante hyperfine A_{hf} sur les sites du fluor associés aux types de défauts positionnés à une distance d du fluor introduit dans (a). La ligne en pointillée représente la valeur de A_{hf} sur le site du fluor sans présence de défaut (*i.e* dans une Zn_1 -barlowite). (c) Evolution en température de la raie RMN du fluor pour une concentration de défaut $x = 5\%$ de type **a**. La ligne rouge pointe la fréquence de résonance associée à un noyau de fluor ne sondant que la susceptibilité kagome, cette dernière est donnée par le comportement du shift de la référence [Feng et al., 2017]. La ligne verte correspond à la fréquence de résonance d’un noyau de fluor en présence d’un cuivre hors plan, dont la susceptibilité suit une loi de Curie. La raie associée au défaut se déplace vers les basses fréquences du fait d’une constante hyperfine négative sur le site du fluor associé. D’après [Zhang et al., 2019].

5.2.2 Influence des défauts sur la largeur et la susceptibilité locale à basse température

Compte tenu de la présence de différentes composantes dans le spectre RMN, nous revenons ici sur la détermination de la susceptibilité kagome à partir des spectres du fluor. Nous allons voir dans ce paragraphe que la largeur des spectres RMN est contrôlée par le taux de défauts hors plan et que la mesure de la susceptibilité au maximum de la raie est fortement affectée par la contribution de ces cuivres hors plan.

Largeur de raie

Nous avons représenté les spectres RMN des échantillons $x = 0$, $x = 0.66$ et $x = 0.75$ pour quelques températures particulières entre $T = 1.2K$ et $T = 50K$ sur la Figure 5.13. Nous avons représenté les spectres de la barlowite sur la Figure 5.13(e). Nous voyons clairement la différence entre la barlowite et les échantillons substitués au zinc. En effet, à partir de $T = 20K$, la largeur de la raie associée à la barlowite augmente fortement tandis que les raies RMN des échantillons substitués au zinc restent relativement étroites.

Dans la barlowite, l’augmentation brutale de la largeur de la raie est la signature typique du développement d’un

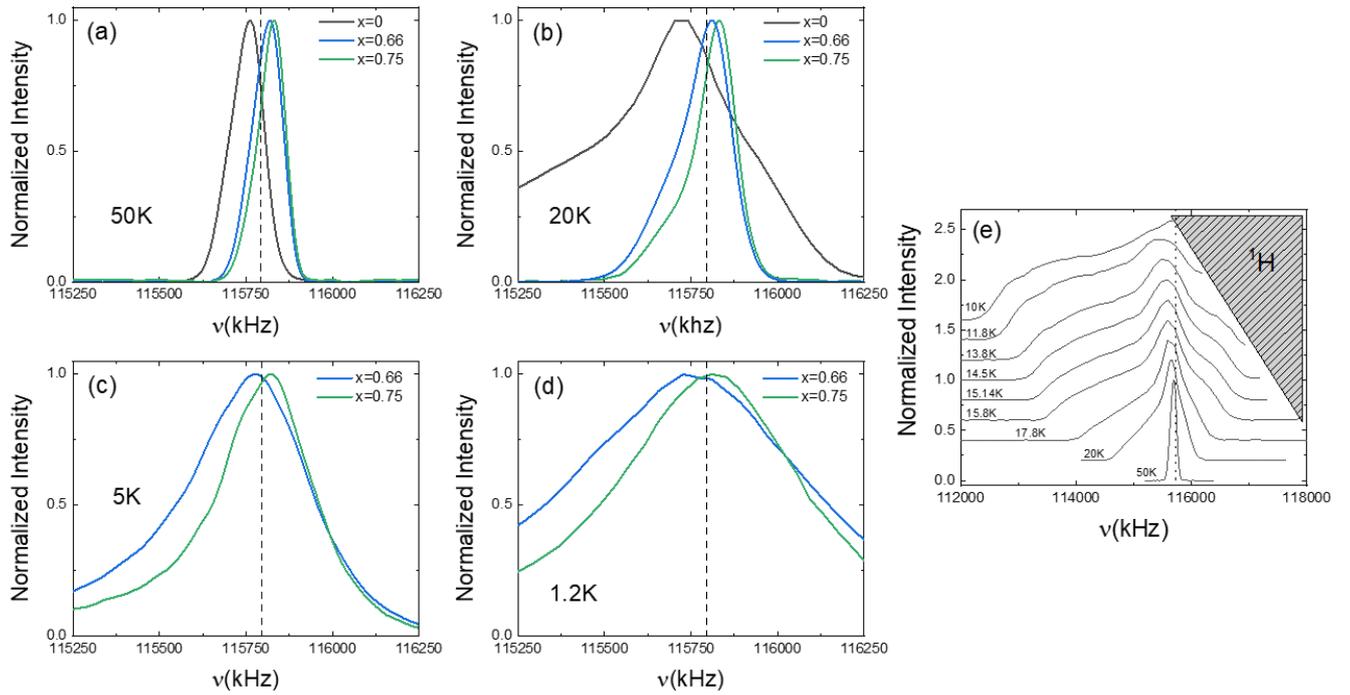


FIGURE 5.13 – Spectres RMN du fluor pour les échantillons $x = 0$ (noir), $x = 0.66$ (bleu) et $x = 0.75$ (vert) à (a) $T = 50K$, (b) $T = 20K$, (c) $T = 5K$ et (d) $T = 1.2K$ pris à $B_0 = 2.89T$. Pour plus de visibilité, nous avons représenté les spectres de la barlowite en-dessous de $T = 20K$ sur la Figure (e). La partie hachurée correspond à la contribution du proton 1H . Les spectres ont été pris dans les mêmes conditions expérimentales et ont été normalisés par leur maximum. La ligne verticale en pointillés indique la fréquence de référence ν_0 . À noter la différence d'échelle sur l'axe des abscisses entre la figure (e) et les autres.

champ local statique $\langle B_{loc}(T) \rangle$ quand on passe la transition magnétique à $T_N \simeq 16K$. En-dessous de la transition magnétique, la largeur à mi-hauteur de la raie de la barlowite augmente avec le développement du paramètre d'ordre associé à la transition magnétique (voir Figure 5.14(a)). Du fait de l'élargissement très important de la raie RMN, nous n'avons pas pu suivre l'évolution de la largeur de raie en dessous de $T = 10K$ dans la barlowite, le spectre du proton venant se mélanger avec le spectre du fluor (voir Figure 5.13(e)). Nos spectres RMN sont assez différents de ceux publiés dans [Ranjith et al., 2018] où le spectre de fluor et de proton ne se mélangent pas au-dessus de $T = 7K$. Notre échantillon de barlowite et le leur sont probablement différents. Rappelons que la barlowite **2** reportée dans [Smaha et al., 2018] (voir Chapitre 2) a une transition magnétique à une température un peu plus faible ($T_N = 11K$) que la barlowite que nous avons étudiée ici. Il est dès lors possible que la barlowite mesurée par [Ranjith et al., 2018] soit la barlowite **2**.

En dessous de la transition magnétique, la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ peut se modéliser par la fonction : $\Delta\nu(T) = \Delta\nu_{sat} \left(\frac{T-T_N}{T_N} \right)^\beta$, avec $T_N \sim 16K$ et en imposant $\beta = 0.5$ d'après [Han et al., 2014]. Cela nous permet d'estimer la valeur à saturation $\Delta\nu_{sat} \sim 6MHz$. Dans la limite où $\Delta\nu_{sat} \ll \nu_0$, on s'attend à ce que la forme de raie RMN soit rectangulaire [Nishiyama et al., 2003]. Lorsque le paramètre d'ordre est complètement développé, la largeur de la raie RMN s'étend de $B_0 - \langle B_{loc} \rangle$ à $B_0 + \langle B_{loc} \rangle$, avec $B_0 = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma}$ le champ résonant et $\langle B_{loc} \rangle$ le champ local moyen statique ressenti par le noyau sonde RMN. En prenant la constante hyperfine moyenne $A_{hf} = -440 \text{ Oe} \cdot \mu_B^{-1} \cdot Cu^{-1}$ obtenue dans le paragraphe 5.2.1, nous trouvons un moment ordonné par cuivre Cu^{2+} de $\sim 1.7\mu_B$ proche de la valeur attendue de $1\mu_B$ pour la polarisation complète d'un spin $1/2$. La valeur précise du moment ordonné requiert de connaître précisément les constantes hyperfines pour chaque site ainsi que la structure magnétique de la phase ordonnée et n'a pas fait l'objet d'une étude particulière au cours de cette thèse.

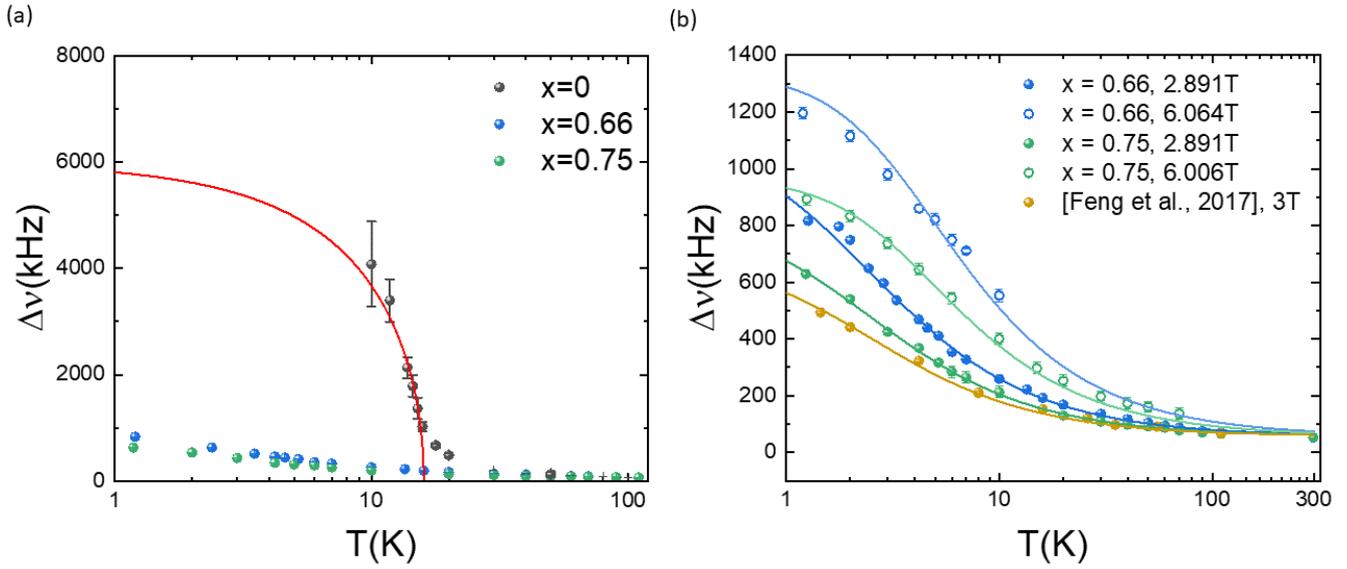


FIGURE 5.14 – (a) Largeurs à mi-hauteur des spectres RMN mesurées à $B_0 = 2.891T$ de la barlowite (en noir) ainsi que des échantillons $x = 0.66$ (en bleu) et $x = 0.75$ (en vert) en fonction de la température. La ligne continue rouge est un ajustement en loi de puissance de l'aimantation spontanée en dessous de $T_N \sim 16K$: $\Delta\nu = \Delta\nu_{sat} \left(\frac{T-16}{16}\right)^{0.5}$ (voir texte principal). (b) Comparaison des largeurs à mi-hauteur des spectres des Zn_x -barlowites en fonction de la température aux deux champs de mesures B_0 . Les points orangés sont les données de la référence [Feng et al., 2017]. Les lignes continues sont des ajustements suivant l'équation 5.13 (voir texte principal).

Nous remarquons sur la Figure 5.14 qu'il n'y a pas le développement d'un tel ordre magnétique statique pour les échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$ ce qui confirme l'absence d'ordre magnétique observé par μ SR au-dessus de $x = 0.66$ dans cette famille [Tustain et al., 2020]. Nous avons représenté la largeur de raie dans les échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$ aux deux champs B_0 ainsi que celle de l'échantillon de la référence [Feng et al., 2017] sur la Figure 5.14(b). La largeur de raie augmente de façon assez importante à basse température et semble dépendre de la concentration x et du champ appliqué B_0 . La forme de raie étant plutôt gaussienne, nous pouvons modéliser sa largeur au champ B_0 par la loi phénoménologique suivante comme réalisé dans [Kermarrec et al., 2011] :

$$\Delta\nu(T) = \sqrt{\left(\Delta\nu_{sat} \tanh\left(\frac{g\mu_B S B_0}{k_B(T - \theta_{int})}\right)\right)^2 + (\Delta\nu_{ind})^2} \quad (5.13)$$

Le premier terme de l'équation correspond à la contribution des cuivres interplans modélisés comme des spins $S = 1/2$ quasi-libres en interactions effective θ_{int} avec $g = 2$, $S = 1/2$ et le deuxième terme $\Delta\nu_{ind}$ correspond à un élargissement indépendant de la température et $\Delta\nu_{sat}$ la largeur à saturation. La somme des deux contributions correspond à la somme des carrés des largeurs à mi-hauteur des convolutions gaussiennes. Nous avons partagé les paramètres $\Delta\nu_{ind}$ et θ pour toutes les courbes. Le meilleur ajustement nous donne $\Delta\nu_{ind} = 77(3)kHz$ et $\theta = -2.16(17)K$. La valeur de $\Delta\nu_{ind}$ est probablement surestimée par la plage en température de l'ajustement limitée à $T < 300K$ et par le faible nombre de points à hautes températures à ces champs. À haute température, l'élargissement peut être dû à des effets de relaxation rapide. En effet, la largeur de raie est inversement proportionnelle à la durée de vie des niveaux de spins nucléaires excités et les processus de relaxation ont un rôle très important dans la durée de vie de ces états excités [Abragam, 1961]. Dans le cas de la famille des Zn_x -barlowites, le temps de relaxation le plus court est le T_2 qui est de l'ordre de $70\mu s$ à $T = 300K$ (voir la Figure 5.18(c) dans la section 5.3.1), le T_1 étant de l'ordre de la centaine de ms . En prenant un élargissement spectral gaussien du type

$\exp\left(-\frac{(\nu-\nu_0)^2 T_2^2}{2}\right)$, $\Delta\nu_{ind}$ est cohérent avec un temps de relaxation transverse de $T_2 = \frac{2\sqrt{2\ln(2)}}{\Delta\nu_{ind}} = 31\mu s$, proche de ce que nous trouvons dans la famille des Zn_x -barlowites.

Nous remarquons que la distribution de susceptibilité suit le même comportement que la susceptibilité macroscopique, celle-ci étant dominée par les défauts à basse température (voir Chapitre 4). Cela confirme la prédiction sur l'évolution de la largeur de raie de la référence [Zhang et al., 2019] en présence d'une distribution de sites de défauts. En partageant la valeur de θ , on peut comparer directement le nombre de défauts c dans les échantillons : $\Delta\nu_{sat} \propto c$. En supposant qu'il y a bien $c = 25\%$ de défauts dans la $Zn_{0.75}$ -barlowite, nous obtenons $c = 34(2)\%$ dans la $Zn_{0.66}$ -barlowite et $c = 20(2)\%$ dans l'échantillon de la référence [Feng et al., 2017]. Cette analyse confirme la hiérarchie des taux x nominaux obtenus par ICP dans nos échantillons mais indique que le taux nominal $x = 0.92$ de l'échantillon de la référence [Feng et al., 2017] est très probablement surestimé. La valeur absolue du taux de substitution en zinc est donc à prendre avec précaution. Ces résultats sont cohérents avec l'analyse de l'aimantation macroscopique que nous avons réalisée au Chapitre 4. Les échantillons sont plutôt à comparer entre eux par des mesures d'aimantation à basse température. Nous allons à présent analyser le déplacement de la raie et montrer l'impact des cuivres hors plan sur les mesures de la susceptibilité locale.

Susceptibilité locale

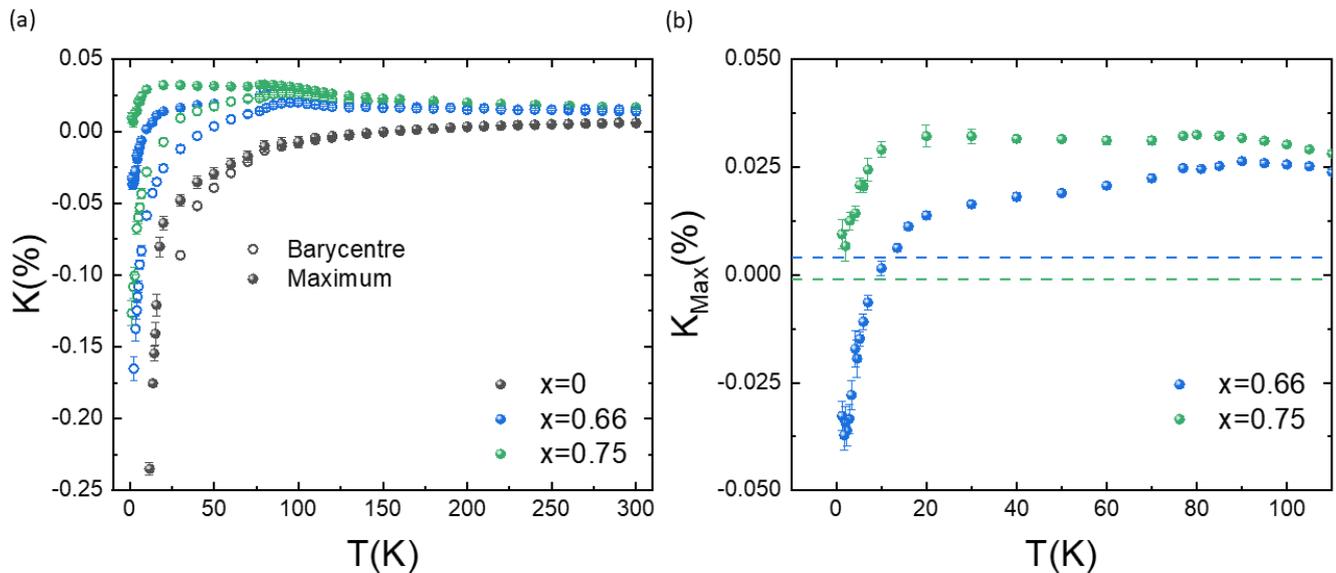


FIGURE 5.15 – (a) Shift RMN du fluor K en fonction de la température pour les échantillons de $x = 0$, $x = 0.66$ et $x = 0.75$. Les points pleins sont les shifts calculés à partir du maximum de la raie, les points vides correspondent au déplacement du barycentre de la raie RMN. (b) Zoom sur la partie basse température de (a). Les lignes pointillées correspondent aux shifts chimiques des échantillons $x = 0.66$ (bleue) et $x = 0.75$ (verte).

Nous avons représenté le shift mesuré au maximum de la raie ainsi que celui mesuré au barycentre dans les échantillons $x = 0$, $x = 0.66$ et $x = 0.75$ sur la Figure 5.15(a). Il est très intéressant de comparer le shift mesuré au maximum de la raie dans les échantillons $x = 0.66$ et $x = 0.75$. En effet, tandis que le shift de l'échantillon $x = 0.75$ reste supérieur au shift chimique (donc une susceptibilité locale paramagnétique), celui de l'échantillon $x = 0.66$ devient inférieur à la valeur du shift chimique en-dessous de $T = 10K$ (voir Figure 5.15(b)). Cela voudrait dire que la susceptibilité locale devient négative à partir de cette température. Ce n'est pas non plus un effet du champ dipolaire créé par les ions cuivres sur le site du fluor car le barycentre de la raie se déplace vers les basses fréquences alors

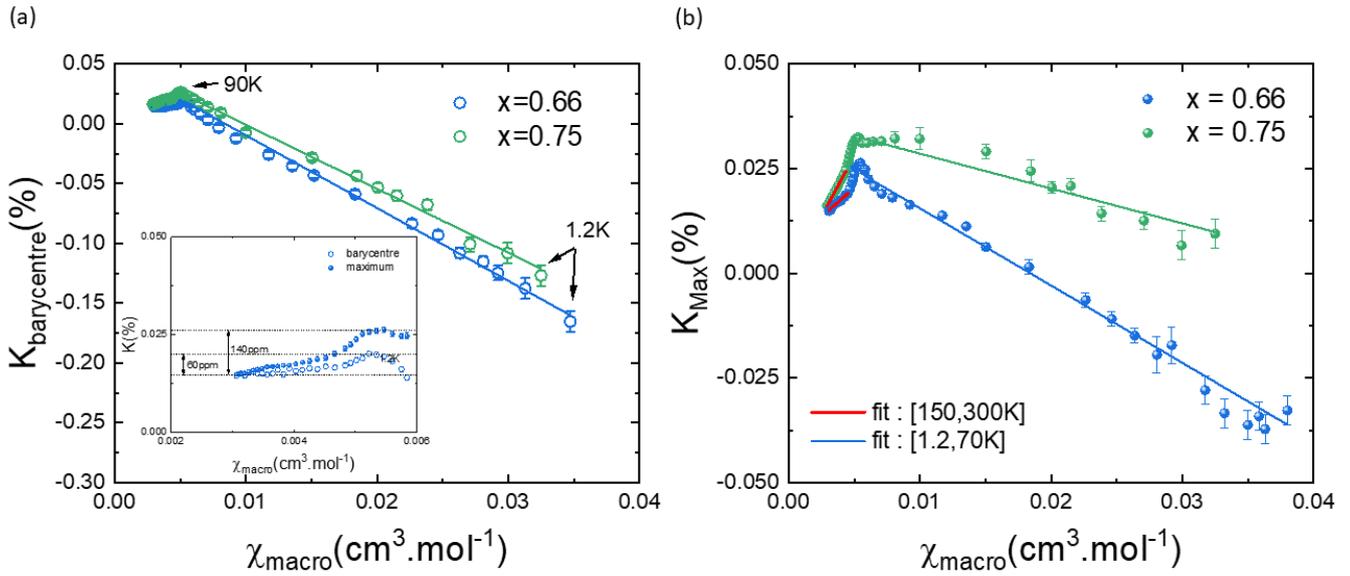


FIGURE 5.16 – (a) Shift du barycentre de la raie en fonction de χ_{macro} . Les lignes continues sont des ajustements linéaires entre $T = 90K$ et $T = 1.2K$. Insert : Comparaison du déplacement du barycentre et du maximum de la raie pour $T \leq 60K$ dans l'échantillon $x = 0.66$. Le déplacement du maximum est de 140ppm dans cette plage de température tandis que le déplacement du barycentre est de 60ppm. (b) Shift du maximum de la raie en fonction de la susceptibilité macroscopique χ_{macro} . Les lignes continues sont des ajustements linéaires sur deux régimes de température différents.

qu'il devrait rester à une position fixe si le couplage du fluor avec son environnement était uniquement dipolaire. D'autre part, nous avons obtenu par simulation numérique une constante de couplage dipolaire A_{axial}^{dip} négative (voir paragraphe 5.2.1.) ce qui donnerait une évolution croissante du shift à basse température. Cela nécessite de réinterpréter l'évolution du déplacement de la raie en fonction de la température.

En RMN, pointer le maximum de la raie correspond à mesurer la susceptibilité la plus représentée tandis que pointer le barycentre correspond à mesurer la moyenne du champ local. Nous avons représenté l'évolution du shift mesuré au barycentre $K_{barycentre}$ et au maximum K_{max} en fonction de la susceptibilité macroscopique sur la Figure 5.16(a) et la Figure 5.16(b) respectivement. Nous remarquons que dans les deux échantillons, $K_{barycentre}$ suit parfaitement la susceptibilité macroscopique pour $T \leq 90K$ avec une constante de couplage hyperfine négative. La mesure du shift par le déplacement du barycentre de la raie est donc fortement affectée par les défauts et montre que le fluor est principalement couplé aux défauts même pour des taux de zinc assez élevés.

L'évolution de K_{max} est un peu plus complexe à analyser. Dans les deux échantillons, on observe deux régimes en températures : (i) pour $T > 150K$, K_{max} suit la susceptibilité macroscopique avec une constante hyperfine positive ce qui montre donc que le déplacement du maximum mesure majoritairement la susceptibilité kagome, (ii) pour $T \leq 70K$, K_{max} suit la susceptibilité macroscopique, cette dernière est dominée par la réponse des cuivres hors plan (voir Chapitre 4), avec une constante hyperfine négative. Le fait que le déplacement du maximum de la raie suive la susceptibilité macroscopique est plus évident dans l'échantillon $x = 0.66$ car il y a plus de cuivres hors plan dans cet échantillon. Notons que pour $T \geq 90K$, il y a une réduction de la variation de $K_{barycentre}$ par rapport à K_{max} (voir l'insert de la Figure 5.16(a)) ce qui montre que la mesure du déplacement du maximum de la raie améliore la mesure de la susceptibilité kagome. Les valeurs des shifts chimiques et des constantes de couplages hyperfines dans ces deux régimes de température pour les deux échantillons sont reportées dans le Tableau 5.2.

Dans le régime de température intermédiaire $T \in [80K, 150K]$, la contribution des défauts au magnétisme sondé par le fluor, *i.e* le produit $A_{hf}^{Cu2} \times \chi_{loc}^{Cu2}$ dans l'équation 5.12, devient suffisamment important devant celui des plans

	x=0.66		x=0.75	
	K_{chem}	A_{hf} (en $Oe \cdot \mu_B^{-1}$)	K_{chem} (en ppm)	A_{hf} (en $Oe \cdot \mu_B^{-1}$)
$T \in [150K, 300K]$	65(4)	471(21)	-11(3)	981(12)
$T \in [1.2K, 70K]$	340(7)	-309(9)	369(7)	-138(9)

TABLE 5.2 – Déplacements chimiques et constantes hyperfines obtenues par un ajustement linéaire de K_{max} en fonction de χ_{macro} dans les deux régimes de températures (voir le corps du texte).

kagome pour séparer les raies associées aux environnements $k = 0$, $k = 1$ et $k = 2$ de $k = 3$. Nous visualisons alors la formation d'un épaulement sur la partie basses fréquences des spectres (voir paragraphe précédent). Nous montrerons dans la section suivante que nous pointons en fait progressivement la raie associée à l'environnement $k = 3$ ce qui explique l'augmentation marquée du shift dans cette gamme de température intermédiaire.

En résumé, la susceptibilité locale $\chi_{loc}(T)$ peut donc être décrite par trois régimes de température :

1. Pour $T \geq 150K$, la susceptibilité locale suit majoritairement la susceptibilité des plans kagome avec une contribution des défauts faible mais existante,
2. Pour $T \in [80K, 150K]$, la contribution des défauts est du même ordre de grandeur que celle plan kagome,
3. En dessous de $T \leq 80K$, la raie RMN s'élargit et les défauts dominent le comportement de la susceptibilité locale au moins pour $x = 0.66$.

Afin de mieux visualiser ces différents régimes, nous avons représenté la susceptibilité macroscopique χ_{macro} et la susceptibilité locale χ_{loc} sur la Figure 5.17 pour l'échantillon $x = 0.66$ qui est l'échantillon le plus représentatif pour montrer l'importance de la contribution des défauts dans la mesure de la susceptibilité au maximum de la raie. Dans l'intervalle $T \in [80K, 300K]$, nous avons calculé χ_{loc} à partir des constantes K_{chem} et A_{hf} , obtenues par un ajustement linéaire de K_{max} en fonction de χ_{macro} , reportées dans le Tableau 5.2, ce qui donne les carrés rouges. Nous avons fait de même pour obtenir les carrés bleus représentant χ_{loc} obtenues avec les paramètres A_{hf} et K_{chem} pour $T \leq 70K$.

Il faut mentionner que les auteurs de la référence [Feng et al., 2017] notent un changement systématique de la susceptibilité en fonction du champ autour de $T = 90K$ dont ils ne comprennent pas l'origine et qui prend sens dans l'analyse de la susceptibilité locale mesurée au maximum de la raie que nous venons de réaliser. Si le temps de relaxation T_2 domine la largeur de raie à ces températures, la variation avec le champ peut s'expliquer par une résolution fréquentielle des raies $P(k)$ plus importante à forts champs qu'à bas champ. Cela expliquerait également la très faible variation du shift mesurée à $B_0 = 0.914T$ où les raies des sites k seraient superposées donnant une susceptibilité moyenne ne variant pas (ou faiblement) sur une large gamme de température. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait prendre des spectres dans cette gamme de température à des champs forts, typiquement de l'ordre de $14T$ ou supérieurs, pour voir si les raies de défauts se séparent de la raie de l'environnement $P(3)$.

Le fluor est une bonne sonde pour quantifier le nombre de défauts d'un échantillon à l'autre, en regardant par exemple la largeur de raie à basse température ou simplement en comparant la position de la raie à $T = 300K$ (voir Figure 5.8). Pointer le maximum de la raie permet de sélectionner préférentiellement les noyaux de fluors couplés aux plans kagome et donc permet d'un peu mieux mesurer la susceptibilité associée à ces plans. En revanche, notre analyse sur le comportement du shift au maximum de la raie d'un échantillon à un autre met en évidence l'impact fort des raies de défauts sur la position du maximum du spectre RMN.

À basse température, il ne semble pas possible de contraster l'un des sites par rapport à l'autre par le temps de relaxation transverse T_2 ce qui est cohérent avec les résultats de l'article [Feng et al., 2017] (voir Figure 5.1(b) et (c)). Les taux de défauts sont à ce stade trop importants pour espérer isoler simplement la contribution des plans kagome. Nous allons voir dans la partie suivante une proposition d'analyse des spectres de l'échantillon $x = 0.75$ pour essayer de mieux séparer la contribution des défauts de celle des plans kagome.

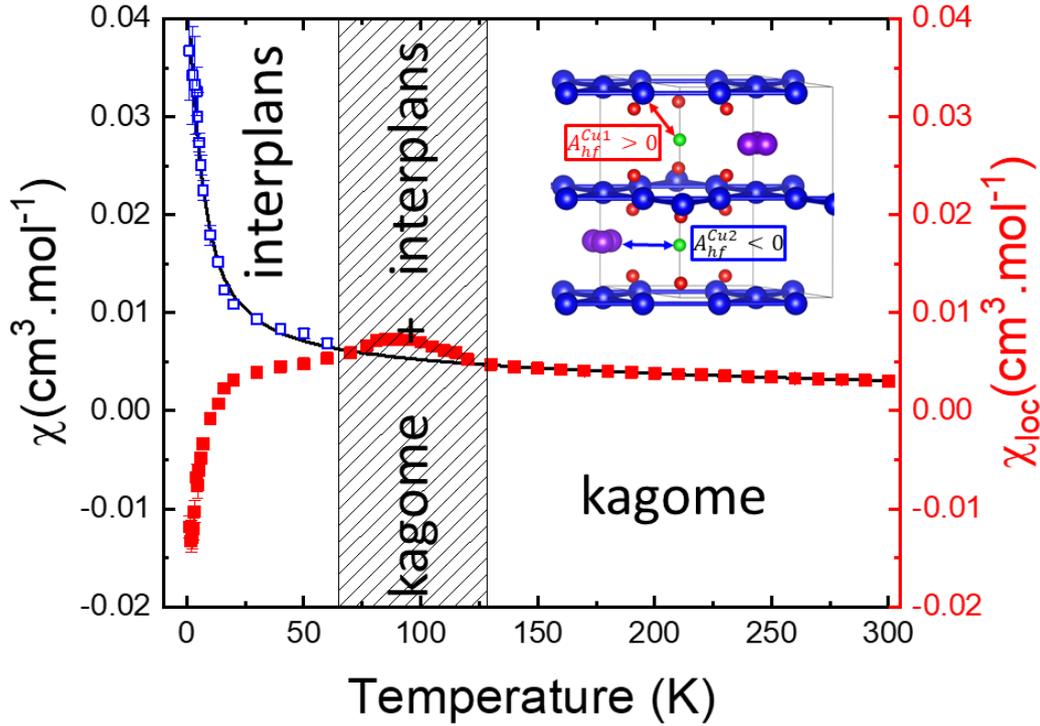


FIGURE 5.17 – Susceptibilité macroscopique (ligne continue noire) et susceptibilité locale χ_{loc} (carrés de couleur) mesurée au maximum de la raie en fonction de la température pour l'échantillon $x = 0.66$. Le calcul de χ_{loc} est décrit dans le corps du texte. Cette représentation permet de visualiser les différentes contributions magnétiques dominantes dans une Zn_x -barlowite en fonction de la température. Les gammes en température des trois différents domaines peuvent varier d'un échantillon à un autre suivant la concentration des cuivres interplans x . En insert : réseau cristallin de la barlowite avec le couplage hyperfin positif entre le fluor et un cuivre du plan kagome (flèche rouge) et négatif entre le fluor et un cuivre hors plan (flèche bleue).

5.3 Extraction de la susceptibilité kagome par ajustement de la raie RMN

L'analyse du spectre avec quatre sites est impossible à mettre en œuvre dans les différents échantillons car les sites se séparent très mal du fait des faibles couplages entre le fluor et son environnement magnétique. Toutefois, dans l'échantillon $x = 0.75$, en supposant le taux de zinc correct et le fait que le zinc se substitue uniquement aux cuivres hors plans, les environnements $P(2)$ et $P(3)$ représentent plus de 86% du poids total du spectre (voir Tableau 5.1). Nous proposons dans cette section une analyse à deux sites de la raie RMN dans cet échantillon afin de voir s'il est possible d'isoler le faible déplacement de la raie associée aux noyaux de fluor couplés aux cuivres du plan kagome.

5.3.1 Méthode de l'analyse

Pour $T \geq 80K$, la raie RMN de l'échantillon $x = 0.75$ est très symétrique. Afin d'isoler la raie $P(3)$ dans cette gamme de température, nous avons utilisé deux autres échantillons substitués $x = 0.59$ et $x = 0.66$ afin d'ajuster les raies RMN par deux gaussiennes que nous appellerons site kagome et site de défaut. D'après les résultats que nous avons exposés dans la section précédente, nous avons imposé la condition $\nu_{res}^{kagome} > \nu_{res}^{defaut}$ et partagé la position du site kagome pour les trois échantillons. Nous avons laissé libres la position du site de défaut ainsi que les largeurs de raie, les contributions des sites $k = 2$ et $k = 1$ étant différentes dans chaque Zn_x -barlowite. Nous avons également imposé que la largeur de raie du site kagome soit inférieure à celle du site de défaut, en considérant que

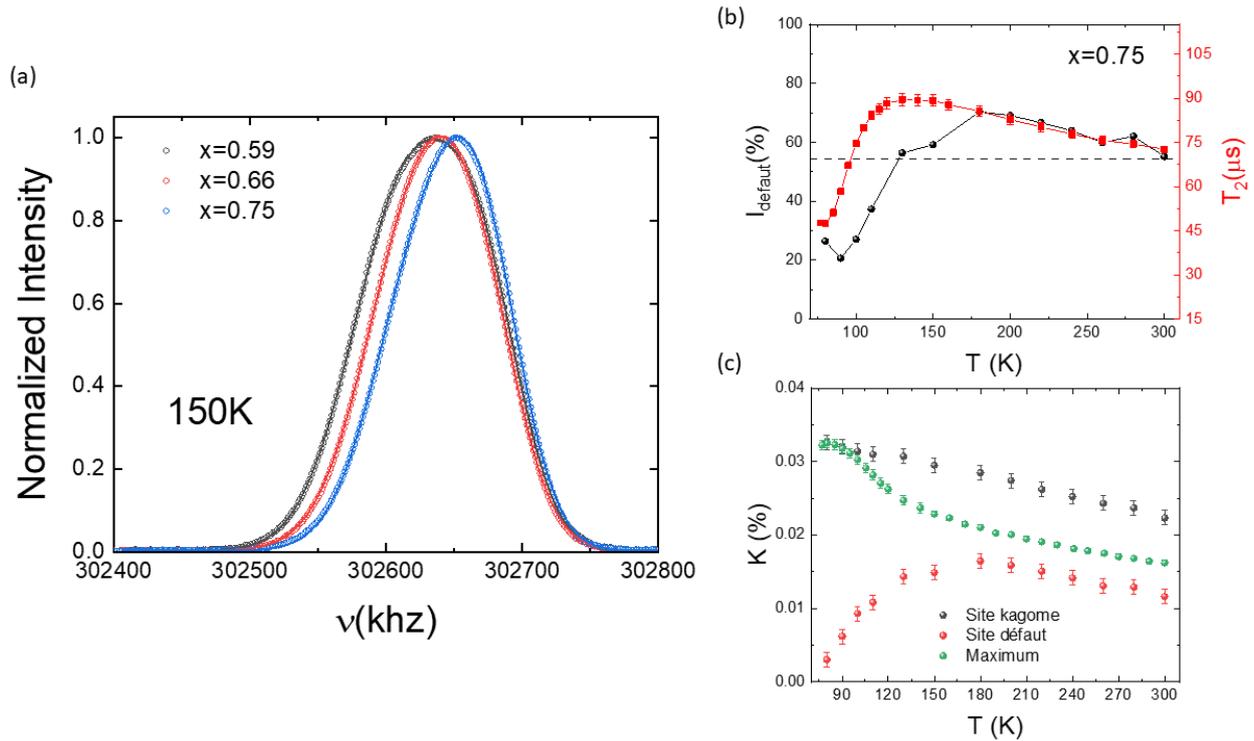


FIGURE 5.18 – (a) Spectre RMN à $T = 150K$ dans les échantillons $x = 0.59$, $x = 0.66$ et $x = 0.75$. Les cercles vides sont les données expérimentales tandis que les lignes continues sont des ajustements par deux gaussiennes (voir texte principal). (b) Évolution en température du poids du site de défaut (en noir) et du temps de relaxation transverse T_2 (en rouge) mesuré au maximum de la raie. (c) Shift du site kagome (points noirs) et du site 2 (point rouges) en fonction de la température pour l'échantillon $x = 0.75$. Nous avons représenté pour comparaison le shift pointé au maximum de la raie (points verts).

la distribution de susceptibilité devrait être moins importante pour les fluors couplés uniquement aux cuivres du plan kagome que pour ceux couplés à l'ensemble des cuivres. Un exemple de l'ajustement à la température $T = 150K$ est représenté sur la Figure 5.18(a).

À $T = 300K$, la contribution relative au site de défaut est de 55% ce qui correspond parfaitement à la valeur attendue par la somme $P(0) + P(1) + P(2) = 54.3\%$ (voir Tableau 5.1). En revanche cette contribution varie en température. Nous pouvons expliquer cette variation par un changement important du temps de relaxation transverse T_2 sur le site du défaut. Nous pouvons voir en effet sur la Figure 5.18(b) la quasi superposition des évolutions en température du poids du site de défaut et du T_2 mesuré au maximum de la raie RMN. Nous reviendrons sur ce changement important du temps de relaxation transverse dans les chapitres 6 et 7.

Nous avons représenté le shift pour $T \geq 80K$ des deux sites sur la Figure 5.18(c). Le comportement en température du shift du site kagome est identique à celui de K_{max} dans la gamme $T \in [180K, 300K]$, la susceptibilité des plans kagome étant dominante. En revanche, pour $T \in [80K, 180K]$, la contribution du site de défaut devient progressivement moins importante dans le spectre, ce qui explique l'augmentation marquée de K_{max} dans cette gamme de température. La position du maximum de la raie finit par se superposer à celle du site kagome à $T = 80K$.

Le déplacement du site de défaut semble suivre le même comportement que le site kagome jusqu'à $T = 180K$ avant de diminuer, marquant la température en-dessous de laquelle la contribution des cuivres hors plan domine le magnétisme sondé par le fluor pour ce site.

Pour $T \leq 80K$, nous avons simplement ajusté les spectres de l'échantillon $x = 0.75$ par deux gaussiennes en prenant les mêmes conditions sur les paramètres d'ajustements décrites un peu plus haut dans ce paragraphe.

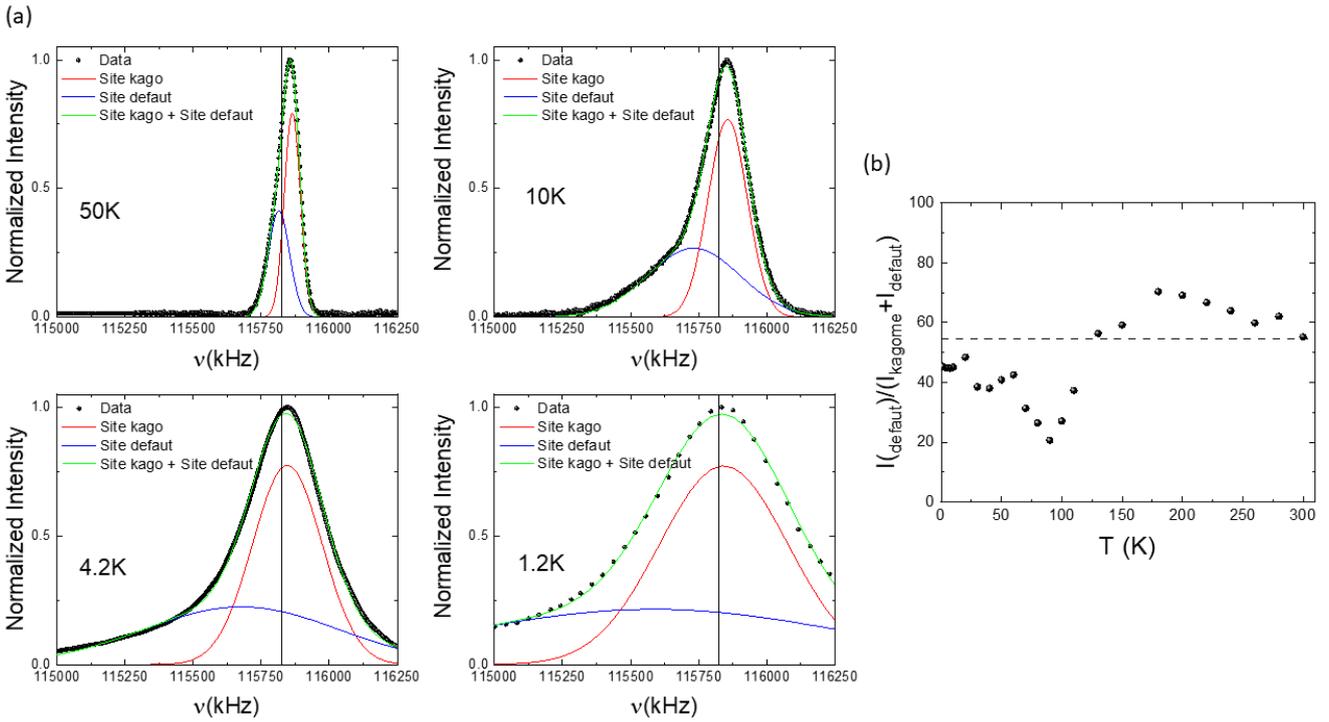


FIGURE 5.19 – (a) Spectres de l'échantillon $x = 0.75$ mesurés à $B_0 = 2.891T$. Nous avons également représenté le résultat des ajustements par deux gaussiennes des spectres à chaque température. Les points noirs sont les données expérimentales, la ligne rouge est la gaussienne associée au site kagome, la ligne bleu est la gaussienne associée au site de défaut et la ligne verte est la somme de ces deux gaussiennes. Le trait vertical indique la référence. (b) Poids relatif du site de défaut par rapport au site kagome. La ligne en pointillée représente le poids $P(0) + P(1) + P(2) = 54.3\%$ pour l'échantillon $x = 0.75$ (voir Tableau 5.1).

Dans cette zone de température, le shift du site kagome donné par cette analyse à deux composantes coïncide assez bien avec K_{max} car le site de défaut est bien séparé. Nous pouvons voir le résultat de quelques ajustements sur des spectres mesurés à $B_0 = 2.891T$ sur la Figure 5.19(a). Nous avons représenté le poids du site de défaut sur toute la gamme de température de mesure $T \in [1.2K, 300K]$ sur la Figure 5.19(b). Les auteurs de la référence [Feng et al., 2017] notent que le poids du spectre devient un peu plus important à basses fréquences lorsque t_c augmente, en particulier à $T = 55K$ (voir Figure 5.1(b)), et l'interprètent comme de l'anisotropie de T_2 sur la raie RMN. Nous montrons par notre analyse qu'il s'agit en réalité de la présence d'un site de défaut dont le temps de relaxation transverse est suffisamment différent de celui du site kagome vers $T = 55K$ pour obtenir un léger contraste. Le T_2 du site de défaut semble se rallonger à basse température car les auteurs ne voient plus de différence à $T = 4.2K$ (voir Figure 5.1(c)), ce qui est cohérent avec l'augmentation progressive du poids du site de défaut sur nos spectres pour $T \leq 80K$. Une preuve supplémentaire serait de mesurer le temps de relaxation transverse pour $T \leq 80K$ sur le site de défaut et de le comparer à celui mesuré sur le site kagome.

5.3.2 Résultats et discussion

Nous avons pu extraire les positions des deux sites jusqu'à basse température. En revanche, la qualité des ajustements en dessous de $T = 10K$ se détériore, très probablement car les sites $k = 0$ et $k = 1$ se sont trop séparés de $k = 2$ rendant moins juste la modélisation des sites de défauts par une unique gaussienne. Cela augmente de façon conséquente les barres d'erreurs expérimentales sur le shift du site kagome dans cette gamme de température.

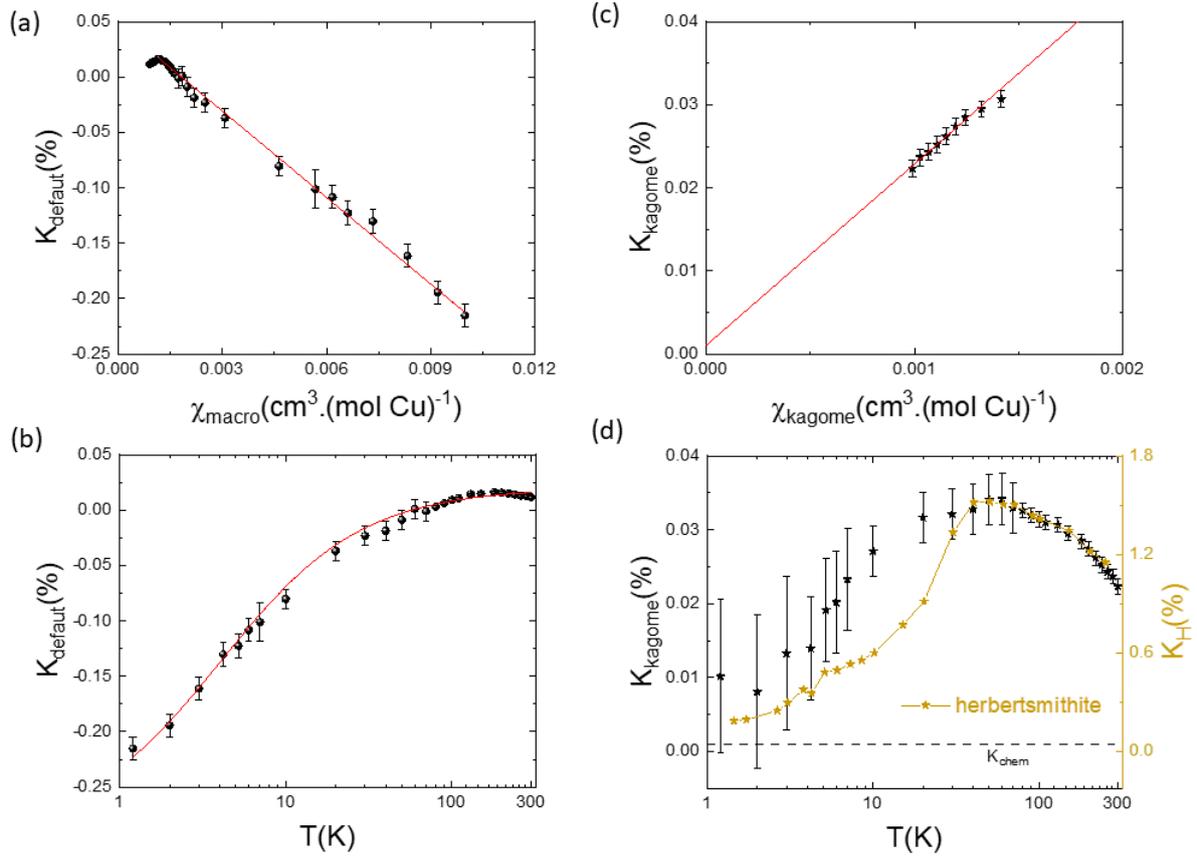


FIGURE 5.20 – (a) Shift du site de défaut en fonction de la susceptibilité macroscopique. La ligne continue rouge est un ajustement linéaire pour $T \leq 180K$. (b) Shift du site de défaut en fonction de la température. La ligne continue est un ajustement par une fonction de Brillouin pour un spin $1/2$ (voir texte principal) (c) Shift du site kagome en fonction de la susceptibilité kagome théorique calculée par les séries haute température à l'ordre 15 en $\frac{J_{kago}}{T}$, avec $J_{kago} = 150K$. (d) Shift du site kagome en fonction de la température. Les étoiles jaunes correspondent aux données obtenues sur l'herbertsmithite dans la référence [Khuntia et al., 2020]. La ligne horizontale en pointillée indique le shift chimique du site kagome.

Nous avons représenté sur la Figure 5.20(a) le shift du site de défaut en fonction de la susceptibilité macroscopique. Un ajustement linéaire pour $T \in [1.2K, 180K]$ nous donne la constante hyperfine associée au couplage du fluor aux cuivres interplans $A_{hf}^{Cu2} = -1.45(3) \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$ et $K_{chem}^{defaut} = 473(9)ppm$. La valeur du shift chimique est très certainement surestimée car nous utilisons dans cet ajustement la susceptibilité macroscopique qui est la somme de la susceptibilité kagome et de la susceptibilité des cuivres hors plan. Nous pouvons parfaitement ajuster l'évolution du shift en fonction de la température par $K_{def} \tanh\left(\frac{g\mu_B S B_0}{k_B(T - \theta_{int})}\right) + K_{chem}^{defaut}$, avec $g = 2$ et $S = 1/2$. Nous obtenons $\theta_{int} = -3.5(8)K$ et $K_{chem}^{defaut} = 200(11)ppm$.

Du point de vue de la RMN du fluor, le magnétisme d'un défaut domine assez largement la susceptibilité locale sondée par le fluor. Il n'est pas clair d'un point de vue théorique si ces défauts sont simplement les cuivres hors plan qu'on considère comme des spins $1/2$ isolés ou s'il s'agit d'un défaut plus complexe créé par l'interaction des cuivres hors plan avec ceux des plans kagome dont la réponse à l'application d'un champ magnétique statique B_0 serait celle d'un spin $1/2$ effective quasi-libre. Dans la Zn-brochantite par exemple, il est évoqué que les excitations itinérantes (des spinons formant une surface de Fermi) du liquide de spins présent dans les plans kagome écranteraient par effet Kondo les impuretés paramagnétiques [Gomilšek et al., 2019]. Il serait également intéressant d'un point de vue théorique de calculer la susceptibilité dans le modèle $J_{kago} - J_{int}$ que nous avons détaillée dans le

Chapitre 4. La plupart des calculs numériques sur des systèmes à réseau kagome portent sur des interactions dans le plan. Le rôle du couplage interplan J_{int} , assez important dans la famille des Zn_x -barlowites, reste encore un problème ouvert. La nature du couplage entre le fluor et les défauts reste également encore à éclaircir.

Nous avons représenté sur la Figure 5.20(c) le shift du site kagome en fonction de la susceptibilité kagome calculée par les séries haute température à l'ordre 15 en prenant $J_{kago} = 150K$. Un ajustement linéaire pour $T \leq 150K$ donne $A_{hf}^{Cu1} = 1.22(5) \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$ et $K_{chem} = 0.001(1)\%$. Nous remarquons que le couplage du fluor aux défauts est plus grand que le couplage aux cuivres du plan kagome. Cela explique l'importance de la contribution des cuivres hors plan même à haute température. Notons également que nous obtenons une constante hyperfine pour le réseau kagome trois fois moins grande que celle calculée par DFT dans la référence [Zhang et al., 2019].

Nous présentons sur la Figure 5.20(d) le shift du site kagome en fonction de la température. Nous avons également représenté les données publiées sur l'herbertsmithite dans la référence [Khuntia et al., 2020] en comparaison.

Nos résultats sont très similaires à ceux de l'herbertsmithite jusqu'à $T \sim 40K$. Les grandes barres d'erreur sur le shift rendent très difficile une analyse qualitative de la susceptibilité kagome à plus basse température. Notre analyse semble indiquer la présence d'un maximum de la susceptibilité kagome atteint vers $T \sim \frac{J_{kago}}{3} \sim 50K$, même si les barres d'erreurs sont relativement importantes pour $T < 80K$. Ce même comportement a déjà été observé dans d'autres composés à géométrie kagome [Orain et al., 2017] et marque la température à laquelle les corrélations antiferromagnétiques se développent.

En résumé, l'analyse à deux sites des spectres nous a permis de comprendre qualitativement l'évolution en température du spectre du fluor dans la $Zn_{0.75}$ -barlowite. L'interprétation de l'évolution des spectres avec la température est complètement cohérente avec l'analyse réalisée dans le paragraphe 5.2.2. Nous allons à présent discuter des mesures de relaxation longitudinale sur le spectre.

5.3.3 Distribution du temps de relaxation longitudinale T_1

Nous avons représenté le spectre RMN de la $Zn_{0.75}$ -barlowite mesuré à $T = 50K$ sur la Figure 5.21(a). Nous avons également représenté les raies associées au site kagome et au site de défaut d'après l'analyse réalisée dans le paragraphe précédent. Il faut remarquer que la raie du défaut recouvre presque entièrement la raie du site kagome. Nous avons mesuré le temps de relaxation en intégrant l'intensité en fonction du temps t (voir Chapitre 3) sur les plages d'intégrations symbolisées par le chiffre n sur le spectre, n variant de 1 à 5. Nous avons représenté les courbes de relaxation correspondantes sur la Figure 5.21. Nous pouvons parfaitement ajuster les courbes de relaxation suivant l'équation 5.4 introduite dans le paragraphe 5.1.3. en laissant libre le paramètre d'étirement β . Nous remarquons que le temps de relaxation augmente à mesure que nous passons du site de défaut au site kagome. Le site de défaut a donc un T_1 plus court que celui du site kagome. Le temps de relaxation longitudinal est complètement distribué sur la raie car le site de défaut et le site kagome se mélangent. Suivant l'endroit où nous mesurons le T_1 , le paramètre d'étirement β , modélisant une distribution plus ou moins importante du T_1 , change. Nous avons représenté pour chaque plage d'intégration n le paramètre d'étirement β ainsi que le poids relatif du site de défaut I_{defaut} par rapport au site kagome sur la Figure 5.21(c). Nous pouvons voir que plus les deux sites sont dans des proportions équivalentes à l'endroit de la mesure sur le spectre, plus la distribution du T_1 est importante. Lorsque le poids relatif d'un des sites approche 100%, le paramètre de distribution β approche 1, soit un T_1 peu, voire non distribué pour chacun des sites à cette température. Notre interprétation de l'origine de la distribution du temps de relaxation est cohérente avec l'analyse du spectre RMN à plusieurs sites magnétiques, avec le poids du site de défauts évoluant en température (voir le paragraphe précédent). Nous avons montré en effet dans le paragraphe 5.1.3. que le paramètre d'étirement β passait de 1 à ~ 0.65 de $T = 110K$ à $T = 1.2K$ au centre de la raie.

Nos résultats sont également cohérents avec une étude publiée très récemment de la distribution du temps de

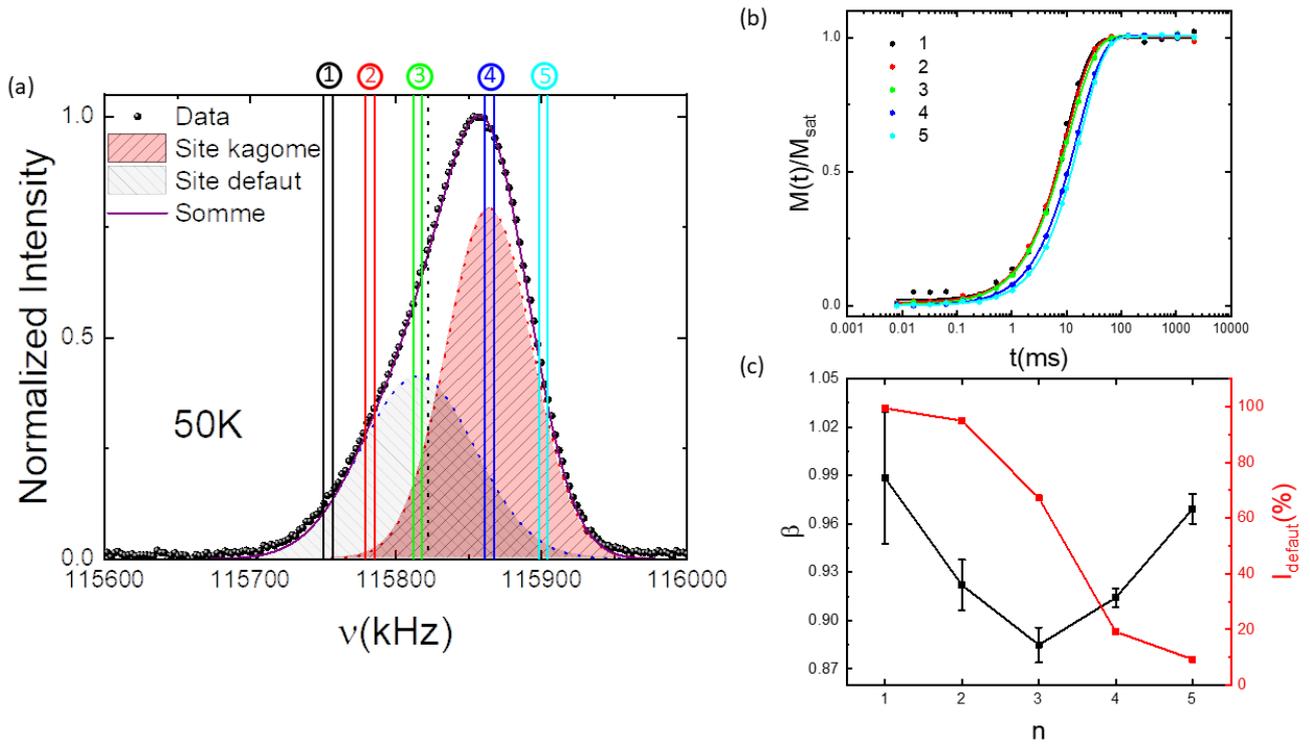


FIGURE 5.21 – (a) Spectre de l'échantillon $x = 0.75$ à $T=50K$. Le site de défaut et le site kagome sont également représentés. Les barres verticales numérotées de $n \in [1, 5]$ indiquent les plages d'intégration en fonction de t pour obtenir les courbes de relaxation sur la figure (b). (c) Évolution du paramètre d'étirement β et du poids du défaut obtenus sur la plage d'intégration n .

relaxation sur le site du fluor dans une $Zn_{0.95}$ -barlowite [Wang et al., 2021a]. Dans cette étude, les auteurs mesurent la relaxation par NQR du cuivre, du brome et par RMN du fluor en appliquant un champ de 0.72T. Leur analyse des courbes de relaxation du fluor par l'équation 5.4 montre que le paramètre d'étirement β diminue en dessous de $T = 100K$ jusqu'à atteindre $\beta(1.2K) \sim 0.7$, ce qui cohérent avec ce que nous observons.

L'interprétation des auteurs sur l'origine de la distribution est toutefois différente de la nôtre. En remontant à la distribution du T_1 par transformée de Laplace inverse de la relaxation mesurée par NQR du cuivre et du brome, les auteurs attribuent la relaxation lente à la présence d'une composante singulet dont le T_1 suit une loi activée avec la température donnant un gap spatialement inhomogène. La relaxation rapide est interprétée comme provenant des cuivres du plan kagome restant ne s'étant pas appariés en singulet. Bien que le taux de défauts annoncé de 5% ($x = 0.95$) dans l'étude soit bien inférieur à celui de l'échantillon $x = 0.75$, notre analyse montre qu'il reste possible que les cuivres hors plans contribuent assez largement aux mesures du temps de relaxation longitudinal, en particulier au maximum de la raie RMN. Nos résultats semblent indiquer que la relaxation rapide obtenue dans l'article [Wang et al., 2021a] provient des défauts paramagnétiques engendrés par la présence de cuivre hors plan. Si le taux de défauts de l'échantillon mesuré dans [Wang et al., 2021a] est bien celui annoncé, les sites de défauts d'une $Zn_{0.95}$ -barlowite contribueraient à 15% dans le poids total du spectre du fluor ce qui n'est pas si négligeable si toutes les raies sont superposées en NQR ou à un faible champ magnétique.

Il serait bien sûr nécessaire de faire une analyse similaire à celle réalisée ici à 50K à toutes les températures pour extraire la variation du T_1 associé au plan kagome et pouvoir caractériser le spectre d'excitation. Ces mesures très longues n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de cette thèse.

Resumé du Chapitre 5

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude par RMN du fluor ^{19}F dans la famille des Zn_x -barlowites. Nous résumons ici les informations essentielles obtenues dans ce chapitre.

- ❑ L'échantillon $x = 0.75$ est qualitativement comparable à celui de la référence [Feng et al., 2017]. Nous observons une raie très symétrique à haute température compatible avec la présence d'un seul site cristallographique du fluor dans ce composé. Cette raie se dissymétrise légèrement vers les basses fréquences à basse température tout en s'élargissant de façon relativement importante ce qui confirme qualitativement les observations rapportées dans l'étude précédente. La susceptibilité locale de cet échantillon est assez difficile à mesurer du fait d'un faible couplage du fluor avec son environnement magnétique et notamment à basse température du fait de l'élargissement important de la raie. L'interprétation de son comportement à basse température est ainsi délicate.
- ❑ Les mesures de T_1 au maximum de la raie semblent montrer la présence d'un gap qui augmente sous champ contredisant les résultats de la référence [Feng et al., 2017]. Nous interprétons ce résultat comme **la polarisation des défauts par le champ magnétique**.
- ❑ Nous réinterprétons alors le spectre RMN du fluor dans la famille des Zn_x -barlowites et nous mettons en évidence **une contribution importante des cuivres hors plan dans les spectres RMN**. Ces défauts sont couplés aux noyaux de fluor via une constante de couplage hyperfine négative tandis que les cuivres du plan kagome sont couplés aux noyaux via une constante de couplage hyperfine positive.
- ❑ Nous séparons trois régimes en température du shift mesuré au maximum du spectre du fluor dans une Zn_x -barlowite ($x < 1$). À haute température, le shift est sensible majoritairement aux cuivres du plan kagome tandis qu'à basse température, le barycentre de la raie suit la susceptibilité macroscopique dominée par la réponse des défauts affectant largement la position du maximum de la raie. Aux températures intermédiaires, les deux contributions sont comparables.
- ❑ Nous avons essayé d'extraire le shift du site kagome et du site des défauts par une analyse à deux sites des spectres dans l'échantillon $x = 0.75$. Nous mettons en évidence une **diminution importante du temps de relaxation transverse T_2** sur la raie changeant le poids relatif de la raie de défaut dans le spectre RMN.
- ❑ Le shift des défauts se modélise très bien par une fonction de Brillouin indiquant des spins $1/2$ quasi-libres se polarisant sous champ. Le shift du site kagome est quant à lui très similaire à celui mesuré dans l'herbertsmithite dans la référence [Khuntia et al., 2020] avec la présence d'un **maximum de la susceptibilité** vers $T \sim 50\text{K}$ ($J_{\text{kagome}}/3$).
- ❑ Nous mettons en évidence un T_1 **court associé aux fluors couplés préférentiellement aux défauts tandis que le temps de relaxation semble plus long sur le site kagome**. Pour réaliser une mesure intrinsèque du temps de relaxation sur le site du fluor, il est nécessaire d'avoir correctement quantifié la contribution des sites de défauts dans le spectre d'une Zn_x -barlowite, et ce à chaque température.

Chapitre 6

Étude par RMN de l' ^{17}O de la $\text{Zn}_{0.59}$ -barlowite

Ce chapitre présente une étude de l'échantillon de Zn_x -barlowite, avec $x = 0.59$, par RMN de ^{17}O . Du fait d'une abondance naturelle très faible de ^{17}O ($3.7 \times 10^{-2}\%$), cet échantillon a été synthétisé en utilisant de l'eau enrichie en ^{17}O . La synthèse a été réalisée avec une quantité d'eau enrichie réduite (2mL) compte tenu du prix de cette eau (typiquement 900€/mL pour de l'eau enrichie à 35 – 40%). Nos collaborateurs du département de chimie de l'Université de Liverpool ont réalisé deux tentatives de synthèse avec malheureusement des taux de zinc x très similaires et inférieurs aux taux des échantillons non enrichis. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le couplage du fluor aux cuivres du plan kagome est faible et le rend d'autant plus sensible aux défauts. L'oxygène est directement placé sur le chemin de superéchange entre les cuivres, nous pouvons donc nous attendre à ce que ce noyau soit bien plus sensible au magnétisme des plans kagome comme cela avait été montré dans l'herbertsmithite [Olariu et al., 2008]. L'étude que nous présentons ici est, à notre connaissance, la toute première étude par RMN de ^{17}O sur un échantillon de Zn-barlowite.

6.1 Détermination des paramètres de l'hamiltonien nucléaire

6.1.1 Considérations expérimentales

Les spectres RMN de ^{17}O que nous allons présenter dans ce chapitre sont beaucoup plus larges que ceux obtenus par RMN du fluor du fait des effets quadropolaires. Obtenir un spectre par recombinaison des transformées de Fourier des échos de spins est donc assez laborieux et difficile à mettre en œuvre, surtout à basse température quand les spectres deviennent vraiment larges devant la largeur de la cavité radiofréquence. Les spectres à haute température que nous présenterons dans cette partie ont été obtenus dans une bobine en champ variable soit en intégrant points par point l'écho de spin soit par une recombinaison en champ des transformées de Fourier des échos de spins. Du fait de la faible valeur du facteur gyromagnétique de l'oxygène $\frac{^{17}\gamma}{2\pi} = 5.7718 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ et de la faible quantité d'échantillon disponible ($m = 66 \text{ mg}$), nous avons choisi de travailler à un champ assez important de l'ordre de $B_0 = 7.55T$ mais suffisamment faible pour ne pas fermer, s'il existe, le gap de spin obtenu dans la référence [Feng et al., 2017]. D'après cette étude, le gap à ce champ devrait être de l'ordre de $\Delta(B_0 = 7.55T) \simeq 1.6K$ (voir Figure 2.9) et donc mesurable par RMN car nous poussons nos mesures jusqu'à $T = 1.3K$.

Nous avons mesuré la référence de ^{17}O sur une bobine en champ fixe en utilisant simplement de l'eau courante dans laquelle nous avons ajouté du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ pour relaxer les spins nucléaires de ^{17}O présents

dans l'eau. La fréquence de référence obtenue est $\nu_0 = 43597.3(2)$ kHz, le shift sera calculé par la suite par rapport à cette référence. Quelques spectres à haute température ont été réalisés avec cette bobine en champ fixe pour pouvoir raccorder les mesures faites sur des bobines en champ variable.

6.1.2 Analyse de la forme de raie à haute température

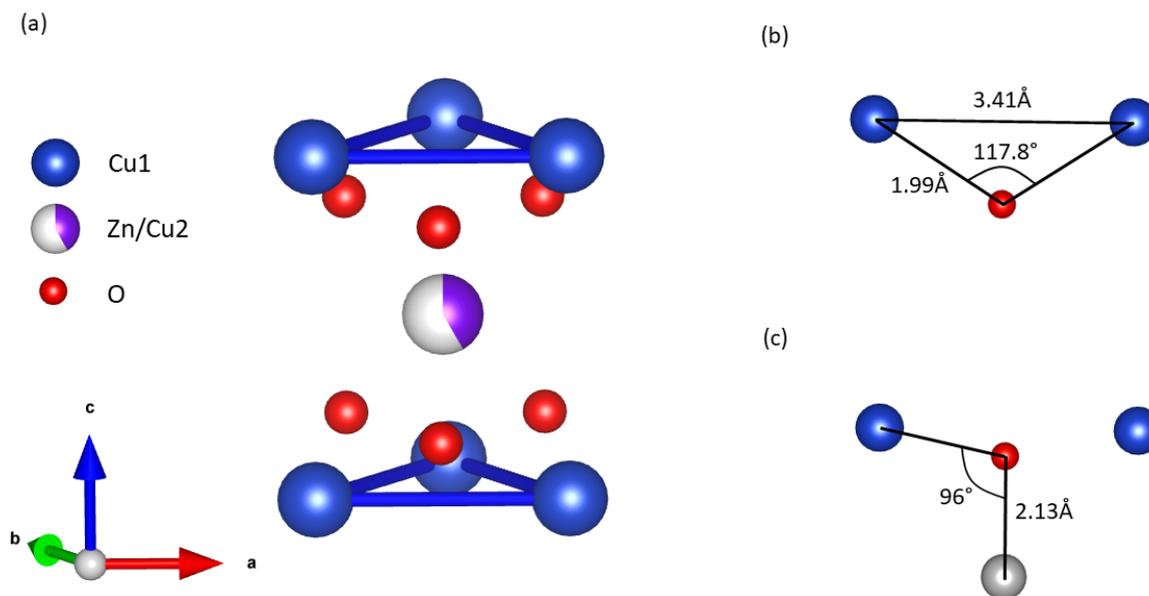


FIGURE 6.1 – Environnement cristallographique de l'oxygène dans la Zn-barlowite. Le zinc est sur une position symétrique $2c$ (représentée ici) mais le cuivre (présent à 41%) se trouve sur la position $6h$ triplement dégénérée autour de la position $2c$. (b) La liaison Cu1-O-Cu1 forme un angle de 117.8° pour une distance $d_{Cu1-O} = 1.99\text{Å}$. (c) La liaison Cu1-O-Zn forme un angle de 96° pour une distance $d_{Zn-O} = 2.13\text{Å}$.

Le spectre RMN d'un spin nucléaire $I = 5/2$ est beaucoup plus complexe que le spectre obtenu sur le fluor du fait des effets quadrupolaires. Dans le cas d'un spectre sur monocristal dont l'axe principal du tenseur de gradient de champ électrique est parallèle à B_0 , on s'attend à voir cinq raies séparées par la fréquence quadrupolaire électrique ν_Q au premier ordre. Le cas d'un spectre de poudre correspond à une distribution isotrope de toutes les orientations des monocristaux dans le champ magnétique (voir Chapitre 3). Suivant le nombre de sites d'oxygènes et la symétrie de leur site cristallographique, le spectre devient rapidement assez complexe à analyser. Nous adoptons dans ce paragraphe une analyse similaire à celle réalisée sur le composé herbertsmithite dans [Olariu, 2007]. Nous avons représenté l'environnement magnétique proche voisin de l'oxygène dans la Zn-barlowite sur la Figure 6.1. Dans le cas de la Zn-barlowite, il y a 6 atomes d'oxygène par maille élémentaire qui sont tous équivalents d'un point de vue cristallographique. En revanche, la $Zn_{0.59}$ -barlowite que nous avons étudiée possède 41% de cuivre sur le site hors plan (Cu2). Si les oxygènes sont sensibles au magnétisme de tous les cuivres, nous pouvons donc nous attendre naturellement à la présence de deux sites d'oxygène dans le spectre RMN avec un poids spectral relatif pour le site sans cuivre hors plan premier voisin donné par $x = 59\%$. D'autre part, ce noyau se situe sur une position de très basse symétrie (site $12k$ suivant la notation de Wickoff), on s'attend donc à une valeur du paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique η non nulle. Il est aussi très probable que les axes du tenseur magné-

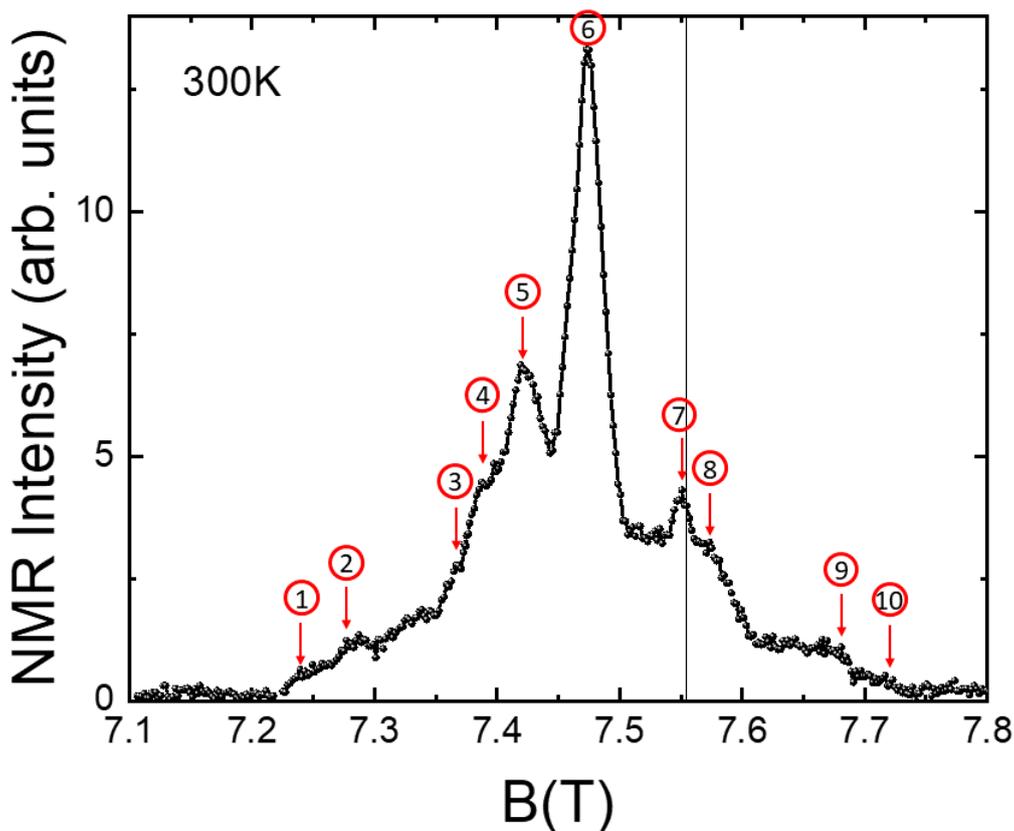


FIGURE 6.2 – (a) Spectre RMN de l' ^{17}O de l'échantillon de $\text{Zn}_{0.59}$ -barlowite à $T = 300\text{K}$. Les flèches rouges indiquent la position de singularités sur le spectre. La ligne en pointillée indique la référence. Ce spectre a nécessité une semaine d'acquisition.

tique et ceux du tenseur de gradient de champ électrique ne soient pas confondus, complexifiant encore la forme de raie et sa modélisation. Typiquement dans une simulation simple d'un spectre de poudre où les axes magnétiques et quadropolaires sont confondus, nous pouvons faire varier les valeurs du tenseur magnétique K_x , K_y et K_z , les paramètres quadropolaires η et ν_Q , les élargissements d'origines magnétique et quadropolaire ainsi que l'intensité globale ce qui fait 8 paramètres par site magnétique.

Nous avons représenté le spectre mesuré à $T = 300\text{K}$ sur la Figure 6.2. À cette température, l'élargissement magnétique est minimal. C'est la configuration idéale pour identifier les singularités et les épaulements dûs aux effets quadropolaires ou à la présence de plusieurs sites magnétiques. Nous avons identifié à cette température dix singularités, épaulements ou changements brusques d'intensité sur le spectre et les avons numérotés de ① à ⑩ sur la Figure 6.2. Nous remarquons également que le spectre est globalement asymétrique avec un poids qui semble plus important à bas champ, probablement un effet d'anisotropie du tenseur de shift ou la présence d'un second site magnétique.

Pour identifier les singularités ou épaulements provenant du même site ou des sites magnétiques différents, nous pouvons regarder l'évolution de la position de la raie en température. Nous avons représenté les spectres pris à $T = 300\text{K}$ et $T = 150\text{K}$ sur la Figure 6.3(a). Nous avons également représenté ces deux spectres en translatant l'axe des abscisses du spectre à $T = 150\text{K}$ pour faire correspondre le maximum de la raie ⑥ aux deux températures sur la Figure 6.3(b). Compte tenu de la forme de raie, il est clair que la singularité ⑥ correspond à la raie centrale du site magnétique majoritaire. Nous remarquons que les singularités ①, ②, ③, ④, ⑤, ⑧, ⑨ et ⑩ se translatent de la même façon que la ⑥ et semblent indiquer qu'elles proviennent du même site d'oxygène.

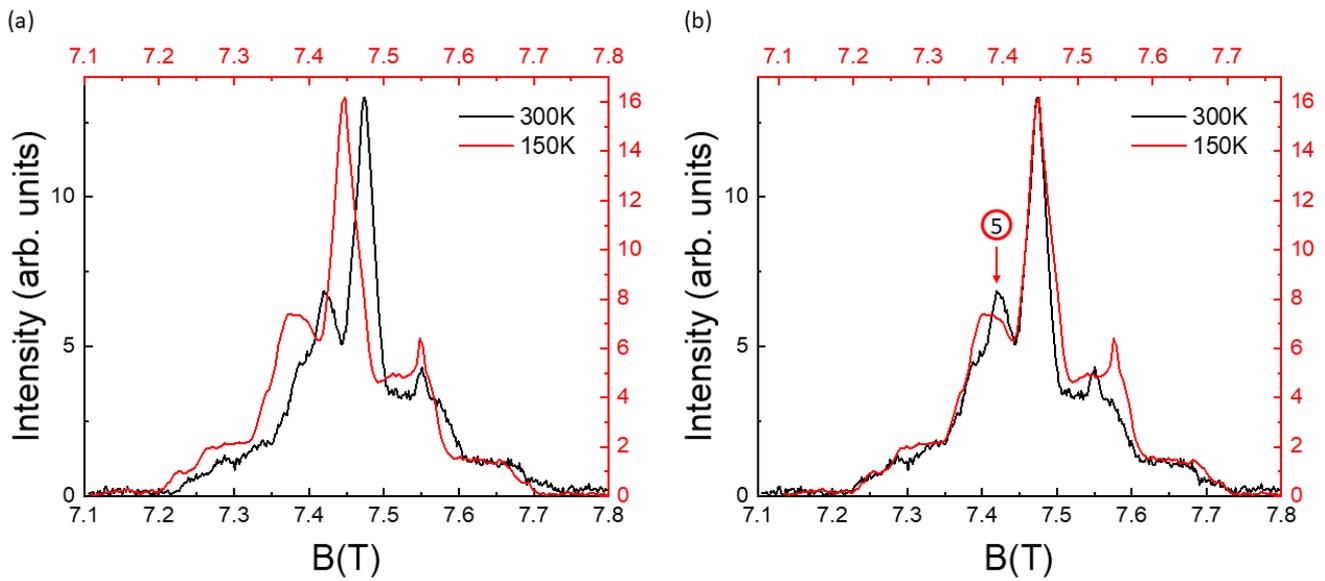


FIGURE 6.3 – (a) Spectre RMN à $T = 300\text{K}$ (en noir) et à $T = 150\text{K}$ (en rouge) sur la même échelle en champ. (b) Mêmes spectres que (a) mais l'échelle en champ du spectre à $T = 150\text{K}$ a été traduite pour faire correspondre la raie centrale tout en gardant la même extension en abscisse.

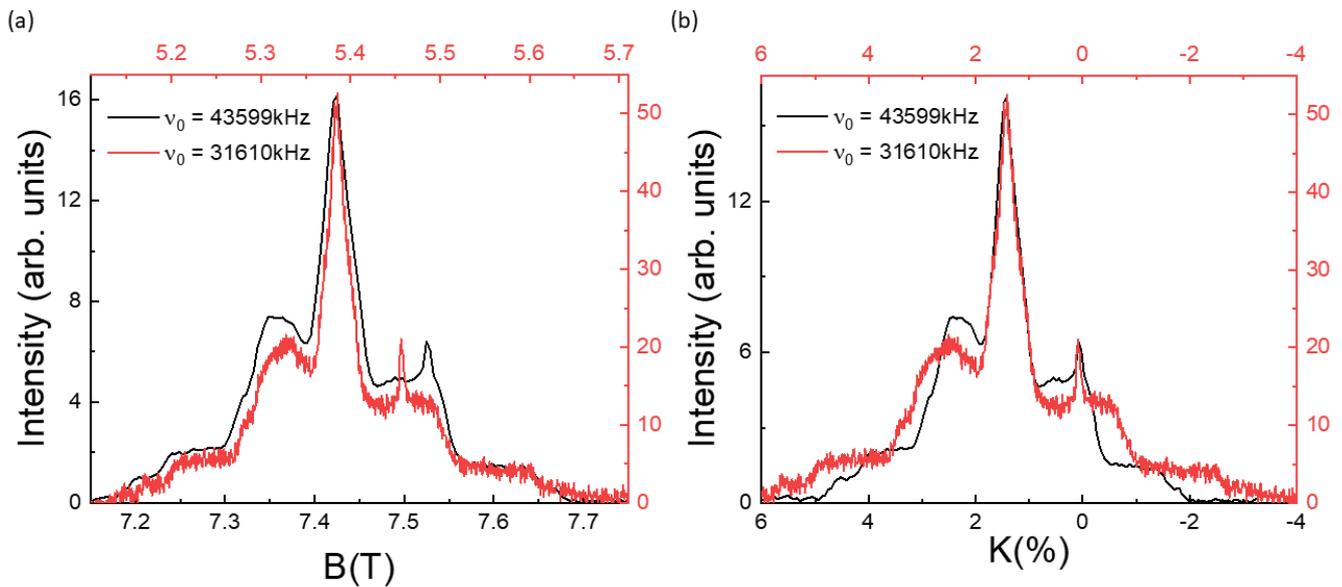


FIGURE 6.4 – (a) Spectres RMN de ^{17}O à $T = 150\text{K}$ pris à deux fréquences ν_0 différentes. Les axes des abscisses ont été simplement traduits en gardant la même extension en fréquence.

Notons que la singularité ⑤ peut s'être élargie et se confondre avec ④. La singularité ⑦ en revanche semble correspondre à un autre site d' ^{17}O . Il s'agit très probablement d'une phase d'impureté car sa position évolue très peu en température comme nous le verrons un peu plus loin dans ce chapitre.

La distance entre les satellites quadrupolaires ne dépend pas de la fréquence de travail ν_0 (voir Chapitre 3). Pour séparer les contributions magnétiques des contributions quadrupolaires, nous avons pris un spectre à une température donnée à deux fréquences ν_0 différentes. Nous avons choisi de travailler à $T = 150\text{K}$ aux fréquences $\nu_0 = 43599\text{ kHz}$ et $\nu_0 = 31610\text{ kHz}$, le signal sur bruit étant optimal à cette température et l'élargissement magné-

tique n'étant pas trop important. Le résultat obtenu est représenté sur la Figure 6.4 de deux manières différentes. Sur la Figure 6.4(a), nous avons simplement translaté l'axe des abscisses afin de faire correspondre la position de la raie centrale aux deux fréquences différentes. Dans cette représentation, les satellites quadrupolaires d'un même site magnétique devraient se superposer. Sur la Figure 6.4(b), nous avons représenté les deux spectres en prenant comme abscisse le shift $K = \frac{B_0 - B}{B}$. Dans cette seconde représentation, les singularités d'origines magnétiques devraient se superposer. Nous en déduisons que les singularités (1), (2), (3), (4), (8), (9) et (10) sont d'origines quadrupolaires tandis que les singularités (6) et (7) sont d'origines magnétiques. Il est remarquable que les raies (6) à $\nu_0 = 43599$ kHz et $\nu_0 = 31610$ kHz se superposent parfaitement. Cela suggère que le second ordre quadrupolaire est faible et que l'élargissement de cette raie centrale est d'origine magnétique. Les épaulements (1) et (10) sont symétriques par rapport à (6) et sont les plus éloignées de la raie centrale. Ces épaulements sont séparés de $\frac{4\nu_Q}{\gamma/2\pi}$ [Baugher et al., 1969] ce qui nous donne :

$$\nu_Q = 690(50) \text{ kHz} \quad (6.1)$$

qui est une valeur très proche de celle obtenue dans l'herberstmitite sur poudre [Olariu et al., 2008]. Les épaulements (2) et (9) sont également symétriques par rapport à (6) et sont séparés par $\frac{2(1+\eta)\nu_Q}{\gamma/2\pi}$ [Baugher et al., 1969] ce qui nous donne :

$$\eta = 0.72(16) \quad (6.2)$$

Ces valeurs supposent que les tenseurs de déplacement quadrupolaire et magnétique ont des axes confondus. Nous avons réalisé une simulation du spectre de poudre à $T = 300K$ à un site magnétique anisotrope en supposant effectivement que les axes de ces tenseurs soient confondus. Le résultat, présenté sur la Figure 6.5, reproduit la position et la forme de la plupart des épaulements et singularités du spectre expérimental. En revanche, il reproduit de façon assez approximative la forme de la raie centrale. Cela peut être dû au fait que les axes du tenseur de déplacement magnétique et quadrupolaire ne sont pas confondus. Pour illustrer ce point, nous avons réalisé un calcul du tenseur quadrupolaire dans un modèle de charges ponctuelles ainsi que de la seule contribution dipolaire au tenseur de déplacement magnétique. Le détail de ce calcul est donné en Annexe A. Nous obtenons que l'axe principal du tenseur dipolaire est suivant \hat{a} tandis que celle du tenseur quadrupolaire est dans le plan (\hat{y}, \hat{c}) comme nous pouvons le voir dans le Tableau 6.1. Les valeurs absolues dans le tenseur quadrupolaire obtenues par un modèle de charges ponctuelles sont bien sûr critiquables car il y a très vraisemblablement des effets d'écrantages électroniques forts renormalisant les valeurs du gradient de champ électrique [Sternheimer, 1954] mais la symétrie du tenseur reste correcte. Il reste cependant très difficile d'ajuster le spectre RMN avec des axes principaux des différents tenseurs non confondus en raison de la multiplicité des paramètres. L'analyse présentée de la forme de raie à haute température nous a permis de mettre en évidence un site magnétique principal ainsi qu'une phase d'impureté. Nous avons obtenu une première estimation des paramètres quadrupolaires ν_Q et η pour le site principal.

Dans la modélisation du spectre à $T = 300K$ à un site magnétique, nous arrivons difficilement à reproduire la singularité (5) même en ajoutant de l'anisotropie dans le tenseur de déplacement magnétique, d'autant plus que cela impacte fortement la forme de la raie centrale. Il est possible d'améliorer la modélisation du spectre avec deux sites, même si l'analyse à $T = 150K$ semble montrer que cette singularité est d'origine quadrupolaire, en imposant la position de la raie centrale du deuxième site sur cette singularité et en réduisant l'anisotropie magnétique. Un moyen de vérifier si ce site existe bel et bien serait de reproduire la mesure à $T = 300K$ pour un échantillon de Zn-barlowite contenant un taux de zinc différent ou de regarder l'évolution du spectre à $T = 300K$ à un champ différent. Les origines physiques possibles sur la présence d'un tel site serait (i) la présence d'un cuivre hors plan sur le site du zinc (le plus probable) ou (ii) la présence d'un zinc à la place d'un cuivre du plan kagome (peu probable

	\mathbf{V}_{xx}	\mathbf{V}_{yy}	\mathbf{V}_{zz}
Dipolaire	$0.55\hat{y} + 0.83\hat{z}$	$-0.83\hat{y} + 0.55\hat{z}$	$-\hat{x}$
Quadrupolaire	\hat{x}	$-0.36\hat{y} + 0.93\hat{z}$	$0.93\hat{y} + 0.36\hat{z}$

TABLE 6.1 – Orientation des axes des tenseurs dipolaire et quadrupolaire dans la base orthonormée $\mathcal{R}(O, \hat{x} = \hat{a}, \hat{y}, \hat{z} = \hat{c})$ obtenue après simulation numérique (voir Annexe A).

d'après [Smaha et al., 2020a], voir Chapitre 2) ou (iii) la présence de cuivres hors plan seconds voisins comme cela avait été proposé originellement dans l'herbertsmithite [Fu et al., 2015]. Le résultat de la simulation, présentée sur la Figure 6.5(b), reproduit de fait bien mieux le spectre. En supposant que ce site est dû à la présence d'un cuivre interplan à la place du zinc, compte tenu du même degré d'oxydation du cuivre et du zinc et en moyennant les trois positions équivalentes sur le site $6h$ du cuivre interplan, nous avons pris les mêmes paramètres nucléaires $\eta = 0.72$ et $\nu_Q = 710$ kHz pour les deux sites et nous obtenons la meilleure modélisation avec les paramètres du tenseur magnétique pour le site principal $K_{iso}^M = 1.09\%$, $K_{aniso}^M = -0.15\%$, $K_{axial}^M = 0\%$ et pour le deuxième site $K_{iso}^D = 1.81\%$, $K_{aniso}^D = -0.13\%$, $K_{axial}^D = 0\%$. À noter que le deuxième site représente environ 20% du poids total du spectre dans notre simulation. Ce poids de 20% n'est cependant pas en accord avec le taux de cuivres interplans $1 - x = 41\%$. D'autre part, cela ne semble pas être un effet de T_2 qui est identique sur la raie centrale (6) et sur la position de la singularité (5). Les poids obtenus ne permettent donc pas de justifier cette analyse à deux sites. Dans la suite, nous mettrons clairement en évidence une réponse spécifique à basse température des noyaux d'oxygènes proches des défauts. Le lien entre la raie de défaut éventuelle à haute température et celle à basse température reste un problème ouvert.

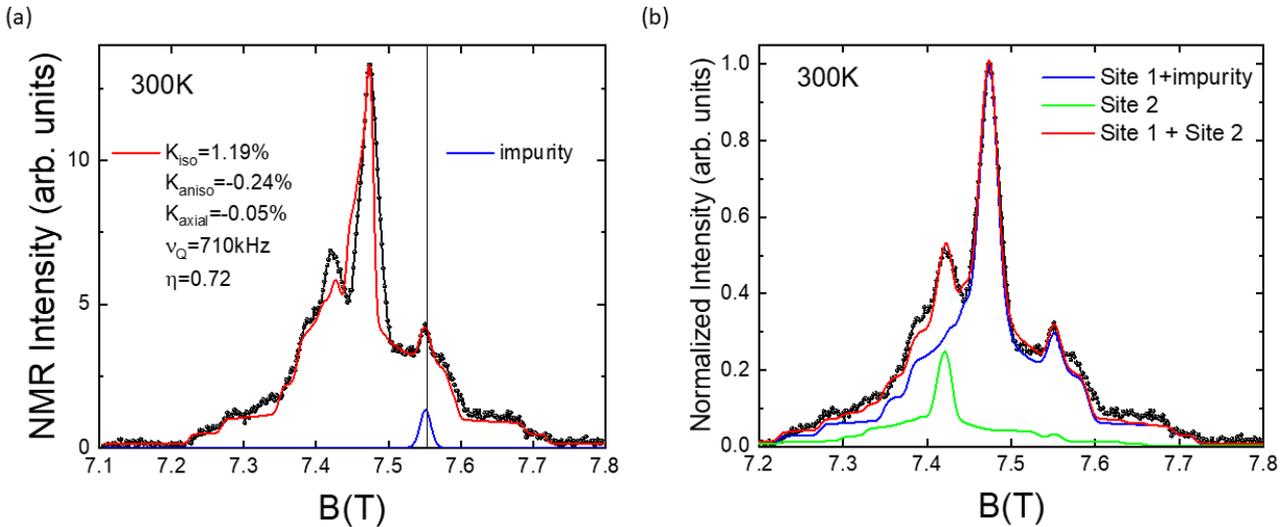


FIGURE 6.5 – (a) Spectre RMN à $T = 300K$ avec la simulation (en ligne rouge) d'un spectre de poudre à un site magnétique anisotrope (voir texte). Le spectre de l'impureté (en bleu) a été modélisé par une simple gaussienne et représente environ 3% du poids total du spectre. (b) Modélisation du spectre à $T = 300K$ avec deux sites magnétiques et un site d'impureté. Le deuxième site représente environ 20% de l'intensité totale.

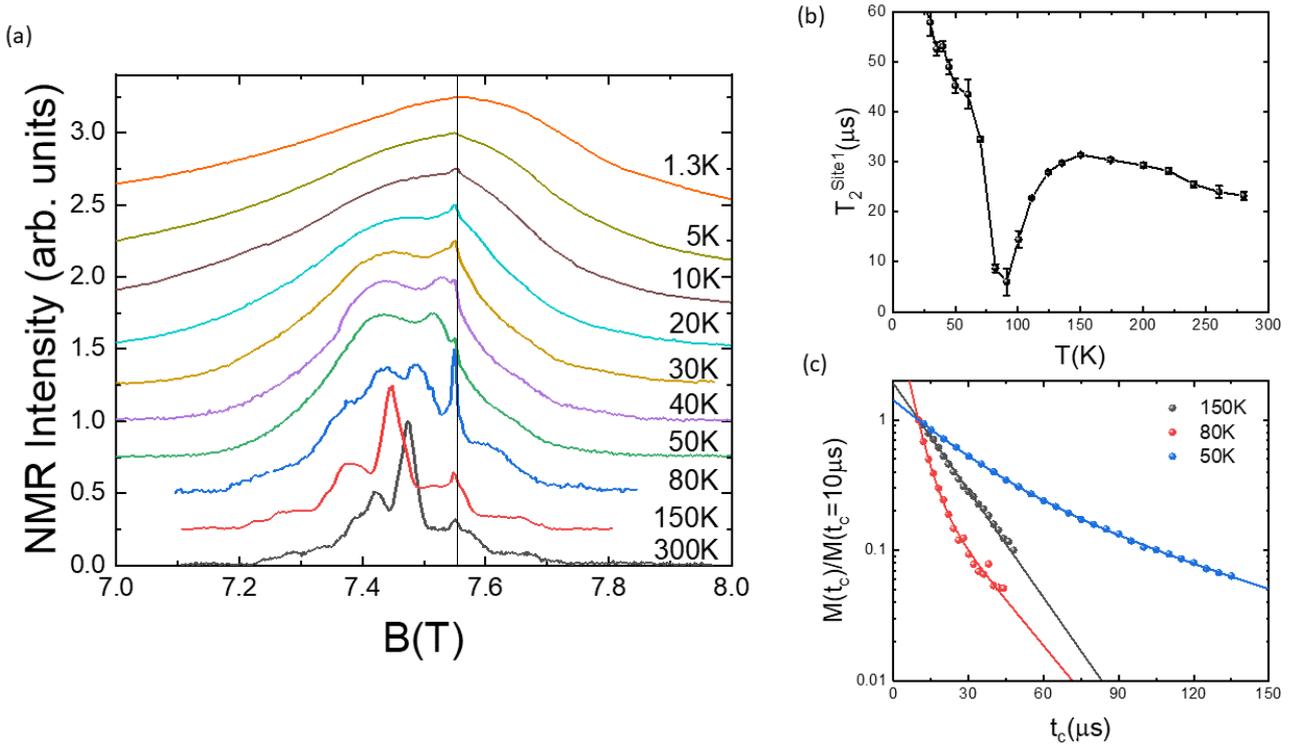


FIGURE 6.6 – (a) Évolution du spectre RMN normalisé par le maximum de l'intensité sur la raie en fonction de la température. (b) Évolution du temps de relaxation transverse T_2^M en fonction de la température. (c) Courbes de relaxation transverse à $T = 150K$ (points noirs), $T = 80K$ (points rouges) et $T = 50K$ (points bleus) mesurés au maximum de la raie centrale. Les lignes continues sont des ajustements suivant l'équation 6.3 donnant $M_{\text{sat2}}(150K) = 0$.

6.2 Mise en évidence d'un site de défaut à basse température

6.2.1 Évolution des spectres en fonction de la température

Nous avons représenté sur la Figure 6.6(a) l'évolution des spectre RMN en fonction de la température. À mesure que la température diminue, le spectre s'élargit progressivement et nous perdons la résolution des satellites quadrupolaires en dessous de $T = 150K$. Nous voyons que le spectre devient très large à basse température. Nous remarquons également l'apparition d'une singularité sur le spectre à $T = 80K$ résonant à plus hauts champs que la raie centrale.

Nous avons constaté une baisse d'intensité conséquente de la raie RMN entre $T = 150K$ et $T = 80K$. On peut voir en particulier que l'intensité de l'impureté (pic à la résonance) devient beaucoup plus importante que le site magnétique principal sur le spectre à $T = 80K$. Le temps de relaxation (T_2) de l'impureté est en effet beaucoup plus long que le site magnétique. La perte d'intensité sur le site principal est due à une chute brutale de son temps de relaxation transverse T_2 . Nous l'avons déterminée en mesurant l'évolution de l'intensité au maximum de la raie centrale en fonction de $\tau = t_c + 3\mu\text{s}$, le délai entre le pulse $\frac{\pi}{2}$ et π de la séquence de Hahn (voir Chapitre 3). Nous avons représenté son évolution en température sur la Figure 6.6(b) et nous voyons bien en effet une diminution importante de ce temps de relaxation à partir de $T = 150K$, avec un minimum atteint autour de $T = 90K$. Le T_2 remonte au-dessus de cette température. Nous avons observé ce même comportement sur le site du fluor dans tous les échantillons substitués en zinc dans la famille des Zn_x -barlowites. Ce changement brusque de comportement peut s'expliquer par une transition structurale. Cependant, la transition structurale $P6_3/mmc \rightarrow Pnma$ observée

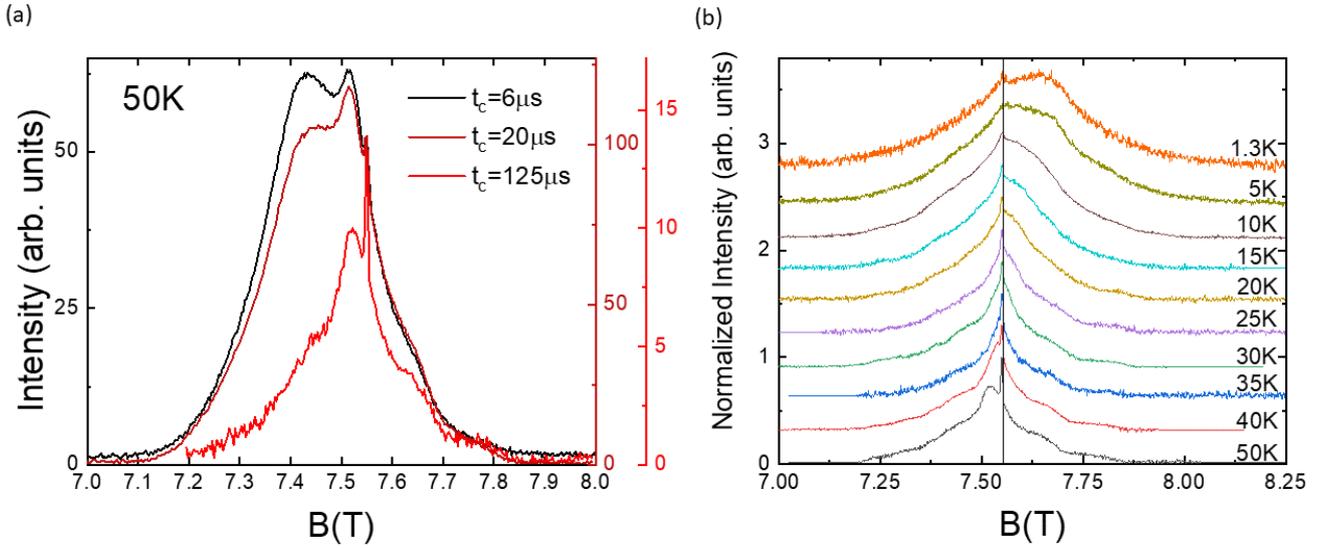


FIGURE 6.7 – Spectres RMN à $T = 50K$ pris à $t_c = 6\mu s$, $t_c = 20\mu s$ et $t_c = 125\mu s$. (b) Évolution du spectre du défaut en fonction de la température. Les spectres ont été pris à des $t_c \in [115, 400]\mu s$, le temps de relaxation transverse du site principal T_2^M se rallongeant à mesure que la température diminue.

dans la barlowite [Tustain et al., 2018] disparaît pour $x \simeq 0.5$ [Tustain et al., 2020]. Le changement de comportement du T_2 peut donc être assimilé à un changement structural local sans changer la symétrie globale hexagonale $P6_3/mmc$. La relaxation des spins nucléaires est fortement affectée par le mouvement des atomes dans la maille par le couplage quadropolaire [Abragam, 1961]. Nous pouvons évoquer l’hypothèse d’un gel progressif des cuivres interplans résiduels sur un des trois sites $6h$ (notation de Wickoff). Les cuivres hors plan se déplacent entre les trois sites équivalents $6h$ par activation thermique. La barrière de potentielle semble être typiquement de l’ordre de $\sim 100K$. Ce phénomène est présent également sur le site du chlore dans le composé isostructural Zn-claringbullite avec une disparition complète des satellites quadropolaires et fera l’objet d’une explication plus détaillée dans le chapitre 7.

D’autre part, nous avons représenté sur la Figure 6.6(c) les courbes de relaxation à quelques températures représentatives de l’évolution du T_2 . Dans cette représentation, plus la pente est importante, plus le T_2 est court. Nous voyons qu’à $T = 150K$, la courbe de relaxation suit une simple exponentielle décroissante, comportement attendu pour un site magnétique (voir Chapitre 3). En revanche à partir de $T = 80K$, la forme de relaxation s’étire. Cela est encore plus visible sur la courbe de relaxation à $T = 50K$. Cela indique que nous détectons un deuxième temps de relaxation transverse plus long que celui du site principal. Nous pouvons alors modéliser l’évolution de l’intensité M mesuré au champ B sur le spectre par l’équation suivante :

$$M^B(\tau) = M_{0,1}^B \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^M}\right) + M_{0,2}^B \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^D}\right) \quad (6.3)$$

où $M_{0,i}$ représente l’intensité du site i à $\tau = 0$. La détection de cette deuxième relaxation coïncide avec l’apparition de la singularité mentionnée au début de ce paragraphe. Cela indique la présence d’un deuxième site magnétique dont la susceptibilité (c’est-à-dire le déplacement de son spectre) semble avoir un comportement assez différent du site principal.

6.2.2 Contraste du spectre de défaut

Poids spectral des deux sites

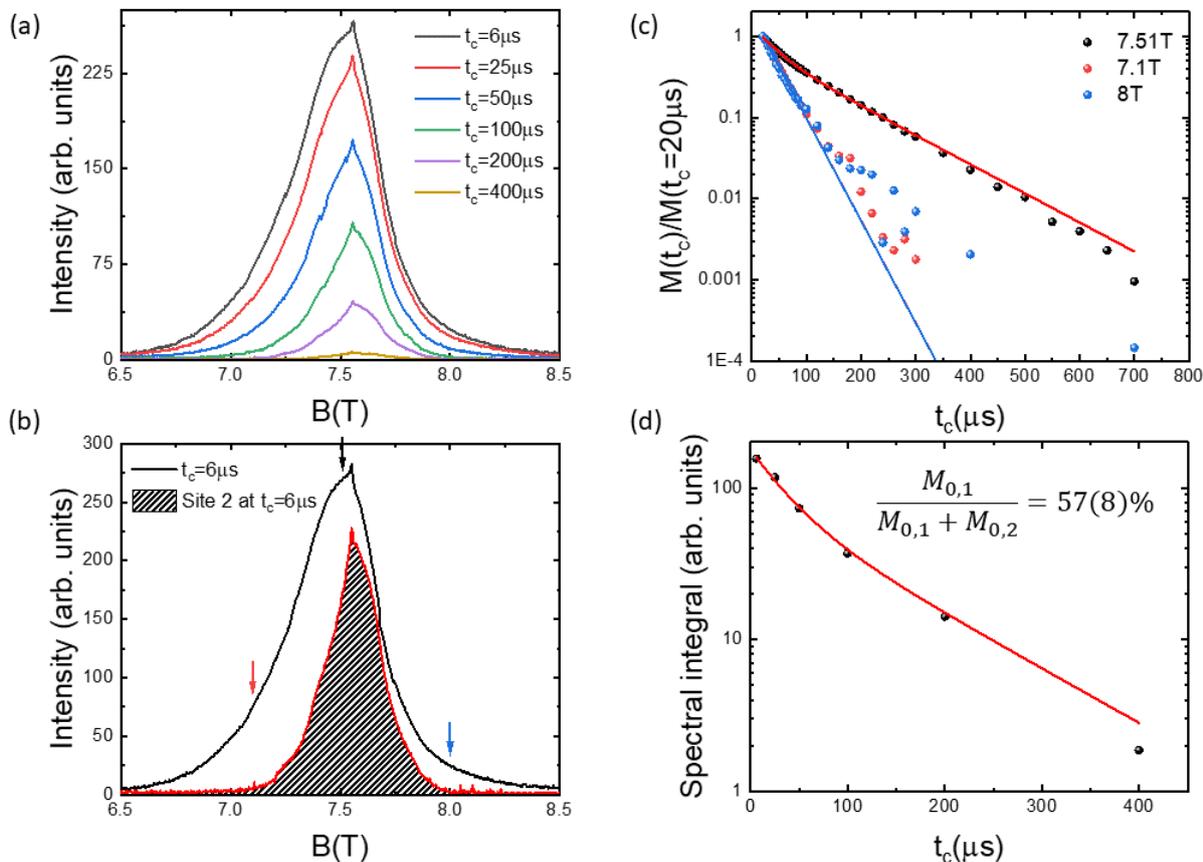


FIGURE 6.8 – (a) Spectres RMN à $T = 10K$ pour différents t_c en respectant l'intensité réelle. (b) Spectre à $T = 10K$ pris à $t_c = 6\mu s$ (en ligne continue noir) et spectre à $t_c = 200\mu s$ dont l'intensité a été renormalisée par T_2^D . Les flèches de couleurs indiquent les positions sur la raie où nous avons pris les mesures de T_2 . (c) Courbes de relaxation transverse aux positions sur le spectre indiquées en (b). Les lignes continues sont des ajustements des courbes de relaxation par l'équation 6.3 (voir texte principal) (d) Intégrale du spectre à $T = 10K$ en fonction de t_c . La ligne continue rouge est un ajustement suivant l'équation 6.3 (voir texte principal) donnant un poids relatif de 57% du site principal.

Il est possible de contraster le site 2 dont la relaxation transverse est la plus longue en travaillant à un t_c suffisamment long pour que l'intensité du site 1 soit très petite devant celle du site 2. Nous avons représenté par exemple le spectre à $T = 50K$ mesuré à différents t_c sur la Figure 6.7(a). Comme nous pouvons le voir, en travaillant à t_c long nous privilégions le poids du spectre sur la singularité observée sur les spectres à partir de $T = 80K$. Cela identifie clairement la présence d'un deuxième site possédant un temps de relaxation plus long que le site principal. Nous appellerons dans la suite ce deuxième site "site de défaut". Nous justifierons un peu plus loin cette appellation par son poids et sa dépendance en température. En effet, nous pouvons voir que le poids de la raie se déplace vers les champs croissants à mesure que t_c augmente, le poids du site principal disparaissant progressivement du fait d'un T_2 plus court. Nous avons pu contraster ce site pour des températures $T \leq 50K$ en travaillant à des t_c compris entre $115\mu s$ et $400\mu s$. L'évolution du spectre de ce site en température est représentée sur la Figure 6.7(b). Il faut remarquer que le spectre associé à ce site est moins élargi magnétiquement. Nous pouvons même voir certains épaulements quadrupolaires jusqu'à $T = 20K$ tandis que ceux du site principal sont difficilement identifiables à

$T = 80K$. Ce site semble donc sonder un environnement moins distribué magnétiquement que le site principal. Notons qu'à l'inverse, en travaillant à $t_c = 6\mu s$ nous avons pu faire ressortir un peu plus le site principal par rapport au site de défaut (voir la Figure 6.7(a)).

Nous avons représenté sur la Figure 6.8(a) les spectre à $T = 10K$ pris à différents t_c . Nous pouvons contraster uniquement le site de défaut (avec l'impureté) en travaillant à $t_c = 200\mu s$ à cette température et nous perdons presque complètement l'intensité RMN à $t_c = 400\mu s$. Nous avons mesuré le T_2 sur les bords de spectre pour éviter la contribution du défaut ainsi qu'au centre de la raie comme cela est indiqué sur la Figure 6.8(b). Les courbes de relaxation transverse, normalisées par l'intensité mesurée à $t_c = 20\mu s$, correspondant à ces positions sur la raie sont représentées sur la Figure 6.8(c). Nous pouvons remarquer que la relaxation sur les ailes du spectre semble relativement similaire tandis que la relaxation au centre est complètement différente en raison de la contribution du site de défaut. L'ajustement des courbes de relaxation mesurées à $B = 7.1T$ et $B = 8T$ par l'équation 6.3 en partageant la valeur T_2^M et en imposant $M_{0,2} = 0$ donne $T_2^M = 68.9(6)\mu s$. Nous avons ajusté la courbe de relaxation transverse au centre de la raie ($B = 7.51T$) par l'équation 6.3 cette fois-ci en fixant la valeur $T_2^M = 68.9\mu s$ et en laissant libre $M_{0,2}$ ce qui donne $T_2^D = 242(2)\mu s$. Notons qu'un ajustement de la courbe de relaxation au centre de la raie en laissant libres tous les paramètres donne $T_2^M = 59(2)\mu s$ et $T_2^D = 230(2)\mu s$, proches des valeurs obtenues par notre analyse précédente. Cela montre que le temps de relaxation transverse est relativement homogène pour les deux sites sur la raie RMN.

Mesurer l'évolution du spectre en fonction de t_c ainsi que le T_2 associé à chacun des sites nous permet d'estimer le poids relatif de chaque site magnétique. En effet, l'intégrale en champ des spectres est proportionnelle au nombre de noyaux d' ^{17}O dans l'échantillon. En négligeant le poids spectral de l'impureté par rapport aux poids des sites 1 et 2, l'intégrale en champ I suit l'équation 6.3 avec les $M_{0,i}$ donnant les poids de chacun des sites i . Nous avons intégré les spectres en champ présentés sur la Figure 6.8(a) et avons ajusté le résultat par l'équation 6.3 en fixant les valeurs $T_2^M = 68.9\mu s$ et $T_2^D = 242\mu s$. Le résultat de l'intégrale obtenue, présenté sur la Figure 6.8(d), suit de manière très correcte l'équation 6.3. Nous obtenons un rapport $\frac{M_{0,1}}{M_{0,1}+M_{0,2}} = 57(8)\%$ très proche de la concentration en zinc $x = 0.59$ mesurée par ICP dans ce composé. D'après l'environnement magnétique proche voisin de l'oxygène que nous avons représenté sur la Figure 6.1, nous pouvons supposer que le site principal correspond aux oxygènes résonant dans un environnement magnétique sans cuivre interplan premier voisin tandis que le site de défaut à basse température correspond aux oxygènes possédant un cuivre interplan dans leur environnement magnétique proche voisin. Une preuve supplémentaire serait d'étudier un échantillon de Zn-barlowite enrichi à l' ^{17}O avec une concentration en zinc différente. Nous pourrions alors comparer l'intensité du défaut par rapport au site principal dans ce nouvel échantillon.

Susceptibilité locale et largeur de raie du site de défaut

Grâce au contraste par le temps de relaxation transverse, nous pouvons suivre relativement bien la susceptibilité locale du site de défaut χ_D en dessous de $T = 50K$. En revanche, la présence de la phase d'impureté gêne la mesure de la position du maximum de la raie (voir Figure 6.7(b)). Nous avons obtenu le maximum de la raie centrale du défaut par un ajustement du spectre à temps t_c long autour de son maximum en prenant la somme d'une gaussienne, modélisant la forme de raie du défaut, et d'une lorentzienne, modélisant le spectre de l'impureté. Nous avons fixé le maximum de la lorentzienne à $B_{res}^{imp} = 7.5495T$ pour toutes les températures. Nous donnons en exemple les ajustements des spectres à t_c longs à $T = 35K$ et à $T = 1.3K$ sur les figures 6.9(a) et (b) respectivement.

Nous avons représenté le shift du défaut en fonction de la susceptibilité macroscopique (points noirs) sur la Figure 6.10(a). La susceptibilité locale associée au défaut semble suivre la susceptibilité macroscopique χ_{macro} mesurée par SQUID de $1.3K$ jusqu'à $T \simeq 30K$. Nous pouvons en extraire une constante hyperfine $A_{hf}^D = -1.9(2) \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$

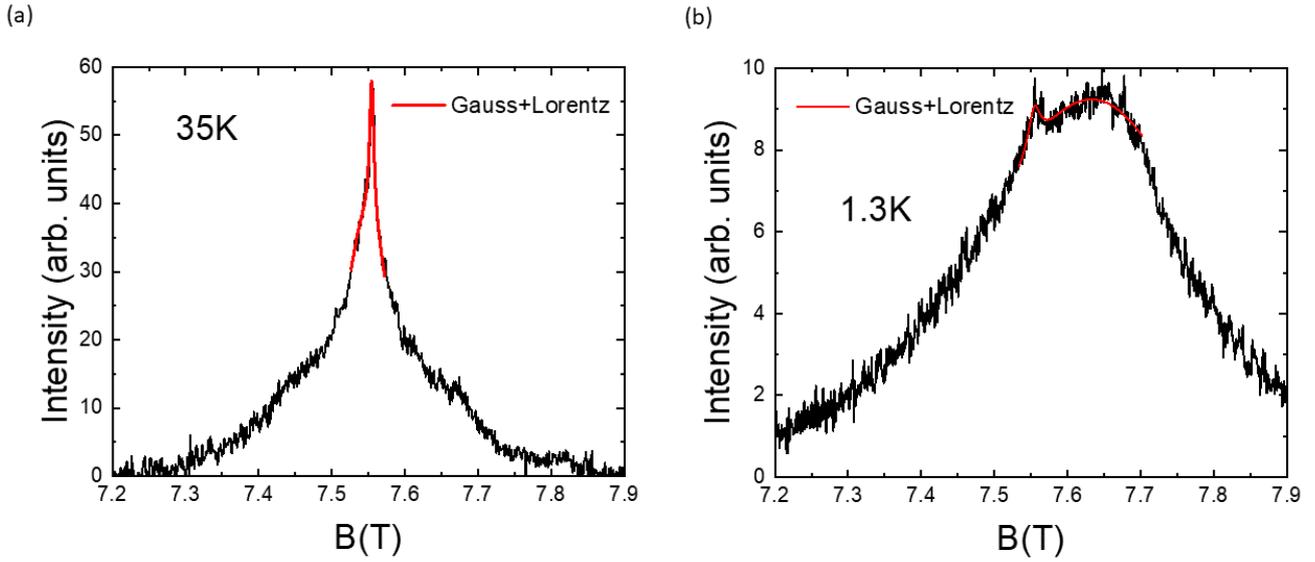


FIGURE 6.9 – (a) Spectre du défaut à (a) $T = 35K$ et (b) $T = 1.3K$. Les spectres ont été pris à des t_c longs supprimant la contribution du site principal. Les lignes continues rouges sont des ajustements par la somme d’une gaussienne et d’une lorentzienne autour du maximum des spectres (voir texte principal).

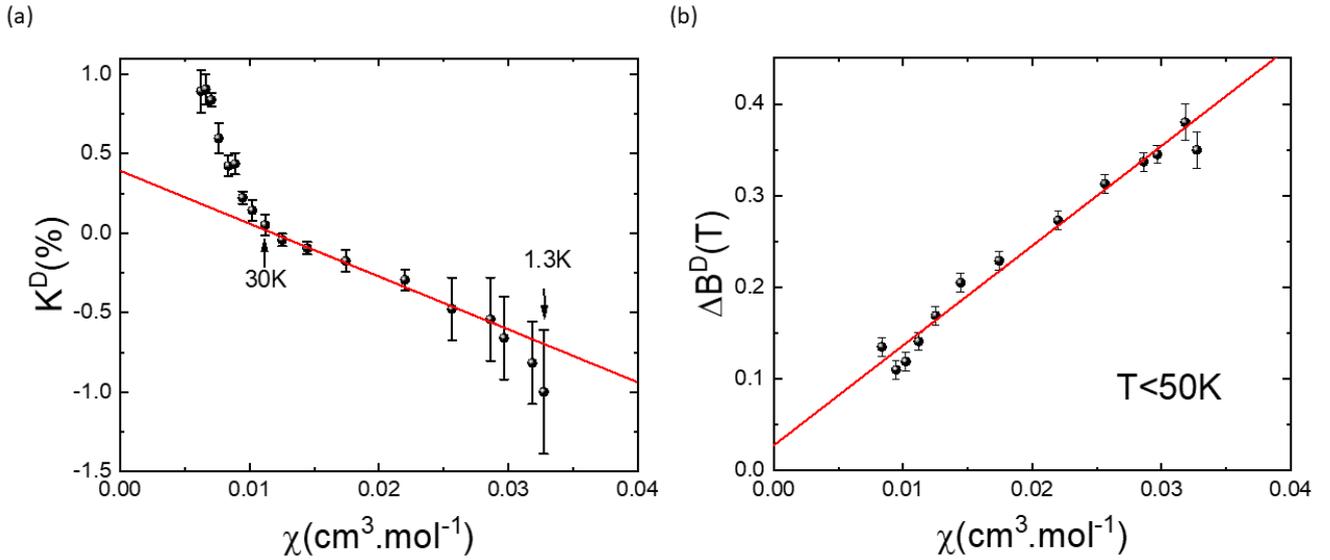


FIGURE 6.10 – (a) Shift de la raie de défaut en fonction de la susceptibilité macroscopique. La ligne rouge est un ajustement linéaire (voir texte principal). (b) Évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie de défaut en fonction de la susceptibilité macroscopique pour $T < 50K$. La ligne rouge est un ajustement linéaire.

ainsi qu’un shift chimique $K_{chem}^D = 0.39(4)\%$. Ces valeurs sont à prendre avec grande précaution car nous utilisons la susceptibilité macroscopique totale dans cette gamme de température et la susceptibilité des plans kagome n’est peut être pas négligeable dans cette gamme de température. Un calcul simple de la susceptibilité kagome $\chi_{kago} = \frac{C}{T - J_{kago}}$ dans un régime paramagnétique en prenant $J_{kago} = -150K$ et $g_{kago} = 2.27$ (voir Chapitre 4) donne $\chi_{kago} \simeq 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 30K$ tandis que la susceptibilité des cuivres interplans χ_{int} donne $\chi_{int} = \frac{C}{T - \theta_{int}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à la même température en prenant $g_{int} = 2$ et $\theta_{int} = -2K$.

Ce type de comportement a également été observé sur une raie de défaut dans l’herbertsmithite dans [Khuntia et al., 2020]. En effet, rappelons que les mesures par RMN de ^{17}O de contraste sur monocristaux d’herbertsmithite à deux

champs différents ont révélé deux types de défauts (voir Figure 1.11(a)) notés D_1 et D_2 dans [Khuntia et al., 2020]. Les shifts associés à ces deux raies de défauts ont des comportements très différents en température, celui de D_2 évolue peu et la raie RMN reste fine même à basse température, celui de D_1 évolue comme une loi de Curie-Weiss avec $\theta = -1K$ avec une constante hyperfine négative. La raie du défaut D_1 est attribuée aux oxygènes possédant l'environnement (II) présenté sur la Figure 1.11(b), c'est-à-dire avec la présence d'un cuivre sur le site interplan et sa susceptibilité évolue comme celle d'un spin quasi-paramagnétique. L'évolution du shift du défaut ressemble ainsi tout à fait au site D_1 dans l'herbertsmithite, ce qui est cohérent avec l'hypothèse sur son environnement magnétique que nous avons faite dans le paragraphe précédent. Notons que les signes de la constante hyperfine associés au défaut et au site D_1 sont les mêmes. Il est intéressant de constater que nous n'observons pas clairement de raies similaires à la raie de défaut D_2 , identifiée dans l'herbertsmithite soit par la présence de zinc dans les plans kagome, soit par la réponse des plans kagome en présence d'un cuivre hors plan. La Zn-barlowite pourrait donc présenter l'avantage d'un échange cuivre/zinc sur le site du plan kagome plus faible que dans l'herbertsmithite comme proposé dans la littérature [Liu et al., 2015] (voir le chapitre 2).

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 6.10(b), la largeur à mi-hauteur de la raie suit la susceptibilité macroscopique jusqu'à basse température ce qui indique que la distribution de susceptibilité est dominée par la susceptibilité des cuivres hors plan. Cela est cohérent avec la présence d'un désordre structural induit par la présence du cuivre hors plan à la place du zinc. Il est possible d'avoir une anisotropie de susceptibilité due à l'apparition d'une aimantation alternée paramagnétique au voisinage des défauts comme celle observée par RMN dans les chaînes de spins en présence d'une concentration extrêmement faible ($\sim 0.5\%$) de défauts magnétiques [Das et al., 2004]. Une telle anisotropie observée sur le site du défaut pourrait être la somme des réponses alternées engendrées par les cuivres hors plan éloignés.

6.3 Susceptibilité locale kagome

6.3.1 Analyse à haute température

Au-dessus de $T = 60K$, il est relativement aisé de pointer le maximum de la raie associé au site principal comme nous pouvons le voir sur la Figure 6.11(a), d'une part car l'intensité du site de défaut est très faible par rapport à ce site et d'autre part car la raie centrale reste relativement étroite dans cette gamme de température. Nous avons pu extraire les paramètres magnétiques nucléaires A_{hf}^M et K_{chem}^M associés à ce site par un ajustement linéaire du shift en fonction de la susceptibilité macroscopique pour $T \geq 150K$. Le résultat est présenté sur la Figure 6.11(b) et nous obtenons $A_{hf}^M = 4.35(13)T \cdot \mu_B^{-1}$ et $K_{chem}^M = 0.17(3)\%$.

Notons que la constante hyperfine est très probablement sous-estimée dans cet ajustement du fait de l'utilisation de la susceptibilité macroscopique au lieu de la susceptibilité kagome. Nous avons en comparaison représenté le shift en fonction de la susceptibilité kagome théorique calculée par les séries hautes températures à l'ordre 15 en prenant la valeur $J_{kago} = 150K$ estimée dans le Chapitre 4. Nous obtenons alors $K_{chem}^M = -0.14(3)\%$ et $A_{hf}^M = 6.63(15)T \cdot \mu_B^{-1}$. Cette constante hyperfine est très proche de celle obtenue dans l'herbertsmithite dans [Khuntia et al., 2020] $A_{hf}^H = 7.7 T \cdot \mu_B^{-1}$ avec $J_{kago} = -180K$. En prenant la même valeur $J_{kago} = -180K$ dans les séries hautes températures, nous obtenons $A_{hf}^{kago} = 8.5 T \cdot \mu_B^{-1}$. Nous obtenons une constante de couplage A_{hf} environ 100 fois plus grande que celle obtenue par RMN du fluor dans la Zn_{0.75}-barlowite (voir Chapitre 4) ce qui fait de l'¹⁷O une meilleure sonde pour mesurer la susceptibilité kagome. Nous avons représenté par les points rouges sur la Figure 6.11(a) la position de la raie centrale si celle-ci suivait la susceptibilité macroscopique. Nous remarquons que le shift dévie nettement du comportement de la susceptibilité macroscopique à partir de $T = 100K$.

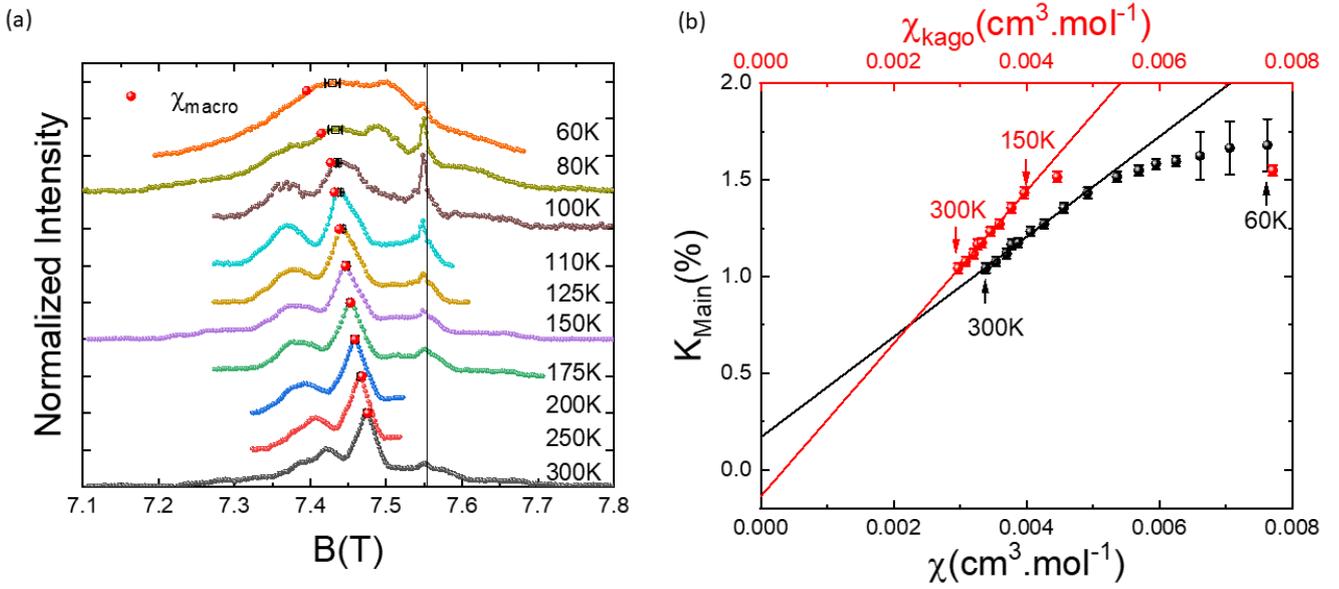


FIGURE 6.11 – (a) Spectres pour $T \geq 60K$ pris à $t_c = 6 - 10\mu s$. La ligne verticale noire indique la référence. Les carrés noirs indiquent l'endroit où nous pointons le shift sur le spectre. Les points rouges indiquent le comportement de la susceptibilité macroscopique. (b) Shift de la raie centrale à haute température en fonction de la susceptibilité macroscopique (en noir) ou en fonction de la susceptibilité kagome théorique calculée par les séries haute température à l'ordre 15 en prenant $J_{kago} = 150K$ (en rouge). Les lignes continues sont des ajustements linéaires.

6.3.2 Analyse à basse température

En dessous de $T = 50K$, le temps de relaxation transverse du défaut se rallonge. Il devient très difficile expérimentalement d'isoler le maximum de la raie du site principal (voir Figure 6.6(a)) en particulier car $T_2^M < T_2^D$. En travaillant à un t_c de l'ordre de $6\mu s$, nous avons toutefois pu améliorer le contraste et visualiser l'évolution de la position de sa raie dans l'intervalle de température $[15K, 50K]$.

Nous avons montré que le défaut représente une part très importante du poids total du spectre (43(8)% d'après notre analyse dans le paragraphe précédent) et son shift évolue rapidement avec la température ce qui influence très fortement la façon de pointer le shift du site principal. Notons qu'un ajustement de la raie autour de son maximum par deux gaussiennes en fixant la position du défaut, d'après le spectre obtenu de ce dernier à t_c long, donne des valeurs très aléatoires de la position du site principal. Pour tenter d'obtenir le shift intrinsèque au site principal pour $T \leq 50K$, nous avons fait deux analyses. La première consiste trivialement à regarder l'évolution du maximum de la raie à gauche de l'impureté à $t_c = 6\mu s$ ce qui constitue une borne inférieure au shift, le poids du spectre total étant très affecté vers les hauts champs par la raie du défaut. Notons qu'en dessous de $T = 15K$, du fait de l'élargissement important du spectre RMN, la position de son maximum est très difficile à pointer. La seconde consiste à soustraire la contribution du défaut, isolée à t_c long, dans le spectre pris à $t_c = 6\mu s$ en renormalisant son intensité par son temps de relaxation transverse T_2^D . Cela suppose que nous connaissions parfaitement son temps de relaxation transverse et que celui-ci soit homogène sur la raie RMN mais nous avons indiqué dans le paragraphe précédent que le T_2 semblait relativement homogène sur la raie (voir Figure 6.8).

Nous avons obtenu T_2^D en ajustant les courbes de relaxation prises au centre de la raie par l'équation 6.3. Nous avons ensuite renormalisé le spectre du défaut pris à t_c long pour obtenir son intensité à $t_c = 6\mu s$. Nous avons ensuite simplement soustrait le spectre du défaut renormalisé avec le spectre pris à $t_c = 6\mu s$. Les résultats obtenus à $T = 20K$ et $T = 5K$ sont présentés sur la Figure 6.12(a) et (c) respectivement. Les ajustements des courbes de relaxation à ces températures sont présentés sur la Figure 6.12(b) et (d) respectivement. Pour $T \geq 15K$, la

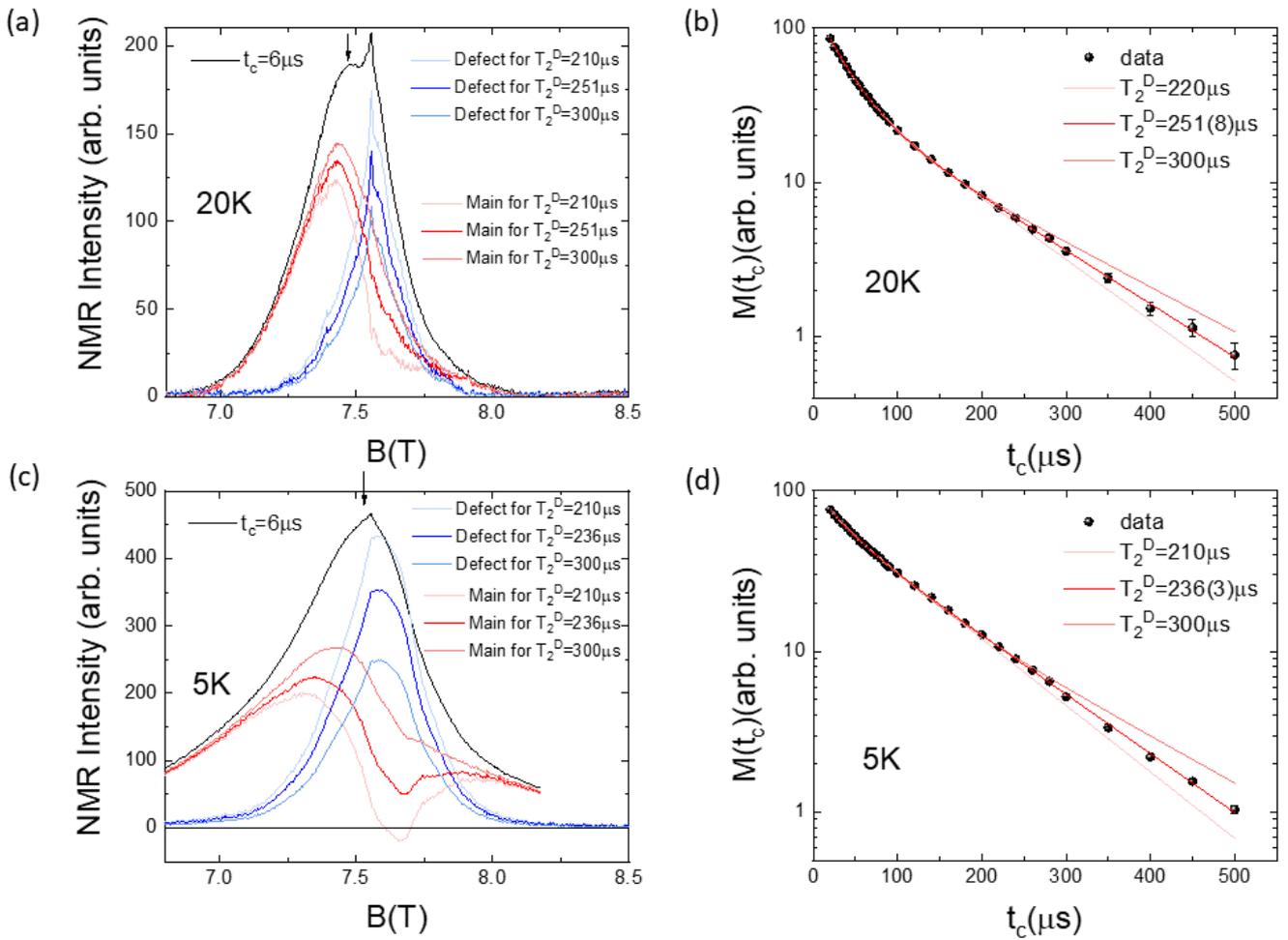


FIGURE 6.12 – Soustraction de la contribution du défaut à (a) $T = 20K$ et (c) $T = 5K$ pour différentes valeurs de T_2^D . Le spectre pris à $t_c = 6 \mu\text{s}$ est représenté en ligne continue noire. Le spectre de défaut renormalisé par la valeur T_2^D est en ligne continue bleue. Le spectre obtenu après soustraction est représenté en ligne continue rouge. La flèche noire indique l'endroit de la mesure du T_2 sur le spectre. (b) et (d) sont les courbes de relaxation avec les différentes valeurs de T_2^D imposées. À noter que le code couleur entre les spectres et l'ajustement sur les courbes de relaxation est le même.

soustraction est plutôt correcte en prenant la valeur de T_2^D obtenue par le meilleur ajustement de la courbe de relaxation. En revanche, pour $T \leq 10K$, la soustraction est mauvaise comme nous pouvons le voir à $T = 5K$ sur la Figure 6.12(c) même en prenant des valeurs de T_2^D bien supérieures à celle obtenue sur la courbe de relaxation transverse. Il semblerait que nous sous-estimons la valeur de T_2^D à partir de $T = 10K$. Il est possible qu'un autre site, impossible à contraster, avec des temps de relaxation plus longs apparaisse en dessous de $T = 15K$. Nous avons vu dans le Chapitre 4 que les mesures de μSR indiquaient qu'environ 11% du volume de l'échantillon est ordonné magnétiquement à $T = 1.3K$ (voir Figure 4.11). Dans une phase magnétique ordonnée (un ordre antiferromagnétique par exemple), les temps de relaxation augmentent fortement [Nishiyama et al., 2003]. Le faible poids associé à cette phase magnétique ordonnée ainsi que l'élargissement important lié à cette transition magnétique pourrait peut-être expliquer la mauvaise soustraction du spectre du défaut.

Nous avons représenté le shift K^M du site principal obtenu par les deux méthodes sur la Figure 6.13(b). Les points noirs correspondent au shift pris en essayant de pointer le maximum tandis que les points rouges correspondent au shift obtenu par un ajustement gaussien autour du maximum après soustraction de la raie du défaut. Nous ob-

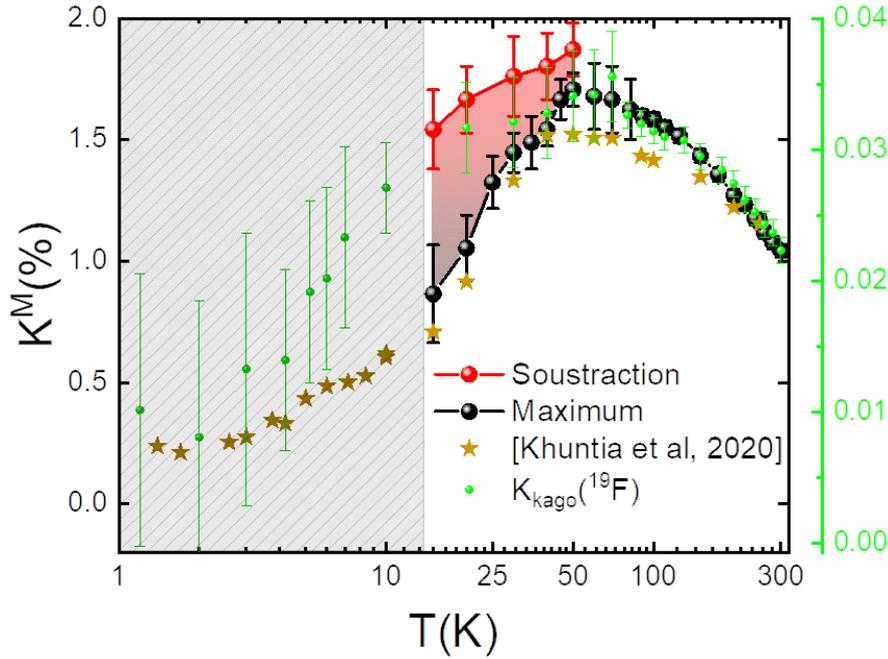


FIGURE 6.13 – Shift du site principal en fonction de la température. Les points noirs représente le shift pris en pointant le maximum de la raie centrale sur les spectres à $t_c = 6\mu s$, les points rouges représentent le shift pointé sur la raie centrale après soustraction du site de défaut (voir Figure 6.12). Les étoiles jaunes sont les données de l’herbertsmithite à $B_0 = 6.7$ T sur monocristal d’après la référence [Khuntia et al., 2020]. Les points verts représentent le shift du site kagome obtenu par RMN du fluor dans la $Zn_{0.75}$ -barlowite (voir section 5.3.2). La zone grisée représente la partie en température où il devient trop compliqué de mesurer un shift.

servons que le shift semble atteindre un maximum autour de $T \simeq 50K$ ($J_{kago}/3$) avant de diminuer en dessous de cette température ce qui semble vraiment être une signature originale de la physique des plans kagome. À ce stade, il est impossible de déduire le comportement exact de la susceptibilité kagome dans la Zn-barlowite en dessous de $50K$ mais notre analyse nous a permis de mettre une borne supérieure ($1.6(1)\%$ à $15K$) au shift. Nous notons tout de même que dans notre analyse la valeur du shift semble assez grande devant celle du shift chimique ce qui indiquerait une susceptibilité finie lorsque T tend vers 0 et privilégie un scénario non gappé du liquide de spins quantiques dans la Zn-barlowite. Ce scénario reste toutefois spéculatif compte tenu de nos barres d’erreurs expérimentales.

Une interprétation fine de la susceptibilité kagome dans la Zn-barlowite requiert de toute évidence une Zn_x -barlowite avec une substitution en zinc bien meilleure que la $Zn_{0.59}$ -barlowite étudiée au cours de cette thèse. Il faut quand même indiquer que ^{17}O semble en comparaison être, d’une part bien mieux couplé que le fluor ^{19}F aux cuivres des plans kagome, et d’autre part permet de bien mieux séparer la contribution des cuivres interplans dans le spectre RMN. Les mesures de shift sont cohérentes avec celles obtenues sur le fluor à $B_0 = 2.891T$ dans le chapitre 5 (voir la section 5.3.2).

6.4 Mesures du temps de relaxation longitudinal T_1

Comme nous l’avons vu dans la section précédente, il est difficile avec une concentration importante de cuivres interplans d’obtenir des informations sur l’état fondamental du liquide de spins quantiques présent dans les plans kagome par les mesures de susceptibilité locale. Nous allons dans cette section détailler des mesures du temps

de relaxation longitudinal T_1 des sites 1 et 2. Rappelons (voir Chapitre 3) que le T_1 est relié à la partie imaginaire de la susceptibilité transverse χ_{\perp} mesurée à la fréquence de travail ν , et donc aux excitations du système à cette énergie, par la relation suivante :

$$\frac{1}{T_1}(T) = \frac{\gamma^2 k_B T}{\mu_B^2} \sum_{\mathbf{q}} |A(\mathbf{q})|^2 \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, 2\pi\nu)}{2\pi\nu} \quad (6.4)$$

Dans notre étude, nous avons travaillé à la fréquence $\nu_0 = 43599$ kHz ce qui en théorie nous permet de sonder des excitations de l'ordre de $2mK$ environ. Nous n'avons cependant mesuré le T_1 que jusqu'à $T \simeq 1.3K$, nous ne pouvons donc pas détecter de gap inférieur à cette valeur. Les études numériques concluant à la présence d'un gap de spin dans le spectre d'excitations du modèle Heisenberg Antiferromagnétique sur réseau Kagome (HAK) trouvent des valeurs du gap de spin au minimum de l'ordre de $0.05J_{kago}$ [Jiang et al., 2008] à $0.1J_{kago}$ [Yan et al., 2011]. En supposant que ce gap décroisse sous champ suivant la même évolution que la référence [Feng et al., 2017], le gap serait de l'ordre de 2 à $9K$ à $B_0 = 7.55T$, largement observable par les mesures de T_1 .

6.4.1 Temps de relaxation T_1^M sur le site principal

Methode expérimentale

Pour mesurer le temps de relaxation longitudinal, nous avons utilisé la séquence de pulse standard décrite au Chapitre 3 : $\frac{\pi}{2} - t - \frac{\pi}{2} - \tau - \pi$, avec t le temps entre le pulse de préparation $\frac{\pi}{2}$ et la séquence de Hahn $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi$. Dans les mesures que nous allons présenter, pour un champ de travail B , nous intégrons l'écho de spin en fonction du temps t , nous regardons donc l'évolution de l'intensité à la position B sur le spectre RMN. La largeur de la cavité radiofréquence permet de sonder une zone étendue sur le spectre de largeur inversement proportionnelle à la durée du pulse π dans la séquence de Hahn, celle-ci valant $7\mu s$ dans nos mesures. Cela revient à irradier une zone de largeur $0.025T$ sur le spectre, ce qui est assez étroit étant donné la largeur de raie comme nous pouvons le voir à $T = 150K$ sur la Figure 6.14(a). Nos mesures sont donc assez sélectives sur le spectre. Nous rappelons que pour un spin nucléaire $I = 5/2$, l'aimantation M^B sondée au champ B (ou la fréquence ν si on travaille à un champ fixe) en fonction de t s'écrit de façon générale comme la superposition de cinq exponentielles :

$$M^B(t) = M_{sat}^B \left[1 - \alpha \sum_{i=1}^5 a_i \exp\left(-\lambda_i \frac{t}{T_1}\right) \right] \quad (6.5)$$

avec $\sum_i a_i = 1$, $\lambda = [1, 3, 6, 10, 15]$, M_{sat}^B l'aimantation à saturation au champ B et α l'écart à une situation où la saturation serait parfaitement atteinte. Suivant le cas où on irradie la raie centrale ou les satellites quadrupolaires, les coefficients a_i peuvent varier. Dans le cas où seule la raie centrale est irradiée, les coefficients a_2 et a_4 sont nuls [Suter et al., 1998].

Pour $T > 120K$, nous avons pris des paramètres a_i phénoménologiques obtenu par le meilleur ajustement à $T = 150K$, température où le rapport signal sur bruit est optimal, visualisé par la ligne continue rouge sur la Figure 6.14(b). Ces valeurs sont données dans le Tableau 6.2 et ont été fixées pour les ajustements au centre de la raie du site principal à toutes les températures. Dans cette gamme de températures, il est relativement aisé de mesurer le temps de relaxation du site principal, que nous noterons T_1^M , sur sa raie centrale. En revanche, dans l'intervalle $[70K, 110K]$, du fait de la diminution forte du temps de relaxation transverse et de l'apparition du défaut, il a été très compliqué expérimentalement de mesurer intrinsèquement T_1^M . Nous pouvons visualiser l'évolution de $1/T_1$ dans l'intervalle $[120K, 300K]$ sur la Figure 6.14(b). Nous obtenons $T_1^M(T = 300K) = 0.24(4)$ ms, en bon accord avec la valeur théorique attendue pour des fluctuations magnétiques dans la limite paramagnétique $T_1^{Moriya} = 0.30(2)$ ms en prenant $J_{kago} = 150K$ et $A_{hf} = 6.63(15) T \cdot \mu_B^{-1}$.

En dessous de $T = 50K$, le temps de relaxation transverse augmente et les sites 1 et 2 se mélangent avec une

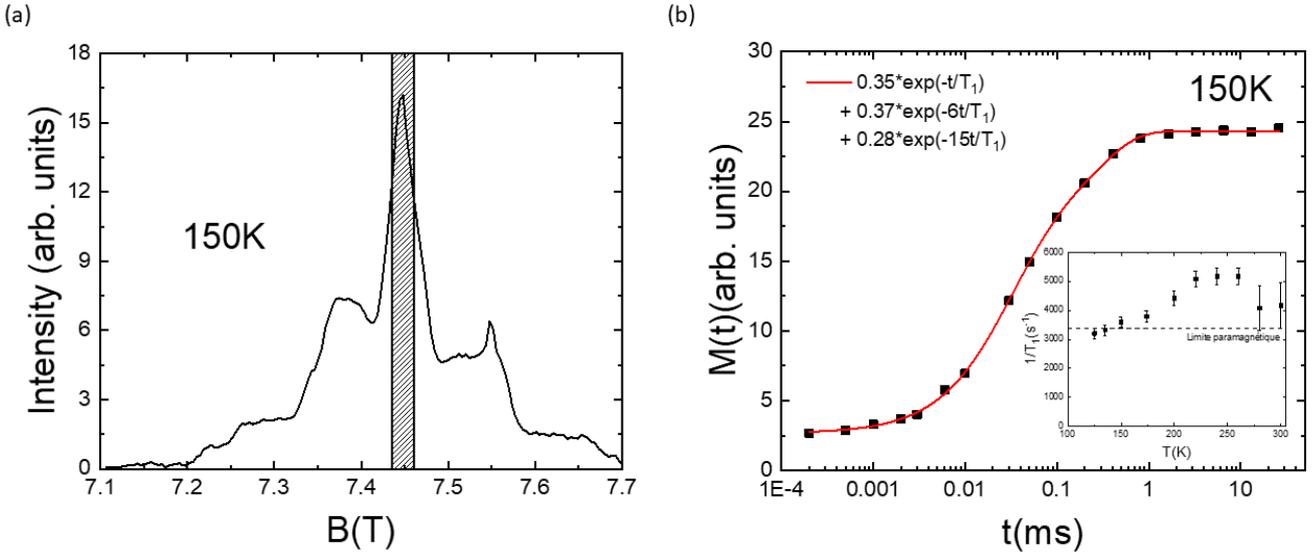


FIGURE 6.14 – (a) Zone d’irradiation sur le spectre à $T = 150K$. (b) Courbe de relaxation à $T = 150K$. La ligne rouge est un ajustement avec l’équation 6.5 pour les paramètres du Tableau 6.2. Insert : Évolution de l’inverse du temps de relaxation à haute température. La ligne horizontale indique la valeur de $1/T_1$ dans la limite paramagnétique.

	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$
a_i^M (centre)	0.35	0	0.37	0	0.28
a_i^M (gauche)	0.15	0.25	0.17	0	0.43
a_i^D	0.21	0	0.54	0	0.25
a_i^{imp}	0.19	0.39	0.02	0	0.40

TABLE 6.2 – Coefficient a_i pour chacun des sites. Ces coefficients ont été déterminés par un ajustement des courbes de relaxation avec l’équation 6.5 à $T = 150K$ sur la raie centrale pour le site principal (M), à $T = 35K$ sur le bord gauche du site principal, à $T = 50K$ sur la raie centrale pour le défaut (D) et à $T = 20K$ pour l’impureté (imp).

part importante du poids du défaut dans le spectre comme nous l’avons décrit dans la section précédente. Nous ne pouvons donc pas analyser simplement la forme de la relaxation mesurée au maximum de la raie pour les températures inférieures à $T = 50K$ car les relaxations du site principal et du défaut ne sont pas suffisamment différentes. Un ajustement à deux sites des courbes de relaxation nécessite de connaître la proportion du site principal par rapport au défaut au champ de travail B sur le spectre, afin de vérifier si les intensités sont cohérentes. Or nous avons vu dans la section précédente qu’il était très délicat de connaître l’intensité du site principal.

Un moyen de contourner cette difficulté est de se placer à un champ B sur le spectre tel que nous supprimons la contribution du défaut. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 6.15, le défaut se déplace vers les hauts champs et sa raie reste relativement étroite par rapport au site principal qui s’élargit de façon importante. Nous avons donc pu isoler la relaxation du site principal en se plaçant à bas champs, sur le spectre, et en travaillant à $t_c = 6\mu s$ pour maximiser le faible signal RMN à cette position. Ces mesures n’ont pu être réalisées que pour $T \leq 40K$, l’intensité RMN devenant trop faible au-dessus de cette température.

6.4.2 Résultats et discussion

Nous présentons sur la Figure 6.16(a) quelques courbes de relaxation représentatives de l’évolution de T_1^M obtenues sur le bord gauche du spectre à $t_c = 6\mu s$. Nous visualisons une augmentation progressive de T_1^M sur toute la gamme de température de mesure. Nous ne voyons pas d’augmentation marquée à partir d’une certaine

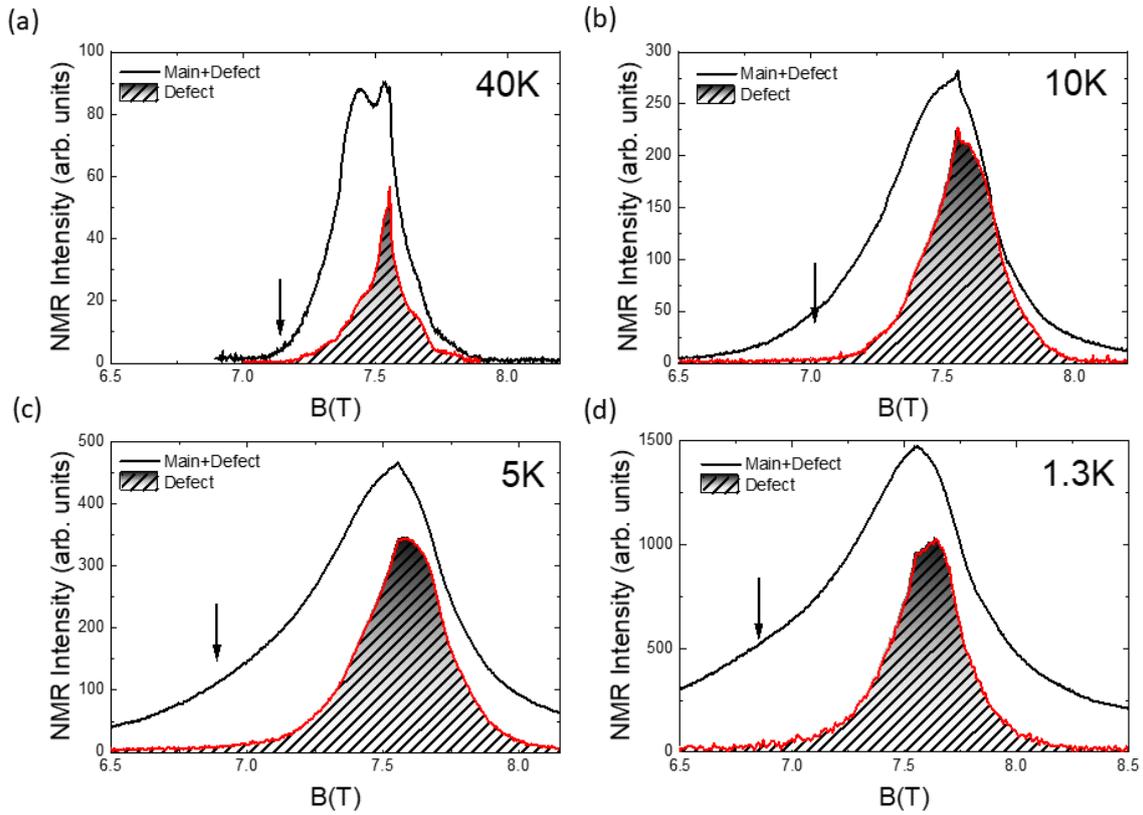


FIGURE 6.15 – Spectres RMN pris à $t_c = 6\mu s$ (en ligne continue noire) ainsi que la contribution du défaut à (a) $T = 40K$, (b) $T = 10K$, (c) $T = 5K$, (d) $T = 1.3K$. Les flèches noires indiquent la position où nous avons mesuré T_1^M sur le spectre à $t_c = 6\mu s$.

température qui aurait pu être caractéristique de l'ouverture d'un gap. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 6.16(b), les courbes de relaxation à $T = 30K$ et $T = 1.35K$ se superposent en multipliant l'axe des abscisses à $T = 1.35K$ par un facteur 10, c'est-à-dire que T_1^M évolue presque linéairement avec la température dans toute cette gamme de température. Nous remarquons également sur cette figure que la courbe de relaxation s'étire légèrement. Cela peut-être dû à deux choses. La première explication est purement expérimentale. Au cours des mesures, du fait de l'élargissement progressif du spectre du défaut lorsque la température diminue, nous avons dû nous décaler progressivement vers les bas champs pour nous affranchir de la contribution du défaut (voir la position sur le spectre de la mesure de T_1^M indiquée par des flèches sur la Figure 6.15). Ainsi, la mesure à $T = 40K$ a été réalisée à $B = 7.15T$ tandis que celle à $T = 1.35K$ est obtenue à $B = 6.85T$ soit une variation de $0.3T$ ($1.7MHz$) sur toute la gamme de température. En changeant la position sur le spectre pour la mesure de T_1 , les coefficients a_i de l'équation 6.5 peuvent légèrement changer si on irradie des transitions nucléaires différentes. On peut imaginer n'avoir irradié que la transition $\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ à $T = 40K$ et les transitions $\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$, $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ à $T = 1.35K$ du fait de l'élargissement magnétique dominant les effets quadrupolaires. La deuxième explication est intrinsèque à la physique sondée par les oxygènes de ce site. Nous pouvons évoquer la présence d'une distribution du temps de relaxation sur ce site.

Dans les deux cas, nous pouvons modéliser la relaxation en introduisant le paramètre d'étirement β et l'équation 6.5 devient :

$$M^B(t) = M_{sat}^B \left[1 - \alpha \sum_i a_i \exp \left(-\lambda_i \left(\frac{t}{T_1} \right)^\beta \right) \right] \quad (6.6)$$

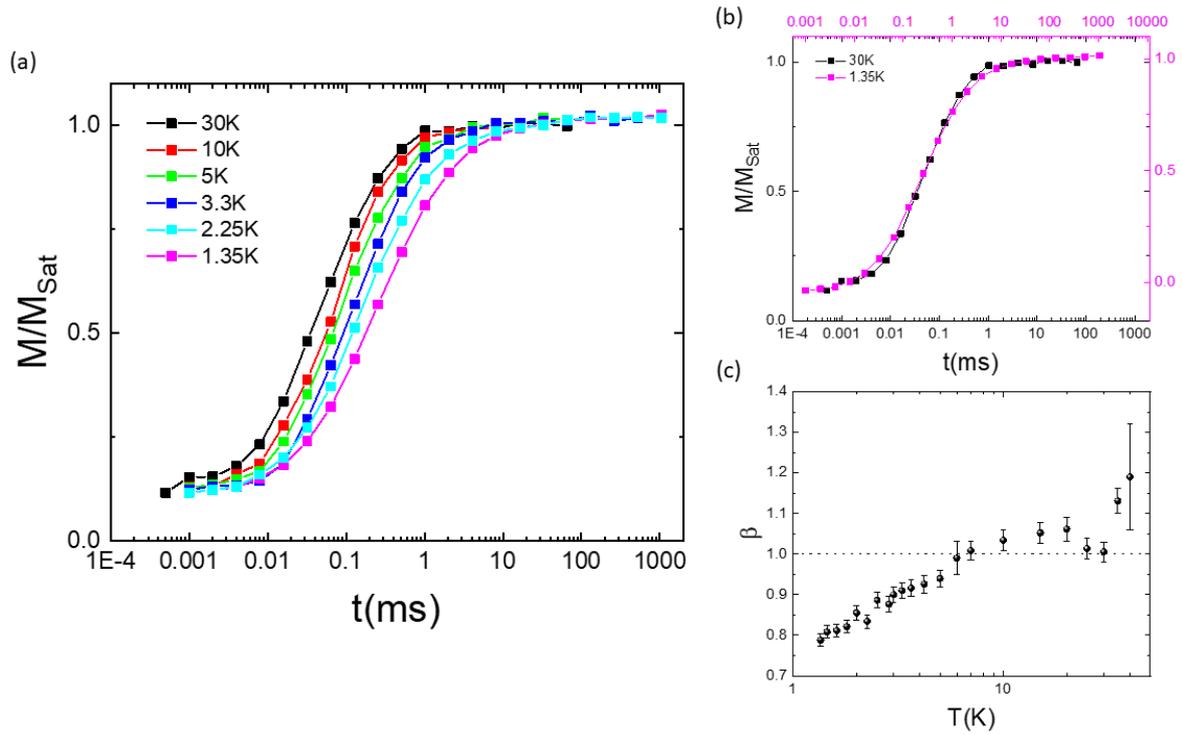


FIGURE 6.16 – (a) Courbes de relaxation obtenues sur le bord gauche du site principal en fonction de la température. Nous voyons une augmentation progressive de T_1^M . (b) Comparaison des courbes de relaxation à $T = 30\text{K}$ (axes des abscisses et ordonnées en noirs) et $T = 1.35\text{K}$ (axes des abscisses et ordonnées en violet). L'axe des abscisses à $T = 1.35\text{K}$ a été multipliée par 10 pour faire correspondre les deux courbes de relaxation. (c) Évolution du paramètre d'étirement β en fonction de la température.

L'évolution du paramètre d'étirement β est représentée sur la Figure 6.16(c). Nous voyons que β varie peu en température et devient supérieur à 1 au-dessus de $T = 7\text{K}$. Cela montre que les paramètres a_i pris à $T = 30\text{K}$ ne sont sans doute pas optimaux à toutes les températures. Toutefois, comme nous pouvons le voir sur la Figure 6.17(a), nous obtenons un comportement similaire de T_1^M en température en imposant $\beta = 1$ ou en laissant ce dernier libre d'évoluer. Notre méthode de mesure ainsi que notre analyse en prenant des coefficients a_i phénoménologiques pour décrire la relaxation sont donc robustes pour identifier le comportement qualitatif du temps de relaxation sur le site principal.

L'évolution en température de T_1^M à partir de $T = 10\text{K}$ peut se modéliser de façon phénoménologique par la loi $T_1 = A \times T^\alpha$. Nous obtenons $\alpha = 0.73(4)$ pour les données extraites de l'équation 6.5 avec $\beta = 1$ et $\alpha = 1.01(4)$ pour les données obtenues en laissant libre β . Cela pourrait suggérer la présence d'un liquide de spin de type algébrique pour lequel une dépendance en loi de puissance du T_1 a été prédite pour le modèle d'interaction Heisenberg antiferromagnétique premier voisin sur réseau kagome sans perturbation [Hermele et al., 2008]. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 6.17(b), nos données ne sont pas compatibles avec une loi exponentielle d'activation $T \times \exp(-\Delta/T)$ pour un gap $\Delta = 1.6\text{K}$ comme annoncé dans la référence [Feng et al., 2017]. Nos données ne peuvent pas toutefois exclure la présence d'un gap inférieur à $T = 1.3\text{K}$ (soit $0.009J_{\text{kagome}}$) qui est la limite expérimentale des mesures réalisées ici.

Nos résultats sont remarquablement similaires à ceux obtenus sur poudre [Olariu et al., 2008] et monocristaux [Khuntia et al., 2020] d'herbertsmithite. En réalité, le temps de relaxation sur le site principal dans la Zn-barlowite et ceux mesurés dans l'herbertsmithite sont superposables, dans la limite des barres d'erreurs expérimentales, à un facteur $\frac{1/T_1^{\text{Zn-B}}}{1/T_1^{\text{H}}} \simeq 1.8$ près. D'après l'équation 6.4, en supposant que la constante hyperfine est uniforme dans

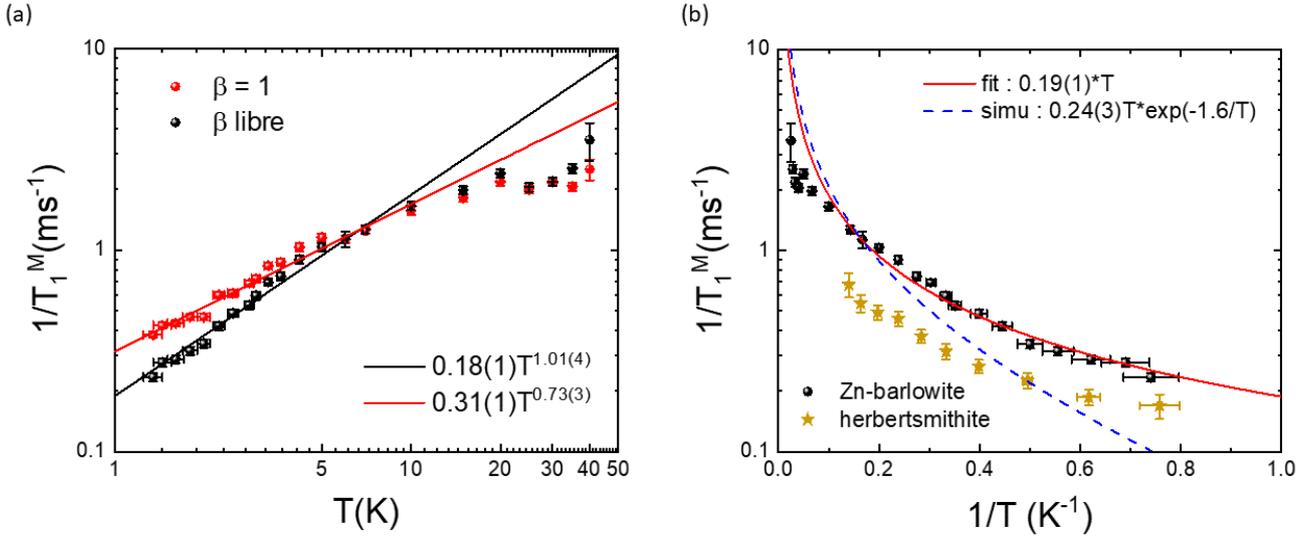


FIGURE 6.17 – (a) Temps de relaxation longitudinal du site principal T_1^M obtenu sur le bord gauche du spectre à $t_c = 6\mu s$ en fonction de la température. Nous voyons qu'en imposant $\beta = 1$ ou en laissant libre ce dernier, cela ne change pas le comportement qualitatif de T_1^M . Les lignes continues sont des ajustements en T^α . (b) Évolution de T_1^M en fonction de la température en échelle log-log. La ligne rouge continue représente un comportement linéaire en température tandis que la ligne bleue en pointillée représente une loi en $T \times \exp(-\Delta/T)$ avec $\Delta = 1.6K$. Les données publiées dans l'herbertsmithite dans la référence [Khuntia et al., 2020] sont également représentées en guise de comparaison.

l'espace réciproque, cela correspondrait à un ratio $\frac{A_{hf}^{Zn-B}}{A_{hf}^H} \simeq 1.3$. Cela suggère que l'oxygène est un peu mieux couplé aux cuivres du plan kagome dans la Zn-barlowite que dans l'herbertsmithite.

En résumé, nos résultats suggèrent que les excitations sondées par les oxygènes du site principal, *a priori* essentiellement couplés aux cuivres du plan kagome, sont non gappées. Nos résultats ne permettent en aucun cas de discriminer quel liquide de spins quantique non gappé à ce champ est réalisé dans la Zn-barlowite. Il faudrait pour cela avoir des prédictions théoriques quantitatives sur la variation du T_1 en température. D'autre part, on peut toujours imaginer avoir des résultats différents pour une Zn_x -barlowite avec $x > 0.59$. Rappelons que dans la littérature les mesures de relaxation par μSR semblaient suggérer des états magnétiques fondamentaux différents dans la famille des Zn_x -barlowites pour $x \in [0.4, 0.61]$ et pour $x > 0.66$ (voir Figure 2.8). Autrement dit nous ne pouvons pas savoir si le liquide de spins stabilisé dans une Zn_1 -barlowite est robuste vis à vis de la quantité de cuivres hors plan introduite. Il serait dès lors très intéressant de regarder l'évolution de T_1^M au même champ dans une Zn-barlowite contenant un taux de zinc supérieur (typiquement $x = 0.66$ où $x = 0.75$). Il serait également intéressant de faire ces mêmes mesures à des champs différents pour déterminer une dépendance potentielle de la relaxation avec le champ (voire l'apparition d'un gap) et ainsi discriminer certains liquides de spins. La seule contrainte expérimentale à des champs B_0 plus faibles serait que les spectres des deux sites magnétiques se séparent moins bien et donc rendraient l'analyse de la relaxation plus complexe.

6.4.3 Relaxation longitudinale T_1^D sur le site de défaut

Les mesures de relaxation sur le défaut ont été effectuées à un t_c long permettant d'isoler uniquement la contribution de ce site (voir la section précédente) et sur la raie centrale pour maximiser le signal, celui-ci étant vraiment très faible (voir Figure 6.8). Dans l'intervalle de température [10K,40K], la raie RMN de l'impureté se confond avec celle du défaut mais sa relaxation est bien identifiable et facile à séparer par rapport à celle du défaut. En effet,

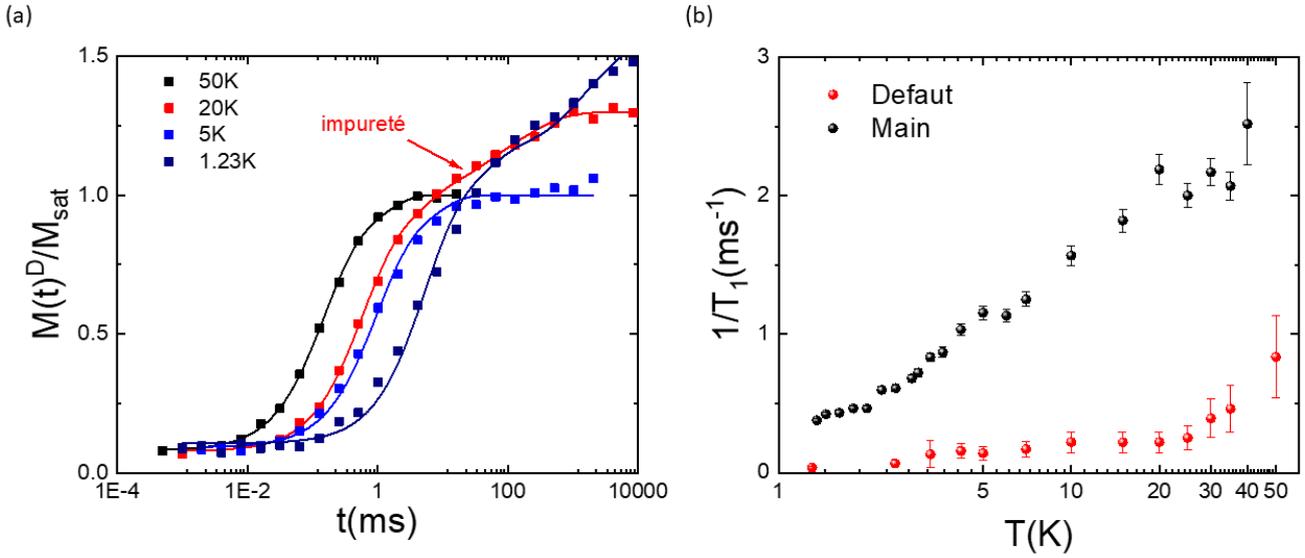


FIGURE 6.18 – (a) Courbes de relaxation prises sur la raie centrale du défaut à temps t_c longs. Les données ont été normalisées par le maximum par M_{sat}^D dans une analyse à deux temps de relaxation. Nous pouvons voir la relaxation associée à l'impureté à $T = 20K$ puis invisible à partir $T = 5K$. En dessous de $T = 5K$, nous pouvons voir la présence d'une relaxation plus longue non due à l'impureté. (b) Comparaison des temps de relaxation du site principal (en noir) et du site de défaut (en rouge) en fonction de la température. Nous avons choisi d'utiliser une représentation dans une échelle semi-logarithmique pour une meilleure visualisation des données.

nous pouvons observer sur la Figure 6.18(a) qu'à $T = 50K$ il n'y a qu'une seule relaxation car l'impureté et la raie centrale du défaut sont assez bien séparées spectralement (voir Figure 6.7). En revanche, nous observons bien deux relaxations à $T = 20K$ et nous attribuons la plus longue à l'impureté.

Nous avons isolé le temps de relaxation associé au défaut en ajustant les courbes de relaxation avec deux relaxations différentes. Les coefficients a_i^D de la relaxation du défaut ont été déterminés à $T = 50K$ et sont reportés dans le Tableau 6.2. Les coefficients a_i^{imp} ont été déterminés à $T = 20K$ et sont également reportés dans ce tableau. En dessous de $T = 5K$, nous observons une relaxation très grande ne provenant pas de l'impureté. Cette longue relaxation est probablement associée à la fraction gelée de l'échantillon identifiée par μ SR (voir Chapitre 4). Pour toutes les températures, nous avons associé la relaxation la plus rapide au site de défaut. Le résultat est représenté sur la Figure 6.18(b).

Nous remarquons que T_1^D évolue assez peu en température entre 4 et 30K comme on pourrait s'y attendre pour des spins dans un régime paramagnétique. Une étude plus poussée de la relaxation des défauts reste à entreprendre, notamment dans une Zn_x -barlowite dans laquelle il n'y aurait aucun gel magnétique à basse température.

Resumé du Chapitre 6

Nous avons présenté dans ce chapitre la première étude d'une Zn_x -barlowite ($x = 0.59$) par RMN de ^{17}O .

- Notre analyse sur la forme de raie à haute température nous a permis de mettre en évidence un site magnétique principal avec les paramètres nucléaires $\nu_Q \simeq 700$ kHz et $\eta = 0.72$ ainsi qu'une phase d'impureté parasite résonant proche de la référence.
- Nos mesures à basse température mettent en évidence la présence d'un **site magnétique de défaut** dont la susceptibilité locale et la largeur de raie suivent la susceptibilité macroscopique jusqu'à $T = 1.3K$. Nous associons ce site de défaut à la présence d'un cuivre hors plan dans l'environnement magnétique proche voisin des oxygènes.
- Les mesures de susceptibilité locale sur le site principal mettent en évidence la présence d'un **maximum de la susceptibilité kagome** atteint vers $T \sim 50K$. Ce maximum, déjà observé dans d'autres composés à géométrie kagome avec des interactions antiferromagnétiques premiers voisins, semble être une caractéristique intrinsèque de la susceptibilité kagome. En revanche, nos mesures ne nous permettent pas d'évaluer le comportement de la susceptibilité kagome en dessous de $T = 15K$ du fait de l'élargissement important de la raie RMN, de la contribution importante du site de défaut dans le poids spectral et de la présence d'une composante magnétiquement gelée dans l'échantillon.
- Les mesures de temps de relaxation sur le site principal pointent **l'absence d'un comportement activé en température de la susceptibilité dynamique** jusqu'à $T = 1.3K$ et suggèrent des excitations non gappées du liquide de spins au champ $B_0 = 7.55T$.
- Nous avons montré que ^{17}O est une bien meilleure sonde que le fluor pour séparer la contribution des défauts de celle des plans kagome. Nos mesures encouragent donc le développement des synthèses de Zn_x -barlowites enrichies à ^{17}O pour différentes concentration en zinc x . Une étude par RMN de ^{17}O de la physique des plans kagome et des défauts en fonction de x est nécessaire à une compréhension plus poussée de la physique des défauts et des plans kagome dans cette famille.

Chapitre 7

Étude par RMN du ^{35}Cl d'une $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite

Du point de vue de la cristallographie, les minéraux barlowite et claringbullite sont isostructuraux. L'atome de brome dans la barlowite est remplacé par un atome de chlore dans la claringbullite. De la même façon que dans la barlowite, il est possible de substituer les cuivres interplans par une concentration x de zinc non magnétiques dans la claringbullite pour former un composé de Zn_x -claringbullite de formule chimique $\text{Cu}_{3.23}\text{Zn}_{0.77}(\text{OH})_6\text{FCl}$. L'échantillon de $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite que nous présentons dans ce chapitre a été synthétisé par Kate Tustain du département de Chimie de l'Université de Liverpool. Cet échantillon a fait l'objet d'une caractérisation magnétique par SQUID et par μSR dont les résultats sont présentés dans le Chapitre 4. Cet échantillon ne s'ordonne pas magnétiquement jusqu'à $T = 1.3\text{K}$ et est donc un bon candidat à la physique des liquides de spins.

Nous avons choisi d'étudier la RMN de l'isotope ^{35}Cl . Cet isotope, naturellement le plus abondant (75%), possède un facteur gyromagnétique $\frac{35\gamma}{2\pi} = 4.1716 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ un peu plus grand que le ^{37}Cl ($\frac{37\gamma}{2\pi} = 3.4723 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$). Une partie des données et des résultats que nous présentons ici ont été obtenus durant le stage de deux étudiants que j'ai co-encadrés : Emma David lors de son stage de Master 2 et Julien Herbelot pendant son (très court) stage de Licence 3. À notre connaissance, il s'agit de la première étude RMN de ce composé.

7.1 Préparation de l'échantillon et caractérisation à haute température

L'atome de chlore se place sur un site de même symétrie que l'atome de fluor. Il y a deux atomes de chlore complètement équivalents dans la maille élémentaire de la claringbullite. Le chlore est *a priori* couplé à $2 \times 3 = 6$ cuivres du plan kagome ($\text{Cu}1$) pour une distance $d_{\text{Cl}-\text{Cu}1} = 3.00\text{Å}$. L'environnement magnétique est cependant différent du fluor. En effet, sans faire d'hypothèse préalable sur les couplages magnétiques du chlore avec les différents cuivres proches voisins, un noyau de chlore est couplé à 3 cuivres hors plan $\text{Cu}2$ dans le même plan (\hat{a}, \hat{b}) que lui pour une distance légèrement plus grande $d_{\text{Cl}-\text{Cu}2} = 3.84\text{Å}$ mais aussi à 2 autres cuivres sur le même axe \hat{c} à une distance $d_{\text{Cl}-\text{Cu}2} = 4.59\text{Å}$. Rappelons que le fluor est couplé à 12 $\text{Cu}1$ ($d_{\text{F}-\text{Cu}1} = 4.05\text{Å}$) et 3 $\text{Cu}2$ ($\langle d_{\text{F}-\text{Cu}2} \rangle = 3.8\text{Å}$) mais avec des $\text{Cu}2$ seconds voisins (NNN) plus éloignés ($\langle d_{\text{F}-\text{Cu}2\text{NNN}} \rangle \sim 6\text{Å}$).

Compte tenu de nos résultats sur la famille des Zn_x -barlowites, il est légitime de décomposer l'environnement magnétique du chlore de la même façon que celui du fluor dans la barlowite. Pour une concentration en zinc $x = 0.77$, si les couplages magnétiques aux différents cuivres sont suffisamment différents, nous nous attendons *a priori* à voir six raies RMN différentes, chacune correspondant à $k \in \llbracket 0, 5 \rrbracket$ zinc premiers voisins autour du chlore et dont les poids $P(k)$ respectifs sont donnés dans le Tableau 7.1. Les poids $P(k)$ obtenus pour $x = 0.77$ sont toutefois à

prendre avec précaution. Nous avons indiqué dans le Chapitre 4 (voir en particulier la Figure 4.10) que les mesures d'aimantation sous champ suggéraient un taux x compris entre $x = 0.66$ et $x = 0.75$. Nous avons en comparaison donné les poids $P(k)$ pour une $\text{Zn}_{0.7}$ -claringbullite dans le Tableau 7.1. Remarquons qu'un noyau de chlore entouré uniquement de zinc premiers voisins ne représente que 27.1% du poids total du spectre pour $x = 0.77$, presque autant qu'un noyau de chlore possédant deux cuivres hors plan dans son environnement magnétique premier voisin. Pour $x = 0.7$, un environnement sans cuivre interplan premier voisin autour du chlore ne représente plus que $\sim 17\%$.

Taux de zinc	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	$k = 5$
$x = 0.77$	0.06%	1.1%	7.2%	24.2%	40.4%	27.1%
$x = 0.7$	0.2%	2.8%	13.2%	30.9%	36%	16.8%

TABLE 7.1 – Tableau des poids $P_{x=0.77}(k)$ et $P_{x=0.7}(k)$ des environnements magnétiques proches voisins du chlore dans une Zn_x -claringbullite.

Le chlore ^{35}Cl possède un spin nucléaire $I = 3/2$ et est donc sensible aux effets quadrupolaires. Le site cristallographique du chlore possède un axe de symétrie d'ordre 3, nous nous attendons à avoir un paramètre d'asymétrie η nul pour ce noyau. Pour un spectre de poudre avec $\eta = 0$, chaque site magnétique de chlore possède une raie centrale, deux singularités quadrupolaires séparés de $\nu_Q/2$ de la raie centrale et deux épaulements séparés de ν_Q (voir Chapitre 3). Nous avons mesuré les spectres à hautes températures ($T \geq 80\text{K}$) sur la bobine à champ fixe déjà présentée dans les chapitres précédents. Nous avons utilisé du NaCl solide comme référence RMN du ^{35}Cl donnant la fréquence de référence $\nu_0 = 31508.44(2)$ kHz.

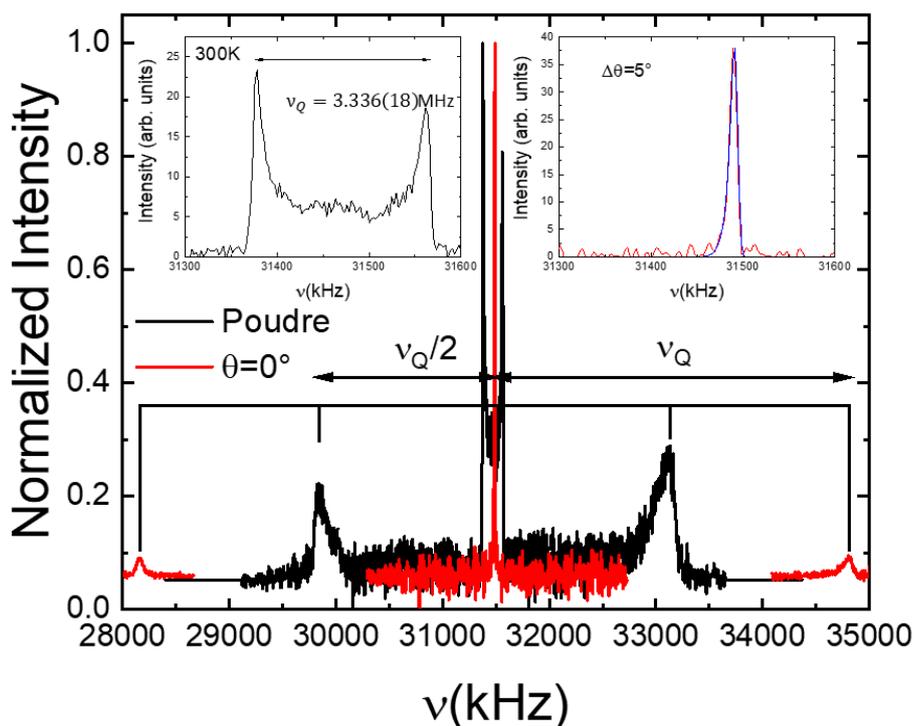


FIGURE 7.1 – Spectre RMN du ^{35}Cl sur poudre (en noir) et poudre orientée pour $\mathbf{B}_0//\hat{c}$ (en rouge) de la $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite. On peut voir les singularités quadrupolaires à $\nu_Q/2$ sur la poudre. Les satellites quadrupolaires sur poudre orientée sont visibles à ν_Q . Insert en haut à gauche : raie centrale du spectre RMN de poudre. La distance entre les deux singularités donnent $\nu_Q = 3.336(18)$ MHz. Insert en haut à droite : raie centrale du spectre RMN de poudre orientée. La ligne continue bleue est un ajustement du spectre avec une distribution d'angle $\Delta\theta = 5^\circ$.

Nous présentons sur la Figure 7.1 le spectre RMN de poudre (en noir sur la figure) du ^{35}Cl obtenu à 300K sur l'échantillon de $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite. Nous avons représenté un agrandissement de la raie centrale dans l'insert en haut à gauche de cette figure. Nous pouvons voir la raie centrale ainsi que les deux singularités à $\nu_Q/2$. Nous constatons que la raie centrale est assez large du fait des effets quadrupolaires du second ordre. Les deux singularités sur la raie centrale sont séparés de $d = \frac{25\nu_Q^2}{48\nu_0}$ ce qui nous donne la fréquence quadrupolaire $\nu_Q = 3.336(18)$ MHz, une valeur très similaire à celles obtenues dans la kapellasite et l'haydéite [Kermarrec et al., 2014]. Sur poudre, il peut être difficile de suivre un shift magnétique si celui-ci est petit devant le déplacement quadrupolaire.

Les mesures d'aimantation sur monocristal de barlowite ont révélé un axe de facile aimantation suivant \hat{c} à température ambiante [Han et al., 2016a] (voir Chapitre 2), nous pouvons légitimement supposer qu'il en est de même dans la Zn-claringbullite. Comme attendu compte tenu de la symétrie 3 du site de chlore, un calcul de la composante dipolaire du tenseur de déplacement magnétique montre également que l'axe principal de ce tenseur est suivant \hat{c} . D'autre part, nous obtenons également l'axe principal du tenseur quadrupolaire suivant \hat{c} dans un modèle de charge ponctuelle ce qui peut rendre plus simple l'analyse d'un spectre de poudre orientée.

Nous avons donc choisi d'orienter la poudre de Zn-claringbullite sous champ afin d'annuler les effets quadrupolaires sur la raie centrale et de mesurer uniquement le déplacement d'origine magnétique. Pour cela, nous avons mélangé $m = 59$ mg de poudre de $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite, préalablement broyée dans un mortier pour séparer les cristallites, avec une résine époxy à prise lente (marque Stycast) dans un moule en téflon. Nous avons placé ce mélange au sein d'un champ magnétique de 7.55T pendant 24h. Lorsque l'époxy est encore liquide, les cristallites s'orientent suivant leur axe facile d'aimantation (ici \hat{c}). Ce processus laisse en revanche une distribution isotrope de l'orientation des cristallites dans le plan (\hat{a}, \hat{b}) . Dans la suite, nous noterons θ l'angle entre l'axe \hat{c} et le champ appliqué.

Le spectre de poudre orientée pour $\theta = 0^\circ$ est représenté sur la Figure 7.1 en rouge. Nous visualisons trois raies séparées par $\nu_Q = 3.33(1)$ MHz ce qui est cohérent avec la mesure sur poudre et avec $\eta = 0$. Le spectre de poudre orientée montre qu'une très grande majorité des cristallites se sont orientées suivant \hat{c} , nous ne remarquons pas d'intensité résiduelle pouvant provenir d'une partie non orientée de l'échantillon. En revanche, la raie centrale et les satellites quadrupolaires sont légèrement élargis et asymétriques du fait d'une petite distribution d'orientation $\Delta\theta$ des cristallites autour de \hat{c} . Une modélisation du spectre de poudre orientée pour $\theta = 0^\circ$ nous donne $\Delta\theta = 5^\circ$.

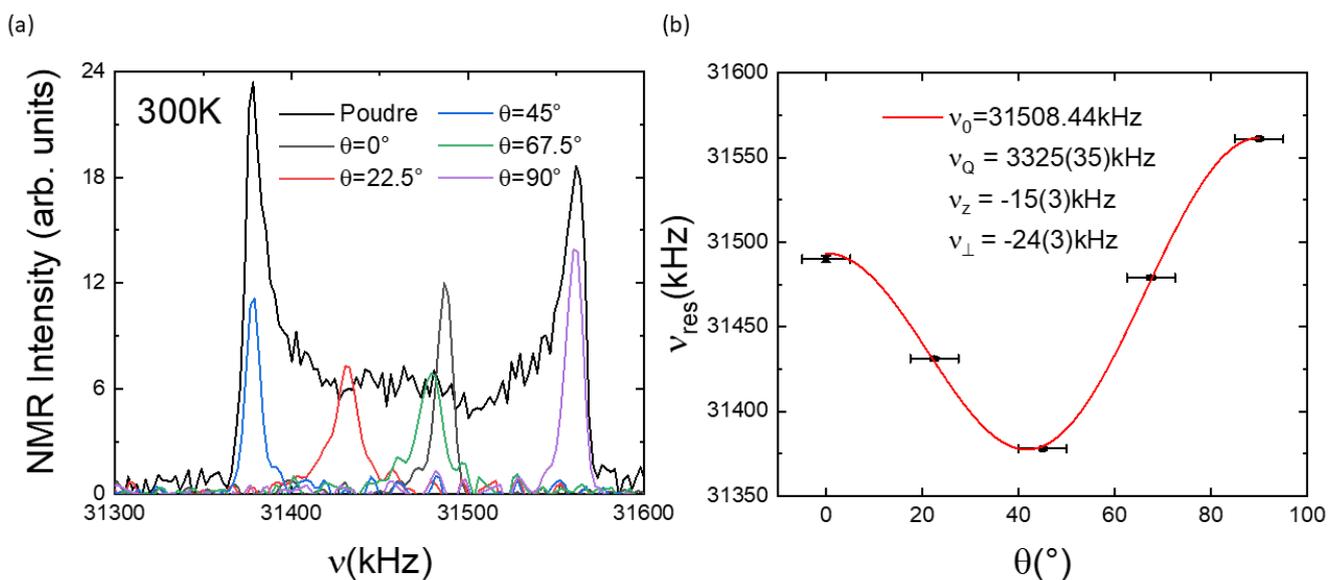


FIGURE 7.2 – (a) Évolution de la raie centrale de la poudre orientée en fonction de θ . Nous avons également représenté le spectre de poudre (en noir) en comparaison. (b) Fréquence de résonance de la raie centrale de la poudre orientée en fonction de θ . La ligne continue est un ajustement suivant l'équation 7.1.

Afin de comparer l'amplitude de déplacement magnétique par rapport au déplacement d'origine quadrupolaire, nous avons changé l'orientation θ de l'échantillon dans le champ magnétique. Nous pouvons voir l'évolution de la raie centrale pour le spectre de poudre orientée en fonction de θ sur la Figure 7.2(a). Pour $\eta = 0$, la fréquence de résonance ν_{res} de la raie centrale d'un spectre de poudre orientée, en prenant les axes principaux des tenseurs de déplacement magnétique et quadrupolaire confondus, suit l'évolution suivante en fonction de θ (voir Chapitre 3) :

$$\nu_{res}(\theta) = \nu_0 + \nu_z \cos^2(\theta) + \nu_{\perp} \sin^2(\theta) - \frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) (1 - \cos^2(\theta)) (9 \cos^2(\theta) - 1) \quad (7.1)$$

avec $I = 3/2$ et $\nu_0 = 31508.44$ kHz et $\nu_{\perp} = \frac{\nu_x + \nu_y}{2}$. Nous avons ajusté le déplacement de la raie centrale du spectre de poudre orientée, représenté sur la Figure 7.2(b), par cette équation et nous obtenons $\nu_Q = 3325(35)$ kHz. Par ailleurs, l'ajustement est légèrement meilleur en ajoutant le premier terme qui rend compte d'une anisotropie possible du shift magnétique $\nu_z = -15(3)$ kHz et $\nu_{\perp} = -24(3)$ kHz.

La fréquence quadrupolaire est cohérente avec celle obtenue sur poudre. Nous remarquons que l'amplitude du déplacement magnétique est faible comparée à celle du déplacement quadrupolaire. D'autre part, nous verrons dans la section 7.3 que la variation du déplacement magnétique est faible, de l'ordre d'une dizaine de kHz entre $T = 300K$ et $T = 80K$. Une petite variation de ν_Q en température pourrait donc entraîner un déplacement quadrupolaire comparable au déplacement magnétique. Typiquement une variation de 3% de ν_Q entraîne un déplacement de 4 kHz de la raie centrale pour $\theta = 90^\circ$. Nous avons donc choisi d'étudier l'évolution en température du spectre de poudre orientée dans la configuration $\theta = 0^\circ$ afin de s'affranchir des effets quadrupolaires.

Avant de présenter une étude de la susceptibilité locale et de la dynamique du champ local sondées par le chlore ^{35}Cl , nous allons présenter quelques résultats particuliers sur des effets structuraux dans la Zn-claringbullite.

7.2 Effets structuraux dynamiques vers $T \sim 80K$

Au cours des premières mesures sur poudre, nous avons remarqué une diminution de l'intensité sur les satellites quadrupolaires entre $T = 300K$ et $T = 150K$ jusqu'à une disparition complète des satellites à $T = 100K$ comme nous pouvons le voir sur la Figure 7.3(a). Ce phénomène est assez similaire à ce que nous avons observé dans la famille des Zn_x -barlowites résultant d'une diminution importante du temps de relaxation transverse T_2 sur la raie (voir Chapitre 5 et 6). Nous avons mesuré l'évolution des satellites quadrupolaires en fonction de la température sur la poudre orientée de $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite et les avons représentés sur les Figures 7.3(b) et 7.3(c). Nous remarquons effectivement une diminution progressive jusqu'à une disparition complète de l'intensité à $T = 115K$ alors que nous attendons une augmentation en $1/T$ de l'intensité RMN lorsque la température diminue (voir Chapitre 3). Nous pouvons voir sur la Figure 7.3(c) que l'intensité des satellites réaugmente en-dessous de $T = 80K$. Cela n'est pas un effet d'élargissement des raies avec la température qui entraînerait une baisse d'intensité apparente car l'intégrale du satellite I_{sat} devrait évoluer comme $1/T$. Nous avons en effet représenté le produit $I_{sat} \times T$ sur la Figure 7.3(d) et nous mettons clairement en évidence une chute importante de l'intensité du satellite. Cela suggère que les fluctuations quadrupolaires sont très fortes dans la zone de température $T \in [80K, 150K]$.

Ces fluctuations peuvent être engendrées par une transition structurale, le mouvement des atomes dans la maille pouvant entraîner des fortes fluctuations des temps de relaxation. Nous avons donc mesuré le spectre de diffraction de rayons X sur la poudre de $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite à $T = 300K$ et $T = 80K$. Entre ces deux températures, nous ne voyons pas apparaître de nouvelles raies de diffraction ce qui écarte un changement structural global du réseau hexagonal dans la $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite. Nous remarquons simplement un déplacement des raies de diffraction vers

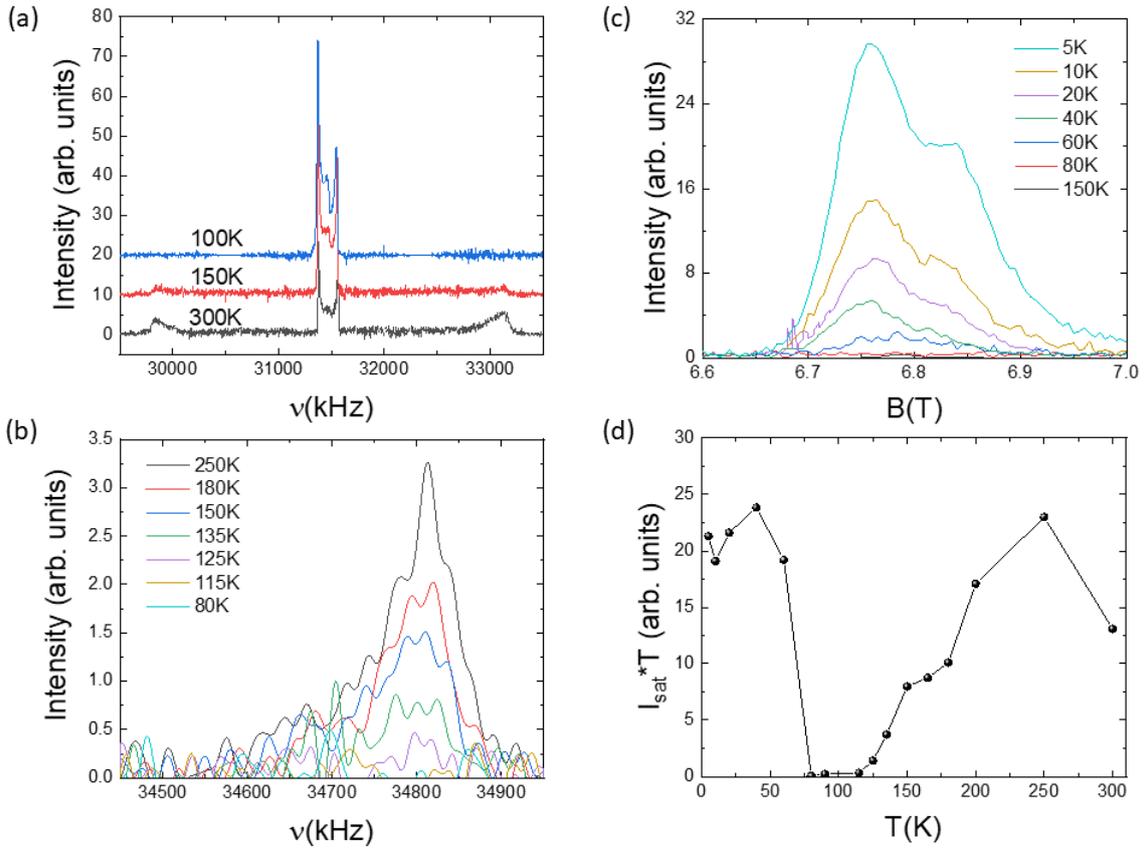


FIGURE 7.3 – (a) Spectre RMN du ^{35}Cl sur poudre de $\text{Zn}_{0.77}\text{-claringbullite}$ à $T = 300\text{K}$ (en noir), $T = 150\text{K}$ (en rouge) et $T = 100\text{K}$ (en bleu). (b) Évolution du satellite quadropolaire correspondant à la transition Zeeman $-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ en fonction de la température pour $T \geq 80\text{K}$. (c) Même chose que (b) pour $T \leq 150\text{K}$. (d) Produit de l'intégrale du satellite I_{sat} par la température en fonction de la température.

les grands angles signe de la contraction du réseau hexagonal. Dans un réseau hexagonal, la loi de Bragg s'écrit :

$$\lambda = 2 \frac{a(T)}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a(T)}{c(T)}\right)^2}} \sin(\theta_{hkl}) \quad (7.2)$$

avec λ la longueur d'onde des rayons X, $a(T)$ et $c(T)$ les paramètres de maille du réseau hexagonal à la température T , $(h\ k\ l)$ les indices de Miller et $2\theta_{hkl}$ l'angle de déviation du faisceau diffracté par rapport au faisceau incident. Pour calculer le changement des paramètres de maille entre $T = 300\text{K}$ et $T = 80\text{K}$, nous avons utilisé le déplacement associé aux raies de diffraction $(0\ 0\ 2)$ et $(2\ -4\ 0)$ visualisées sur les Figures 7.4(a) et 7.4(b) respectivement. À $T = 300\text{K}$, les paramètres de maille sont $a(300\text{K}) = 6.66\text{\AA}$ et $c(300\text{K}) = 9.19\text{\AA}$ cohérent avec ce qui a été obtenu dans la littérature [Feng et al., 2018b]. Nous obtenons une contraction du paramètre de maille a de 0.01\AA et c de 0.02\AA à $T = 80\text{K}$ d'après l'équation 7.2.

Des fluctuations fortes des temps de relaxation ont également été observés dans l'herbertsmithite à $T \sim 50\text{K}$ avec en particulier l'apparition d'un pic de $1/T_1$ par RMN du chlore à cette température, sans qu'aucune transition structurale ou magnétique ne soit détectée par diffraction de rayons X ou de neutrons [Imai et al., 2008]. En l'absence d'un tel pic sur la relaxation longitudinale sur le site du proton, les auteurs de l'article [Imai et al., 2008] concluent sur le gel du mouvement des noyaux légers dans la maille, comme les groupements O-H par exemple, dont les effets sur les atomes plus lourds sont faibles.

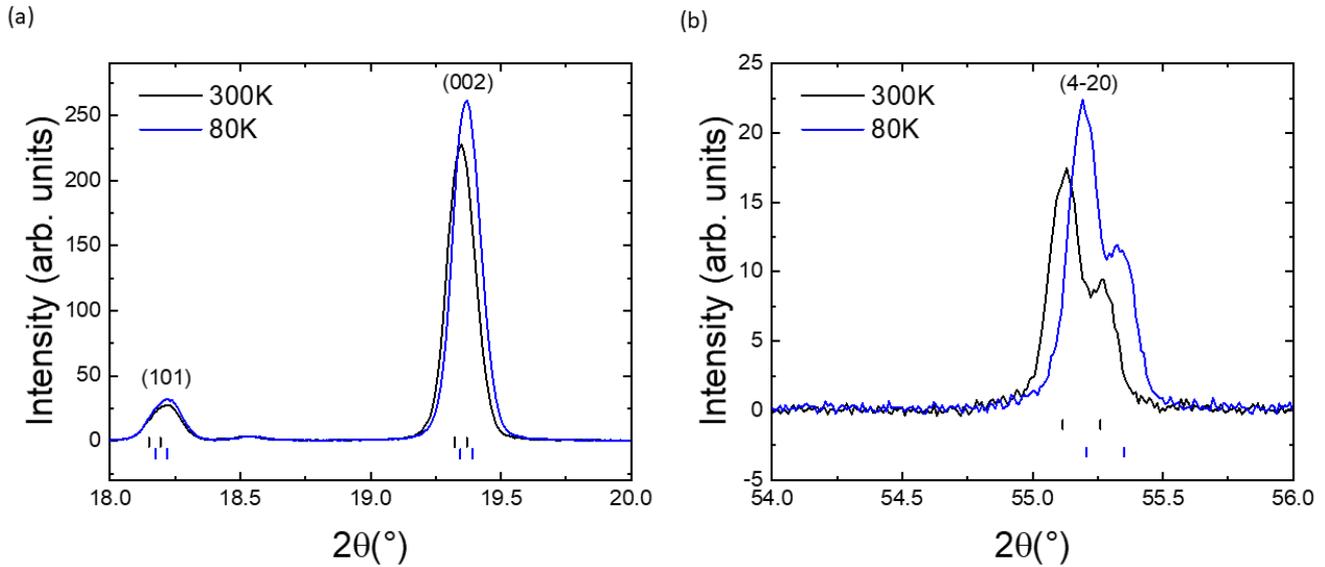


FIGURE 7.4 – Spectres de diffraction de rayons X obtenus sur poudre de $Zn_{0.77}$ -claringbullite à $T = 300K$ (en noir) et $T = 80K$ (en bleu). La source de rayons X est une anode de cuivre dont les raies caractéristiques sont les raies $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_{\alpha 1} = 1.54059\text{\AA}$) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_{\alpha 2} = 1.54432\text{\AA}$). Les tirets représentent la position des pics de diffraction attendus pour une symétrie $P6_3/mmc$ avec les paramètres $a(300K) = 6.66\text{\AA}$ et $c(300K) = 9.19\text{\AA}$ (tirets noirs) et avec les paramètres $a(80K) = 6.65\text{\AA}$ et $c(80K) = 9.17\text{\AA}$ (tirets bleus).

La situation de la Zn-claringbullite ou de la Zn-barlowite est légèrement différente puisque nous mesurons une réduction importante du temps de relaxation transverse T_2 sur les sites de tous les noyaux sondés, y compris le fluor qui n'est pas sensible aux effets quadrupolaires. Ce phénomène semble également d'origine structurale puisque cela affecte particulièrement les satellites quadrupolaires comme nous venons de le montrer. Une hypothèse serait un gel des cuivres hors plan sur l'un des trois sites équivalents $6h$ comme nous l'avons mentionné dans les chapitres précédents. Cela expliquerait la similarité des observations entre les composés Zn-barlowites et Zn-claringbullites qui sont isostructuraux. Des mesures par STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) telles que réalisées dans l'article [Henderson et al., 2019] dans des petits cristaux de Zn_x -barlowite ou Zn_x -claringbullite pour $x > 0.5 - 0.6$ pourraient écarter ou confirmer un tel scénario.

D'autre part, la présence d'une distorsion progressive du réseau kagome par effet Jahn-Teller induit par les cuivres résiduels hors plan pourrait participer au comportement particulier de la relaxation transverse observé. Rappelons que l'origine de la transition structurale dans la barlowite et la claringbullite est due à un effet Jahn-Teller dynamique des cuivres hors plan à haute température (voir Chapitre 2). En substituant un nombre suffisamment important de cuivres hors plan par du zinc, non Jahn-Teller actifs, la transition structurale du réseau disparaît, ce qui est expérimentalement observé pour $x > 0.5$ dans la famille des Zn_x -barlowites [Tustain et al., 2020]. On pourrait imaginer que les cuivres hors plan restant distordent localement le réseau kagome en se figeant. Dans ce scénario en revanche, on pourrait s'attendre à ce que les effets de relaxation associés à cette distorsion locale du réseau kagome se déclenchent à des températures plus basses lorsque le taux de zinc x augmente, ce qui n'est pas ce que nous observons expérimentalement dans la famille des Zn_x -barlowites. D'autre part, les effets dynamiques observés dans la $Zn_{0.77}$ -claringbullite apparaissent à la même température que dans les Zn_x -barlowites tandis que les températures de transitions structurales dans la claringbullite ($\sim 100K$) et la barlowite ($\sim 260K$) sont différentes. Dans tous les cas, nous mettons en avant le rôle majeur des cuivres hors plan dans les effets de relaxation expérimentalement observés. Nous allons à présent discuter des couplages magnétiques des noyaux de chlore avec leur environnement magnétique.

7.3 Détermination des couplages magnétiques et susceptibilité locale

L'évolution de la raie centrale du spectre de ^{35}Cl pour $T \geq 80\text{K}$ est représentée sur la Figure 7.5(a). À $T = 300\text{K}$, nous obtenons une seule raie centrale assez symétrique ce qui indique un seul site magnétique apparent. En revanche, en-dessous de $T = 180\text{K}$, nous distinguons deux sites magnétiques différents. Les deux sites résonnent à des fréquences très proches et il est assez difficile de les distinguer à ces températures. Il est toutefois possible de contraster légèrement l'un des sites par rapport à l'autre par un contraste de T_2 . En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 7.5(b), le site résonnant à plus basses fréquences possède un temps de relaxation transverse T_2 plus court que l'autre site et disparaît presque entièrement à $T = 80\text{K}$. Compte tenu de nos résultats sur la RMN du fluor dans la famille des Zn_x -barlowites présentés au Chapitre 5, nous pouvons appeler le site résonnant à plus hautes fréquences "site kagome" ou "K" ($k \sim 5$) et celui résonnant à plus basses fréquences "site de défaut" ou "D" ($k < 5$). Remarquons que les shifts des deux sites sont négatifs et diminuent en fonction de la température. Ce comportement est très similaire à celui observé dans les mesures RMN du ^{35}Cl sur poudre orientée d'herbertsmithite [Imai et al., 2008], bien que dans cette étude, un seul site de chlore a été reporté.

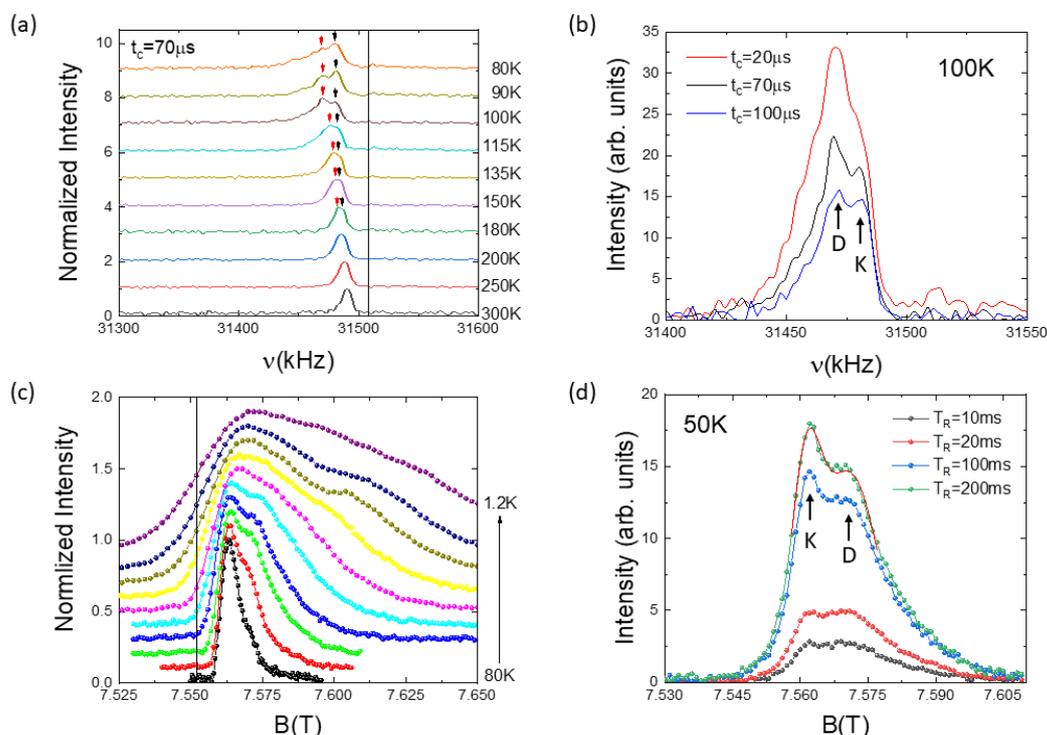


FIGURE 7.5 – (a) Évolution de la raie centrale de la poudre orientée à $\theta = 0^\circ$ en fonction de la température. Les flèches indiquent l'endroit où nous avons pointé le shift sur les deux sites. Le trait vertical indique la référence. (b) Évolution de la raie centrale mesurée à $T = 100\text{K}$ à différents t_c . (c) Spectres de la raie centrale pour $T \leq 80\text{K}$. Le trait vertical indique la référence. (d) Spectres de la raie centrale à $T = 50\text{K}$ obtenus pour différents temps de répétition T_R de la séquence de pulses. La ligne continue rouge est un ajustement de la raie mesurée avec $T_R = 200\text{ms}$ par deux gaussiennes autour des maxima du spectre.

Pour $T < 80\text{K}$, les deux sites magnétiques sont relativement bien séparés spectralement. Nous avons représenté les spectres de la raie centrale obtenus pour $T \in [1.4\text{K}, 80\text{K}]$ sur la Figure 7.5(c) en balayant le champ et en intégrant point par point l'écho de spin. Pour $T \leq 60\text{K}$, les temps de relaxation transverse des deux sites se sont rallongés et sont assez similaires. Il n'est plus possible de les contraster en travaillant à des t_c différents. En revanche, leurs temps de relaxation longitudinaux T_1 deviennent assez différents à partir de cette température.

Il est possible de contraster un des sites par rapport à l'autre en modifiant le temps de répétition T_R entre deux séquences de pulses successives. Nous avons par exemple représenté le spectre mesuré à $T = 50K$ pour différents T_R sur la Figure 7.5(d). Travailler à un T_R court privilégiera les sites magnétiques avec des T_1 courts, l'intensité RMN d'un site dont le T_1 est plus long en sera réduite (voir Chapitre 3). Nous remarquons qu'en travaillant à un T_R long, nous faisons un peu plus ressortir le site kagome tandis qu'en travaillant à un T_R plus court, nous contrastons un peu plus le site de défaut. Pour obtenir la position du site kagome, nous avons ajusté le spectre pris à T_R long par deux gaussiennes en fixant la position du site de défaut obtenue sur le spectre à T_R court.

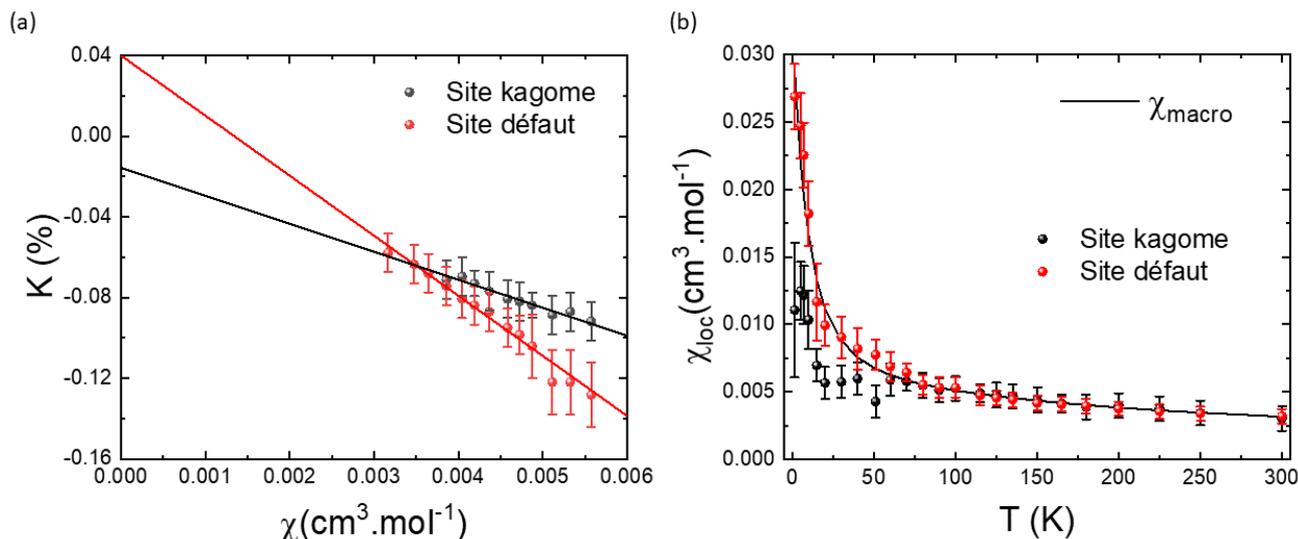


FIGURE 7.6 – (a) Shift du site kagome et du site de défaut en fonction de la susceptibilité macroscopique. Les lignes continues sont des ajustements linéaires. (b) Susceptibilité locale des deux sites en fonction de la température. La ligne continue noir représente la susceptibilité macroscopique.

Nous avons représenté le shift des deux sites en fonction de la susceptibilité macroscopique pour $T \geq 80K$ sur la Figure 7.6. Le shift de chaque site magnétique suit la susceptibilité macroscopique jusqu'à $T = 80K$ avec des constantes hyperfines d'amplitudes différentes. Par un ajustement linéaire, nous obtenons les constantes hyperfines $A_{hf}^{kago} = -2.3(1) \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$ et $A_{hf}^{defaut} = -5.0(2) \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$ et les shifts chimiques $K_{chem}^{kago} = -158(29) \text{ ppm}$ et $K_{chem}^{defaut} = 387(53) \text{ ppm}$. Les calculs de champ dipolaire sur le site du chlore montre que chaque cuivre hors plan premiers voisins crée un champ dipolaire d'environ -160 Oe suivant \hat{c} tandis que les cuivres du plan kagome créent un champ magnétique dipolaire d'environ $+1.1 \text{ kOe}$ suivant \hat{c} . Le couplage du chlore avec son environnement magnétique n'est donc clairement pas uniquement d'origine dipolaire.

Nous avons représenté la susceptibilité locale pour chaque site magnétique sur la Figure 7.6. Le site de défaut suit parfaitement la susceptibilité macroscopique sur toute la gamme de température des mesures. Cela montre que les cuivres hors plan dominent le magnétisme sondé par ce site. La susceptibilité locale sondée par le site kagome en revanche marque une petite différence avec la susceptibilité macroscopique autour de $T = 50K$. Rappelons qu'il s'agit de la gamme de température à laquelle nous avons observé un maximum de la susceptibilité dans les échantillons de Zn_x -barlowite. La susceptibilité locale sondée par ce site semble saturer en-dessous de $T = 60K$ mais augmente à nouveau en-dessous de $T = 20K$. Même pour ce site, le chlore est principalement affecté par le magnétisme des cuivres hors plan. Rappelons que les noyaux de chlore dont l'environnement magnétique proche voisin est uniquement composé de zinc sur les sites des cuivres kagome ne représente que 27% du poids spectral pour $x = 0.77$ (voir Tableau 7.1). Il est dès lors très probable qu'un ajustement par deux gaussiennes de la raie soit trop affecté par les environnements $k = 4$ et $k = 3$ représentant $\sim 67\%$ du poids total du spectre, ceux-ci étant

dominés par la susceptibilité des cuivres hors plan à basse température. Une possibilité pour mieux capturer le déplacement du site $k = 5$ serait d'ajuster la raie centrale par une simulation à trois spectres de poudre partiellement orientées ($\Delta\theta = 5^\circ$) correspondant aux sites $k = 3$, $k = 4$ et $k = 5$. Cette simulation reste néanmoins non triviale du fait de la faible séparation des différents sites magnétiques, de la multiplicité des paramètres de simulation et de l'incertitude sur la valeur x conditionnant le poids de chaque site. Des mesures complémentaires pour essayer d'isoler la raie associée à l'environnement $k = 5$ sont à entreprendre. Nous pouvons par exemple essayer de mieux contraster le site kagome en utilisant un pulse de préparation $\frac{\pi}{2}$ pour annuler la contribution du défaut (contraste de T_1) tel que cela a été réalisé dans les mesures par RMN de ^{17}O sur monocristal d'herbertsmithite dans la référence [Khuntia et al., 2020]. Nous nous tournons à présent vers les mesures de la dynamique du champ local.

7.4 Dynamique de spins à basse température

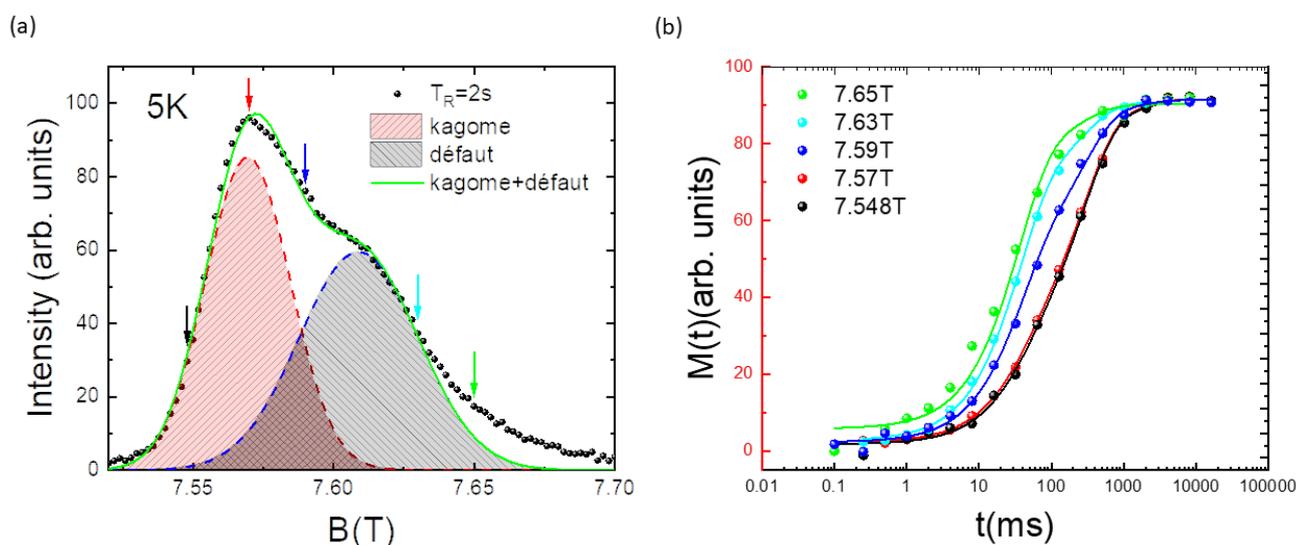


FIGURE 7.7 – (a) Spectre de la raie centrale mesurée à $T = 5K$ à $T_R = 2s$ (points noirs). Les gaussiennes associées au site kagome et au site de défaut sont représentées en rouge et gris respectivement. La ligne verte représente la somme des deux gaussiennes. Les flèches de couleurs indiquent les positions où nous avons mesuré le T_1 sur la raie. (b) Courbes de relaxation longitudinale associées aux positions indiquées en (a). Les lignes continues sont des ajustements suivant l'équation 7.3 (voir le corps du texte).

Dans la section précédente nous avons mis en évidence la présence de deux sites magnétiques dont les temps de relaxation longitudinaux sont suffisamment différents à partir de $T \sim 60K$ pour pouvoir contraster l'un par rapport à l'autre. Il est intéressant de regarder l'évolution du temps de relaxation longitudinal suivant la position de la mesure sur la raie centrale. Nous avons représenté la raie centrale mesurée à $T = 5K$ en travaillant à $T_R = 2s$, suffisamment long pour maximiser le signal du site kagome, sur la Figure 7.7(a). Nous avons indiqué les contributions respectives des sites kagome et de défaut d'après l'analyse réalisée dans la section précédente. Nous avons mesuré le T_1 aux endroits indiqués par les flèches de couleurs sur le spectre. Les courbes de relaxation correspondantes sont représentées sur la Figure 7.7(b).

Nous pouvons voir la diminution presque continue du temps de relaxation à mesure qu'on passe du site kagome au site de défaut. Nous pouvons voir qu'en se plaçant à gauche ou au maximum du site kagome, la forme de la relaxation change peu. Cela suggère que la relaxation du site kagome est assez homogène sur la raie et que la relaxation associée au site de défaut perturbe faiblement la mesure au maximum de la raie à cette température. En

revanche ce n'est pas le cas à toutes les températures car le site de défaut et le site kagome se mélangent. D'autre part il semble également que le temps de relaxation du défaut est inhomogène ce qui rend l'analyse du temps de relaxation complexe.

À cette température, nous avons ajusté les courbes de relaxation par la fonction suivante pour un spin nucléaire $I = 3/2$ dont la relaxation est dominée par les fluctuations magnétiques [Mcdowell, 1995] :

$$M(t) = M_{sat}^{kago} \left[1 - \alpha_1 \left(0.1 \exp\left(-\frac{t}{T_1^{kago}}\right) + 0.9 \exp\left(-6\frac{t}{T_1^{kago}}\right) \right) \right] + M_{sat}^{def} \left[1 - \alpha_2 \left(0.1 \exp\left(-\frac{t}{T_1^{def}}\right) + 0.9 \exp\left(-6\frac{t}{T_1^{def}}\right) \right) \right] \quad (7.3)$$

Notons que nous n'introduisons pas ici de distribution de T_1 pour chacun des sites magnétiques. Nous avons partagé les valeurs T_1^{kago} et T_1^{def} pour toutes les courbes de relaxation à cette température et nous obtenons un assez bon ajustement des courbes de relaxation pour des valeurs $\alpha_1, \alpha_2 \in [0.82, 1.09]$. Nous pouvons comparer les rapports $\frac{M_{sat}^{def}(B)}{M_{sat}^{kago}(B) + M_{sat}^{def}(B)}$, représentant la proportion du site de défaut au champ B, obtenus par l'ajustement des courbes de relaxation (" T_1 ") et par le poids des deux gaussiennes ("Spectre") d'après l'analyse réalisée précédemment. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 7.2. Nous remarquons que les poids relatifs du défaut obtenus par les deux méthodes d'analyse suivent la même évolution en fonction du champ. L'analyse de la relaxation par deux temps de relaxation différents semble toutefois montrer une proportion importante du site de défaut même sur la partie bas champ du spectre ce qui est incohérent avec notre analyse à deux sites des spectres RMN. Cela veut dire que soit notre modélisation du spectre à deux sites est trop simpliste, soit pour une position donnée, le temps de relaxation est distribué autour des temps de relaxation "moyens" T_1^{kago} et T_1^{def} .

	$B = 7.548 \text{ T}$	$B = 7.57 \text{ T}$	$B = 7.59 \text{ T}$	$B = 7.63 \text{ T}$	$B = 7.65 \text{ T}$
Spectre	3%	11%	54%	100%	100%
T_1	29%	28%	56%	78%	93%

TABLE 7.2 – Tableau du poids relatif du défaut $\frac{M_{sat}^{def}}{M_{sat}^{kago} + M_{sat}^{def}}$ à $T = 5K$ au champ B obtenu par ajustement du spectre par deux gaussiennes ("Spectre") ou par l'ajustement des courbes de relaxation (" T_1 ") sur la Figure 7.7.

Une analyse du temps de relaxation pour les deux sites à toutes températures nécessite de mesurer la relaxation sur toute la raie RMN et cela à toutes les températures. Comme le chlore semble très sensible à la physique des cuivres hors plans, il serait très intéressant d'isoler la dynamique du champ local intrinsèque aux plans kagome dans un échantillon avec un taux de zinc bien supérieur et de le comparer à cet échantillon par exemple. Dans la littérature, il a été proposé que les corrélations de spins, que nous sondons à travers la mesure de T_1 , peuvent avoir des dépendances spatiales fortes suivant la proximité du noyau sonde RMN d'une impureté quantique de spin. Cela peut engendrer des renormalisations importantes de la dépendance du T_1 en fonction de la température. Par exemple, si dans un liquide de spins de type algébrique sans présence d'impureté le T_1 suit une loi en T^η avec η l'exposant critique des corrélations de spins [Hermele et al., 2008], une impureté de spins entrainerait une modification en $T^{\eta'}$ avec $\eta' = \eta + \Delta_{imp}$ et Δ_{imp} la correction due à la présence de l'impureté à proximité du noyau sonde RMN [Kolezhuk et al., 2006]. Cette correction semble dépendante du type de liquide de spins quantiques réalisés dans les plans ce qui permettrait d'être un critère d'identification du liquide de spins quantiques. Le chlore serait dans ce cas un très bon noyau sonde.

Nos mesures préliminaires par RMN de ^{19}F sur poudre orientée dans la $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite à haute température ($T > 80K$) montrent qu'il est possible d'un peu mieux séparer la contribution de défaut et la contribution des plans kagome dans la configuration d'orientation $\theta = 90^\circ$ par rapport au champ appliqué. Des mesures à basse tempé-

rature seront nécessaires pour confirmer cette hypothèse et voir s'il est possible d'extraire la susceptibilité kagome dans ce composé. Il serait également très intéressant de faire des mesures par RMN de l' ^{17}O dans une poudre orientée de Zn-claringbullite afin, d'une part, de mieux isoler la susceptibilité des plans kagome, et d'autre part de voir si les défauts éventuels sont similaires ou différents de ceux de la Zn-barlowite.

Resumé du Chapitre 7

Nous avons présenté dans ce chapitre la première étude d'une $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite par RMN du ^{35}Cl .

- ❑ Il est possible d'**orienter la poudre de Zn-claringbullite** suivant \hat{c} avec une faible distribution d'orientation des cristallites autour de \hat{c} . Dans la Zn-barlowite, nous avons obtenu une orientation d'à peine 30% des cristallites. D'autre part, la vérification du taux d'orientation par le brome ^{79}Br est très compliquée en raison des effets quadrupolaires importants ($^{79}\nu_Q \sim 28 \text{ MHz}$) donnant lieu à une raie centrale large ($\sim 6 \text{ MHz}$).
- ❑ Nos mesures sur poudre et poudre orientée de Zn-claringbullite mettent en évidence un site magnétique principal à $T = 300\text{K}$ avec une fréquence quadrupolaire $\nu_Q = 3.33 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$, proche de celles obtenues dans les composés à géométrie kagome haydéite et kapellasilite, et le paramètre d'asymétrie $\eta = 0$ attendu par la position symétrique $2c$ du chlore dans la maille hexagonale $P6_3/mmc$.
- ❑ Nous observons une perte d'intensité des satellites quadrupolaires à partir de $T = 250\text{K}$ jusqu'à une **disparition complète de ces satellites** à partir de $T = 115\text{K}$. L'intensité des satellites réaugmente en-dessous de $T = 80\text{K}$. Une comparaison des spectres de diffraction de rayons X à $T = 300\text{K}$ et $T = 80\text{K}$ **ne montre pas de signe d'une transition structurale** mais montre simplement une contraction faible des paramètres de maille. Une hypothèse possible, déjà évoquée dans la famille des Zn_x -barlowites, serait le gel des cuivres hors plan sur une des trois positions dégénérées $6h$ autour du site symétrique $2c$.
- ❑ Pour $T \in [80\text{K}, 180\text{K}]$, nous mettons en évidence par des mesures de contraste de T_2 sur poudre orientée **deux sites magnétiques distincts**. Pour $T < 80\text{K}$, il est possible de les contraster par leurs T_1 qui deviennent assez différents. La susceptibilité locale de ces deux sites suit majoritairement la susceptibilité macroscopique dominée par les cuivres hors plan à basse température. **Les noyaux de chlore semblent donc dominés par le magnétisme des cuivres hors plan.**
- ❑ Les mesures du temps de relaxation longitudinal indiquent une **distribution du temps de relaxation longitudinal** sur la raie. Il semble assez difficile d'extraire le temps de relaxation associé aux plans kagome par la RMN du chlore.

Conclusion et perspectives

Nous avons réalisé dans cette thèse une étude expérimentale des propriétés magnétiques macroscopiques, par mesures SQUID, et sondées localement par RMN dans deux nouvelles familles de composés kagome quantique. Nous avons plus largement étudié la famille des Zn_x -barlowites du fait d'une collection d'échantillons disponibles plus importante mais nous avons également réalisé une étude RMN d'un composé $Zn_{0.77}$ -claringbullite. L'étude de ces composés s'inscrit dans le cadre de la recherche très active sur de nouveaux candidats à la physique des liquides de spins quantiques. En particulier, les matériaux à géométrie kagome décorés de spins $S = 1/2$ antiferromagnétiquement couplés font l'objet d'une attention particulière depuis la découverte du composé modèle herbertsmithite en 2005. Les deux familles de composés étudiés dans cette thèse ouvrent de nouvelles perspectives pour étudier l'effet des perturbations (en particulier les défauts magnétiques) sur le modèle HAFK mais offrent également un moyen de comparaison directe par rapport aux résultats établis dans l'herbertsmithite ces dernières années.

Nous résumons ci-dessous les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse et proposons des expériences futures à mettre en œuvre pour approfondir la compréhension de ces familles d'oxydes de cuivres substitués au zinc.

Dans la famille des Zn_x -barlowites $Zn_xCu_{4-x}(OH)_6FBr$: Nous avons pu suivre l'évolution du magnétisme en fonction du taux de substitution en zinc x . À haute température, dans le régime paramagnétique, la susceptibilité magnétique diminue lorsque le taux de zinc augmente. Pour expliquer cette évolution, il est nécessaire de considérer deux échanges magnétiques distincts : un échange antiferromagnétique J_{kago} entre les cuivres du plan kagome et un échange ferromagnétique J_{int} entre les cuivres du plan kagome et les cuivres interplans. Une approche de champ moyen nous a permis d'estimer $J_{kago} \sim -150K$ et $J_{int}/J_{kago} \sim -0.5$ confirmant l'ordre de grandeur des échanges obtenus par des calculs DFT [Jeschke et al., 2015]. L'approche de champ moyen reste une approche simple et encourage vivement de futurs développements numériques, comme des développements en séries haute température pour des modèles d'échanges magnétiques à trois dimensions afin d'extraire plus proprement les constantes d'échanges J_{int} et J_{kago} . La difficulté pour ce type d'approche réside dans la prise en compte du remplissage partiel du site interplan.

À basse température, la mise en ordre magnétique dans la barlowite est aisément observable dans les mesures d'aimantation. Un ordre antiferromagnétique à longue portée est par ailleurs clairement établi par les mesures de diffraction de neutrons réalisées par nos collaborateurs du département de chimie de l'Université de Liverpool [Tustain et al., 2018]. Lorsque du zinc est introduit dans la barlowite, l'amplitude de l'aimantation spontanée observée à partir de $T_N \sim 15K$ diminue fortement jusqu'à disparaître pour $x \sim 0.6$. Les mesures de μ SR montrent l'établissement d'un régime complètement dynamique à partir de $x = 0.66$ [Tustain et al., 2020]. Les mesures d'aimantation montrent la présence d'une composante paramagnétique à basse température que nous associons à la réponse des cuivres hors plan. L'intensité de cette composante paramagnétique nous permet de comparer nos échantillons entre eux et aussi à un échantillon de $Zn_{0.92}$ -barlowite mesuré par RMN du fluor dans la littérature [Feng et al., 2017]. L'échantillon contenant un taux de zinc $x = 0.75$ est qualitativement comparable à l'échantillon

de [Feng et al., 2017] ce qui nous permet de comparer nos mesures RMN du fluor sur ces deux échantillons. Tandis que les mesures de susceptibilité locale semblent proches dans ces deux échantillons, nous montrons clairement une contribution des cuivres interplans en comparant les spectres de Zn_x -barlowites avec différents taux de substitution en zinc. Nous mettons en évidence deux constantes de couplages hyperfines du fluor avec son environnement, de signes opposés suivant le type de cuivre sondé (kagome ou interplan). En particulier, nous montrons dans l'échantillon $x = 0.66$ que les cuivres hors plans dominent le déplacement de la raie RMN à basse température. Nous extrayons alors la susceptibilité des plans kagome dans l'échantillon $x = 0.75$ par une analyse conjointe des spectres de trois Zn_x -barlowites à haute température ($T > 80K$) puis par un ajustement de la raie à deux gaussiennes à basse température ($T < 80K$). Nous mettons en évidence la présence d'un maximum de la susceptibilité locale vers $T \sim \frac{J_{kagome}}{3}$, confirmé dans la suite par RMN de ^{17}O , ce qui contraindra les futurs ajustements théoriques de la susceptibilité kagome. L'effet éventuel d'un couplage interplan fort sur la susceptibilité kagome reste toutefois à explorer. Les barres d'erreurs expérimentales sur la susceptibilité locale restent d'autre part importantes pour $T < 50K$.

Nous interprétons la distribution du temps de relaxation par la présence d'une contribution des plans kagome et des cuivres interplans résiduels avec des T_1 légèrement différents. Dans une perspective future, il faudra mesurer proprement le temps de relaxation des plans kagome en isolant la contribution des défauts et cela à toutes les températures et à différents champs magnétiques. L'idée d'utiliser les transformées de Laplace inverses développée dans l'article [Wang et al., 2021b] publié au cours de la rédaction de ce manuscrit pourrait apporter un éclairage complémentaire à notre analyse. Il serait intéressant de comparer les poids obtenus par cette méthode pour les différents environnements du fluor avec notre analyse spectrale.

Les mesures par RMN du fluor sont toutefois délicates du fait des faibles couplages de ce noyau à son environnement magnétique. Dans ce contexte, nos résultats par RMN de ^{17}O dans une $Zn_{0.59}$ -barlowite sont prometteurs. Les noyaux d'oxygènes sont bien mieux couplés au plan kagome (un facteur 100 par rapport à la constante de couplage sur le site du fluor) et la contribution de défaut est facilement identifiable et dissociable de celle des plans kagome à basse température ($T < 80K$). Nous avons ainsi pu isoler la relaxation des plans kagome et démontrer l'absence d'un comportement activé de T_1^{-1} à $B_0 = 7.55T$ jusqu'à $T = 1.3K$. Il sera intéressant, d'une part de mesurer le temps de relaxation à des champs plus faibles pour identifier l'émergence ou non d'un gap dans le spectre d'excitations, et d'autre part de mesurer le T_1 à des températures sub-kelvin et en fonction du champ pour comparer à l'herbertsmithite. Rappelons qu'une transition magnétique induite par le champ appliqué a été observée par des mesures de relaxation de ^{17}O [Jeong et al., 2011]. Une hypothèse évoquée est la présence d'un point critique quantique créé par une composante non nulle du vecteur Dzyaloshinskii-Moriya. Il n'est toutefois pas facile de mesurer la susceptibilité kagome avec un taux de défauts importants (ici $\sim 41\%$ du poids total du spectre RMN) mais nos résultats encouragent la synthèse d'échantillons enrichis en ^{17}O avec des taux de zinc supérieurs.

Des mesures sur monocristal permettront également de vérifier si le défaut que nous observons à basse température est bien présent à haute température. Il sera très intéressant de comparer le poids du défaut en fonction du taux de zinc introduit et voir notamment si on obtient le défaut D2, correspondant à un environnement faiblement magnétique, lorsque le taux de zinc augmente. Ce type de défaut avait été observé historiquement sur poudre dans l'herbertsmithite [Olariu et al., 2008] puis plus récemment sur monocristal [Khuntia et al., 2020] et semble absent dans l'échantillon $x = 0.59$ que nous avons mesuré. Une hypothèse, très débattue, sur l'origine de ce défaut serait la présence de zinc dans les plans kagome induisant des singulets localisés. Une deuxième hypothèse serait une réponse des plans kagome induite par les cuivres interplans. Pourquoi alors ne l'observons-nous pas dans la $Zn_{0.59}$ -barlowite ? D'autre part, le cuivre hors plan se place sur une position $6h$ désordonnée et il semble plus facile de l'identifier et de quantifier son taux d'occupation dans les mesures structurales [Smaha et al., 2020a]. Compte tenu de la plus grande interaction d'échange ferromagnétique entre les cuivres du plan kagome et le défaut interplan dans la Zn-barlowite, il est possible que le défaut magnétique engendré soit de nature un peu différente. C'est ce

que suggèrent des mesures récentes de chaleur spécifique qui montrent que ce défaut n'est pas bien modélisé par une anomalie de Schottky de spin $S = 1/2$ libre [Wei et al., 2021], contrairement au cas de l'herbertsmithite.

Le composé $Zn_{0.77}$ -claringbullite $Zn_{0.77}Cu_{3.23}(OH)_6FCl$: Les mesures d'aimantation macroscopique et de μ SR sur cet échantillon ont montré l'absence d'ordre magnétique dans ce composé et un taux de zinc compris entre $x = 0.66$ et $x = 0.75$. Nous avons montré qu'il est possible d'orienter cet échantillon sous champ suivant l'axe \hat{c} qui est l'axe de facile aimantation à température ambiante. L'orientation est même très bonne car nous ne mesurons pas d'intensité de poudre non orientée résiduelle et nous quantifions une faible distribution d'orientation des cristallites autour de \hat{c} ($\Delta\theta = 5^\circ$). La vérification du taux d'orientation des cristallites est beaucoup plus simple par RMN du chlore ^{35}Cl dans la Zn-claringbullite que par RMN du brome ^{79}Br dans la Zn-barlowite, les effets quadrupolaires étant moins importants pour le chlore ($^{79}\nu_Q \sim 28$ MHz \gg $^{35}\nu_Q \sim 3.3$ MHz). Nous avons reporté une disparition complète des satellites quadrupolaires autour de $T \sim 100K$ probablement due à des effets de relaxation quadrupolaires importants. Nous avons déjà observé un comportement similaire dans les mesures RMN de ^{17}O dans l'échantillon de $Zn_{0.59}$ -barlowite mais également sur le fluor dans tous les composés de Zn_x -barlowites. La comparaison des spectres de diffraction de rayons X à $T = 300K$ et $T = 80K$ ne montre toutefois pas le signe d'une transition structurale dans cet échantillon. Rappelons que dans la famille des Zn_x -barlowites, la transition structurale de la phase hexagonale $P6_3/mmc$ à la phase orthorhombique $Pnma$ disparaît pour $x > 0.5$. Des mesures par STEM comme réalisées dans [Henderson et al., 2019] pourraient confirmer l'hypothèse d'un gel des cuivres hors plan sur une des trois positions $6h$ et permettraient peut-être de visualiser une potentielle déformation locale du réseau kagome en présence de cuivres hors plan. Nos premières mesures par RMN du chlore montrent que ce noyau est préférentiellement couplé aux cuivres interplans. Une étude systématique et comparative des spectres RMN du chlore en fonction du taux de zinc x pourrait être envisagée pour isoler la contribution des plans kagome. Mais notre expérience des mesures par RMN de ^{17}O dans la Zn-barlowite (et dans l'herbertsmithite !) fait de ce noyau une sonde RMN de choix pour tenter de mesurer la physique des plans kagome. La possibilité d'orienter les échantillons polycristallins ouvre d'autre part la voie vers des mesures RMN plus fines des spectres de ^{17}O . Nous avons montré que c'était le cas dans l'échantillon $Zn_{0.77}$ -claringbullite. On peut penser que des conditions de synthèse légèrement différentes des Zn_x -barlowites conduisent à des grains plus monocristallins et permettraient aussi leur orientation sous champ. Des mesures préliminaires par RMN du ^{19}F sur poudre orientée de Zn-claringbullite à haute température semblent montrer qu'il est possible d'un peu mieux séparer la contribution des défauts dans la configuration où la direction du champ B_0 est orthogonale au plan kagome ($\theta = 90^\circ$ dans la notation du chapitre 7). Des mesures à basse température ($T < 80K$) restent à entreprendre.

Annexe

Annexe A

Calcul du tenseur de champ dipolaire et du tenseur du gradient de champ quadripolaire

Nous présentons une simulation numérique simple permettant de calculer les tenseurs de champ dipolaire et du gradient de champ électrique sur le site d'un spin nucléaire placé en $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ dans une maille cristalline. Ces calculs sont utiles pour déterminer les symétries du tenseur de shift magnétique et quadripolaire associées suivant l'environnement autour de ce spin nucléaire.

A.1 Tenseur de champ dipolaire

A.1.1 Formulation générale

Soit un spin de moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ placé à l'origine d'un repère orthonormé $\mathcal{R}(O, \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$. Dans la structure hexagonale $P6_3/mmc$ de la barlowite ou de la claringbullite, le repère associé à la maille cristalline $\mathcal{R}'(O, \hat{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{b}}, \hat{\mathbf{c}})$ n'est pas orthonormé. Nous choisissons donc le repère $\mathcal{R}(O, \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ tel que : $\hat{\mathbf{a}} = \hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{b}} = -\sin(\pi/6)\hat{\mathbf{x}} + \cos(\pi/6)\hat{\mathbf{y}}$ et $\hat{\mathbf{c}} = \hat{\mathbf{z}}$. Le champ magnétique \mathbf{B}_{dip} créé par ce moment magnétique à une distance $\mathbf{r} = (x, y, z)$ dans ce repère est, dans les unités du système international, de la forme :

$$\mathbf{B}_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - \mu r^2}{r^5} \quad (\text{A.1})$$

avec $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ et $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H.m⁻¹ la perméabilité du vide. Si on applique un champ magnétique extérieur \mathbf{B}_0 , le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ se polarise dans la direction de ce champ. Le champ dipolaire créé par un moment magnétique de $1\mu_B$ polarisé suivant le champ \mathbf{B}_0 prend la forme suivante :

$$\mathbf{B}_{dip}(x, y, z) = \frac{\mu_0 \mu_B}{4\pi r^5} \underbrace{\begin{pmatrix} 2x^2 - y^2 - z^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 2y^2 - x^2 - z^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 2z^2 - x^2 - y^2 \end{pmatrix}}_{\bar{D}} \frac{\mathbf{B}_0}{B_0} \quad (\text{A.2})$$

La matrice $\bar{\bar{D}}$ est le tenseur du champ dipolaire créé par un moment de $1\mu_B$ à une distance r . C'est une matrice symétrique réelle donc diagonalisable. Elle est de trace nulle, le champ dipolaire ne contribue donc pas au déplacement isotrope de la raie RMN pour un échantillon polycristallin isotrope. Autrement dit, si la contribution magnétique à la raie RMN a seulement une origine dipolaire, la forme de raie se désymétrise mais le barycentre de la raie RMN reste fixe.

A.1.2 Simulation numérique

Dans le cadre des études RMN réalisées sur nos différents échantillons de Zn-barlowite et Zn-claringbullite, nous nous sommes intéressés à la contribution du champ dipolaire créé par les différents sites de cuivre présents dans ces structures sur les noyaux utilisés pour la RMN. Pour cela, nous avons calculé le champ dipolaire créé par chaque atome de cuivre i en position (x_i, y_i, z_i) sur le site du noyau considéré en position $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$. La contribution de chaque atome de cuivre dans la maille est sommé :

$$\bar{\bar{D}}(x_0, y_0, z_0) = \sum_{i=1}^N \bar{\bar{D}}_i(x_i - x_0, y_i - y_0, z_i - z_0) \quad (\text{A.3})$$

avec N le nombre d'atomes de cuivre considéré dans le calcul. En pratique, le fichier des positions des N atomes en coordonnées fractionnaires est créé par le logiciel VESTA.

Le champ dipolaire décroît avec la distance $r_{\text{cuivre-noyau}}$ au cube, on s'attend donc qu'à partir d'une certaine distance, la contribution du champ dipolaire créé par un atome de cuivre loin de \mathbf{r}_0 soit négligeable. Afin de connaître la distance pour laquelle les valeurs du tenseur dipolaire convergent, nous avons considéré une sphère de rayon R et calculé le champ dipolaire créé par tous les atomes de cuivres contenu dans cette sphère. Un exemple du résultat des simulations du champ dipolaire sur le site du fluor dans la barlowite est représenté sur la Figure A.1. La convergence du calcul est réalisée pour une sphère de rayon $R \simeq 100\text{\AA}$. Pour ce composé, nous trouvons le tenseur dipolaire sur le site du fluor F(0,0,1/4) (coordonnées fractionnaires, tous les noyaux sont équivalents mais pour des raisons pratiques de simulation nous avons considéré un noyau proche de l'origine du repère) dans la base $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ suivant :

$$\mathbf{B}_{dip}(0, 0, 1/4) = \frac{\mu_0 \mu_B}{4\pi} \begin{pmatrix} 2.4 \cdot 10^{-2} & -1.7 \cdot 10^{-6} & -1.1 \cdot 10^{-15} \\ -1.7 \cdot 10^{-6} & 2.4 \cdot 10^{-2} & 4.7 \cdot 10^{-17} \\ -1.0 \cdot 10^{-15} & 5.9 \cdot 10^{-16} & -4.8 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Il est à noter que la dissymétrie des composantes du tenseur dipolaire est d'origine purement numérique du fait d'un nombre de chiffre significatif fini dans les valeurs numériques des positions des atomes dans la maille. Cette dissymétrie n'affecte pas les résultats des simulations. Nous avons également pris les cuivres Cu2 sur la position symétrique $2c$ (notation de Wyckoff) pour des raisons de simplicité de simulation. Les valeurs propres λ_i et les vecteurs propres \mathcal{V}_i associés sont :

- $\lambda_1 = 222.311841G$ et $\hat{\mathcal{V}}_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}(\hat{\mathbf{a}} + \hat{\mathbf{b}})$
- $\lambda_2 = 222.348780G$ et $\hat{\mathcal{V}}_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(\hat{\mathbf{a}} - \hat{\mathbf{b}})$
- $\lambda_3 = -444.66062G$ et $\hat{\mathcal{V}}_3 = \hat{\mathbf{c}}$

Le tenseur dipolaire doit refléter la symétrie de la distribution de moment magnétique autour du site du spin nucléaire. Ici le fluor possède une symétrie d'axe $\hat{\mathbf{c}}$ ce qui est cohérent avec notre simulation. Nous trouvons bien que le déplacement isotrope associé au champ dipolaire est nul : $B_{dip}^{iso} = \frac{B_{xx} + B_{yy} + B_{zz}}{3} = -2.7 \cdot 10^{-13} \text{ G}$. Le vecteur propre associé à la plus grande valeur propre est suivant l'axe $\hat{\mathbf{c}}$.

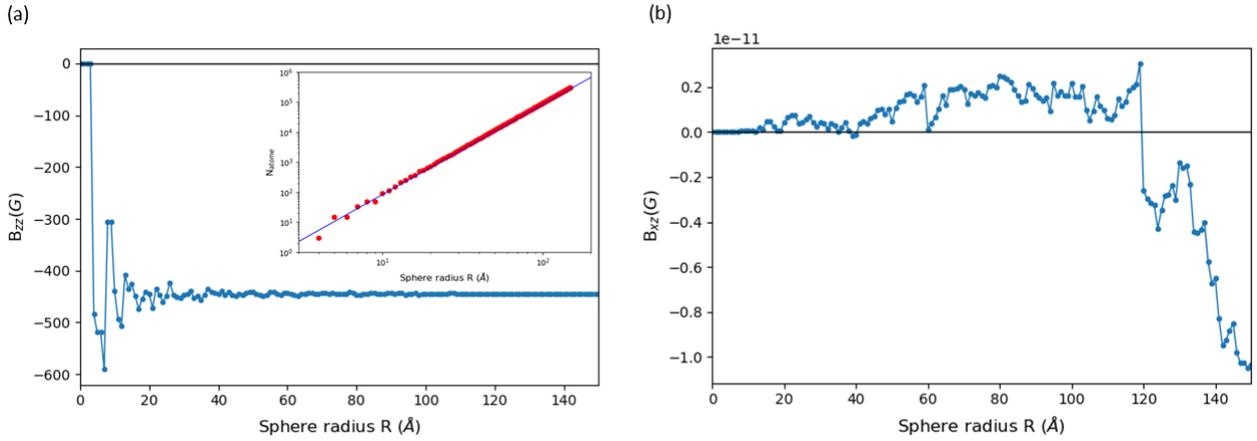


FIGURE A.1 – (a) Simulation numérique du champ dipolaire créé sur le site du fluor $F(0, 0, 1/4)$ dans la direction $\hat{z}z = \hat{c}$ en fonction de la taille de la sphère utilisée pour le calcul. En insert : nombre d’atomes utilisés en fonction de la taille de la sphère. La ligne continue bleue représente l’évolution du nombre d’atomes en $R^3/12$, 12 étant le nombre de cuivres par maille élémentaire dans la barlowite. (b) Evolution du champ dipolaire dans la direction $\hat{x}z = \hat{ac}$. Nous attendons bien la valeur 0 dans cette direction du fait de la symétrie de la maille hexagonale de la barlowite. Les fluctuations autour de 0 correspondent aux erreurs numériques dûes aux valeurs numériques finies des coordonnées des atomes de cuivres dans la simulation.

A.1.3 Cas particulier de la substitution du site Cu2 par le zinc

Dans la Zn-barlowite ou la Zn-claringbullite, le zinc est non magnétique et n’aura donc aucune contribution au champ dipolaire. Le fluor aura donc quatre environnements magnétiques premiers voisins différents (voir Chapitre 5). Pour calculer le champ dipolaire associé à chaque environnement sur le site du fluor par exemple, nous avons imposé une probabilité d’occupation du zinc sur le site du Cu2. S’il existe une concentration x de zinc dans une Zn_x -barlowite, la probabilité d’occupation du zinc est donc x . Numériquement, pour chaque site Cu2 préalablement labélisé, nous tirons un nombre aléatoire p entre 0 et 1 suivant une loi de probabilité uniforme et le comparons à x . Si $p < 1 - x$, nous gardons ce site dans le calcul du champ dipolaire. Pour avoir un échantillon représentatif de chaque environnement magnétique proche voisin, nous lançons un grand nombre de fois la simulation du champ dipolaire et nous moyennons le résultat final associé à chaque environnement. Typiquement, nous avons lancé $N_B = 10000$ simulations du champ dipolaire sur une sphère de $R = 150\text{Å}$ pour une Zn_x -barlowite. Nous avons reporté dans le Tableau A.1 les constantes de couplages dipolaires obtenues pour chacun des environnements contenant k zinc premiers voisins autour du fluor, k variant de 0 à 3.

	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$
A_{axial}^{dip} (en $\text{Oe} \cdot \mu_B^{-1}$)	-265	-192	-115	-39

TABLE A.1 – Constantes de couplage dipolaire calculées dans la $Zn_{0.75}$ -barlowite en fonction du nombre de zinc premiers voisins k sur le site du cuivre hors plan.

Le signe du couplage dipolaire avec les sites de défauts est négatif comme observé expérimentalement (voir Figure 5.10). En revanche, même si le fluor sondait majoritairement un environnement avec 3 cuivres interplans premiers voisins dans la $Zn_{0.75}$ -barlowite, la constante de couplage $A_{axial}^{dip} = -265 \text{Oe} \cdot \mu_B^{-1}$ ne permettrait pas d’expliquer l’évolution du shift à haute température. Le fluor est donc principalement couplé à son environnement magnétique par des recouvrements d’orbitales donc via un couplage hyperfin.

A.2 Tenseur de gradient de champ électrique

A.2.1 Approximation de la charge ponctuelle

Il est très utile en RMN, notamment lors de mesure sur poudre orientée, d'estimer les symétries du tenseur quadripolaire électrique afin de connaître son orientation par rapport au tenseur magnétique. Le modèle le plus simple est de considérer une charge ponctuelle q placée en $\mathbf{r} = (x, y, z)$ dans un repère orthonormé $\mathcal{R}(O, \hat{x}, \hat{y})$. Le potentiel électrostatique V créé par cette charge dans le vide à l'origine $O = (0, 0, 0)$ du repère s'écrit :

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{A.5})$$

avec $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ la permittivité diélectrique du vide. Le champ électrique créé par ce potentiel s'écrit alors :

$$\mathbf{E} = -\nabla V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=x,y,z} \frac{r_i}{r^2} \hat{\mathbf{r}}_i \quad (\text{A.6})$$

avec $\hat{\mathbf{r}}_i = \hat{x}, \hat{y}$ ou \hat{z} . La composante ij du gradient de champ électrique s'exprime alors de la manière suivante :

$$\frac{\partial E_i}{\partial r_j} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\delta_{ij}}{r^3} - \frac{3r_i r_j}{r^5} \right) \quad (\text{A.7})$$

avec δ_{ij} le symbol de Kronecker. Le tenseur de gradient de champ électrique s'écrit alors sous forme matricielle :

$$\nabla \mathbf{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \begin{pmatrix} \frac{1}{r^3} - 3\frac{x^2}{r^5} & -3\frac{xy}{r^5} & -3\frac{xz}{r^5} \\ -3\frac{xy}{r^5} & \frac{1}{r^3} - 3\frac{y^2}{r^5} & -3\frac{yz}{r^5} \\ -3\frac{xz}{r^5} & -3\frac{yz}{r^5} & \frac{1}{r^3} - 3\frac{z^2}{r^5} \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

La matrice obtenue est une matrice symétrique à coefficients réels donc elle est diagonalisable. Elle est de trace nulle ce qui implique que la divergence du champ \mathbf{E} à l'origine est nulle. Autrement dit, il n'existe pas de densité de charges au point O .

A.2.2 Simulation numérique

Le principe de la simulation est le même que celui du champ dipolaire expliqué dans la partie précédente. Le résultat pour le brome dans la barlowite (structure hexagonale $P6_3/mmc$) est présenté sur la Figure A.2.

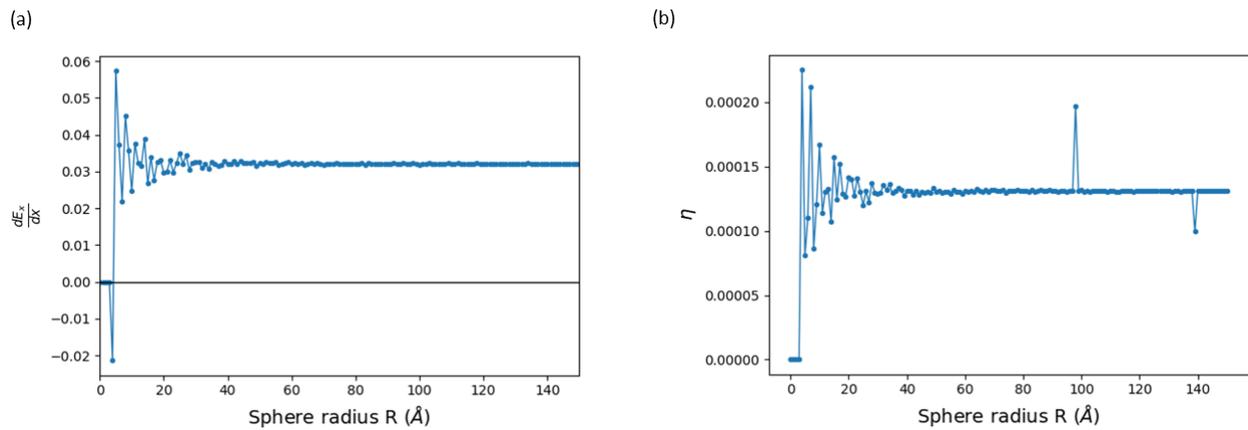


FIGURE A.2 – (a) Simulation numérique du gradient de champ électrique (en unités de $\frac{q}{4\pi\epsilon_0}$) créé sur le site du brome $\text{Br}(1/3, 2/3, 1/4)$ dans la direction $\hat{x}x = \hat{a}$ en fonction de la taille de la sphère utilisée pour le calcul. (b) Evolution du paramètre d'assymétrie η (voir Chapitre 2). La valeur converge vers $1.7 \cdot 10^{-4}$. Les trois points particuliers sont des artefacts numériques mais n'influencent pas le résultat final.

Bibliographie

- [Abragam, 1961] Abragam, A. (1961). *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford classic texts in the physical sciences. Clarendon Press, Oxford.
- [Abragam and Bleaney, 1970] Abragam, A. and Bleaney, B. (1970). *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Oxford classic texts in the physical sciences. Clarendon Press, Oxford.
- [Anderson, 1978] Anderson, P. (1978). The concept of frustration in spin glasses. *Journal of the Less Common Metals*, 62 :291–294.
- [Anderson, 1950] Anderson, P. W. (1950). Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. *Phys. Rev.*, 79 :350–356.
- [Anderson, 1973] Anderson, P. W. (1973). “resonating valence bonds” a new kind of insulator? *Mat. Res. Bull.*, 8 :153–160.
- [Anderson, 1987] Anderson, P. W. (1987). The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity. *Science*, 235 :1196–1198.
- [Auerbach, 1998] Auerbach, A. (1998). *Interaction Electrons and Quantum Magnetism*. Springer, 175th avenue, New York, NY 10010, USA.
- [Bain and Berry, 2008] Bain, G. A. and Berry, J. F. (2008). Diamagnetic corrections and pascal’s constants. *Journal of Chemical Education*, 85 :532–536.
- [Barthélemy, 2020] Barthélemy, Q. (2020). *Étude par RMN, μSR et chaleur spécifique de liquides de spins quantiques dans des matériaux à géométrie kagome*. PhD thesis, Université Paris-Saclay.
- [Baughner et al., 1969] Baughner, J. F., Taylor, P. C., Oja, T., and Bray, P. J. (1969). Nuclear magnetic resonance powder patterns in the presence of completely asymmetric quadrupole and chemical shift effects : Application to metavanadates. *Journal of Chemical Physics*, 50 :4914–4925.
- [Beeman and Pincus, 1968] Beeman, D. and Pincus, P. (1968). Nuclear spin-lattice relaxation in magnetic insulators. *Physical Review*, 166.
- [Bernu et al., 1992] Bernu, B., Lhuillier, C., and Pierre, L. (1992). Signature of néel order in exact spectra of quantum antiferromagnets on finite lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :2590–2593.
- [Bert et al., 2007] Bert, F., Nakamae, S., Ladieu, F., L’Hôte, D., Bonville, P., Duc, F., Trombe, J. C., and Mendels, P. (2007). Low temperature magnetization of the $S = 1/2$ kagome antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(13).
- [Bethe, 1930] Bethe, V. H. (1930). Zur theorie der metaue. i. eigenwerte und eigenfunktionen der hnearen atomkette. *Bloch, ZS. f. Phys*, 35.
- [Bieri et al., 2016] Bieri, S., Lhuillier, C., and Messio, L. (2016). Projective symmetry group classification of chiral spin liquids. *Physical Review B*, 93(9).

- [Bloch, 1946] Bloch, F. (1946). Nuclear induction. *Phys. Rev.*, 70 :460–474.
- [Bloembergen et al., 1948] Bloembergen, N., Purcell, E. M., and Pound, R. V. (1948). Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, 73 :679–712.
- [Boldrin et al., 2015] Boldrin, D., Fåk, B., Enderle, M., Bieri, S., Ollivier, J., Rols, S., Manuel, P., and Wills, A. S. (2015). Haydeeite : A spin- $\frac{1}{2}$ kagome ferromagnet. *Phys. Rev. B*, 91 :220408.
- [Braithwaite et al., 2004] Braithwaite, R. S. W., Mereiter, K., Paar, W. H., and Clark, A. M. (2004). Herbertsmithite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new species, and the definition of paratacamite. *Mineralogical Magazine*, 68(3) :527–539.
- [Cépas et al., 2008] Cépas, O., Fong, C. M., Leung, P. W., and Lhuillier, C. (2008). Quantum phase transition induced by dzyaloshinskii-moriya interactions in the kagome antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 78 :140405.
- [Chakravarty et al., 1988] Chakravarty, S., Halperin, B. I., and Nelson, D. R. (1988). Low-temperature behavior of two-dimensional quantum antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 60 :1057–1060.
- [Cohen and Reif, 1957] Cohen, M. and Reif, F. (1957). Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids. volume 5 of *Solid State Physics*, pages 321–438. Academic Press.
- [Colman et al., 2010] Colman, R., Sinclair, A., and Wills, A. (2010). Comparisons between haydeeite, $\alpha\text{-Cu}_3\text{Mg}(\text{OD})_6\text{Cl}_2$, and kapellasite, $\alpha\text{-Cu}_3\text{Zn}(\text{OD})_6\text{Cl}_2$, isostructural $S = 1/2$ kagome magnets. *Chemistry of Materials*, 22(20) :5774–5779.
- [Colman et al., 2011] Colman, R. H., Sinclair, A., and Wills, A. S. (2011). Magnetic and crystallographic studies of mg-herbertsmithite, $\gamma\text{-Cu}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ - a new $S=1/2$ kagome magnet and candidate spin liquid. *Chem. Mater*, 23.
- [Crawford et al., 1976] Crawford, V. H., Richardson, H. W., Wasson, J. R., Hodgson, D. J., and Hatfield, W. E. (1976). Relation between the singlet-triplet splitting and the copper-oxygen-copper bridge angle in hydroxo-bridged copper dimers. *Inorganic Chemistry*, 15(9) :2107–2110.
- [Das et al., 2004] Das, J., Mahajan, A. V., Bobroff, J., Alloul, H., Alet, F., and Sørensen, E. S. (2004). Comparison of $S = 0$ and $S = 1/2$ impurities in the haldane chain compound Y_2BaNiO_5 . *Phys. Rev. B*, 69 :144404.
- [de Vries et al., 2008] de Vries, M. A., Kamenev, K. V., Kockelmann, W. A., Sanchez-Benitez, J., and Harrison, A. (2008). Magnetic ground state of an experimental $s = 1/2$ kagome antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :157205.
- [De Vries et al., 2012] De Vries, M. A., Wulferding, D., Lemmens, P., Lord, J. S., Harrison, A., Bonville, P., Bert, F., and Mendels, P. (2012). Extension of the zinc paratacamite phase diagram : Probing the effect of spin vacancies in an $S = \frac{1}{2}$ kagome antiferromagnet. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(1) :1–7.
- [Depenbrock et al., 2012] Depenbrock, S., McCulloch, I. P., and Schollwöck, U. (2012). Nature of the spin-liquid ground state of the $s = 1/2$ Heisenberg model on the kagome lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :067201.
- [Dyson et al., 1978] Dyson, F. J., Lieb, E. H., and Simon, B. (1978). Phase transitions in quantum spin systems with isotropic and nonisotropic interactions. *Journal of Statistical Physics* 1978 18 :4, 18 :335–383.
- [Echeverría et al., 2009] Echeverría, J., Cremades, E., Amoroso, A. J., and Alvarez, S. (2009). Jahn–teller distortions of six-coordinate Cu^{II} compounds : cis or trans? *Chem. Commun.*, pages 4242–4244.
- [Elliott et al., 2014] Elliott, P., Cooper, M. A., and Pring, A. (2014). Barlowite, $\text{Cu}_4\text{FBr}(\text{OH})_6$, a new mineral isostructural with claringbullite : description and crystal structure. *Mineralogical Magazine*, 78(7) :1755–1762.
- [Elser, 1989] Elser, V. (1989). Nuclear antiferromagnetism in a registered ^3He solid. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :2405–2408.
- [Evenbly and Vidal, 2010] Evenbly, G. and Vidal, G. (2010). Frustrated antiferromagnets with entanglement renormalization : Ground state of the spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg model on a kagome lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :187203.

- [Faddeev and Takhtajan, 1981] Faddeev, L. D. and Takhtajan, L. A. (1981). What is the spin of a spin wave? *Physics Letters A*, 85 :375–377.
- [Fejer et al., 1977] Fejer, E. E., Clark, A. M., Couper, A. G., and Elliott, C. J. (1977). Claringbullite, a new hydrated copper chloride. *Mineralogical Magazine*, 41(320) :433–436.
- [Feng et al., 2017] Feng, Z., Li, Z., Meng, X., Yi, W., Wei, Y., Zhang, J., Wang, Y. C., Jiang, W., Liu, Z., Li, S., Liu, F., Luo, J., Li, S., Zheng, G. Q., Meng, Z. Y., Mei, J. W., and Shi, Y. (2017). Gapped Spin-1/2 Spinon Excitations in a New Kagome Quantum Spin Liquid Compound $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{FBr}$. *Chinese Physics Letters*, 34(7).
- [Feng et al., 2018a] Feng, Z., Wei, Y., Liu, R., Yan, D., Wang, Y. C., Luo, J., Senyshyn, A., Cruz, C. D., Yi, W., Mei, J. W., Meng, Z. Y., Shi, Y., and Li, S. (2018a). Effect of Zn doping on the antiferromagnetism in kagome $\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_6\text{FBr}$. *Physical Review B*, 98(15).
- [Feng et al., 2018b] Feng, Z., Yi, W., Zhu, K., Wei, Y., Miao, S., Ma, J., Luo, J., Li, S., Meng, Z. Y., and Shi, Y. (2018b). From claringbullite to a new spin liquid candidate $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{FCl}$. *Chinese Physics Letters*, 36(1) :017502.
- [Freedman et al., 2010] Freedman, D. E., Han, T. H., Prodi, A., Müller, P., Huang, Q.-Z., Chen, Y.-S., Webb, S. M., Lee, Y. S., McQueen, T. M., and Nocera, D. G. (2010). Site specific x-ray anomalous dispersion of the geometrically frustrated kagomé magnet, herbertsmithite, $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Journal of the American Chemical Society*, 132(45) :16185–16190. PMID : 20964423.
- [Fu et al., 2015] Fu, M., Imai, T., Han, T. H., and Lee, Y. S. (2015). Evidence for a gapped spin-liquid ground state in a kagome Heisenberg antiferromagnet. *Science*, 350(6261) :655–658.
- [Fukushima and Roeder, 1981] Fukushima, E. and Roeder, B. W. S. (1981). *Experimental Pulse NMR. A Nuts and Bolts Approach*. Addison-Wesley.
- [Georges, 2004] Georges, A. (2004). Strongly correlated electron materials : Dynamical mean-field theory and electronic structure. *AIP Conference Proceedings*, 715 :3.
- [Georges et al., 1996] Georges, A., Kotliar, G., Krauth, W., and Rozenberg, M. J. (1996). Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68 :13–125.
- [Gomilšek et al., 2016] Gomilšek, M., Klanjšek, M., Pregelj, M., Luetkens, H., Li, Y., Zhang, Q. M., and Zorko, A. (2016). μ -SR insight into the impurity problem in quantum kagome antiferromagnets. *Physical Review B*, 94 :024438.
- [Gomilšek et al., 2019] Gomilšek, M., Žitko, R., Klanjšek, M., Pregelj, M., Baines, C., Li, Y., Zhang, Q. M., and Zorko, A. (2019). Kondo screening in a charge-insulating spinon metal. *Nature Physics*, 15(8) :754–758.
- [Goodenough, 1958] Goodenough, J. B. (1958). An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 6(2) :287–297.
- [Grice et al., 1996] Grice, J. D., Szymański, J. T., and Jambor, J. L. (1996). The crystal structure of clinoatacamite. a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. *The Canadian Mineralogist*, 34 :73–78.
- [Götze and Richter, 2016] Götze, O. and Richter, J. (2016). The route to magnetic order in the spin-1/2 kagome Heisenberg antiferromagnet : The role of interlayer coupling. *EPL (Europhysics Letters)*, 114(6) :67004.
- [Guterding et al., 2016] Guterding, D., Jeschke, H. O., and Valentí, R. (2016). Prospect of quantum anomalous Hall and quantum spin Hall effect in doped kagome lattice Mott insulators. *Scientific Reports*, 6.
- [Haas et al., 1934] Haas, W. D., Wiersma, E., and Kramers, H. (1934). Experiments on adiabatic cooling of paramagnetic salts in magnetic fields. *Physica*, 1(1) :1–13.
- [Hahn, 1950] Hahn, E. L. (1950). Spin echoes. *Phys. Rev.*, 80 :580–594.

- [Han et al., 2012] Han, T., Chu, S., and Lee, Y. S. (2012). Refining the spin hamiltonian in the spin-1/2 kagome lattice antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ using single crystals. *Physical Review Letters*, 108(15).
- [Han et al., 2016a] Han, T. H., Isaacs, E. D., Schlueter, J. A., and Singleton, J. (2016a). Anisotropy : Spin order and magnetization of single-crystalline $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ barlowite. *Physical Review B*, 93(21).
- [Han et al., 2016b] Han, T.-H., Norman, M. R., Wen, J.-J., Rodriguez-Rivera, J. A., Helton, J. S., Broholm, C., and Lee, Y. S. (2016b). Correlated impurities and intrinsic spin-liquid physics in the kagome material herbertsmithite. *Phys. Rev. B*, 94 :060409.
- [Han et al., 2014] Han, T. H., Singleton, J., and Schlueter, J. A. (2014). Barlowite : A spin- 1 /2 antiferromagnet with a geometrically perfect kagome motif. *Physical Review Letters*, 113(22).
- [Hastings, 2000] Hastings, M. B. (2000). Dirac structure, rvb, and goldstone modes in the kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 63 :014413.
- [He et al., 2017] He, Y.-C., Zaletel, M. P., Oshikawa, M., and Pollmann, F. (2017). Signatures of dirac cones in a dmrg study of the kagome Heisenberg model. *Phys. Rev. X*, 7 :031020.
- [Helton et al., 2007] Helton, J. S., Matan, K., Shores, M. P., Nytko, E. A., Bartlett, B. M., Yoshida, Y., Takano, Y., Suslov, A., Qiu, Y., Chung, J.-H., Nocera, D. G., and Lee, Y. S. (2007). Spin dynamics of the spin-1/2 kagome lattice antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :107204.
- [Henderson et al., 2019] Henderson, A., Dong, L., Biswas, S., Revell, H. I., Xin, Y., Valenti, R., Schlueter, J. A., and Siegrist, T. (2019). Order-disorder transition in the : $S = 1/2$ kagome antiferromagnets claringbullite and barlowite. *Chemical Communications*, 55(77) :11587–11590.
- [Herbert Smith, 1906] Herbert Smith, G. F. (1906). Paratacamite, a new oxychloride of copper. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, 14(65) :170–177.
- [Hermann et al., 2021] Hermann, P., Blahut, J., Kotek, J., and Herynek, V. (2021). *8 Paramagnetic Metal Ion Probes for ^{19}F Magnetic Resonance Imaging*, pages 239–270.
- [Hermele et al., 2008] Hermele, M., Ran, Y., Lee, P. A., and Wen, X.-G. (2008). Properties of an algebraic spin liquid on the kagome lattice. *Phys. Rev. B*, 77 :224413.
- [Hideo et al., 1996] Hideo, I., Masahiko, I., Yutaka, U., and Hiroshi, Y. (1996). Observation of spin gap in CaV_2O_5 by NMR. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65 :2397–2400.
- [Hulthén, 1938] Hulthén, L. (1938). Über das austauschproblem eines kristalles. *Arkiv Mat. Astron. Fysik*, 26A(11) :1.
- [Huse and Elser, 1988] Huse, D. A. and Elser, V. (1988). Simple variational wave functions for two-dimensional Heisenberg spin-2 antiferromagnets we consider variational wave functions of the form. 60.
- [Imai et al., 2008] Imai, T., Nytko, E. A., Bartlett, B. M., Shores, M. P., and Nocera, D. G. (2008). $\text{Cu}63$, $\text{Cl}35$, and $\text{H}1$ NMR in the $S=1/2$ kagome lattice $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Physical Review Letters*, 100(7).
- [Iqbal et al., 2011] Iqbal, Y., Becca, F., and Poilblanc, D. (2011). Projected wave function study of F_2 spin liquids on the kagome lattice for the spin- $\frac{1}{2}$ quantum Heisenberg antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 84 :020407.
- [Jahn and Teller, 1937] Jahn, H. A. and Teller, E. (1937). Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - i- orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 161(905) :220–235.
- [Jeong et al., 2011] Jeong, M., Bert, F., Mendels, P., Duc, F., Trombe, J. C., de Vries, M. A., and Harrison, A. (2011). Field-induced freezing of a quantum spin liquid on the kagome lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :237201.

- [Jeschke et al., 2015] Jeschke, H. O., Salvat-Pujol, F., Gati, E., Hoang, N. H., Wolf, B., Lang, M., Schlueter, J. A., and Valentí, R. (2015). Barlowite as a canted antiferromagnet : Theory and experiment. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 92(9).
- [Jeschke et al., 2013] Jeschke, H. O., Salvat-Pujol, F., and Valentí, R. (2013). First-principles determination of Heisenberg hamiltonian parameters for the spin- $\frac{1}{2}$ kagome antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Phys. Rev. B*, 88 :075106.
- [Jiang et al., 2008] Jiang, H. C., Weng, Z. Y., and Sheng, D. N. (2008). Density matrix renormalization group numerical study of the kagome antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :117203.
- [Jiang et al., 2019] Jiang, S., Kim, P., Han, J. H., and Ran, Y. (2019). Competing Spin Liquid Phases in the $S = 1/2$ Heisenberg Model on the Kagome Lattice. *SciPost Phys.*, 7 :6.
- [Kageyama et al., 1999] Kageyama, H., Yoshimura, K., Stern, R., Mushnikov, N. V., Onizuka, K., Kato, M., Kosuge, K., Slichter, C. P., Goto, T., and Ueda, Y. (1999). Exact dimer ground state and quantized magnetization plateaus in the two-dimensional spin system $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :3168–3171.
- [Kanamori, 1959] Kanamori, J. (1959). Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2) :87–98.
- [Kennedy et al., 1988] Kennedy, T., Lieb, E. H., and Shastry, B. S. (1988). Existence of néel order in some spin-1/2 Heisenberg antiferromagnets. *Journal of Statistical Physics* 1988 53 :5, 53 :1019–1030.
- [Kermarrec et al., 2011] Kermarrec, E., Mendels, P., Bert, F., Colman, R. H., Wills, A. S., Strobel, P., Bonville, P., Hillier, A., and Amato, A. (2011). Spin-liquid ground state in the frustrated kagome antiferromagnet $\text{mgcu}_3(\text{oh})_6\text{cl}_2$. *Phys. Rev. B*, 84 :100401.
- [Kermarrec et al., 2014] Kermarrec, E., Zorko, A., Bert, F., Colman, R. H., Koteswararao, B., Bouquet, F., Bonville, P., Hillier, A., Amato, A., van Tol, J., Ozarowski, A., Wills, A. S., and Mendels, P. (2014). Spin dynamics and disorder effects in the $s = \frac{1}{2}$ kagome Heisenberg spin-liquid phase of kapellasite. *Phys. Rev. B*, 90 :205103.
- [Khuntia et al., 2020] Khuntia, P., Velazquez, M., Barthélemy, Q., Bert, F., Kermarrec, E., Legros, A., Bernu, B., Messio, L., Zorko, A., and Mendels, P. (2020). Gapless ground state in the archetypal quantum kagome antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Nature Physics*, 16(4) :469–474.
- [Kimchi et al., 2018] Kimchi, I., Nahum, A., and Senthil, T. (2018). Valence bonds in random quantum magnets : Theory and application to YbMgGaO_4 . *Phys. Rev. X*, 8 :031028.
- [Kolezhuk et al., 2006] Kolezhuk, A., Sachdev, S., Biswas, R. R., and Chen, P. (2006). Theory of quantum impurities in spin liquids. *Phys. Rev. B*, 74 :165114.
- [Lake et al., 2005] Lake, B., Tennant, D. A., Frost, C. D., and Nagler, S. E. (2005). Quantum criticality and universal scaling of a quantum antiferromagnet. *Nature Materials* 2005 4 :4, 4 :329–334.
- [Läuchli et al., 2019] Läuchli, A. M., Sudan, J., and Moessner, R. (2019). $s = \frac{1}{2}$ kagome Heisenberg antiferromagnet revisited. *Phys. Rev. B*, 100 :155142.
- [Lecheminant et al., 1997] Lecheminant, P., Bernu, B., Lhuillier, C., Pierre, L., and Sindzingre, P. (1997). Order versus disorder in the quantum Heisenberg antiferromagnet on the kagomé lattice using exact spectra analysis. *Phys. Rev. B*, 56 :2521–2529.
- [Lee et al., 2006] Lee, P. A., Nagaosa, N., and Wen, X. G. (2006). Doping a Mott insulator : Physics of high-temperature superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 78(1).
- [Li et al., 2014] Li, Y., Pan, B., Li, S., Tong, W., Ling, L., Yang, Z., Wang, J., Chen, Z., Wu, Z., and Zhang, Q. (2014). Gapless quantum spin liquid in the $S = 1/2$ anisotropic kagome antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4$. *New Journal of Physics*, 16(9) :093011.

- [Lieb et al., 1961] Lieb, E., Schultz, T., and Mattis, D. (1961). Two soluble models of an antiferromagnetic chain. *Annals of Physics*, 16(3) :407–466.
- [Limot et al., 2002] Limot, L., Mendels, P., Collin, G., Mondelli, C., Ouladdiaf, B., Mutka, H., Blanchard, N., and Mekata, M. (2002). Susceptibility and dilution effects of the kagomé bilayer geometrically frustrated network : A ga NMR study of $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. *Phys. Rev. B*, 65 :144447.
- [Lindsey and Patterson, 1980] Lindsey, C. P. and Patterson, G. D. (1980). Detailed comparison of the williams-watts and cole-davidson functions. *The Journal of Chemical Physics*, 73 :3348–3357.
- [Liu et al., 2015] Liu, Z., Zou, X., Mei, J. W., and Liu, F. (2015). Selectively doping barlowite for quantum spin liquid : A first-principles study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 92(22).
- [Lu et al., 2017] Lu, Y.-M., Cho, G. Y., and Vishwanath, A. (2017). Unification of bosonic and fermionic theories of spin liquids on the kagome lattice. *Phys. Rev. B*, 96 :205150.
- [Lu et al., 2011] Lu, Y.-M., Ran, Y., and Lee, P. A. (2011). F_2 spin liquids in the $s = \frac{1}{2}$ Heisenberg model on the kagome lattice : A projective symmetry-group study of schwinger fermion mean-field states. *Phys. Rev. B*, 83 :224413.
- [Manousakis, 1991] Manousakis, E. (1991). The spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 63 :1–62.
- [Marston and Affleck, 1988] Marston, J. B. and Affleck, I. (1988). Large- n limit of the hubbard-Heisenberg model. *Phys. Rev. B*, 39 :11538–11558.
- [Mcdowell, 1995] Mcdowell, A. (1995). Magnetization-recovery curves for quadrupolar spins. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 113(2) :242–246.
- [McHenry et al., 1972] McHenry, M. R., Silbernagel, B. G., and Wernick, J. H. (1972). Nuclear spin-lattice relaxation in the $\text{La}_{1-c}\text{Gd}_c\text{Al}_2$ intermetallic compounds. *Phys. Rev. B*, 5 :2958–2972.
- [Mendels and Bert, 2016] Mendels, P. and Bert, F. (2016). Quantum kagome frustrated antiferromagnets : One route to quantum spin liquids. *Comptes Rendus Physique*, 17(3) :455–470. Physique de la matière condensée au XXIe siècle : l'héritage de Jacques Friedel.
- [Mendels et al., 2007] Mendels, P., Bert, F., De Vries, M. A., Olariu, A., Harrison, A., Duc, F., Trombe, J. C., Lord, J. S., Amato, A., and Baines, C. (2007). Quantum magnetism in the paratacamite family : Towards an ideal kagomé lattice. *Physical Review Letters*, 98(7).
- [Mermin and Wagner, 1966] Mermin, N. D. and Wagner, H. (1966). Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.*, 17 :1133–1136.
- [Messio et al., 2012] Messio, L., Bernu, B., and Lhuillier, C. (2012). Kagome antiferromagnet : A chiral topological spin liquid? *Phys. Rev. Lett.*, 108 :207204.
- [Misguish, 2011] Misguish, G. (2011). *Quantum Spin Liquids and Fractionalization*, chapter 16. Springer Series in Solid-State Science.
- [Momma and Izumi, 2011] Momma, K. and Izumi, F. (2011). Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6) :1272–1276.
- [Moriya, 1960] Moriya, T. (1960). Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120 :91–98.
- [Mourigal et al., 2013] Mourigal, M., Enderle, M., Klöpperpieper, A., Caux, J.-S., Stunault, A., and Rønnow, H. M. (2013). Fractional spinon excitations in the quantum Heisenberg antiferromagnetic chain. *Nature Physics* 2013 9 :7, 9 :435–441.

- [Narath et al., 1961] Narath, Davis, H. L., and Narath, A. (1961). Nuclear spin-lattice relaxation of ^{19}F in antiferromagnetic MnF_2 . *P. Pincus, Phys. Rev. Letters*, 19 :1051.
- [Narita et al., 1966] Narita, K., Umeda, J. I., and Kusumoto, H. (1966). Nuclear magnetic resonance powder patterns of the Second-order nuclear quadrupole interaction in solids with asymmetric field gradient. *The Journal of Chemical Physics*, 44(7) :2719–2723.
- [Neves and Perez, 1986] Neves, E. and Perez, J. (1986). Long range order in the ground state of two-dimensional antiferromagnets. *Physics Letters A*, 114(6) :331–333.
- [Nishiyama et al., 2003] Nishiyama, M., Maegawa, S., Inami, T., and Oka, Y. (2003). Magnetic ordering and spin dynamics in potassium jarosite : A Heisenberg kagomé lattice antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 67 :224435.
- [Olariu, 2007] Olariu, A. (2007). *Antiferromagnétisme frustré à deux dimensions : de la géométrie triangulaire dans NaCrO_2 à la géométrie kagome dans $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$* . PhD thesis, Université Paris XI Orsay.
- [Olariu et al., 2008] Olariu, A., Mendels, P., Bert, F., Duc, F., Trombe, J. C., De Vries, M. A., and Harrison, A. (2008). ^{17}O NMR study of the intrinsic magnetic susceptibility and spin dynamics of the quantum kagome antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Physical Review Letters*, 100(8).
- [Orain et al., 2017] Orain, J. C., Bernu, B., Mendels, P., Clark, L., Aidoudi, F. H., Lightfoot, P., Morris, R. E., and Bert, F. (2017). Nature of the Spin Liquid Ground State in a Breathing Kagome Compound Studied by NMR and Series Expansion. *Physical Review Letters*, 118(23).
- [Parella, 2003] Parella, T. (2003). NMR periodic table. <http://triton.iqfr.csic.es/guide/e{NMR}/chem/{NMR}nuclei.html>.
- [Parimalam and Lucht, 2018] Parimalam, B. S. and Lucht, B. L. (2018). Reduction reactions of electrolyte salts for lithium ion batteries : LiPF_6 , LiBF_4 , LiDFOB , LiBOB , and LiTFSI . *Journal of The Electrochemical Society*, 165.
- [Park et al., 2011] Park, J. S., Ponomaryov, A. N., Choi, K.-Y., Wang, Z., von Tol, J., Ok, K. M., Jang, Z. H., Yoon, S. W., and Suh, B. J. (2011). Spin dynamics of the $S = 1/2$ pyrochlore system $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ studied by using high-frequency ESR. *Journal of the Korean Physical Society*, 58.
- [Pasco et al., 2018] Pasco, C. M., Trump, B. A., Tran, T. T., Kelly, Z. A., Hoffmann, C., Heinmaa, I., Stern, R., and McQueen, T. M. (2018). Single-crystal growth of $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ and universal behavior in quantum spin liquid candidates synthetic barlowite and herbertsmithite. *Physical Review Materials*, 2(4).
- [Poilblanc et al., 2010] Poilblanc, D., Mambrini, M., and Schwandt, D. (2010). Effective quantum dimer model for the kagome Heisenberg antiferromagnet : Nearby quantum critical point and hidden degeneracy. *Phys. Rev. B*, 81 :180402.
- [Power et al., 1990] Power, W. P., Wasylishen, R. E., Mooibroek, S., Pettitt, B. A., and Danchura, W. (1990). Simulation of NMR powder line shapes of quadrupolar nuclei with half-integer spin at low-symmetry sites. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(2) :591–598.
- [Purcell et al., 1946] Purcell, E. M., Torrey, H. C., and Pound, R. V. (1946). Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Phys. Rev.*, 69 :37–38.
- [R. Falvello, 1997] R. Falvello, L. (1997). Jahn–teller effects in solid-state co-ordination chemistry. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 4463–4476.
- [Rabi et al., 1938] Rabi, I. I., Zacharias, J. R., Millman, S., and Kusch, P. (1938). A new method of measuring nuclear magnetic moment. *Phys. Rev.*, 53 :318–318.
- [Radebaugh, 2009] Radebaugh, R. (2009). Cryocoolers : the state of the art and recent developments. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(16) :164219.

- [Ramirez, 1994] Ramirez, A. P. (1994). Strongly geometrically frustrated magnets. *Annual Review of Materials Science*, 24 :453–480.
- [Ran et al., 2007] Ran, Y., Hermele, M., Lee, P. A., and Wen, X. G. (2007). Projected-wave-function study of the spin-1/2 Heisenberg model on the kagomé lattice. *Physical Review Letters*, 98(11).
- [Ranjith et al., 2018] Ranjith, K. M., Klein, C., Tsirlin, A. A., Rosner, H., Krellner, C., and Baenitz, M. (2018). Magnetic resonance as a local probe for kagomé magnetism in Barlowite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$. *Scientific Reports*, 8(1).
- [Rigol and Singh, 2007] Rigol, M. and Singh, R. R. P. (2007). Magnetic susceptibility of the kagome antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :207204.
- [Rodríguez-Carvajal, 1993] Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B : Condensed Matter*, 192(1) :55–69.
- [Rousochatzakis et al., 2009] Rousochatzakis, I., Manmana, S. R., Läuchli, A. M., Normand, B., and Mila, F. (2009). Dzyaloshinskii-moriya anisotropy and nonmagnetic impurities in the $s = \frac{1}{2}$ kagome system $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Phys. Rev. B*, 79 :214415.
- [Savary and Balents, 2017] Savary, L. and Balents, L. (2017). Quantum spin liquids : A review. *Reports on Progress in Physics*, 80(016502).
- [Schnauss et al., 1992] Schnauss, W., Fujara, F., and Sillescu, H. (1992). The molecular dynamics around the glass transition and in the glassy state of molecular organic systems : A 2h-nuclear magnetic resonance study. *and NMR The Journal of Chemical Physics*, 97 :12–510.
- [Shores et al., 2005] Shores, M. P., Nytko, E. A., Bartlett, B. M., and Nocera, D. G. (2005). A structurally perfect $S = 1/2$ kagomé antiferromagnet. *Journal of the American Chemical Society*, 127(39) :13462–13463. PMID : 16190686.
- [Shull et al., 1951] Shull, C. G., Strauser, W. A., and Wollan, E. O. (1951). Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances. *Phys. Rev.*, 83 :333–345.
- [Sindzingre and Lhuillier, 2009] Sindzingre, P. and Lhuillier, C. (2009). Low-energy excitations of the kagomé antiferromagnet and the spin-gap issue. *EPL (Europhysics Letters)*, 88(2) :27009.
- [Singh and Huse, 2008] Singh, R. R. P. and Huse, D. A. (2008). Triplet and singlet excitations in the valence bond crystal phase of the kagome lattice Heisenberg model. *Phys. Rev. B*, 77 :144415.
- [Slichter, 1990] Slichter, C. P. (1990). *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Series of Solid-States Sciences. Springer.
- [Smaha et al., 2020a] Smaha, R. W., Boukahil, I., Titus, C. J., Jiang, J. M., Sheckelton, J. P., He, W., Wen, J., Vinson, J., Wang, S. G., Chen, Y.-S., Teat, S. J., Devereaux, T. P., Das Pemmaraju, C., and Lee, Y. S. (2020a). Site-specific structure at multiple length scales in kagome quantum spin liquid candidates. *Phys. Rev. Materials*, 4 :124406.
- [Smaha et al., 2020b] Smaha, R. W., He, W., Jiang, J. M., Wen, J., Jiang, Y.-F., Sheckelton, J. P., Titus, C. J., Wang, S. G., Chen, Y.-S., Teat, S. J., Aczel, A. A., Zhao, Y., Xu, G., Lynn, J. W., Jiang, H.-C., and Lee, Y. S. (2020b). Materializing rival ground states in the barlowite family of kagome magnets : quantum spin liquid, spin ordered, and valence bond crystal states. *NPJ Quantum Materials*, 5(1) :23.
- [Smaha et al., 2018] Smaha, R. W., He, W., Sheckelton, J. P., Wen, J., and Lee, Y. S. (2018). Synthesis-dependent properties of barlowite and Zn-substituted barlowite. *Journal of Solid State Chemistry*, 268 :123–129.
- [Sternheimer, 1954] Sternheimer, R. M. (1954). Effect of the atomic core on the nuclear quadrupole coupling. *Phys. Rev.*, 95 :736–750.

- [Sterpetti et al., 2017] Sterpetti, E., Biscaras, J., Erb, A., and Shukla, A. (2017). Comprehensive phase diagram of two-dimensional space charge doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. *Nature Communications*, 8.
- [Suter et al., 1998] Suter, A., Mali, M., Roos, J., and Brinkmann, D. (1998). Mixed magnetic and quadrupolar relaxation in the presence of a dominant static Zeeman Hamiltonian. Technical report.
- [Toulouse et al., 1977] Toulouse, G., Vannimenus, J., and Maillard, J. M. (1977). Spin glasses and roughening transition. *Le Journal de Physique - Lettres*, 38 :L459.
- [Tustain et al., 2018] Tustain, K., Nilsen, G. J., Ritter, C., Da Silva, I., and Clark, L. (2018). Nuclear and magnetic structures of the frustrated quantum antiferromagnet barlowite, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$. *Physical Review Materials*, 2(11).
- [Tustain et al., 2020] Tustain, K., Ward-O'Brien, B., Bert, F., Han, T., Luetkens, H., Lancaster, T., Huddart, B. M., Baker, P. J., and Clark, L. (2020). From magnetic order to quantum disorder in the Zn-barlowite series of $S = 1/2$ kagomé antiferromagnets. *NPJ Quantum Materials*, 5(1) :1–18.
- [Volkova et al., 1978] Volkova, L., Samarets, L., Polishchuk, S., and Laptash, N. (1978). Crystal structures of zinc and cadmium hydroxyfluorides. *Kristallografiya*, 23 :951–955.
- [Waldtmann et al., 1998] Waldtmann, C., Everts, H. U., Bernu, B., Lhuillier, C., Sindzingre, P., Lecheminant, P., and Pierre, L. (1998). First excitations of the spin $1/2$ Heisenberg antiferromagnet on the kagomé lattice. *European Physical Journal B*, 2(4) :501–507.
- [Wang et al., 2021a] Wang, J., Yuan, W., Singer, P. M., Smaha, R. W., He, W., Wen, J., Lee, Y. S., and Imai, T. (2021a). Emergence of spin singlets with inhomogeneous gaps in the kagome lattice Heisenberg antiferromagnets Zn-barlowite and herbertsmithite. *Nature Physics* 2021, pages 1–5.
- [Wang et al., 2021b] Wang, R., Li, X., Han, X., Lin, J., Wang, Y., Qian, T., Ding, H., Shi, Y., and Liu, X. (2021b). X-ray absorption investigation of the site occupancies of the copper element in nominal $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{FBr}$. *Chinese Physics B*.
- [Wei et al., 2019] Wei, Y., Feng, Z., dela Cruz, C., Yi, W., Meng, Z. Y., Mei, J.-W., Shi, Y., and Li, S. (2019). Antiferromagnetism in the kagome-lattice compound $\alpha\text{-Cu}_3\text{MgOH}_6\text{Br}_2$. *Phys. Rev. B*, 100 :155129.
- [Wei et al., 2020a] Wei, Y., Feng, Z., Lohstroh, W., Yu, D. H., Le, D., dela Cruz, C., Yi, W., Ding, Z. F., Zhang, J., Tan, C., Shu, L., Wang, Y.-C., Wu, H.-Q., Luo, J., Mei, J.-W., Yang, F., Sheng, X.-L., Li, W., Qi, Y., Meng, Z. Y., Shi, Y., and Li, S. (2020a). Evidence for the topological order in a kagome antiferromagnet. *arXiv1710.02991*.
- [Wei et al., 2020b] Wei, Y., Ma, X., Feng, Z., Adroja, D., Hillier, A., Biswas, P., Senyshyn, A., Hoser, A., Mei, J.-W., Meng, Z. Y., Luo, H., Shi, Y., and Li, S. (2020b). Magnetic phase diagram of $\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_6\text{FBr}$ studied by neutron-diffraction and $\mu\text{-SR}$ techniques. *Chinese Physics Letters*, 37(10) :107503.
- [Wei et al., 2021] Wei, Y., Ma, X., Feng, Z., Zhang, Y., Zhang, L., Yang, H., Qi, Y., Meng, Z. Y., Wang, Y.-C., Shi, Y., and Li, S. (2021). Nonlocal effects of low-energy excitations in quantum-spin-liquid candidate $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{FBr}$. *Chinese Physics Letters*, 38(9) :097501.
- [Wen, 2002] Wen, X.-G. (2002). Quantum orders and symmetric spin liquids. *Phys. Rev. B*, 65 :165113.
- [Yan et al., 2011] Yan, S., Huse, D. A., and White, S. R. (2011). Spin-liquid ground state of the $S = 1/2$ kagome Heisenberg antiferromagnet. *Science*, 332(6034) :1173–1176.
- [Yue et al., 2018] Yue, X. Y., Ouyang, Z. W., Wang, J. F., Wang, Z. X., Xia, Z. C., and He, Z. Z. (2018). Magnetization and ESR studies on $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FCl}$: An antiferromagnet with a kagome lattice. *Phys. Rev. B*, 97 :054417.
- [Zhang et al., 2019] Zhang, S., Zhou, Y., Liu, F., and Liu, Z. (2019). Electron-nuclear hyperfine coupling in quantum kagome antiferromagnets from first-principles calculation and a reflection of the defect effect. *Science Bulletin*, 64(21) :1584–1591.

[Zorko et al., 2017] Zorko, A., Herak, M., Gomilšek, M., Tol, J. V., Velázquez, M., Khuntia, P., Bert, F., and Mendels, P. (2017). Symmetry reduction in the quantum kagome antiferromagnet herbertsmithite. *Physical Review Letters*, 118 :017202.

[Zorko et al., 2008] Zorko, A., Nellutla, S., van Tol, J., Brunel, L. C., Bert, F., Duc, F., Trombe, J.-C., de Vries, M. A., Harrison, A., and Mendels, P. (2008). Dzyaloshinsky-moriya anisotropy in the spin-1/2 kagome compound $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :026405.

Titre : Étude par Résonance Magnétique Nucléaire du magnétisme quantique dans les composés kagome barlowite et claringbullite substitués au zinc

Mots clés : Frustration magnétique, RMN, Liquide de spins quantique, Magnétisme quantique

Résumé : Un liquide de spin quantique (QSL) est un nouvel état fascinant de la matière, sans aimantation sur site, sans ordre à longue distance et portant des excitations fractionnaires. P. W. Anderson proposa en 1987 que l'état QSL soit l'état précurseur de la supraconductivité dans les cuprates. Aujourd'hui, le hamiltonien de Heisenberg pour des spins $S = 1/2$ en interactions antiferromagnétiques premiers voisins sur réseau kagome (modèle HAFK) est un candidat sérieux à la réalisation d'un tel état. Pourtant, il n'y a pas de consensus théorique sur la nature précise de son état fondamental. L'herbertsmithite $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ est la première réalisation fidèle du modèle HAFK. Ce matériau ne présente pas d'ordre magnétique à basse température et des mesures par RMN de ^{17}O démontrent l'absence de gap dans le spectre d'excitations mais la nature du fondamental reste débattue.

Nous étudions dans cette thèse de nouveaux candidats liquides de spins dérivés de la barlowite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ et la claringbullite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FCl}$. Ces composés présentent des couches kagome très similaires à l'herbertsmithite mais des différences notables dans l'arrangement atomique interplan : les cuivres du plan kagome sont également en interaction ferromagnétique avec des cuivres interplans. Ce couplage 3D conduit à une transition vers un état de Néel à $T_N \sim J_{kago}/10$. Il est cependant possible de substituer sélectivement les cuivres interplans par du zinc non magnétique séparant ainsi magnétiquement les plans kagome et formant les composés $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{FBr}$ et $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{FCl}$. À partir d'une concentration $x \geq 0.6$ de zinc, la transition magnétique disparaît et le magnétisme des composés formés reste dynamique même à très basse température comme le montrent les mesures par μSR . Une comparaison directe de leurs propriétés magnétiques avec l'herbertsmithite est donc pertinente.

Motivés par une étude RMN du fluor antérieure concluant à la nature gappée du QSL dans la Zn-barlowite, nous montrons par une étude similaire, mais en comparant entre eux des échantillons de Zn_x -

barlowite avec différents taux de substitution, que le fluor est en réalité sensible au magnétisme de tous les cuivres avec des couplages hyperfins de signes opposés suivant le type de cuivre sondé. Pour $x = 0.66$, nous séparons trois régimes de température associés au déplacement de la raie RMN, ce déplacement étant dominé par les cuivres hors plan à basse température. Grâce à ces résultats, nous développons une analyse conjointe des spectres de trois échantillons de Zn_x -barlowite pour isoler la susceptibilité kagome sur un échantillon de $\text{Zn}_{0.75}$ -barlowite. Bien que les barres d'erreurs sur la susceptibilité locale obtenue soient importantes, nous mettons en évidence la présence d'un maximum vers $T \sim J_{kago}/3$ également observé dans l'herbertsmithite. Nous interprétons la distribution de temps de relaxation du fluor par la présence d'une distribution d'environnements du fluor liée à la présence des cuivres interplans résiduels.

Dans un second temps, nous présentons la première étude par RMN de ^{17}O réalisée sur une $\text{Zn}_{0.59}$ -barlowite. Nous mettons également en évidence un maximum de la susceptibilité kagome vers $T \sim J_{kago}/3$. La contribution importante des cuivres interplans dans le spectre rend cependant difficile l'étude de la susceptibilité kagome à basse température. Les mesures de la susceptibilité dynamique démontrent l'absence d'un comportement activé en température plaçant ainsi une borne supérieure au gap sous champ, s'il existe, à 1.3K pour un champ magnétique appliqué de $B=7.55\text{T}$.

Enfin, nous présentons une étude d'un échantillon de $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite. Nous montrons qu'il est possible d'orienter la poudre de Zn-claringbullite sous champ avec une très bonne qualité d'orientation. Nos mesures par RMN du chlore sur poudre orientée montrent que ce noyau est principalement couplé aux cuivres interplans. Nos résultats ouvrent la voie à des études RMN de ^{17}O plus fines sur poudre orientée dans ces composés.

Title : Nuclear Magnetic Resonance study of quantum magnetism in zinc-substituted kagome compounds barlowite and claringbullite

Keywords : Magnetic frustration, NMR, Quantum spin liquid, Quantum magnetism

Abstract : A quantum spin liquid (QSL) is a fascinating novel state of matter, with no on-site magnetization, no long-range order and which holds fractionalized excitations. In 1987, P. W. Anderson suggested that a QSL state may be the parent-state of the high-Tc superconductivity in cuprates. The Heisenberg hamiltonian for $S = 1/2$ spins with antiferromagnetic nearest-neighbours interaction on the kagome lattice (HAFK) is one of the most promising candidate for realizing such an exotic state. However, there is still no theoretical consensus on the precise nature of its ground state. The mineral herbertsmithite $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ is the first accurate realization of the HAFK model. Although there is no magnetic transition down to the lowest temperature, the magnetic response of defects (residual interplane coppers) dominates the macroscopic thermodynamical measurements and hampers the measurement of the kagome plane magnetism. Accurate ^{17}O NMR measurements demonstrated the absence of a gap in the excitations but the nature of the ground state is still under debate. In this thesis, we study new spin liquid candidates derived from the two minerals barlowite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ and claringbullite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FCl}$. These compounds contain kagome layers very similar to the ones in herbertsmithite with strong antiferromagnetic interaction between in-plane coppers ions ($J_{kago} \sim -150$ K). The main difference lies in the interplane atomic layer : a strong ferromagnetic interaction J_{int} binds the kagome coppers and interplane coppers ($J_{int}/J_{kago} \sim -0.5$). The resulting 3D coupling drives a magnetic transition into a Néel order at $T \sim J_{kago}/10$. It is however possible to selectively substitute those interplane coppers with non magnetic zinc, thus separating magnetically the kagome layers. The resulting $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{FBr}$ and $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{FCl}$ compounds are closely related to herbertsmithite. Above a zinc concentration $x \geq 0.6$, the magnetic transition disappears and the magnetism stays dynamic even

at very low temperature as proven by a μSR study. A direct comparison of the magnetic properties with herbertsmithite is then fully relevant. Triggered by a former fluorine NMR study concluding in favor of a gapped QSL in Zn-barlowite, we demonstrate by a similar study, but comparing Zn_x -barlowite compounds with various substitution rates, that fluorine is sensitive to the magnetism of all the coppers with opposite hyperfine coupling signs depending on the probed copper site. For $x = 0.66$, we separate three temperature regimes in the NMR line shift. The interplane coppers are found to dominate the shift at low temperature. On this basis, we manage to extract the kagome susceptibility on a $\text{Zn}_{0.75}$ -barlowite sample using the spectra of three different Zn_x -barlowite compounds. Although the error bars on the local susceptibility are large, we highlight the presence of a maximum around $T \sim J_{kago}/3$ which was also reported in herbertsmithite. We associate the distribution of fluorine time relaxation with the distribution of NMR environments due to the presence of residual interplane coppers. In a second part of this thesis, we present the first ^{17}O NMR study on a $\text{Zn}_{0.59}$ -barlowite sample. We also highlight a maximum of the kagome susceptibility around $T \sim J_{kago}/3$. At low temperature, it becomes difficult to extract the kagome susceptibility because of the important contribution of interplane coppers in the spectrum. The dynamical susceptibility measurements demonstrate the absence of a temperature-activated behavior which settle a upper boundary to the gap, if any, at 1.3K for an applied magnetic field of $B=7.55\text{T}$. Finally, we report the first NMR study of a $\text{Zn}_{0.77}$ -claringbullite sample. We show that it is possible to orient the powder sample under field with a very good orientation quality. Our chlorine NMR study on oriented powder shows that this nucleus is mainly coupled to interplane coppers. Our results open the path for future more accurate ^{17}O NMR study on these compounds.

