



**HAL**  
open science

# Synthèse et propriétés de cuprates à chaînes de spins

David Msika

► **To cite this version:**

David Msika. Synthèse et propriétés de cuprates à chaînes de spins. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF084 . tel-04763851

**HAL Id: tel-04763851**

**<https://theses.hal.science/tel-04763851v1>**

Submitted on 3 Nov 2024

**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.

# Synthèse et propriétés de cuprates à chaînes de spins

*Synthesis and properties of spin chain cuprates*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571, Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux,  
Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)  
Spécialité de doctorat : Physique  
Graduate School : Chimie, Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay  
(Université Paris Saclay, CNRS), sous la direction de Loreynne  
PINSARD-GAUDART, Professeure des Universités, sous le co-encadrement de  
Sylvain PETIT, Ingénieur Chercheur, et sous le co-encadrement de Romuald  
SAINT-MARTIN, Ingénieur d'Études

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 12 décembre 2022, par

**David MSIKA**

### Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Philippe Lecoer</b> Professeur des Universités, Université Paris-Saclay	Président du jury
<b>Sylvie Hébert</b> Directrice de recherche CNRS, ENSICAEN, CNRS et Université de Caen Normandie	Rapporteur & Examinatrice
<b>Stéphane Pailhès</b> Chargé de recherche CNRS, HDR, Institut Lumière Matière, CNRS et Université Lyon 1	Rapporteur & Examinateur
<b>Isabelle Monot-Laffez</b> Professeure des Universités, Université de Tours	Examinatrice

**Titre : Synthèse et propriétés de cuprates à chaînes de spins**

**Mots clés :** Croissance cristalline, oxydes, diffusion neutronique, composés à chaînes de spins

**Résumé :** Ce manuscrit porte sur la synthèse puis l'étude de composés à chaînes de spins quantiques. Ces composés présentent des propriétés thermiques intéressantes, notamment le transport de chaleur par les excitations magnétiques des chaînes de spins, les spinons. Leur interaction avec les phonons et les défauts limite vraisemblablement leur libre parcours moyen par un processus encore mal compris. Nous cherchons donc à étudier le possible couplage entre le magnétisme et les vibrations du réseau cristallin. Par la méthode du four à images, nous avons synthétisé les oxydes  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  puis  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . L'obtention de monocristaux centimétriques autorise l'étude de la physique

microscopique de ces composés par la diffusion neutronique. La diffusion inélastique des neutrons révèle un complexe spectre d'excitations à basse énergie, bien compris par des simulations DFT, et un transfert de poids spectral sur le phonon acoustique à bas transfert d'impulsion. Des mesures de neutrons polarisés ne permettent pas de trancher en faveur d'une hybridation spin-réseau. Enfin, la substitution du cation compensateur de charge dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  impacte favorablement les propriétés de transport de chaleur, limitées seulement par la présence de phases secondaires dans les cristaux.

**Title : Synthesis and properties of spin chain cuprates**

**Keywords :** Single crystal growth, oxides, neutron scattering, spin-chain compounds

**Abstract :** This manuscript focuses on the synthesis and study of quantum spin chain compounds. Those compounds have interesting thermal properties, including the thermal transport by the magnetic excitations of the system, the spinons. Their interaction with phonons and crystallographic defects is likely decreasing their mean free path, by a scattering process which is not fully understood. We look for the possible coupling between magnetism and atomic vibrations of the crystalline lattice. Thanks to the image furnace method, we could do single crystal growth of the oxides  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . Centimeter-sized

crystals allow the study of microscopic physics at play in those compounds by the neutron scattering technique. Inelastic neutron scattering reveals an intricate low energy excitation spectrum, well understood by DFT simulations, and a spectral weight transfer on the acoustic phonon at low neutron momentum exchange. Polarised neutron scattering measurements do not weigh in favor of a spin-lattice hybridization. Finally, the substitution of the Strontium ion in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  positively impacts the thermal transport properties, limited only by the presence of secondary phases in the crystals.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>État de l'art</b>	<b>9</b>
1.1	Structure des composés étudiés . . . . .	9
1.2	Description des électrons du système . . . . .	11
1.3	Interaction d'échange entre spins . . . . .	13
1.4	Les spinons . . . . .	15
1.5	Les phonons . . . . .	17
1.6	Transport de chaleur par les excitations . . . . .	20
1.6.1	Théorie classique du transport de chaleur . . . . .	21
1.6.2	Conduction magnétique . . . . .	24
1.7	Couplages spin réseau . . . . .	29
<b>2</b>	<b>Méthodes</b>	<b>33</b>
2.1	Synthèse des monocristaux par four à image . . . . .	33
2.1.1	Origine de la méthode . . . . .	33
2.1.2	Processus de solidification . . . . .	34
2.1.3	Composés à fusion incongruente . . . . .	36
2.1.4	Usage d'une pastille solvante . . . . .	38
2.1.5	Préparation des poudres pour le TSFZM . . . . .	39
2.1.6	Procédé de croissance au Four à images . . . . .	41
2.1.7	Caractérisation et alignement des monocristaux . . . . .	44
2.2	Chaleur spécifique . . . . .	46

2.2.1	Introduction . . . . .	46
2.2.2	Méthode de mesure . . . . .	49
2.3	Conductivité thermique . . . . .	51
2.3.1	Méthode de mesure . . . . .	51
2.4	Diffusion inélastique des Neutrons . . . . .	54
2.4.1	Production des neutrons . . . . .	54
2.4.2	Section efficace d'interaction . . . . .	56
2.4.3	Fonction de corrélation nucléaire . . . . .	57
2.4.4	Le spectromètre 3-axes . . . . .	58
2.4.5	Diffusion magnétique des neutrons . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Dynamique de réseau dans les cuprates à chaînes de spin</b>	<b>63</b>
3.1	Dynamique de réseau dans $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$ . . . . .	63
3.1.1	Phonons dans $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$ . . . . .	65
3.1.2	Dispersion des phonons longitudinaux . . . . .	65
3.1.3	Dispersion des phonons transverses . . . . .	70
3.1.4	Un possible couplage avec le spin . . . . .	74
3.1.5	Dépendance en Température . . . . .	75
3.1.6	Tentative de mesure de l'évolution du temps de vie des phonons avec la température . . . . .	75
3.2	Diffusion inélastique des neutrons polarisés . . . . .	80
3.2.1	Méthode d'analyse de la polarisation des neutrons . . . . .	80
3.2.2	Rapports de Flipping . . . . .	81
3.2.3	Extraction de l'intensité magnétique . . . . .	83
3.3	Spectre d'excitations magnétiques de $\text{SrCu}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_2$ . . . . .	86
3.4	Dynamique de réseau dans $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	89
3.4.1	Comparaison des modes phonon en $\Gamma$ à la littérature . . . . .	91
3.4.2	Dispersion des phonons dispersant le long de $b^*$ . . . . .	93
3.4.3	Dispersion des phonons dispersant le long de $c^*$ . . . . .	97

3.4.4	Évolution en température des évitements de niveau . . . . .	101
3.4.5	Anomalie dans la susceptibilité phonon . . . . .	104
3.5	Conclusion partielle . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Synthèse et étude de <math>\text{Ca}_2\text{CuO}_3</math></b>	<b>107</b>
4.1	Synthèse et caractérisation de $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	107
4.1.1	Analyse des phases secondaires dans $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	109
4.2	Propriétés thermiques . . . . .	113
4.2.1	Mesure de la chaleur spécifique de $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	113
4.2.2	Choix du modèle . . . . .	114
4.2.3	Chaleur spécifique à basse température . . . . .	117
4.2.4	Mesure de la conductivité thermique de $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	121
4.3	Dynamique de réseau dans $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	124
4.3.1	Dispersion des phonons longitudinaux dispersant le long de $b^*$ . . . . .	130
4.3.2	Mesure des phonons transverses dans $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	137
4.3.3	Étude du spectre en température . . . . .	141
4.3.4	Mesure des magnons dans $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . . . . .	143
4.4	Conclusion partielle . . . . .	146
<b>A</b>	<b>Développement d'une technique de micrométrie</b>	<b>151</b>
<b>B</b>	<b>Obtention du pseudogap de spin par MCMC</b>	<b>159</b>



# Introduction générale

La science avance par constante remise en question d'elle-même. À chaque avancée scientifique, le statut-quo est remis en question par de nouveaux faits, de nouvelles données expérimentales, plus précises, plus nombreuses, qui la forcent à se réinventer. D'après les idées plus radicales du falsificationnisme logique, portées par exemple par Karl Popper, une théorie scientifique se doit de prédire des valeurs observables que l'expérience peut mettre en défaut [20]. Le progrès scientifique serait alors constitué d'un ensemble de découvertes, qui ensemble font évoluer la vision du monde portée jusqu'alors par la science.

Au XXe siècle, l'élaboration de la physique quantique a lieu grâce à l'effort collégial de nombreux scientifiques, et apparaît aujourd'hui comme l'une des théories physiques les plus précises, et pour le moment n'a pas été mise en défaut par des trouvailles expérimentales. Les succès de la physique microscopique ne se transfèrent pas forcément à l'échelle macroscopique. En effet, la description de  $N$  quasiparticules en interaction reste toujours un défi pour comprendre les propriétés macroscopiques des matériaux. Il existe néanmoins quelques systèmes pour lesquels nous disposons de solutions exactes grâce à la physique quantique, comme les systèmes de basse dimension. C'est dans ce contexte que l'attention de la communauté scientifique se porte sur une classe de composés qui matérialisent les rares modèles théoriques solvables à plusieurs particules. Au siècle dernier les avancées théoriques montrent que le Hamiltonien de Heisenberg est un système intégrable, et que le système admet des excitations particulières, les spinons. Des décennies plus tard, le développement de la diffusion neutronique, et des techniques de synthèse par four à images, permettent de confirmer expérimentalement la présence de ces particules à l'échelle microscopique. Mais à l'échelle macroscopique en revanche, la présence des spinons sur les propriétés thermodynamiques de ces matériaux est mal comprise. Si le système admet des intégrales du mouvement, les propriétés de transport de ces matériaux à chaînes de spins doivent être remarquables, et on prédit un transport de la chaleur balistique par les spinons [137]. Pourtant, des études menées sur les cuprates à chaînes et échelles de spins  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{SrCuO}_2$  et  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  [43] révèlent certes des propriétés de trans-



port conséquentes, mais un comportement plus complexe qu'attendu. Il est décidé de simplifier le problème et d'étudier alors les constituants des composés  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  et  $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , le sous-système des chaînes de spins, et leur propriétés de transport de chaleur. Il apparaît que le temps de vie des porteurs de chaleur est limité par la diffusion sur les défauts dans la matrice cristalline, mais aussi possiblement par les vibrations du réseau cristallin, les phonons [116]. Comment expliquer le transport de chaleur dans ces cuprates à chaînes de spin? Les excitations du réseau cristallin limitent ou permettent-elles le transport de chaleur dans ces composés?

Dans une première partie, nous présenterons les techniques nécessaires à cette étude, en commençant par la synthèse complexe des matériaux étudiés, leur caractérisation, la mesure des propriétés thermiques et de leurs propriétés microscopiques par diffusion inélastique de neutrons.

Dans une seconde partie nous présenterons la dynamique de réseau d'un cuprate à double chaînes de spins,  $\text{SrCuO}_2$ , et un cuprate plus simple,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Par des mesures de diffusion neutroniques, nous montrons la présence de modes optiques plats à basse énergie, susceptibles de limiter les propriétés thermiques du matériau. Par diffusion de neutrons polarisés ensuite, nous cherchons les traces d'un couplage spin-phonon dans l'intensité spectrale diffusée. Ce couplage peut aussi laisser des traces en modifiant le temps de vie des phonons impliqués par une interaction spin-réseau; nous avons donc cherché par diffusion inélastique de neutrons froids la largeur spectrale des mode phonons acoustiques, impliqués dans le transport de chaleur. Enfin, la diffusion de neutrons a aussi révélé l'ouverture d'un large pseudogap de spin dans le spectre d'excitation du composé dopé sur le site du cuivre par un ion plus large que dans les études antérieures.

Dans une troisième partie, ayant compris l'importance des modes phonons imputables aux vibrations des cations compensateurs de charges dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , une substitution est effectuée sur le site du Strontium dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Nous présenterons donc dans un premier temps la synthèse de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , puis les mesures thermodynamiques sur ce composé. Dans un second temps, nous présenterons des mesures de diffusion inélastiques dans cet oxyde, révélant une dynamique de réseau à plus haute énergie, ainsi que le spectre d'excitations magnétiques dans le composé.

# Chapitre 1

## État de l'art

Dans un premier temps, nous présenterons dans une partie introductive la physique mise en jeu dans les cuprates étudiés lors de cette thèse. Nous commençons par l'étude de la structure des composés qui mettent en œuvre le transport de chaleur dans les chaînes de spin. Nous montrons comment, de par la structure cristalline, les électrons du système interagissent d'une façon si particulière, et donnent à voir un comportement électronique 1D dans un composé 3D, et les excitations associées, les spinons. Puis, des perturbations autour de la position d'équilibre des ions dans la structure, nous présenterons les vibrations collectives des matériaux, responsables des propriétés de transport de chaleur dans les matériaux usuels. Nous rappellerons ensuite la théorie du transport de chaleur, et l'apport des spinons à celle-ci. Dans la littérature est fait l'hypothèse d'un couplage entre les excitations de spin et de réseau, qui limiterait le libre parcours moyen des excitations vectrices de chaleur [116, 43]. Nous présenterons donc un aperçu de ces couplages dans d'autres composés, et les conséquences observables de ces couplages microscopiques.

### 1.1 Structure des composés étudiés

Les composés étudiés au cours de cette thèse sont trois oxydes de cuivre, synthétisés sous forme de monocristaux. Les trois cuprates  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  cristallisent dans une maille conventionnelle de système cristallin orthorhombique.  $\text{SrCuO}_2$  solidifie dans le groupe d'espace  $\text{Cmcm}$  (N°63 dans les tables internationales de cristallographie), dans une maille de dimensions  $a=3.577(1)$ ,  $b=16.342(1)$ ,  $c=3.9182(7)$  Å [73][129, Tab. IIa]. Dans la maille conventionnelle de multiplicité 4 on trouve 16 atomes, les atomes occupent tous les sites de Wyckoff 4c  $(0, y, 1/4 0, \bar{y}, 3/4)$  de symétrie de site  $m2m$ . La structure présente deux oxygènes inéquivalents par symétrie  $O(1)$  et  $O(2)$ , dont le premier est pontant dans la chaîne de cuivre et est vecteur

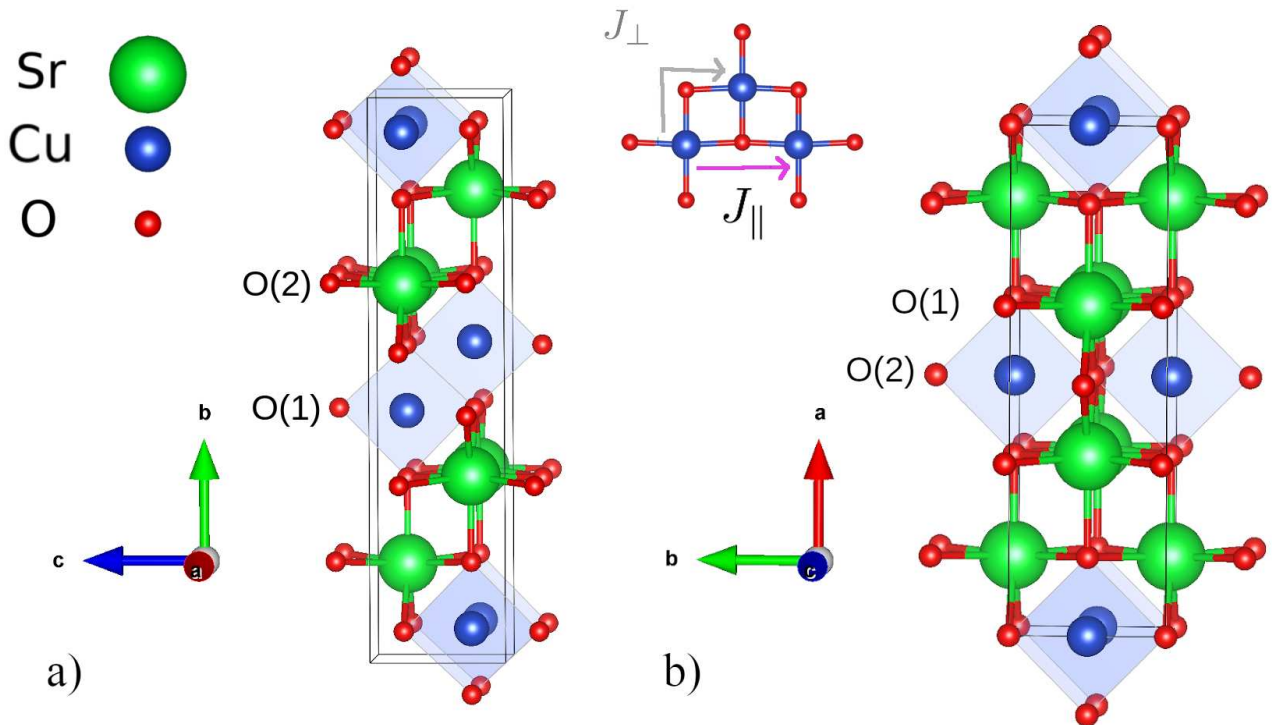


FIGURE 1.1 – Structures cristallographiques des composés étudiés,  $SrCuO_2$  (a) et  $(Sr, Ca)_2CuO_3$  (b). Il est mis en évidence sur la figure les plaquettes  $CuO_4$  mettant le cuivre en géométrie "plan carré".

du super-échange, tandis que le second est un oxygène apical, qui compense la charge du cation.

Dans la maille conventionnelle de  $Sr_2CuO_3$ , de groupe d'espace  $Immm$  (N°71 dans les tables internationales de cristallographie), le strontium occupe le site de Wyckoff 4f de symétrie de site  $2mm$ , l'ion cuivre le site 2d ( $mmm$ ), tandis que les deux oxygènes inéquivalents par symétrie O(1) et O(2) occupent respectivement le site 4f ( $2mm$ ) et 2a ( $mmm$ ). Ici en revanche, O(1) est l'oxygène apical, tandis que O(2) est pontant. La maille conventionnelle a pour dimensions  $a = 12.7163(2)$ ,  $b = 3.9159(1)$ ,  $c = 3.5032(1)$  Å [129, Tab. IIb].

Dans les deux structures, l'ion cuivre est dans une coordination plan carré ( $D_{2h}$ ), tandis que l'ion strontium ou calcium est dans un polyèdre de coordination 7 (prisme triangulaire monocappé). En Figure 1.1 nous présentons les trois composés étudiés dans cette thèse,  $SrCuO_2$ ,  $Sr_2CuO_3$  et  $Ca_2CuO_3$  qui est isostructural à ce dernier.  $Ca_2CuO_3$  a pour paramètres de maille  $a=12.208(6)$ ,  $b=3.768(2)$ ,  $c=3.249(2)$  Å [129, Tab. IIId].

Les axes cristallographiques sont disposés de sorte à montrer l'enchaînement des plaquettes de cuivre  $CuO_4$  selon la direction horizontale de la page. Ainsi, on voit que dans  $SrCuO_2$  les chaînes de spin sont selon la direction  $\vec{c}$ , alors qu'elles sont dans la direction  $\vec{b}$  dans  $(Sr, Ca)_2CuO_3$ . Le champ de ligands entourant l'ion cuivre lève la dégénérescence des niveaux d'énergie  $3d$ . La configuration électronique du cuivre  $Cu^{2+}$  dans son état fondamental correspond à  $[Ar]3d^9$ . Le champ de ligands sépare les 5 états électroniques par leur position plan carrée, et le niveau

d'énergie le plus élevé est l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$ , remplie par un spin  $S = 1/2$  unique. Cette orbitale pointe directement dans la direction des ligands, elle est donc de plus haute énergie à cause de la répulsion coulombienne.

## 1.2 Description des électrons du système

Pour comprendre le magnétisme de la structure, il faut considérer les électrons de plus haute énergie et leurs interactions. La fonction d'onde pour les décrire obéit au principe d'exclusion de Pauli, ils ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques, et le signe de la fonction d'onde est inversé quand on échange deux électrons. Dans le cas de deux orbitales  $\phi_a, \phi_b$ , occupées par des électrons de spin  $\sigma, \sigma' = \{\uparrow, \downarrow\}$ , la fonction d'onde pour le système composé du couple d'électrons est trouvée par le déterminant de Slater, qui utilise la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde pour sa construction [4, eq. 17.13]

$$|\psi_{\text{Slater}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\vec{r}_1, \sigma_1)\phi_b(\vec{r}_2, \sigma_2) \pm \phi_a(\vec{r}_2, \sigma_2)\phi_b(\vec{r}_1, \sigma_1)] \quad (1.1)$$

Les deux états électroniques possibles sont le singulet  $|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ , de moment orbital nul et de plus faible énergie, et le triplet  $|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, |1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ , de moment orbital 1 et de plus haute énergie. Dans l'état singulet, l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange de deux électrons est portée par la phase de la fonction d'onde. L'état triplet est de plus haute énergie, car le recouvrement des orbitales est plus important, ce qui crée plus de répulsion coulombienne  $U$ .

On définit l'énergie d'échange (l'échange direct)  $J_{dex}$  comme la différence d'énergie entre ces deux états selon  $J = -2t_{ab}^2/U$  [85, p. 7.9]. Dans une représentation de l'interaction électronique selon le modèle des liaisons fortes,  $t_{ab}$  et  $U$  dans cette équation font référence à l'intégrale de transfert et l'intégrale de Coulomb respectivement, définies par [4, eq. 10.17, 10.25] :

$$U_a(\vec{R}) = \langle a, \sigma | H_C | a, -\sigma \rangle = - \int dr \phi_i^*(\vec{r}) H_C(\vec{R}) \phi_i(\vec{r}) \quad (1.2)$$

$$t_{ab}(\vec{R}) = \langle a, \sigma | H_C | b, \sigma \rangle = - \int dr \phi_i^*(\vec{r}) H_C(\vec{R}) \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1.3)$$

Dans cette équation  $H_C$  fait référence au terme de répulsion coulombienne de l'Hamiltonien électronique.  $U$  contient la répulsion coulombienne sur le site  $a$  puisque la moyenne de  $H_C$  est prise sur cette orbitale.  $t_{ab}$  en revanche montre comment l'électron peut virtuellement passer de

$a$  à  $b$  s'il y a recouvrement spatial non nul des orbitales  $a$  et  $b$ . L'échange direct est donc la compétition entre la probabilité de transfert électronique entre sites, et la répulsion coulombienne sur site engendrée par la présence d'une paire d'électrons.

Il est possible de décrire la physique des électrons dans les cuprates en utilisant un modèle où les électrons se trouvent sur des sites dans le réseau atomique. Ce modèle a priori simpliste permet néanmoins d'éclairer le comportement de plusieurs matériaux, la compétition entre l'échange et la répulsion coulombienne, et la physique des spinons et holons dans les chaînes de spin en une dimension. L'hypothèse principale consiste à ignorer l'effet de longue portée de l'interaction coulombienne, et de considérer l'électron comme occupant un seul site à la fois. La première hypothèse se justifie par l'écrantage de l'interaction Coulombienne par les électrons de valence, et la seconde se justifie pour les électrons célibataires dans les cuprates par la localisation importante des orbitales 3d (faible extension spatiale). En utilisant le formalisme de la seconde quantification, le modèle des liaisons fortes donne le Hamiltonien du modèle de Hubbard [70, eq. 1.2.15]

$$H_{Hubbard} = - \sum_{ij,\sigma} t_{ij} \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) + \sum_i U_i n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} + \epsilon_0 \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} \quad (1.4)$$

Dans cette équation,  $c_{i,\sigma}^\dagger$  est l'opérateur de création d'un fermion de spin  $\sigma$  sur le site  $i$ , et l'opérateur nombre  $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$  donne le nombre de fermions sur le site  $i$ . Le second terme de l'équation représente la répulsion coulombienne qui s'exerce entre deux électrons de spin opposés sur le même site (ces deux électrons ne peuvent être de même spin en raison du principe de Pauli). Le premier terme, dit terme cinétique, donne la probabilité de transférer un électron du site  $i$  à  $j$ , en le détruisant du site  $i$  et le créant au site  $j$ , ou le processus opposé (le complexe conjugué).

Le modèle de Hubbard est soluble exactement en une dimension seulement à ce jour [70, p. 29], et prédit la présence d'un liquide de Luttinger au delà du demi-remplissage, ainsi que la séparation spin-charge, vérifiée dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  par ARPES [54, 13]. Dans le cas d'une importante intégrale de transfert  $t$  bien supérieure à la répulsion coulombienne  $t \gg U$ , le matériau est prédit comme étant un métal. Enfin, autre phase notable prédite par le modèle simple, si la bande  $d$  est demie-remplie et qu'au contraire  $U \gg t$ , le matériau devient un isolant de Mott, un matériau dans lequel les électrons ne peuvent se déplacer de site en site car la répulsion coulombienne prévaut.

### 1.3 Interaction d'échange entre spins

Le modèle de Hubbard et l'échange direct ne sont pas exactement à l'œuvre dans les matériaux étudiés, mais permettent de comprendre les éléments de la théorie plus avancée nécessaire à la compréhension de la physique mise en jeu. L'échange direct, par exemple, nécessite le recouvrement des orbitales  $d$  pour que l'intégrale de transfert  $t_{dd}$  soit non nulle. De plus, cet échange ne peut expliquer l'antiferromagnétisme prévalent dans les oxydes [85, chap. 7] comme dans  $\text{SrCuO}_2$ , dans lesquels les ions cuivre sont pontés par les ligands diamagnétiques, les orbitales  $2p$  de l'oxygène. Le mécanisme nécessaire pour comprendre l'intégrale d'échange  $J$  est le super-échange, et s'appuie sur les mêmes éléments de la théorie des liaisons fortes. Le super-échange est d'abord décrit par Kramers, Anderson, Kanamori et Goodenough [2].

Les orbitales  $d$  étant très localisées, le recouvrement entre elles est négligeable et ainsi  $t_{dd}$  est négligeable, il faut alors un ligand (les orbitales  $p$  de l'oxygène) pour faire le pont, nécessaire à l'établissement du super-échange. L'énergie du système des trois ions en interaction  $\text{Cu}(1)3d - \text{O}2p - \text{Cu}(2)3d$  donne [85, eq. 37 chap. 7] :

$$H = \sum_{\sigma} \left[ \epsilon_d \sum_{i=1,2} n_{i,\sigma} - \sum_{i=1,2} t_{pd} \left( c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{p,\sigma} + c_{p,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma} \right) + \epsilon_p n_{p,\sigma} + \sum_{i=1,2} U_d n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} \right] \quad (1.5)$$

Les deux orbitales  $\text{Cu}(1,2)3d$  ont pour énergie  $\epsilon_d$ , et les opérateurs de création et d'annihilation  $c_{i,\sigma}$  &  $c_{i,\sigma}^{\dagger}$  permettent d'y créer ou d'y détruire un fermion de spin  $\sigma$  ; les opérateurs peuvent se combiner en opérateur nombre  $n_{i,\sigma}$ , qui permet de dénombrer les fermions occupant cet état. Pareillement, les opérateurs d'indice  $p$  permettent d'agir sur les orbitales pontantes  $\text{O}2p$ . Par une procédure de "downfolding" qui consiste à réduire l'espace de Hilbert, et l'application de la théorie des perturbations, le couplage entre les spins se simplifie et devient [85, eq. 42 chap. 7] :

$$J_{AF} = \frac{4t_{pd}^4}{(U_d + \epsilon_d - \epsilon_p)^2} \left( \frac{1}{U_d} + \frac{1}{U_d + \epsilon_d - \epsilon_p} \right) \quad (1.6)$$

Le processus de super-échange décrit le transfert virtuel des électrons de l'orbitale  $d$  vers celle  $p$  du ligand [22, p. 74], avant de faire un saut jusqu'au dernier cation, si les spins portés par les deux orbitales  $3d$  sont anti-parallèles. Le schéma en Figure 1.2 présente les configurations possibles. La formulation en Équation 1.5 montre explicitement les opérateurs de saut mis en jeu. Nous avons décrit le processus d'échange dans le cas d'une géométrie linéaire  $J_{\parallel}$ , pour la disposition des ions  $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$  d'un angle de  $180^\circ$ , pour laquelle les règles de Kanamori-Goodenough prédisent une interaction fortement anti-ferromagnétique entre les spins  $1/2$ . Si

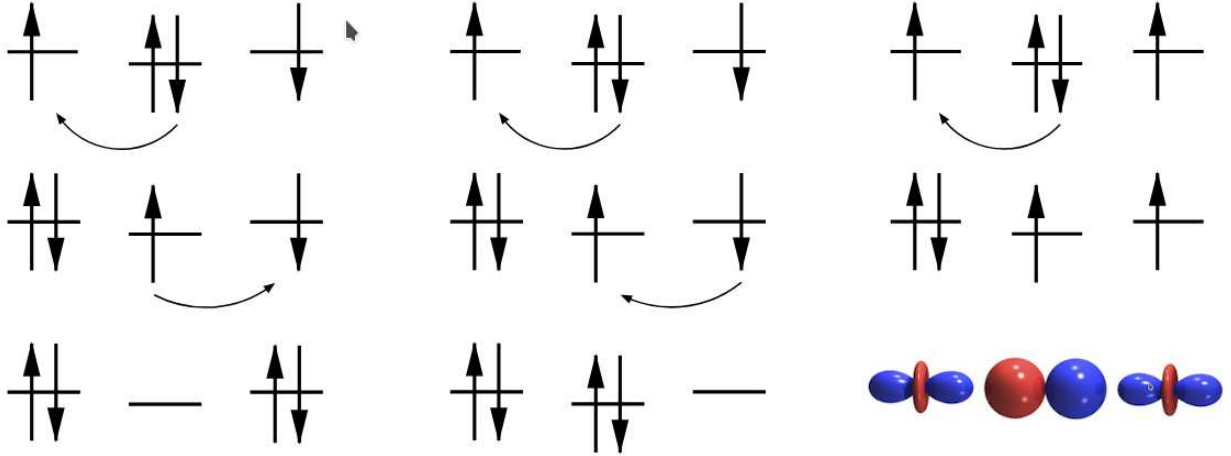


FIGURE 1.2 – Schéma du mécanisme du super-échange, à partir des orbitales atomiques en jeu, et les transferts d'électrons possibles entre les orbitales  $d$  et  $p$ . Figure adaptée des figures 5 et 6 de [85].

au lieu de cela, les ions forment une liaison à  $90^\circ$  par rapport à l'oxygène, le couplage est ferromagnétique, et de moindre intensité [85, eq. 42 chap. 7]. Les orbitales  $2p_x, 2p_y$  du ligand étant orthogonales entre elles, les électrons  $d$  ayant sauté sur l'une des orbitales  $p$  ne peuvent atteindre la seconde orbitale  $d$ , en raison du recouvrement orbitalaire moindre, l'échange ferromagnétique est amoindri. En Figure 1.1b) nous avons représenté les deux chemins d'échange possibles au sein des chaînes de spin de  $\text{SrCuO}_2$ . L'angle de liaison entre  $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$  étant de  $175^\circ$  [73, table 3], le couplage antiferromagnétique  $J_{\parallel}$  écrase le couplage transverse, qui porte le couplage entre les chaînes [134].

Dans  $\text{SrCuO}_2$ , la répulsion sur site  $U$  est conséquente par rapport à l'intégrale de transfert  $t$ . En effet, des calculs par DFT donnent  $U=1.63$  eV [91], tandis que différentes mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) donnent  $t=0.65$  eV [54]. Puisque  $U > t$ , la partie magnétique du spectre d'énergie est clairement séparée de la bande de conduction [134]. Le système de basse énergie peut donc être décrit par un Hamiltonien de Heisenberg, décrivant l'interaction des spins du système selon [70, eq. 1.4.5]

$$H = -J_x \sum_{j,\delta} S_j^x S_{j+\delta}^x - J_y \sum_{j,\delta} S_j^y S_{j+\delta}^y - J_z \sum_{j,\delta} S_j^z S_{j+\delta}^z - g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}_{ext} \quad (1.7)$$

Il s'agit là encore d'une description de l'énergie du système à partir de sites  $j$  occupés par des spins en interaction avec le site voisin  $j + \delta$ . La force d'interaction  $J$  est le super-échange décrit précédemment, dans la direction de la chaîne de spin. Le dernier terme de l'Hamiltonien est le terme Zeeman, incluant l'effet de l'application d'un champ magnétique extérieur  $H$ . Le modèle est dit isotrope si la force d'interaction selon chaque composante du spin  $J^i$  est identique. Au

contraire si une des composantes est prépondérante, le modèle est celui de la chaîne d'Ising  $J^x \gg J^y, J^z$ . Dans les composés étudiés, la chaîne de spin est de type XXY, avec  $J^x = J^y \neq J^z$  [46, p. 12].

La force de l'interaction d'échange a des conséquences sur plusieurs quantités mesurables en thermodynamique, comme la susceptibilité magnétique  $\chi_m$ , ou le transport de chaleur des excitations magnétiques comme nous verrons plus loin. De plus, dans les oxydes à chaînes de spins, la force de l'intégrale d'échange est conséquente, de l'ordre de  $J_{AF}/k_B \approx 2000(200)$  K selon EISAKI, MOTOYAMA et UCHIDA [33] en utilisant la susceptibilité magnétique, ou  $J_{AF} \approx 226(12)$  meV par diffusion des neutrons chauds d'après ZALIZNYAK et al. [134]. Notons qu'il existe une large gamme pour les valeurs d'échange rapportées dans la littérature selon les auteurs, au sein du même ordre de grandeur de  $J_{AF}/k_B \approx 2000$  K. On observe que l'échelle d'énergie des quasi-particules magnétiques est bien supérieure à celle des excitations du réseau, les phonons, responsables des propriétés thermiques des matériaux isolants usuels. Dans le cadre du modèle de Debye pour les matériaux, la température de Debye  $\Theta_D$  donne une énergie maximale pour les excitations de réseau, soit environ 500 K dans ces matériaux. Nous sommes alors dans un régime dans lequel  $J \gg \Theta_D$ , dans lequel le transport de chaleur semble être principalement véhiculé par les excitations magnétiques, tandis que les phonons à basse énergie sont envisagés comme des défauts ponctuels sur lesquels ils diffusent. Il nous faut donc décrire les excitations magnétiques particulières des chaînes de spin quantiques présentes dans les matériaux étudiés.

## 1.4 Les spinons

Le Hamiltonien qui décrit le système de spins Équation 1.7 a été très étudié théoriquement, dans les cas isotropes, anisotropes, dans le cas d'un échange à longue portée... L'intérêt théorique qui lui est porté découle du fait que nous disposons d'une solution dans le cas d'une chaîne de spin en une dimension. En effet, dans le cas d'une chaîne de spins  $S = \frac{1}{2}$  XXY en une dimension, nous disposons d'une solution exacte grâce à l'Ansatz de Bethe. Grâce à cette approche, nous disposons du spectre d'énergie des excitations de la chaîne de spins, les *spinons*, grâce aux travaux de de Cloizeaux et Pearson [28, eq. 38].

$$\hbar\epsilon_{SP}(k) = \frac{\pi\hbar J}{2} \left| \sin\left(k - \frac{\pi}{2}\right) \right| \quad (1.8)$$



$|k| < \pi/2$  est l'impulsion des spinons et  $\hbar\epsilon$  leur énergie. Notons qu'à basse énergie, quand  $k \approx 0$ , on peut linéariser le sinus et voir que la vitesse de groupe des spinons est directement donnée par le super-échange. Notons également l'absence de gap dans le spectre d'excitations, contrairement aux chaînes de spin de Haldane pour lesquelles  $S = 1$ . Il a été montré que le dopage par éléments de spin  $S = 0$  sur le site du cuivre ouvre un pseudo-gap de l'ordre de quelques meV, qui mène à une diminution drastique des propriétés de transport thermique [14][45] [114]. Un second apport théorique vient de l'Ansatz de Müller, qui calcule le facteur de structure dynamique des paires de spinons, mesurable expérimentalement par diffusion inélastique des neutrons [80, eq. 1.16]

$$\mathcal{S}(q, \omega) = \frac{A}{(\omega^2 - \epsilon_{SP\#1}^2(q))^{\frac{1}{2}}} \Theta(\omega - \epsilon_{SP\#1}) \Theta(\epsilon_{SP\#2} - \omega) \quad (1.9)$$

Dans cette équation,  $A$  est une constante,  $\Theta(x)$  représente la fonction de Heaviside, et  $\epsilon_{SP\#1/\#2}$  sont les bordures inférieures et supérieures du continuum à deux spinons. Les spinons ont un spin  $\frac{1}{2}$  [34], aussi, d'après la loi de conservation du spin lors de la diffusion d'un neutron de spin  $\frac{1}{2}$ , seules des valeurs entières du spin peuvent être échangées  $\Delta S = 0, \pm 1$ ; alors, la diffusion inélastique des neutrons donne accès au spectre à deux spinons. Nous observons en Figure 1.3b) une parfaite confirmation expérimentale de la théorie, dans le composé à chaîne de spin  $\text{KCuF}_3$ [64][104]. La densité spectrale est contenue entre les deux bordures en pointillés. Nous trouvons aussi une confirmation expérimentale de l'existence du spectre à deux spinons dans  $\text{SrCuO}_2$  par diffusion inélastique des neutrons chauds chez ZALIZNYAK et al. [134], ainsi que dans  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$  par [78]. D'autres sondes permettent depuis récemment d'accéder au spectre d'excitation des spinons, notamment la photoémission résolue en angle (ARPES) et la diffusion inélastique résonante des rayons X (RIXS). Dans  $\text{SrCuO}_2$ , il a été montré l'existence des spinons, et la séparation des degrés de liberté de charge et du spin, dite fractionnalisation [3], prédite dans les systèmes de basse dimension, par KIM et al. [54] et BOUNOUA et al. [13]. Les spinons, de moindre énergie, véhiculent la dynamique du spin, tandis que les *holons* transportent le trou créé par l'éjection d'un électron par photoémission; les deux particules ont des relations de dispersion distinctes. Enfin, dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , SCHLAPPA et al. montrent par RIXS la dispersion d'*orbitons*, une particule qui tient compte du moment cinétique orbitaire de l'électron. [106].

Au sens strict, à 0 K, les chaînes de spins ne s'ordonnent pas, car les fluctuations des spins empêchent le système d'atteindre un état anti-ferromagnétique, c'est un liquide de spin. En pratique néanmoins, nous mesurons des températures de Néel entre 5 et 10 K pour les composés d'intérêt, à cause d'un couplage supplémentaire entre chaînes[64][134]. On peut comprendre

qualitativement le spinon comme une paroi de domaine entre deux portions antiferromagnétiques de la chaîne de spins. En Figure 1.3a) est représenté un spinon dans le cas d'une chaîne de spins d'Ising, pour laquelle les moments magnétiques sont en une dimension, et dans le cas d'une chaîne de Heisenberg. On peut ré-exprimer l'Hamiltonien à partir des opérateurs  $S^\pm = S_x \pm iS_y$  selon

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + \sum_{i,j} J_{ij}^z S_i^z S_j^z \quad (1.10)$$

Le Hamiltonien de Heisenberg en une dimension présente plusieurs liens avec des systèmes bien compris par la physique théorique. En transformant les opérateurs de spins par une procédure de fermionisation, la transformation de Jordan-Wigner, on introduit des opérateurs sans spin  $\phi$  à partir des opérateurs de création et d'annihilation des fermions  $c, c^\dagger$  [112]

$$S_i^- = \phi_i \exp\left(\sum_{j=1}^{i-1} i\pi n_j\right) \quad n_j \equiv S_j^z \equiv c_j^\dagger c_j - \frac{1}{2} \quad (1.11)$$

Le premier terme de l'Hamiltonien ressemble au modèle des liaisons fortes, il s'agit d'un terme cinétique, dans lequel le super échange  $J$  fait office de terme d'interaction  $t$  [112]

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\phi_{i+1}^\dagger \phi_i + c.c.) + \sum_i J^z n_i n_{i+1} \quad (1.12)$$

À basse énergie, qui concerne les propriétés thermiques des matériaux, le Hamiltonien est équivalent à celui de Tomonaga-Luttinger [64], ou liquide de Luttinger. Le système est intégrable, et des modèles prédisent des propriétés de transport remarquables pour les systèmes magnétiques de basse dimension [137]. D'autres particules sont cruciales pour comprendre les propriétés thermiques des matériaux, les excitations du réseau cristallin, les phonons.

## 1.5 Les phonons

Dans les matériaux usuels isolants, les vibrations du réseau cristallin, les phonons, sont les principaux pourvoyeurs de chaleur. Les *phonons* sont des excitations collectives de vibration des matériaux, des ions autour de leur position d'équilibre. On imagine un solide, électriquement neutre, composé d'une assemblée de noyaux en interaction les uns avec les autres. Le solide est stable dans ces conditions, et les noyaux  $l, \kappa$  placés en  $\vec{r}_{l,\kappa} = \vec{R}_{l,\kappa}^0 + \vec{u}_{l,\kappa}$ , déplacés de leur position d'équilibre  $\vec{R}_{l,\kappa}^0$  du vecteur déplacement  $\vec{u}_{l,\kappa}$ , se trouvent dans un minimum de potentiel  $\phi$ . En

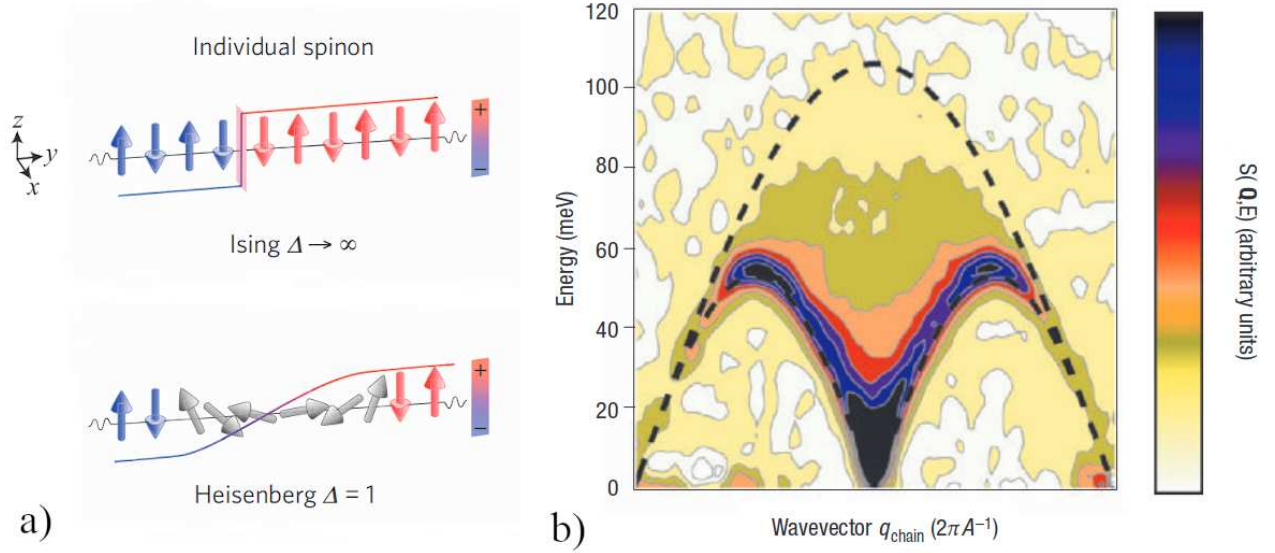


FIGURE 1.3 – a) Représentation d’un spinon comme excitation élémentaire d’une chaîne de spin d’Ising ou Heisenberg [78]. b) Spectre de diffusion inélastique des paires de spinons dans  $KCuF_3$  mesuré à 6 K, sur le spectromètre MAPS@ISIS (adapté de [64]).

faisant un développement limité du potentiel autour de sa position d’équilibre, on le décompose comme [120, eq. 1] :

$$\phi = \phi_0 + \sum_{l,\kappa} \sum_{\alpha} \Gamma_{l,\kappa,\alpha}^{(1)} u_{l,\kappa}^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{l',\kappa\kappa'} \sum_{\alpha,\beta} u_{l',\kappa'}^{\alpha} \Gamma_{l',\kappa\kappa',\alpha\beta}^{(2)} u_{l',\kappa'}^{\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{l',\kappa\kappa'\kappa''} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} u_{l',\kappa'}^{\alpha} \Gamma_{l',\kappa\kappa'\kappa'',\alpha\beta\gamma}^{(3)} u_{l',\kappa'}^{\beta} u_{l'',\kappa''}^{\gamma} + \dots \quad (1.13)$$

Dans cette équation  $\kappa$  représente le type d’atomes dans la maille,  $l$  est un index qui pointe chacun des atomes, et  $\alpha = \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  représente les trois directions de l’espace cartésien. Aucune force extérieure n’est appliquée au solide, immobile, aussi la dérivée première du potentiel par rapport au déplacement est nulle. En revanche, la dérivée seconde ne l’est pas. Le premier terme non nul de ce développement est donc celui d’ordre 2, qui donne la partie *harmonique* du potentiel dans lequel sont plongés les atomes, qui donne les constantes de force  $\Gamma$ .

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{l',\kappa\kappa'} \sum_{\alpha,\beta} u_{l',\kappa'}^{\alpha} \Gamma_{l',\alpha\beta}(\kappa - \kappa') u_{l',\kappa'}^{\beta} \quad (1.14)$$

Ces constantes de forces peuvent être obtenues par simulation numérique, comme la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Dans le cas de  $SrCuO_2$  nous disposons d’un modèle de forces calculé par Dr. Rolf Heid, de l’université de Karlsruhe, dans le cadre d’une collaboration. Il a été utilisé un pseudopotentiel de type Vanderbilt, l’énergie maximale des ondes planes était 25 Rydberg, avec un élargissement Gaussien de 0.2 eV [87, 123, 40].

Le troisième ordre du développement limité implique les corrélations à trois atomes. Il est difficile à calculer, et impose un temps de vie fini aux modes phonons. En pratique, la largeur d'un phonon acoustique est de l'ordre de 100  $\mu\text{eV}$  [68], et les conditions de mesure choisies permettent rarement de résoudre expérimentalement ce temps de vie. Ce terme a aussi des conséquences pour les termes de résistance au transport de chaleur rendant possible les termes de Umklapp, processus à 3 phonons qui diminuent le transport des phonons aux températures intermédiaires.

L'Hamiltonien des noyaux  $l$  de masse  $M$  comprend un terme cinétique  $T$ , que l'on peut écrire à l'aide des coordonnées généralisées  $Q_{k,l} = \tilde{u}_{k,l}(t)/\sqrt{M_l}$  selon [63, eq. 111, 118, 119]

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l,k} \dot{Q}_{-k,l} \cdot \dot{Q}_{k,l} \quad \phi - \phi_0 = \frac{1}{2} \sum_{l',k} \vec{Q}_{-k,l'} \cdot D_{ll'}(\vec{k}) \cdot \vec{Q}_{k,l} \quad D_{ll'}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\vec{R}=\vec{R}_l-\vec{R}_{l'}}^{N_{sites}} \Gamma_{ll'}(\vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (1.15)$$

La matrice  $D$  est la matrice dynamique, qui est la transformée de Fourier des constantes de forces de la structure. De cette matrice dynamique, on obtient l'équation séculaire à résoudre pour comprendre les mouvements collectifs de la structure [63, eq. 124, 134] :

$$D(\vec{k}) \vec{e}_k^{(s)} = \omega_{k,s}^2 \vec{e}_k^{(s)} \quad (1.16)$$

Dans cette équation,  $\omega^2(\vec{k})$  est la valeur propre, soit le carré de l'énergie du mode  $s$ .  $\vec{e}_s$  est le vecteur polarisation du mode  $s$ , et donne les déplacements atomiques selon  $\vec{Q}_k(t) = \sum_{s=1}^{d \times l_{max}} q_{ks}(t) e_k^{(s)}$ . En fonction du groupe d'espace dans lequel cristallise la structure, certaines symétries sont autorisées. De ces symétries, au point  $\Gamma$ , soit le centre de l'espace réciproque (à  $\vec{k} = \vec{0}$ ), la matrice dynamique a toutes les symétries de la structure [72, 86]. Ainsi, il est commun de nommer les modes phonons connus grâce aux techniques de diffusion Raman et Infra-Rouge par la symétrie du mode mesuré. La matrice dynamique engendre différents groupes de symétrie, auxquels on peut rattacher les vecteurs propres. Chaque mode phonon est indépendant des autres, sauf ceux qui partagent ses caractères dans la représentation du groupe. En dehors du point  $\Gamma$  en revanche, certaines des symétries sont brisées et le groupe de symétrie de la matrice dynamique diminue. Les notations utilisées en  $\Gamma$  sont alors une simple indication du mode. Du point  $\Gamma$  naissent de  $\omega = 0$  les branches de phonon acoustiques, dont la vitesse de groupe  $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$  donne la vitesse du son dans le matériau dans cette direction. S'il y a  $N$  atomes par maille,  $3N - 3$  branches de phonons optiques sont présentes, d'énergie non nulle en  $\Gamma$  et moins dispersives que les phonons acoustiques.

La compréhension de la dynamique collective de réseau nécessite le passage par une ex-

pression du problème via la mécanique quantique. On introduit deux opérateurs,  $a$  et  $a^\dagger$ , des opérateurs d'annihilation et de création d'un quantum du champ de déplacement, selon [70] [117, eq. G.28]

$$a_{k,s} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{k,s}}} (\omega_{k,s}q_{k,s} + ip_{-k,s}) \quad a_{k,s}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{k,s}}} (\omega_{k,s}q_{-k,s} - ip_{k,s}) \quad (1.17)$$

Le Hamiltonien du système de  $N$  oscillateurs harmoniques devient [70, p. 10]

$$H = \sum_{k,s} \hbar\omega_{k,s} \left( a_{k,s}^\dagger a_{k,s} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.18)$$

L'énergie du système est définie comme la somme sur les  $s$  modes collectifs de vibration, d'énergie  $\hbar\omega_{k,s}$  à l'impulsion  $k$ . Il s'agit des modes de phonon, les modes de vibration collectifs des atomes composant le matériau. Le second terme de l'équation correspond au mouvement de point zéro de l'oscillateur harmonique. De l'expression de l'équation 1.17 et des relations de commutation entre les opérateurs de position et d'impulsion, il découle que [70, eq. 1.1.7]

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad (1.19)$$

Les phonons sont donc des modes de boson, et leur occupation thermique du mode  $s$  suit la statistique de Bose-Einstein avec un potentiel chimique nul

$$n_B = \frac{1}{e^{\omega_s/k_B T} - 1} \quad (1.20)$$

On peut exprimer les déplacements atomiques en inversant l'équation 1.17 et sachant que  $Q_{k,l} = \tilde{u}_{k,l}(t)/\sqrt{M_l}$ , les déplacements atomiques selon les directions  $\alpha = x, y, z$  sont

$$u_{\vec{R},l,\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_l}} \sum_{\vec{k},s} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\vec{k},s}}} e_{\vec{k},l,\alpha}^{(s)} \left( a_{-\vec{k},s}^\dagger + a_{\vec{k},s} \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (1.21)$$

Les phonons sont les principaux responsables des propriétés thermiques des matériaux isolants usuels, notamment la chaleur spécifique  $C_p$  ou les propriétés de transport de chaleur.

## 1.6 Transport de chaleur par les excitations

Quand s'établit un gradient, il apparaît un flux qui tente de restaurer l'équilibre. Dans le cas d'un gradient de température, on observe un flux de chaleur  $\vec{q}$  à travers l'échantillon, du

point chaud vers le point froid selon le second principe de la thermodynamique. Ce flux de chaleur dépend de la force du gradient thermique et de la conductivité thermique selon la loi de Fourier :

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (1.22)$$

La conductivité thermique  $\kappa$  d'un matériau informe des excitations en son sein. Les phonons acoustiques, phonons à énergie nulle au point  $\Gamma$ , sont responsables de la majorité des propriétés de conduction dans les oxydes conventionnels. En effet, les modes acoustiques ont une vitesse de groupe  $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$  ; ces excitations sont donc dispersives et susceptibles de porter le flux d'énergie, la chaleur, à travers le matériau. Ainsi, la conductivité thermique est de prime abord explicable par les phonons. On présente donc dans la partie suivante la théorie usuelle qui explique le transport de chaleur.

### 1.6.1 Théorie classique du transport de chaleur

Différents modèles existent pour passer de la description microscopique à macroscopique du matériau. Elles reposent sur l'équation de Boltzmann, qui décrit l'évolution de la distribution des particules qui transportent la chaleur. Différentes approximations sont nécessaires à l'obtention d'une formule analytique pour l'expression de la conductivité thermique.

Supposons une assemblée de particules dans une enceinte. Dans les conditions d'un équilibre thermodynamique, la distribution des positions et des vitesses  $f(\vec{x}, \vec{p}, t)$  de ces particules est donnée par son expression à l'équilibre thermodynamique  $f_0$ , soit la statistique de Bose-Einstein s'il s'agit de phonons, mais l'argument se généralise pour les fermions et les particules classiques. Chaque particule en position  $x$  est mue d'une vitesse  $u$ , et son impulsion  $p$  évolue selon la force  $\vec{F}$  qui s'applique à elle. En l'absence de collisions entre deux temps  $\delta t$ , la particule à  $x$  se déplace à  $x + u\delta t$ , et pareillement son impulsion  $p$  devient  $p + F\delta t$ . La distribution  $f$  qui décrit les particules ne devrait pas avoir changé entre  $t$  et  $t + \delta t$  ; aussi, s'il est une différence, elle est due à un événement de collision (*scattering*). [52, eq. 3.1]

$$(f(x + u\delta t, p + F\delta t, t + \delta t) - f(x, p, t)) dx dp = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{scatt} dx' dp' \Delta t \quad (1.23)$$

Le second membre de cette équation s'interprète comme la fréquence à laquelle  $f$  évolue. En faisant un développement de Taylor de  $f$  sur les positions, les impulsions et le temps, et faisant tendre  $\delta t \rightarrow 0$ , on obtient l'équation de Boltzmann

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_x f \cdot \vec{u} + \vec{\nabla}_p f \cdot \vec{F} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{scatt} + \dot{s}_f \quad (1.24)$$

Dans cette équation  $s$  représente un terme source/puits qui crée ou détruit des porteurs de chaleur. Le second membre de cette équation ne doit pas être compris comme une dérivée, mais comme un terme de collision (un opérateur différentiel), qui s'exprime comme une intégrale sur les distributions des particules. L'équation de Boltzmann décrit le retour d'une distribution de particules  $f$  à un état d'équilibre  $f_0$  grâce aux collisions.

Pour simplifier le problème, on suppose l'existence d'un temps de relaxation  $\tau$ . En faisant un développement de Taylor sur  $f$  par rapport au temps, on a :

$$f_{i,0} \approx f_i + \left. \frac{\partial f_i}{\partial t} \right|_{scatt} \tau_i \quad (1.25)$$

Le terme de collision peut donc s'exprimer comme [52, eq. 4.97]

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{scatt} = \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (1.26)$$

On voit ici qu'un court temps de relaxation  $\tau$  implique un rapide retour à la distribution d'équilibre  $f_0$ . Cette approximation est l'approximation du temps de relaxation à un mode (SMRT pour *Single Mode Relaxation Time*). En utilisant cette approximation pour les phonons, et en l'injectant dans l'équation qui décrit plus généralement le flux de chaleur généré par un déséquilibre des populations des porteurs de chaleur  $f$

$$q = \sum_{\alpha} \frac{1}{8\pi^3} \int_{1ZB} \omega_{q,\alpha} v_g(q, \alpha) (f_0 - f) d^3q \quad (1.27)$$

Dans cette équation  $\alpha$  fait référence aux  $3N$  modes de phonons. Et supposant l'énergie des phonons  $\omega(q, \alpha)$  indépendante de la température, on obtient le tenseur de la conductivité phononique [52, eq. 4.103]

$$K = \frac{1}{8\pi^3} \sum_{\alpha} \int_{1ZB} c_v(q, \alpha) \tau(q, \alpha) v_g(q, \alpha) v_g(q, \alpha) d^3q \quad (1.28)$$

Dans cette équation,  $c_v$  représente la chaleur spécifique portée par un mode de vitesse de groupe  $v_g$  et de temps de vie  $\tau$ . On peut encore simplifier cette expression en la discrétisant. On obtient

que la conductivité due aux phonons s'exprime comme

$$\kappa = \sum_i n_i c_{v,i} v_{g,i} \lambda_i / 3 \quad (1.29)$$

Cette équation est analogue à celle trouvée pour un gaz. Dans cette équation,  $\lambda_i$  représente un libre parcours moyen entre deux collisions pour une particule  $i$ , transportant une chaleur spécifique  $c_{v,i}$  par porteur de chaleur  $i$ . [101, eq. 16 p. 15] [57, eq. 31]

Dans les conducteurs, les électrons de conduction participent eux aussi au transport de chaleur, mais les matériaux étudiés dans ce travail sont isolants électriques ; cette contribution sera donc négligée.

D'autres approches existent pour modéliser le transport de chaleur dans les matériaux. Certaines reposent sur les relations d'Onsager, et envisagent le transport de chaleur comme une production d'entropie dans le système. Les propriétés de transport sont alors reliées à des "forces thermodynamiques" qui emmènent le système hors équilibre. Enfin, les approches de Green-Kubo relient les quantités thermodynamiques ( $\kappa, \sigma, \chi_m \dots$ ) aux corrélations microscopiques [70, eq. 7.17] les coefficients du transport avec les corrélations entre les flux de chaleur dans l'échantillon  $J$ . La théorie propose pour un système de dimension  $d$  de taille  $L$  [61, 62] :

$$\kappa = \lim_{L \rightarrow \infty} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{k_B T^2 L^d} \int_0^\tau \langle J(t) \cdot J(0) \rangle dt \quad (1.30)$$

Ces approches montrent par ailleurs que la conductivité est une quantité tensorielle, les composantes diagonales de  $\kappa$  ne sont pas forcément identiques. Les composés étudiés dans cette thèse sont orthorhombiques ; par principe de Curie, la structure cristalline anisotrope des composés entraîne une anisotropie des propriétés mesurées dans les trois directions,  $\kappa_{xx}, \kappa_{yy}, \kappa_{zz}$ . Nous étudierons alors en particulier les directions longitudinales et transverses aux chaînes de spin.

En pratique, des modèles phénoménologiques sont utilisés quand on dispose des relations de dispersion des phonons pour prédire leurs propriétés de conduction. Lory et al. proposent [68] pour des systèmes de Clathrates (qui présentent un "mur" de phonons optiques au delà de  $\omega_{max}$ ) :

$$\kappa = \frac{1}{3} \int^{\omega_{max}} C_v(\omega) v^2(\omega) \tau(\omega) \rho(\omega) d\omega \quad (1.31)$$

Cette approche a pour désavantage de nécessiter les temps de vie de chaque branche phonon  $\tau$  et de la chaleur spécifique de chaque branche. Cette équation est une troncature de l'intégrale générale sur l'ensemble des phonons du système [101, eq. 23].



Les porteurs de chaleur peuvent ensuite interagir par différents mécanismes et perdre leur énergie. On peut citer les processus résistifs normaux, Umklapp (phonon-phonon) activés à haute température, la diffusion sur les interfaces du système (la taille de l'échantillon), l'interaction avec les défauts... Tous ces événements sont indépendants, leur concours est donc une somme des différents événements indépendants ; on obtient alors la règle de Matthiessen :

$$\tau_{tot}^{-1} = \tau_S^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1} \quad (1.32)$$

Cette approche rend compte des limitations au transfert de chaleur. Pour s'affranchir des défauts  $\tau_D^{-1}$  et de la taille de l'échantillon  $\tau_S^{-1}$ , on mesure  $\kappa$  sur des échantillons les plus purs possibles en utilisant des précurseurs 4N (99.99% de pureté), et sur les échantillons les plus longs possibles (6 mm environ). Nous pouvons voir en Figure 1.4 l'effet des différents processus résistifs thermiquement activés, lesquels sont modélisés comme des polynômes de la température et de l'énergie du mode propre  $\omega$  [37]. La figure présente aussi les processus résistifs dits "normaux" qui conservent l'impulsion des porteurs de chaleur lors d'une diffusion  $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$ , contre les processus "Umklapp" qui "retournent" l'impulsion du porteur de chaleur à la suite d'une collision, et imposent l'ajout d'un vecteur  $\vec{\tau}$  de l'espace réciproque comme  $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{\tau}$ .

## 1.6.2 Conduction magnétique

Dans les matériaux magnétiques, une autre classe d'excitation est mobile et susceptible de porter un courant de spin et de chaleur, les excitations de spin. Dans un grenat, le YIG ( $5Fe_2O_3 \cdot 3Mn_2O_3$ ), Walton et al. montrent qu'en dessous de 1K, la conductivité thermique change sensiblement avec l'application d'un champ magnétique (qui crée des magnons, mobiles dans le système). Nous reproduisons leurs mesures en Figure 1.5a). L'application du champ magnétique complique l'analyse de la conductivité thermique dans ces composés. Tandis que la création de porteurs de chaleur supplémentaires devrait augmenter la conduction thermique, les magnons optiques ne participent pas au transport de chaleur, et peuvent supprimer le transport de chaleur par interaction avec les phonons. Dans le cas du YIG, l'application d'un champ impacte la conductivité thermique en créant un amortissement mutuel entre les modes de phonons et de magnons.  $KCuF_3$ , un composé à chaîne de spin à l'instar des composés étudiés  $SrCuO_2$ ,  $Sr_2CuO_3$  et  $Ca_2CuO_3$ , héberge des spinons comme excitations des chaînes de cuivre, comme montré par INS en figure 1.3b). Au dessus de  $T_N$ , c'est à dire dans la phase de liquide de spin, Müike et al. observent un flux de chaleur anisotrope, très important le long de la chaîne de spin, comme montré en Figure 1.5b), et cette anisotropie est interprétée comme élément

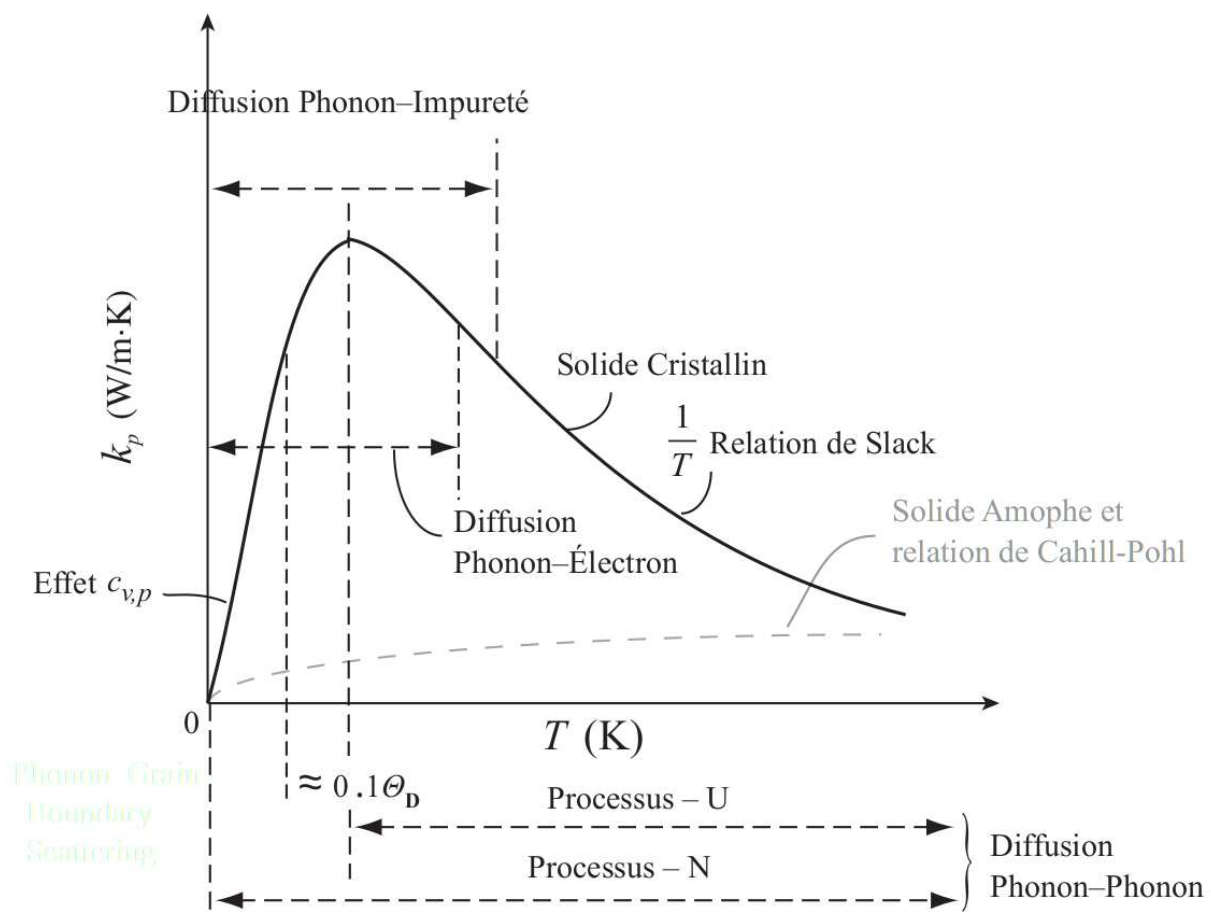


FIGURE 1.4 – Courbe de conductivité thermique phononique typique dans un matériau en fonction de la température. Figure reproduite et adaptée de [52, fig. 4.17].

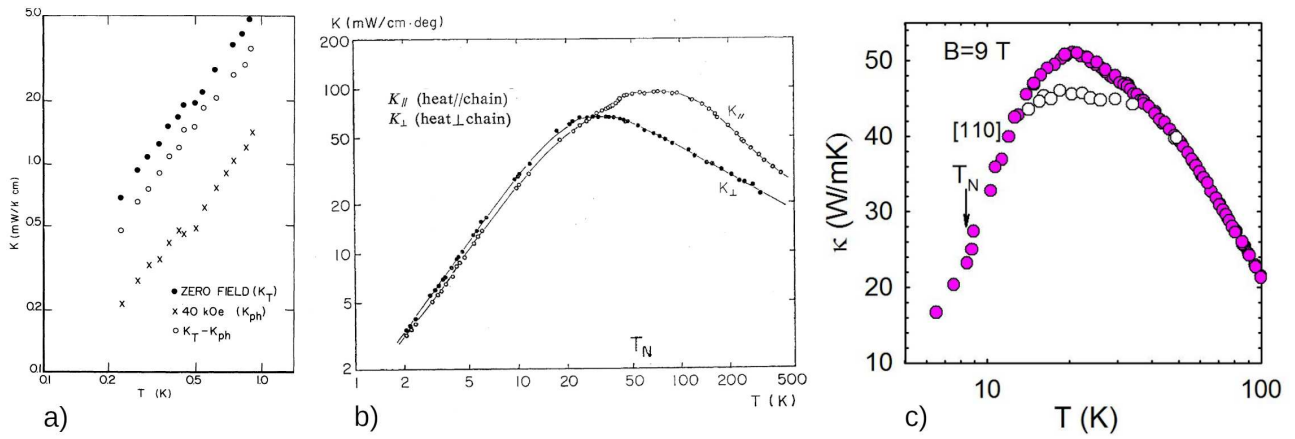
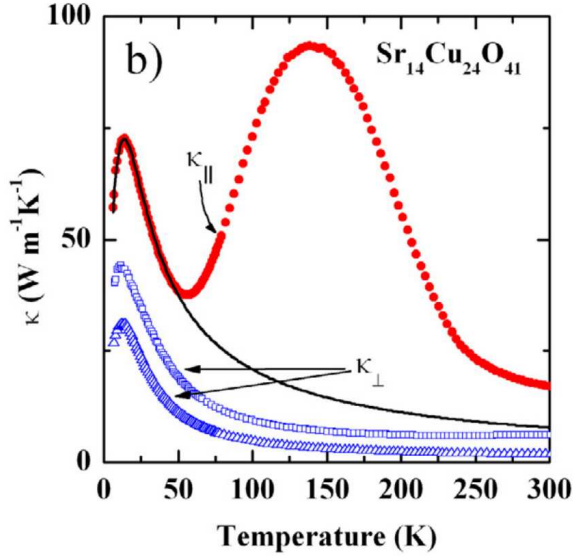


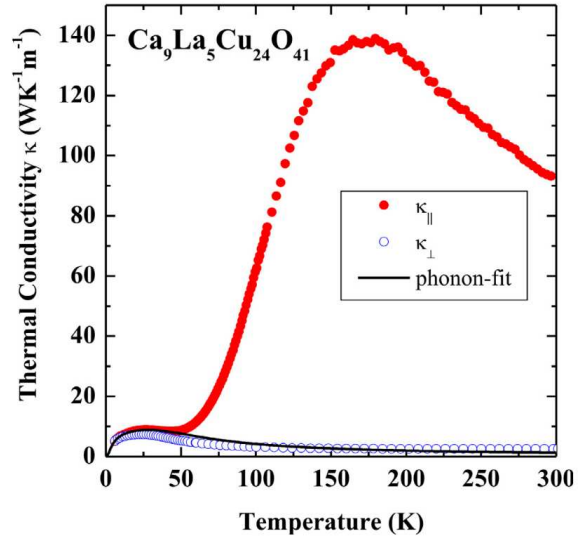
FIGURE 1.5 – Présentation du comportement de la conductivité thermique sous champ magnétique dans plusieurs systèmes. (a) Conductivité thermique du YIG sous un champ magnétique externe de 40 kOe et sans champ magnétique [127]. (b) Dépendance de la température de la conductivité thermique avec la température dans  $KCuF_3$  [74, fig. 3]. (c) Conductivité thermique en fonction de la température du composé  $CuSb_2O_6$  sous un champ magnétique de 0 et 9 T, avec  $\vec{\nabla}T$  et  $\vec{H}$  dans la direction des chaînes de spins, [110]. Les cercles pleins sont les mesures effectuées sous champ magnétique, tandis que les cercles vides sont les mesures sans champ extérieur [93].

de preuve que la conduction magnétique a lieu dans le composé. Enfin, dans le composé à chaîne de spins  $CuSb_2O_6$ , à faible échange inter-chaînes  $J \approx 90$  K, Prasai mesure l'effet de l'application d'un champ magnétique extérieur sur la conductivité thermique au-delà de sa température de Néel, dans la phase paramagnétique. L'auteur observe une faible diminution de la conductivité thermique, de l'ordre de 10 %, comme visible en Figure 1.5c) [93]. L'auteur rapporte une explication microscopique de cette interaction, proposée dans la littérature, entre les spinons et un mode phonon  $B_{1g}$  qui, en faisant tourner les octaèdres  $CuO_6$ , module la liaison Cu-O-O-Cu et le super-échange le long de l'axe [110].

Par ailleurs, l'application d'un champ magnétique augmente légèrement la chaleur spécifique des composés étudiés. Par exemple dans le cas de  $Sr_2CuO_3$ , sa chaleur spécifique  $c_p/T$  augmente de  $1.5 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^2$  entre 5 et 7 K lors de l'application d'un champ magnétique de 9 T [8, fig.8.3], et ce à cause d'un dégagement d'entropie du système des spins lors de la transition vers un ordre anti-ferromagnétique en dessous de  $T_N \approx 5$  K. Théoriquement, l'application d'un champ magnétique peut être compris comme un potentiel chimique qui pourrait injecter des excitations magnétiques mobiles dans le système. En conséquence, on pourrait s'attendre à une hausse du transport de chaleur du composé, car le transport de chaleur est impacté par la chaleur spécifique. Néanmoins, le transport de chaleur n'a pas été mesuré à cette température dans la littérature disponible, et de plus, le surplus de conductivité thermique est vraisemblablement difficilement mesurable en regard de l'incertitude expérimentale sur  $\kappa$ . Dans la même famille de cuprates, les propriétés de conduction thermique des oxydes ont permis de



(a) Conductivité thermique de  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ .



(b) Conductivité thermique de  $Ca_9La_5Cu_{24}O_{41}$ .

FIGURE 1.6 – Conductivité thermique des cuprates apparentés  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  et  $Ca_9La_5Cu_{24}O_{41}$ , dans les directions transverses et perpendiculaires aux chaînes de spins, d’après [43].

montrer, par l’anisotropie du transport de chaleur, la capacité des excitations magnétiques à transporter la chaleur. Dans  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  par exemple, dont la conductivité thermique est visible en Figure 1.6a, on observe une conductivité thermique semblable dans les directions a et b, les directions transverses ; mais dans la direction c, la direction des échelles de spins, on observe un large pic de conductivité, imputé aux excitations magnétiques dans cette direction cristallographique [42]. Pareil phénomène est observé dans le composé  $Ca_9La_5Cu_{24}O_{41}$ , dont la conductivité thermique est visible en Figure 1.6b [41], mais le pic de conductivité attribué aux excitations magnétiques est, relativement au pic de conduction par les phonons dans les directions transverses, bien plus important.

Ces expériences montrent conjointement que le transport de chaleur peut aussi être médié par les excitations magnétiques du système considéré, et il est donc naturel de modéliser le transport de chaleur comme une somme d’une contribution phonon et une contribution magnétique. Néanmoins, expérimentalement il est observé que les magnons, moins dispersifs, peuvent aussi diminuer le transport de chaleur. Dans les chaînes de spins, contrairement aux magnons, les spinons sont compris théoriquement comme robustes à l’interaction avec un faible nombre de phonons, et leur propagation à basse température du moins doit être balistique.

En effet, Zotos et Sakai montrent [137, 102] que les opérateurs de transport d’énergie commutent avec le Hamiltonien des chaînes de spin, c’est à dire que  $q$  est une constante du mouvement. En d’autres termes,  $q$  est conservé, et le transport des excitations est balistique. On s’attend alors à ce que les phénomènes de diffusion extrinsèques seuls limitent le libre parcours

moyen, comme discuté au dessus (défauts, phonons ...). L'une des conséquences de la prédiction d'un transport de chaleur balistique est la prédiction d'un transport de chaleur divergent, ce qui se manifeste comme un delta de Dirac à énergie nulle dans la conductivité thermique dépendant de la fréquence  $\kappa(\omega, T)$  [43]. Dans un système exempt de défauts cristallins, il est proposé dans la littérature que la conductivité thermique dépendant de la fréquence  $\omega$  obéisse à une relation du type  $\kappa(\omega, T) = \pi \tilde{\kappa}(T) \delta(\omega)$  [83], dans laquelle  $\tilde{\kappa}(T)$  est le poids thermique de Drude, lequel a été calculé exactement. À basse température ( $T \leq 0.15 J/k_B$ ), dans les conditions qui s'appliquent aux composés étudiés ( $J/k_B \approx 2000$  K), le poids thermique de Drude évolue linéairement avec la température selon [43, eq. 15]

$$\tilde{\kappa}(T) = \frac{(\pi k_B)^2}{3\hbar} v_s T \quad (1.33)$$

Ici,  $v_s$  fait référence à la vitesse de groupe des spinons, accessible avec  $J_{AF}$ . Pourtant, expérimentalement nous n'observons pas une conductivité thermique croissante avec la température, elle décroît après avoir fait un pic à basse température. Pour résoudre cette contradiction, on suppose que les facteurs extrinsèques de diffusion des porteurs de chaleur entraînent un élargissement de la partie en fréquence du transport de chaleur, et  $\delta(\omega) \rightarrow L(\omega, \tau)$  où  $\tau$  est le temps de vie des excitations porteuses de chaleur. À partir de la conductivité thermique portée par le magnétisme  $\kappa_{mag} = \tilde{\kappa}(T)\tau/\pi$ , on peut alors obtenir une longueur de diffusion pour les porteurs de chaleur selon [43, eq. 16]

$$l_{mag} = \frac{3\hbar \kappa_{mag}}{\pi k_B^2 n_s T} \quad (1.34)$$

$n_s$  représente la densité de chaînes de spins par unité de surface. En supposant différents mécanismes indépendants, résistifs au transport de chaleur, SOLOGUBENKO et al. parviennent à ajuster la conductivité thermique en fonction de la température. Pourtant, pour ce faire, ils montrent que l'ajout d'un mécanisme de diffusion supplémentaire est nécessaire [115]. Les auteurs supposent que ce terme d'interaction résonnant implique la diffusion entre le spinon et un mode phonon optique plat, un formalisme envisagé et développé originellement dans des sels paramagnétiques de MgO dopés en  $\text{Cr}^+$  [99].

Nous cherchons alors à savoir s'il existe ailleurs dans la littérature des couplages analogues proposés dans d'autres classes de matériaux, et les conséquences observables de ce couplage, pour le mettre en évidence par la physique microscopique.

## 1.7 Couplages spin réseau

Le couplage peut se manifester de plusieurs façons. L'effet peut être suffisamment important pour générer une transition structurale. Dans  $\text{CuGeO}_3$  [15], la présence d'une dimérisation de spin-Peierls indique le couplage entre le spin et le réseau cristallin. L'apparition de nouvelles raies de Bragg atteste de la structure du composé après la transition.

Les couplages sont souvent visibles dans le spectre inélastique des phonons, et permet d'identifier plus précisément quels phonons interagissent avec quels magnons. Le couplage peut se manifester comme un changement de l'énergie propre du mode, ou un élargissement spectral de celui-ci, qui témoigne d'un changement de demi-vie à cause d'une interaction. Dans  $\text{NaOsO}_3$  un oxyde 5d, le couplage spin phonon se manifeste expérimentalement comme la diminution de l'énergie propre de trois phonons optiques de haute énergie  $A_g$ ,  $B_{1g}$  &  $B_{2g}$ , impliqués dans la vibration des atomes responsables du super-échange O–Os–O, jusqu'à 5 meV. Pareille diminution est bien moindre dans les oxydes 3d, on trouve au mieux dans  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MnO}_3$  un changement d'énergie du mode  $TO_1$  de 3.1 meV [18]. En revanche, dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  dopé dans la phase orthorhombique à basse température (LTO), il est observé un élargissement spectral du phonon transverse acoustique de 20  $\mu\text{eV}$ , alors que le composé subit une transition vers l'état supraconducteur, comme montré en Figure 1.7a [7, fig 7.24d.].

Le couplage entre deux modes peut aussi se manifester comme un croisement évité. Les valeurs propres d'un Hamiltonien donnent les niveaux d'énergie accessibles au système, et elles sont indépendantes les unes des autres. Dans le cas des phonons, il s'agit des énergies des modes qui peuvent être excités lors de la vibration collective des atomes. Pourtant, il arrive qu'à certains points dans l'espace réciproque, deux modes propres, à priori indépendants, infléchissent leur trajectoire pour éviter un croisement, par théorème de von Neumann–Wigner [26]. Localement, si on représente le problème par un hamiltonien à deux niveaux en interaction, celui-ci n'est plus diagonal, et le terme hors-diagonal représente la force de répulsion entre ces deux niveaux. En pratique, on observe dans plusieurs classes de matériaux des croisements évités entre des excitations magnétiques, les magnons, et certaines excitations du système, les phonons. Dans un sel paramagnétique, dopé en ions magnétiques, Roundy et al. proposent une théorie d'un couplage microscopique spin-phonon, et calculent les conséquences sur le spectre d'excitation des phonons et des magnons, soit un croisement évité entre les deux excitations. Ils calculent aussi les conséquences de ce couplage dans le cas du composé  $\text{KCuF}_3$  [99]. L'évitement de niveau de deux modes propres est typique d'un système en interaction, comme dans le cas de l'interaction entre un plasmon et le mode optique longitudinal (LO) dans GaAs, mesuré par

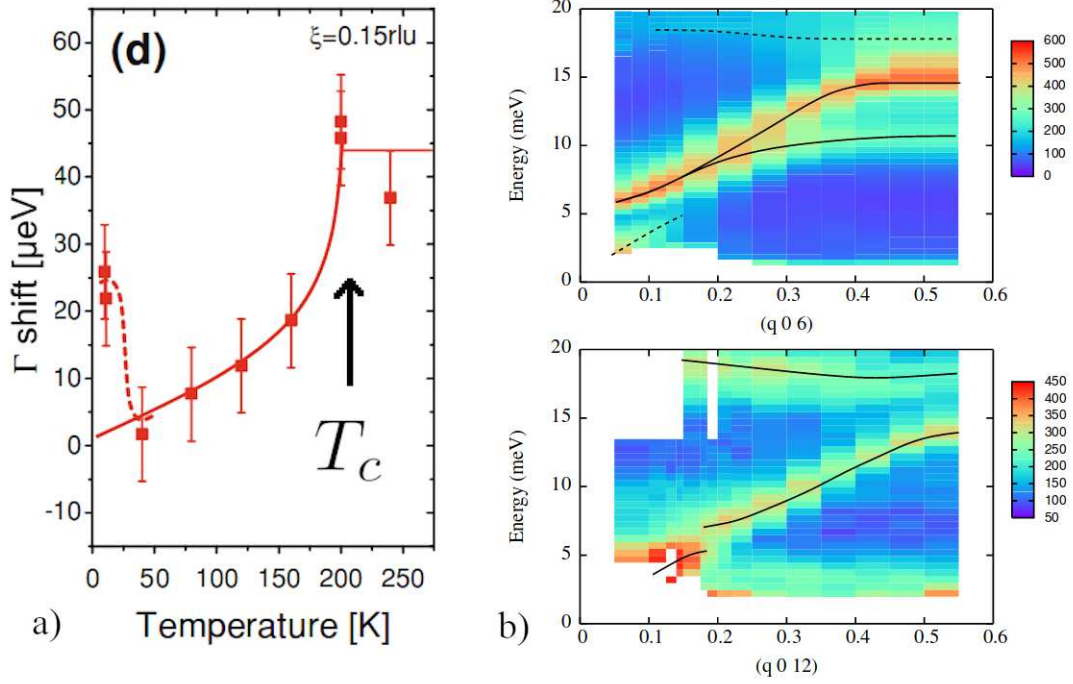


FIGURE 1.7 – a) Largeur spectrale du mode transverse acoustique à  $20\mu\text{eV}$  de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  dopé dans la phase orthorhombique à basse température (LTO) [7, fig. 7.24d]. b) Ouverture d'un gap dans la dispersion des modes de phonon acoustiques sous la  $T_N$  dans  $\text{YMnO}_3$  [89].

diffusion Raman, rapporté par [77]. Dans d'autres systèmes présentant une interaction spin-réseau, LOVESEY montrent par des calculs par la théorie de la perturbation que dans  $\text{FeCl}_2$  naît un évitement de niveau entre un phonon acoustique et un mode magnon, calculs qui permet d'expliquer les mesures expérimentales.

Dans des systèmes de Manganites hexagonal  $\text{YMnO}_3$ , PETIT et al. montrent l'ouverture d'un gap dans la dispersion du phonon acoustique transverse sous la température de Néel du composé, comme montré en Figure 1.7b, le phonon esquivé un magnon peu dispersif à basse énergie [89]. Dans le même système, HOLM et al. observent un évitement de niveau, et relèvent aussi la présence d'un mode hybridé magnon-phonon par leur croisement évité, ainsi que par l'analyse de polarisation de la diffusion inélastique des neutrons [48]. Il apparaît alors que l'étude de la dispersion des phonon et autres excitations microscopiques par diffusion de neutrons est un instrument idéal pour révéler les possibles hybridations entre les degrés de liberté du spin et des vibrations du réseau cristallin.

A la lumière des études préalables, il apparaît que le transport de chaleur dans les chaînes de spin est aujourd'hui encore mal compris. En utilisant les approches de Callaway, il devient

nécessaire d'ajouter une contribution résistive supplémentaire au transport de chaleur dans la direction des chaînes de spin, vraisemblablement causée par la diffusion spinon-phonon. Comment mettre en évidence expérimentalement un tel couplage ? Les approches macroscopiques passées, utilisant le transport de chaleur sous champ magnétique, ne mettent pas en évidence un tel couplage. Nous pouvons faire l'hypothèse que ce couplage a une conséquence directe sur la physique microscopique à l'œuvre dans ces oxydes, et que l'étude de la physique microscopique est une fenêtre vers la meilleure compréhension des mécanismes du transport de chaleur dans ces matériaux. Nous présentons dans la partie 2 les méthodes expérimentales nous permettant de synthétiser, puis de mesurer les propriétés des oxydes d'intérêt.





# Chapitre 2

## Méthodes

### 2.1 Synthèse des monocristaux par four à image

Afin d'étudier les propriétés des matériaux, il faut les obtenir de bonne pureté et en quantité suffisante pour les expériences et caractérisations souhaitées (transport de chaleur, neutrons...). Nous avons donc besoin de monocristaux de grande taille et de bonne qualité, desquels nous pouvons extraire des échantillons orientés selon les axes cristallographiques (dans la direction des chaînes de spins, ou une des directions transverses). Pour produire les monocristaux des matériaux étudiés dans cette thèse, un procédé de synthèse depuis l'état fondu a été choisi. Les matériaux étudiés ayant une fusion incongruente, la technique de la fusion par zone solvante a été utilisée dans un four à image.

Sont présentées dans un premier temps les techniques qui permettent d'obtenir des cristaux depuis l'état fondu, en donnant quelques généralités concernant la solidification des matériaux. Ensuite, on détaille les particularités des composés à fusion incongruente et des techniques particulières mises en œuvre pour résoudre les défis posés par ce mode de fusion. Nous montrons ensuite la synthèse des précurseurs à partir des poudres d'oxydes élémentaires, puis la réalisation de la technique de fusion par zone solvante dans un four à image. Enfin sont montrés les caractérisations des monocristaux produits, leur propriétés thermiques par mesure de la chaleur spécifique, de la conductivité thermique, et de leurs excitations par diffusion neutronique.

#### 2.1.1 Origine de la méthode

Historiquement, Verneuil [125] est le premier à utiliser une technique de solidification depuis l'état fondu pour obtenir un rubis à partir d'alumine dopé. Dans les années 50, un procédé de purification du silicium voit le jour grâce à Pfann [90], et permet de développement de la

micro-électronique qui supplante bientôt la technologie des tubes à vide. Ce procédé repose sur le fait de déplacer la zone chaude, dite zone flottante, le long d'un solide polycristallin à l'horizontale à purifier, visible en Figure 2.1. L'avantage de ce procédé réside dans le fait que les températures atteintes sont élevées, les pollutions par creuset sont évitées, et le coefficient de partage des impuretés par rapport au Silicium fondu permet de purifier en plusieurs passages un lingot de départ de mauvaise pureté. Le contrôle de la pureté du silicium a ensuite permis un dopage contrôlé en éléments donnant des électrons ou des trous, et réaliser la jonction PN, pierre angulaire de l'électronique moderne. Keck et al. [53] permettent à la zone flottante de se déplacer verticalement dans un four de conception différente, et ce design prendra le dessus par la suite.

La technique de la fusion de zone verticale fut utilisée par ailleurs sur les oxydes, de conductivité électrique et thermique moindre, afin de les purifier, par exemple dans le cas de l'alumine [30]. Les matériaux susceptibles d'être purifiés par cette technique sont ceux qui peuvent maintenir la zone flottante par capillarité au cours du processus de purification, avec une tension superficielle importante et une faible pression de vapeur saturante.

Lorsque la zone flottante se déplace, la température localement décroît fortement et le matériau fondu solidifie. Les techniques de synthèse par zone solvante servaient à l'origine à purifier les matériaux, mais nous pouvons aussi les utiliser pour faire croître de nouveaux matériaux. Nous détaillons le processus de solidification des matériaux à l'œuvre dans la partie suivante.

## 2.1.2 Processus de solidification

Imaginons porter un matériau à sa température de fusion, puis diminuons lentement sa température. Dans un premier temps, dans le bain fondu apparaissent des sites de nucléation. La thermodynamique décrit le système du bain fondu par l'énergie libre de Gibbs, et le système cherche à minimiser  $G(T, P, n) = U - TS + PV$ , où  $U$  est l'énergie libre du système, porté à température  $T$  et à pression  $P$ . Quand le système passe localement sous la température de fusion, il devient plus intéressant pour le système de se solidifier pour minimiser son énergie, car la température ne supplée plus suffisamment d'énergie interne au système pour qu'il se

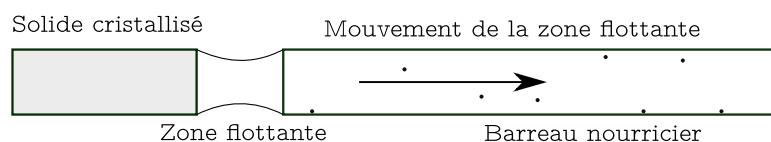


FIGURE 2.1 – Schéma de la solidification par zone flottante, adapté de [90, fig. 4]

maintienne liquide. De plus, la diminution de la température du bain diminue la solubilité des espèces en solution et un phénomène de sursaturation  $\beta$  apparaît, force motrice de la croissance cristalline. Deux approches énergétiques sont utilisées pour comprendre le processus de solidification.

**Nucléation homogène** Gibbs propose une théorie qui s'applique à la condensation des gouttes d'eau, et est utilisée par Ostwald [131] pour décrire qualitativement la thermodynamique de la nucléation homogène, c'est à dire l'apparition "spontanée" de centres de nucléation dans le bain fondu. L'apparition d'un germe sphérique de rayon  $r$  et de volume  $V_m$  dans le bain demande une énergie volumique donnée par [95, eq. 1]

$$\Delta G_v = -\frac{4\pi}{3V_m} r^3 k_B T \ln(\beta) \quad (2.1)$$

Mais ce germe présente une interface solide-liquide, qui coûte une énergie interfaciale :

$$\Delta G_{surf} = +4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (2.2)$$

où  $\gamma_{SL}$  est l'énergie interfaciale solide-liquide. On observe que l'ajout d'un germe dans le bain donne lieu à une compétition surface-volume, car l'expression proposée par Gibbs consiste en deux forces antagonistes (leurs signes sont opposés). Le système souhaite d'une part obtenir de larges germes, avec la surface interfaciale la plus petite possible, d'où la modélisation des germes comme des sphères. L'équation somme, dite de Gibbs-Thomson-Freundlich, autorise deux états d'équilibre quand  $\partial_r G = 0$ , en  $r = 0$  (bain fondu monophasé) et en  $r_c = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v}$ . Ce rayon  $r_c$ , dit rayon critique, est le rayon nécessaire à atteindre pour la survie des germes dans le bain. Ensuite, autour de ces germes initiaux, le germe croît car les forces volumiques ont pris de pas sur les forces surfaciques comme  $r^3 \gg r^2$ .

**Nucléation hétérogène** La description de la germination homogène pourrait s'appliquer aux croissances sous flux. Dans celles-ci, un matériau est porté à sa température de fusion dans un creuset, puis la température est lentement diminuée et un solide (souvent polycristallin) est formé. Mais les rugosités des parois du creuset et autres impuretés constituent des sites de nucléation et peuvent déclencher la solidification. Puisque l'on souhaite obtenir des cristaux de la plus haute pureté possible, l'usage d'un creuset est à proscrire. Nous utilisons donc une technique de zone flottante dans un four à images pour éviter toute contamination par un creuset. Dans les expériences mises en œuvre au four à images, la nucléation homogène a

rarement lieu par elle-même, et le processus de solidification s'enclenche grâce à l'interface liquide solide. Ainsi, on parle de nucléation hétérogène.

Pour la compréhension de la nucléation hétérogène dans le four à images, processus qui implique la présence d'une interface solide-liquide ainsi qu'une interface liquide-gaz, on ajoute un terme à l'énergie interfaciale qui prend en compte l'angle de mouillage  $\alpha$  tel que  $\gamma_{SL}$  se décompose comme  $\gamma_{SL} = \gamma_{GS} + \gamma_{GL} \cos(\alpha)$ . Il y a mouillage partiel pour  $\alpha = \pi/2$ , l'angle optimal pour la croissance cristalline est donc la perpendiculaire ; la zone liquide doit présenter une interface liquide-gaz à  $90^\circ$  par rapport à l'interface liquide-solide pour favoriser la nucléation de germes de rayon  $r_c$  plus gros. Nous verrons par la suite en quoi le four à image, et le maintien d'une zone solvante perpendiculaire au front de solidification, permet de mettre en œuvre la nucléation hétérogène dans les meilleures conditions.

Nous avons précédemment décrit la solidification d'un matériau idéal via des processus de nucléation homogène ou hétérogène. Or, les cuprates étudiés dans cette thèse ne peuvent être obtenus en pratique par simple refroidissement depuis l'état fondu, et nous allons comprendre pourquoi.

### 2.1.3 Composés à fusion incongruente

Les matériaux étudiés dans cette thèse présentent un comportement particulier quand ils sont portés à température de fusion. En effet, ils présentent une fusion *incongruente*, c'est à dire que lors de la fusion du matériau de composition  $S_A$  porté à la température péritectique  $T_P$ , à l'équilibre sont produits un liquide  $\mathcal{L}$  de composition  $c_P$  et un solide  $S_B$  de composition différente :



La réaction en Équation 2.3 peut être comprise grâce à la Figure 2.2, sur laquelle est représenté schématiquement un diagramme de phase d'une mixture de deux corps purs A et B, analogue aux diagrammes binaires (Sr, Ca)O-CuO. Les deux corps purs ont des températures de fusion drastiquement différentes  $T_F(A) \gg T_F(B)$ . Dans les diagrammes qui nous intéressent, la ténorite CuO se transforme en cuprite Cu<sub>2</sub>O à 1026 K, avant de fondre à 1200 K. En revanche l'oxyde de calcium CaO fond à 2886 K, et l'oxyde strontium SrO fond à 2420 K. Ainsi, il est en pratique impossible de fondre complètement le matériau pour synthétiser le matériau à partir de l'état fondu.

Sur le diagramme présenté en Figure 2.2 deux composés définis  $S_1, S_2$  présentent une fusion incongruente par la présence de deux paliers péritectiques, et un palier eutectique E. Ainsi, le

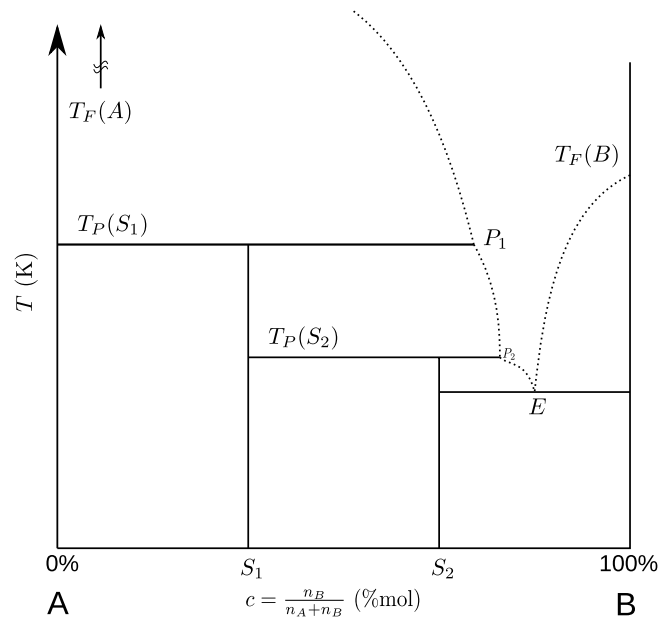


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase binaire de deux composés A et B, présentant deux composés définis  $S_1$  et  $S_2$  à fusion incongruente, inspiré du diagramme de phase binaire de  $\text{CaO}-\text{CuO}$  [98] présenté en Figure 2.3.

composé  $S_1$  porté à la température du palier péritectique  $T_P(S_1)$  se dissoudra en un solide de composition A, et un liquide dont la composition chimique sera donnée par l'abscisse du point  $P_1$ . Le point  $P_1$  est dit le point péritectique du composé. La position exacte de ce point est mal connue dans les diagrammes de phase  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{O}-\text{CuO}$ .

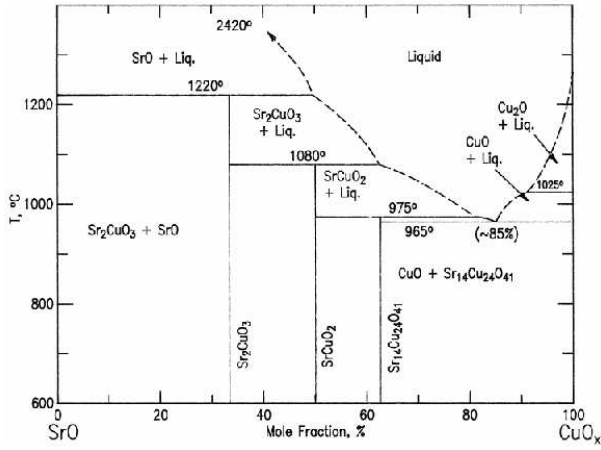
Sur le diagramme, les lignes en pointillés représentent les liquidus. Le liquidus délimite la région du diagramme de phase en dessous de laquelle le composé n'est plus totalement liquide, et il apparaît dans le matériau en fusion un solide à composition chimique définie. Pour produire le matériau  $S_1$ , une méthode possible serait de le porter à la fusion et de solidifier à nouveau le matériau pour obtenir un monocristal. Or, au point péritectique  $P_1$ , le liquide est très chaud et pas assez visqueux pour se maintenir dans une zone flottante verticale. La technique utilisée est alors une variation sur la technique de la fusion par zone flottante, c'est la fusion de zone par solvant (TSFZM, *Traveling Solvent Floating Zone Method*). À défaut de connaître précisément la composition du point  $P_1$ , et donc de démarrer à la concentration  $c(P_1)$ , on peut démarrer sur un des points du liquidus défini entre le point péritectique  $P_1$  et le point péritectique  $P_2$ . Le liquide fond à une température moindre et est suffisamment visqueux pour se maintenir par capillarité au cours du processus de TSFZM. En changeant la composition initiale du liquide fondu, le liquide fondu, en rencontrant le liquidus, forme le matériau  $S_1$  et un liquide  $\mathcal{L}$  qui soutient la réaction péritectique. La synthèse par fusion de zone solvante est mise en œuvre dans un four à image, qui sera présenté en sous-section 2.1.6. Mais comment choisir la composition initiale de la zone liquide, et mettre en œuvre la synthèse ?

## 2.1.4 Usage d'une pastille solvante

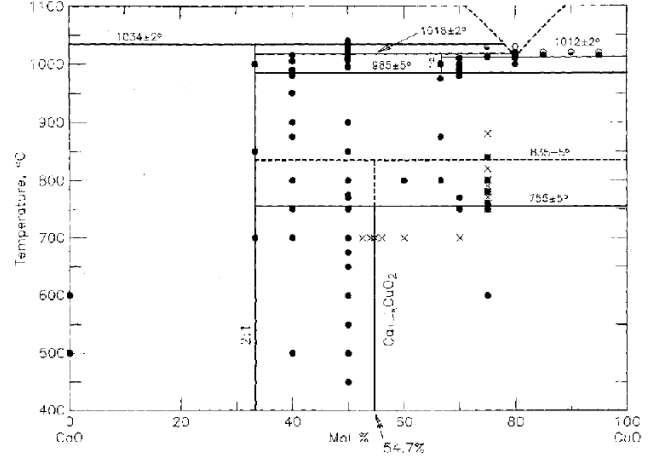
Pour favoriser la réaction péritectique, et permettre la synthèse des composés à fusion non congruente étudiés, une pastille solvante de composition chimique choisie permet d'initier la réaction chimique, en ayant une zone solvant de composition chimique plus proche du point péritectique dans le diagramme de phase. À la fusion, la pastille se trouve moins riche en Sr/Ca, il y a ainsi diffusion au point de contact entre le barreau d'alimentation vers la pastille solvante. La composition de la zone solvante se déplace alors en temps réel dans le diagramme de phase. L'opérateur maintient la fusion de la pastille, et assure son homogénéité chimique en imposant des rotations sur leur axe au support et au barreau d'alimentation. De la sorte, la pastille s'homogénéise à cause des convections forcées et se rapproche en composition du liquidus, qui permettra la synthèse du composé défini voulu.

Il faut donc choisir judicieusement la composition et la masse de la pastille pour que la synthèse fonctionne. Pour ce faire, il faut une bonne connaissance des diagrammes de phases des composés étudiés. En Figure 2.3 sont reproduits les diagrammes de phases binaires entre l'oxyde de cuivre et les alcalino-terreux utilisés. Dans le diagramme CuO–SrO en Figure 2.3a, on note la présence de trois composés à fusion incongruente,  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{SrCuO}_2$  et  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Les températures de fusion de ces composés sont bien connues, mais les liquidus en pointillés sont mal déterminés. En Figure 2.3b est représenté le diagramme de phase CuO–CaO, qui comporte deux composés définis,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , tous deux à fusion incongruente. On peut noter sur le diagramme de phase reproduit en Figure 2.3b la forte proximité des températures de fusion de ces deux composés sous flux d'oxygène,  $T_{O_2}(\text{Ca}_2\text{CuO}_3) = 1034 \text{ K}$  et  $T_{O_2}(\text{CaCu}_2\text{O}_3) = 1018 \text{ K}$  pour  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  respectivement selon ROTH et al. [98]. TSANG, MEEN et ELTHON rapporte des températures de fusion supérieures sous 1 atmosphère d' $\text{O}_2$ , de  $T_{1\text{bar}}(\text{Ca}_2\text{CuO}_3) = 1085 \text{ K}$  et  $T_{1\text{bar}}(\text{CaCu}_2\text{O}_3) = 1046 \text{ K}$  pour  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  respectivement. Cela montre que la pression peut être un levier pour déplacer les équilibres invariants du diagramme de phase, et ainsi s'assurer que soit synthétisé le composé à la plus haute température de fusion, le composé  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ .

Pour réussir la synthèse de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , WADA et al. préconise une pastille de composition 9 CuO pour 1 CaO molaire pour la synthèse de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  [126]. Avec cette composition de la pastille de départ, les auteurs rapportent une quantité minimale de phases secondaires dans le cristal obtenu. Pour limiter le dégagement gazeux lors de la fonte de la pastille de solvant, et atteindre à plus haute température le liquidus qui permet de former le composé, nous appliquons une pression partielle de 2 bar d'oxygène lors de la fusion de la pastille qui amorce la croissance,



(a) Diagramme binaire SrO-CuO [130]



(b) Diagramme binaire CaO-CuO [98]

FIGURE 2.3 – Diagramme de phase binaire des cuprates étudiés durant cette thèse.

puis descendons la pression graduellement en adaptant la température. Pour la croissance de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  SAINT-MARTIN [101] recommande l'usage d'une pastille de composition 63% molaire de CuO et de 37% de SrO, point du diagramme de phase voisin du point péritectique de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Des pastilles de masses comprises entre 0.35 et 0.55 g sont utilisées pour fournir suffisamment de volume de zone liquide à un barreau cylindrique de diamètre de 6 mm. Enfin, pour le composé pur  $\text{SrCuO}_2$  et dopé  $\text{SrCu}_{99\%}\text{Pd}_{1\%}\text{O}_2$ , on utilise une pastille de CuO pure. Enfin, pour le composé dopé  $\text{SrCu}_{99\%}\text{Zn}_{1\%}\text{O}_2$ , BOUNOUA [12] a développé un processus de croissance nécessitant dans ce cas une pastille de CuO dopé à 1% Zn, en plus du dopage du zinc dans le barreau d'alimentation.

### 2.1.5 Préparation des poudres pour le TSFZM

Pour synthétiser les composés d'intérêt, il faut préparer le barreau d'alimentation du composé et d'une pastille solvante. La préparation de ces deux éléments consiste à synthétiser des poudres pour obtenir la bonne composition chimique, qui serviront à faire un barreau d'alimentation ou une pastille solvante.

Le barreau d'alimentation doit avoir la composition du composé choisi, et est préparé par mélange stœchiométrique des oxydes de départ. Nous étudions les cuprates de types  $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ , l'oxyde de cuivre CuO est donc utilisé. Pour les métaux alcalino-terreux utilisés (Ca, Sr), les oxydes simples SrO et CaO sont trop réactifs avec l'atmosphère ambiante, aussi on utilise des poudres de carbonate de strontium/calcium comme précurseurs. Puis le mélange de poudre est broyé dans un mortier en agate et le mélange subit plusieurs traitements thermiques dans une nacelle en alumine, et broyé après plusieurs traitements thermiques. La diffraction des rayons X sur ces poudres



intermédiaires permet de vérifier que les précurseurs ou phases secondaires ont bien disparu au profit des produits attendus, soit l'avancement de la réaction chimique par voie solide.

Pour nos composés, un premier traitement thermique à 920 °C entre 12 h et 48 h permet de décarbonater SrCO<sub>3</sub> ou CaCO<sub>3</sub> et d'initier la réaction à l'état solide. Pour résorber les précurseurs et phases secondaires, des traitements à températures plus élevées et plus longs sont nécessaires. Après le premier traitement à 920 °C, un second pendant 24 h à 980 °C suivi d'un de 48 h à 1070 °C est nécessaire. Dans le cas du composé Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, des traitements finaux plus longs sont nécessaires. Après le premier traitement à 920 °C pendant 48 h, il faut plusieurs traitements de 48 h à 955 °C pour parvenir à la bonne phase. Une augmentation de la température de frittage favorise l'apparition d'un autre composé du diagramme de phase, CaCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

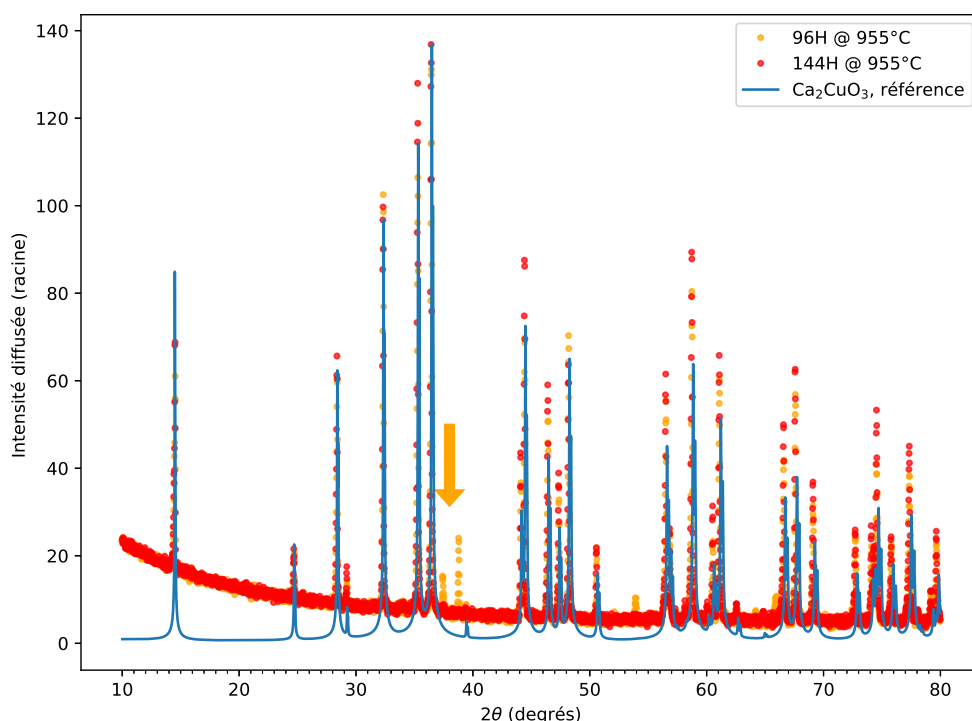


FIGURE 2.4 – Diffractogramme par diffraction des rayons X d'une poudre de Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> après trois traitements thermiques (48 h à 920 °C, 48 h à 955 °C, 48 h à 955 °C) en jaune, puis après un traitement supplémentaire de 48 h à 955 °C en rouge.

En Figure 2.4 nous représentons un diffractogramme après 96 h cumulées de traitements thermiques à 955 °C. La poudre ainsi formée est principalement la phase attendue Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, mais on observe deux faibles raies supplémentaires à  $2\theta = 37^\circ$  et à  $2\theta = 39^\circ$ . Elles correspondent aux deux pics les plus intenses des précurseurs : la raie (200) de CaO est prévue à  $2\theta = 37.4^\circ$ , tandis que la raie (111) de CuO est prévue à  $2\theta = 38.7^\circ$ . Au bout de 144H de traitement thermique, les précurseurs ont totalement réagi pour former le composé par réaction chimique en voie solide.

Une fois la phase voulue synthétisée sous forme de poudre, on la compacte dans une presse isostatique à froid ( $P \approx 2000$  bar), dans un tube cylindrique en latex, de 6mm de diamètre. Le barreau de poudre ainsi compacté est de nouveau fritté dans une nacelle en alumine pendant 48 h à la dernière température utilisée. Cette étape permet de densifier le barreau, et de se prémunir de porosités qui aspireraient la zone liquide par capillarité.

Les barreaux de poudre frittés et la pastille solvante servent de réactant à la synthèse, qui a lieu dans un four à image.

### 2.1.6 Procédé de croissance au Four à images

Le four à images est un bâti qui permet l'élaboration de monocristaux, par solidification des matériaux depuis l'état fondu. Il donne un environnement contrôlé, propice à l'établissement d'une zone solvante verticale, qui permet la synthèse de composés à fusion incongruente, difficiles à synthétiser autrement. L'avantage du procédé par rapport aux croissances par flux est d'éviter l'usage d'un creuset, qui pollue le matériau produit par diffusion. La zone solvante, liquide, est maintenue verticalement par capillarité entre le support et le barreau nourricier, elle est donc *flottante*. Le four à images repose sur l'usage du rayonnement optique pour faire fondre les matériaux. Des miroirs condensent le rayonnement optique sur la zone chaude.

Le four à images utilisé est produit par la société CSI (Crystal System Incorporated), le modèle High Temperature Optical Floating Zone Furnace FZ-T-10000-H-VII-VPO-PC, dont on donne une image de l'intérieur en Figure 2.5. Est décrit ci-après les différents éléments présents à l'intérieur du four, puis le déroulement d'une croissance cristalline.

**Miroirs** Quatre miroirs elliptiques condensent le rayonnement de 4 lampes infrarouge, placées au foyer objet des miroirs, vers le foyer image des miroirs, confondu au centre du four. Y est placé le matériau à fondre. Les miroirs font l'*image* des filaments au centre du four à image, et donnent donc son nom à la technique. Les miroirs sont mobiles verticalement, et au cours de l'expérience les miroirs translatent lentement verticalement de bas en haut pour fondre tout le barreau d'alimentation. Les lampes utilisées sont des lampes halogène de puissance 300 W, qui permettent de dissoudre le barreau nourricier dans la zone solvante. Les filaments utilisés sont suffisamment petits, horizontaux, de sorte que la zone chaude au point focal image soit la plus petite possible, ce qui augmente les gradients de température. Le gradient thermique au sein de la zone chaude est un paramètre important quant à la réussite de la croissance cristalline. Un gradient important limite la pénétration du solvant dans le barreau nourricier, et fait force motrice pour le processus de solidification. La taille et la position des lampes conditionnent ce

gradient thermique, ainsi que leur orientation : des filaments orientés horizontalement augmenteraient plus encore le gradient thermique dans l'axe de croissance [31, fig. 2.19].

**Charge et Support** Les rayonnements optiques sont concentrés au centre du four et permettent de fondre la pastille solvante et le barreau nourricier. Le barreau d'alimentation est suspendu par une accroche avec des fils de Nikrothal, un alliage Ni-Cr ductile mais résistant mécaniquement, de température de fusion de 1200 °C, résistant à l'oxydation et à la corrosion. La pastille solvante est prise en étau entre le barreau nourricier, et un support polycristallin de la composition du barreau d'alimentation. On utilise parfois le début d'une croissance précédente, car le matériau polycristallin est densifié, ce qui limite les pertes de la zone solvante vers le support par capillarité. De plus, le diamètre de ce brut de croissance est plus fin. Certains utilisent un germe monocristallin pour orienter le monocristal issu du processus de croissance, mais cela n'a pas été le cas dans cette thèse. Une zone chaude en forme de "V", comprise entre un barreau d'alimentation de large diamètre et un support de diamètre plus fin tend à favoriser la germination hétérogène, en sélectionnant les plus larges grains.

**Montage expérimental** Un schéma du montage expérimental est proposé en Figure 2.5, avant que la croissance ne commence. Le barreau d'alimentation et le support polycristallin sont montés sur des cannes mobiles, qui peuvent tourner sur leur axe. La rotation des cannes permet l'homogénéisation et la stabilisation de la composition de la zone solvante par convection forcée, et permet d'obtenir un front de fusion horizontal, ce qui est optimal. L'ensemble support-zone chaude-barreau d'alimentation est maintenu sous atmosphère contrôlée, grâce à un tube en quartz translucide, qui soutient la température et une surpression jusqu'à 10 bar. On peut ainsi appliquer une surpression d'un bar pour réduire la volatilisation de certains composés, ou limiter l'apparition de bulles dans la zone liquide dans le cas de la croissance de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ .

**Déroulé d'une croissance** Le montage d'une expérience de croissance demande d'aligner le barreau d'alimentation, la pastille solvante et le support sur le même axe vertical du four, de sorte que les rotations imposées se fassent dans les axes principaux de rotation du barreau et du support. La pastille solvante est prise en tenaille entre le support, plan, et une partie du poids du barreau d'alimentation. L'alignement vertical du barreau et du support évite par la suite des étirements de la zone liquide lors des rotations imposées, lesquels pourraient rompre la zone liquide si la capillarité ne suffisait plus à la maintenir contre les contraintes et instabilités. La rupture de la continuité de la zone liquide est souvent rédhibitoire pour le processus croissance,

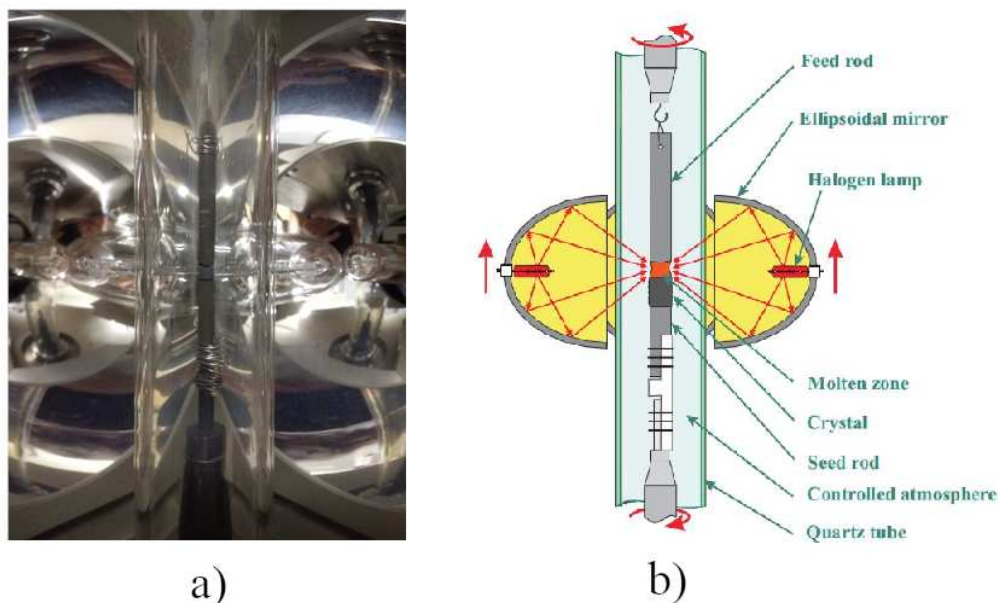


FIGURE 2.5 – a) Photo de l'intérieur du four à image, et b) schéma associé de [31, fig. 2.31] . On distingue de part et d'autre de l'image deux des miroirs elliptiques, les filaments des lampes se situent en leur point focal. Au centre de l'image, la pastille solvante repose sur un barreau support et est coincée par le barreau d'alimentation. La pastille de solvant se trouve au point focal confondu des quatre miroirs. Le tube en quartz entoure le montage et l'isole des miroirs de l'atmosphère de croissance. Les cannes de maintien peuvent tourner sur leur axe.

car une partie de la zone liquide se solidifie, et sa composition évolue brutalement. Pour que le processus de croissance reprenne à la suite d'une rupture de zone liquide, il faudra de l'ordre d'une dizaine d'heures pour que la composition de la zone liquide retrouve sa composition nominale et permette de synthétiser le matériau d'intérêt. Ensuite, l'étanchéité du montage est vérifiée, puis un balayage d'oxygène est appliqué pendant plusieurs heures pour que la croissance ait lieu dans une atmosphère d'oxygène pure.

Dans un premier temps, la pastille solvante est portée à sa température de fusion, en montant graduellement la puissance des lampes en une demi-heure jusqu'à la fusion. Le maintien de la pastille entre le barreau nourricier et le support permet d'éviter de perdre la pastille en cas de dégazement lors de sa fusion. De lentes rotations sont imposées à la zone solvante quand sa viscosité est suffisamment faible. Au bout d'une heure est amorcée la lente translation des miroirs d' $1 \text{ mm h}^{-1}$ . La pastille solvante solidifie lentement en un solide conique avec un diamètre de plus en plus fin, à mesure que les miroirs avancent. L'opérateur augmente au fur et à mesure la puissance des lampes pour maintenir une zone liquide de volume suffisant et parvenir à dissoudre le barreau nourricier.

Le processus de solidification est complexe, et l'opérateur a un contrôle indirect sur le bon déroulé des événements. Le courant appliqué aux lampes permet d'imposer la température de la

zone solvante, mais il est difficile de la mesurer en pratique. Ensuite, des paramètres comme la vitesse de translation des miroirs, la forme de la zone liquide (rayon de courbure), et la présence d'instabilités dans la rotation des éléments peuvent influencer le processus de solidification et empêcher l'obtention d'un monocristal. Une caméra, reliée au contrôle du four par ordinateur, permet de suivre et d'ajuster les conditions pour le bon déroulement de l'expérience par contrôle visuel de l'aspect de la zone chaude. L'aspect de la zone chaude et la puissance injectée dans les lampes donne une idée de la température au centre du liquide, tandis que les translations du barreau nourricier permettent d'éviter les instabilités mécaniques dans la zone chaude, qui sont néfastes à l'établissement de l'état stationnaire.

La réussite d'une synthèse au four à images repose sur l'équilibre entre l'apport matière à la zone chaude par le barreau d'alimentation, la vitesse de solidification, celle de la translation des miroirs et la température de la zone chaude. À l'état stationnaire, la zone solvante dissout autant du barreau d'alimentation que se solidifie un cristal, et la zone progresse pour dissoudre le barreau d'alimentation. Si la vitesse des miroirs est trop importante, ou la température trop basse, la zone solvante ne parvient plus à fondre le barreau d'alimentation, diminue en volume, et l'expérience finit par s'arrêter. Si la zone solvante est trop chaude, elle devient moins visqueuse, diminue en volume puis fait échouer le processus. Il convient donc de faire de petits ajustements des paramètres pour laisser le système tendre vers cet état stationnaire, et produire continuellement un cristal. Les méthodes de solidification depuis l'état fondu ne supportent pas les phénomènes de surfusion, qui déstabilisent la zone chaude, et il faut pour s'en prémunir conserver une vitesse de croissance faible. C'est pourquoi il a été déterminé que les croissances de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{SrCuO}_2$  fonctionnent avec une vitesse de translation verticale des miroirs de  $1 \text{ mm h}^{-1}$  tandis qu'il faut descendre à  $0.7 \text{ mm h}^{-1}$  dans le cas de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . Comme visible sur la photo en Figure 2.5, le barreau nourricier mesurant typiquement 8 cm, les expériences de croissance cristalline peuvent durer plus de 100 h.

### 2.1.7 Caractérisation et alignement des monocristaux

Si la croissance a produit un monocristal, le cristal présente des fragilités dans certaines directions cristallines, et présente à la rupture mécanique des plans de clivages (selon les directions d'empilement). On utilise donc un marteau à monocristaux pour révéler l'existence de ces plans de clivages. Si deux plans de clivages sont parallèles sur un large tronçon, cela signifie que la croissance à l'état stationnaire a favorisé la synthèse d'un bloc cristallin unique avec la même orientation au cours de la synthèse, comme visible en Figure 2.6a) pour un cristal de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ .

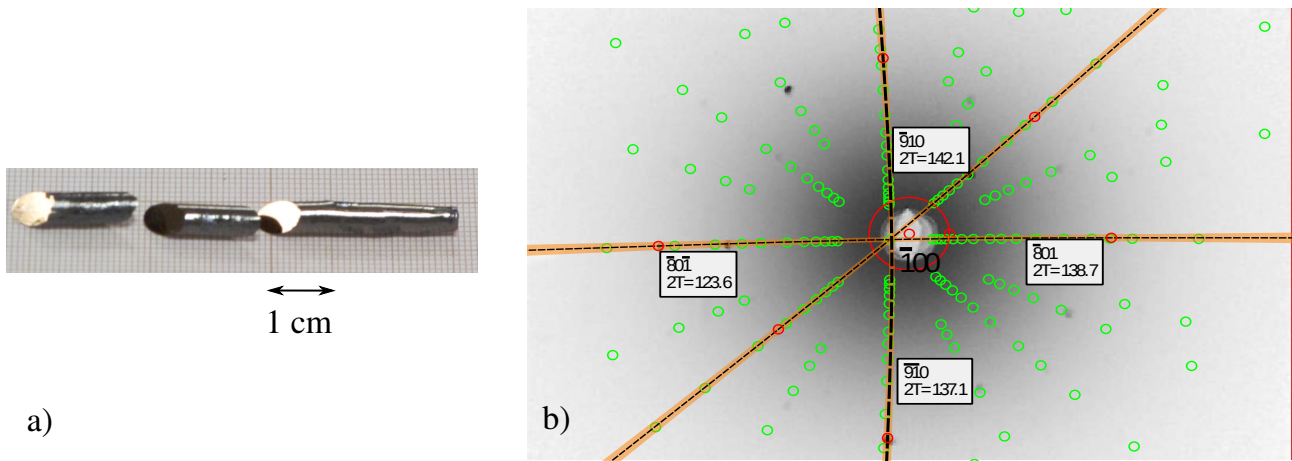


FIGURE 2.6 – a) Photographie d'un échantillon de  $Sr_2CuO_3$  extrait d'une croissance cristalline b) un exemple d'un cliché de diffraction de Laue d'un cristal de  $Ca_2CuO_3$ .

On vérifie la composition chimique de l'échantillon en effectuant un diffractogramme poudre aux rayons X, et par microscopie électronique (EDS diffusion des électrons secondaires). On vérifie aussi au microscope optique à lumière polarisée l'absence de précipités ou phases secondaires dans le cristal. L'orientation du cristal est obtenue par diffraction de Laüe.

Un montage de diffraction de Laüe par réflexion est utilisé, et 2 caméras CCD sont combinées pour enregistrer le cliché de diffraction résultant au moyen d'un ordinateur. Le temps d'exposition utilisée est de l'ordre de 3 à 5 minutes, et un *binning* est utilisé sur les 2 pixels adjacents pour réduire le bruit de mesure (bruit de grenaille). En Figure 2.6b) est présenté le cliché de Laüe de  $Ca_2CuO_3$ . Les couleurs ont été inversées pour plus de lisibilité, et les niveaux de gris ajustés pour qu'apparaissent les tâche de diffraction les plus ténues. Le cliché présente un axe de symétrie d'ordre 4, car la direction mesurée est l'axe de zone  $a$ , la direction  $[100]$ , perpendiculaire aux plans de clivages dans la Figure 2.6b). Un logiciel d'indexation, CLIP (Cologne Laue Indexation Program [107, chap. 5]), permet ensuite d'identifier les axes cristallographiques de l'échantillon. On trouve d'ordinaire l'axe des chaînes de spin inscrit dans les plans de clivages des composés. Les composés croissent selon la direction d'empilement, soit  $[100]$  pour  $Ca_2CuO_3$  et  $Sr_2CuO_3$ , tandis que  $SrCuO_2$  croît selon  $[010]$ . La détermination des axes cristallographiques permet ensuite de découper les échantillons selon ces directions, et mesurer les propriétés anisotropes des matériaux, par exemple en mesurant le transport de chaleur ou par diffusion des neutrons.

## 2.2 Chaleur spécifique

### 2.2.1 Introduction

La mesure de chaleur spécifique est une méthode d'étude des propriétés thermiques des matériaux. Ces propriétés thermodynamiques donnent des éléments éclairant la physique microscopique du système. De plus, la méthode est sensible aux transitions de phases du second ordre, qui présentent une divergence à la température de transition. La chaleur spécifique est sensible aux dégagements d'entropie du système (réorganisations, entropie résiduelle dans les glaces de spins...).

La chaleur spécifique, ou capacité thermique massique, est définie comme :

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.4)$$

Elle correspond physiquement à la quantité de chaleur  $Q$  nécessaire à apporter à un corps pour élever sa température d'un kelvin, d'après le premier principe de la thermodynamique  $dQ = C_p dT$ . Elle s'exprime en Joule par Kelvin. Dans cette définition,  $C_p$  est une quantité thermodynamique extensive, c'est à dire qu'elle dépend de la quantité de matière considérée. La chaleur spécifique  $C_p$  est donc donnée normalisée à une masse, ou plutôt une quantité de matière  $c_p = C_p/n$  de sorte à communiquer une quantité intensive. Son unité est donc  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

La chaleur spécifique isobare  $c_p$  est définie pour un transfert d'énergie à pression constante dans l'Équation 2.4, et elle est liée à la chaleur spécifique isochore  $c_v$  selon la relation de Mayer. L'écart entre  $c_p$  et  $c_v$  est donné par [81, p. 196]

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha_V^2}{\beta_T} \quad (2.5)$$

$\alpha_V$  est le coefficient d'expansion thermique et  $\beta_T$  est la compressibilité isotherme. Le second terme de cette équation est négligeable en dessous de la température ambiante, aussi on peut considérer que  $C_p \approx C_v$  dans la gamme de température  $T < 300 \text{ K}$ . Les modèles théoriques calculant la chaleur spécifique isochore sont donc discutés ensuite, et permettent de modéliser  $c_p$ .

**Pourquoi mesurer  $C_p$**  Dans les modèles simples qui permettent de comprendre le transport de chaleur comme un gaz de phonons, le transport de chaleur véhiculée par les phonons

acoustiques est donné par [101, eq. 11]

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v_g \ell \quad (2.6)$$

Dans cette équation, les phonons acoustiques de vitesse de groupe  $v_g$  transportent une quantité d'énergie  $C_v$  sur une distance correspondant au libre parcours moyen  $\ell$  entre deux collisions. Il est délicat de séparer les contributions phononiques des contributions magnétiques au transport de chaleur, car les deux contributions apportent un pic dans  $\kappa(T)$  dans la même gamme de température dans les composés à chaînes de spin étudiés ( $\text{SrCuO}_2$  et  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ) [43], mais la mesure de  $C_v$  permet d'avoir un ordre de grandeur de l'apport des phonons au transport de chaleur. De plus, cette équation montre que la dépendance en température de  $C_v$  influera directement sur le transport de chaleur  $\kappa(T)$ . Par ailleurs, les spins apportent une contribution linéaire en température à la chaleur spécifique. Ce terme linéaire est relié au super-échange  $J$  comme expliqué ci-dessous. En mesurant Cp on peut ainsi inférer le super-échange  $J$  et donc le transport dû au spin.

**Modèles simples** La chaleur spécifique pour les solides monoatomiques peut être envisagée grâce au modèle de Debye. Dans ce modèle, les atomes du solide interagissent les uns avec les autres selon un potentiel électrostatique qui modélise la liaison chimique. Les atomes sont à l'équilibre statique au fond du puits de potentiel créé par chacun des voisins, mais ils sont libres d'osciller autour de leur position d'équilibre ; un développement de Taylor autour de la position d'équilibre de l'énergie libre permet d'obtenir l'hamiltonien des ions du système. Chaque atome est alors considéré comme un oscillateur harmonique à 3 degrés de liberté, et le solide est un assemblage de ces  $N$  oscillateurs, un par maille. Cette approche permet de comprendre la majorité des propriétés des solides simples (KBr, NaCl [4, table 23.1]). La chaleur spécifique dans le modèle de Debye est alors

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(k)}{e^{\hbar\omega_s(k)/k_B T} - 1} \quad (2.7)$$

Chaque branche  $s$  d'énergie  $\omega_s$  est occupée thermiquement selon la loi de Bose  $n_B = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(k)/k_B T} - 1}$ . Dans cette équation,  $\vec{k}$  est un vecteur de la première zone de Brillouin,  $\hbar$  est la constante de Planck réduite, et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. L'énergie totale du système considère l'énergie et la population de chaque branche phonon du système. Au lieu de considérer tous les  $s$  modes, Debye simplifie le problème et ne considère que les branches de phonon acoustiques.



La relation de dispersion  $\omega(k)$  de ces branches est simplifiée comme  $\omega(k) = \hbar v_g k$ , soit une relation de dispersion linéaire de pente  $v_g$ . Il obtient ainsi une description de la chaleur spécifique des matériaux, même plus complexes, valide à basse température (quand les autres branches ne sont pas thermiquement peuplées). L'intégrale se résout et donne à basse température un terme cubique en température [4, eqn. 23.15, 23.20] :

$$c_V = \frac{2\pi^2 k_B}{5} \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (2.8)$$

En intégrant jusqu'au vecteur d'onde  $k_D$  dans l'intégrale Équation 2.7, on introduit une fréquence de Debye  $\omega_E = v_g k_D$ . Cette fréquence se convertit en température de Debye  $\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B$ , et permet de réexprimer la contribution phononique à la chaleur spécifique à basse température  $T \ll \Theta_D$  comme [4, eq. 23.27] :

$$c_V = \frac{12\pi^4 n k_B}{5} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (2.9)$$

**Températures de Debye** Dans le cadre du modèle de Debye, est défini la température de Debye  $\Theta_D$ , qui qualifie la capacité du réseau cristallin à emmagasiner l'énergie. Cette température indique aussi la rigidité globale de l'ensemble, car  $\Theta_D$  est reliée à la vitesse du son  $v_g$ , donc la force de liaison chimique entre les atomes. Enfin, cette grandeur indique la température à partir de laquelle on peut considérer que tous les modes de phonons sont peuplés thermiquement, jusqu'à atteindre la limite de Dulong et Petit à haute température, soit une limite de  $c_p = 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  par atome dans la maille.

Pour ajuster  $\Theta_D$  à partir des données expérimentales, on utilise un approximant de Padé de l'intégrale de Debye définie en Équation 2.7, selon Groetsch et al. [38, eq, 13, table 2]. L'approximant de Padé d'une fonction  $f(x)$  consiste à la remplacer par le quotient de deux polynômes  $P(x)/Q(x)$ , dont on détermine les coefficients. Cet approximant permet d'ajuster  $\Theta_D$  sur toute la gamme de température mesurée, et non uniquement dans le domaine de validité de  $C_P \approx T^3$  qui n'est valide qu'en dessous de  $\Theta_D/50$  [118]. Pour les composés étudiés, la littérature donne  $\Theta_D = 250 \text{ K}$  dans  $\text{SrCuO}_2$  [96],  $\Theta_D = 448 \pm 10 \text{ K}$  dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  selon [116], et  $\Theta_D = 521 \text{ K}$  dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  selon [21].

**Modes d'Einstein** L'approximation de Debye ne fonctionne qu'à basse température. De plus, les systèmes complexes avec beaucoup d'atomes par maille, ou des structures plus labiles que les oxydes simples peuvent présenter des spectres de phonons plus complexes. Dans ce cas, des branches phonon à basse énergie limitent plus encore l'application du modèle de Debye.

Aussi, pour tenir compte de ces modes, on peut ajouter une contribution phénoménologique à  $C_p$  de modes d'Einstein, soit des  $p$  modes de phonon d'énergie  $\omega_E$  non dispersifs d'oscillateurs indépendants qui ajoutent une contribution comme [4, eq. 23.29] :

$$c_V = pnk_B \frac{(\hbar\omega_E/k_B T)^2 e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} \quad (2.10)$$

avec  $n$  la densité de modes par unité de volume dans le cristal.

**Terme électronique** L'apport des spin 1/2 du matériau, envisagés comme des fermions libres, peut être modélisé comme une contribution linéaire en température à la chaleur spécifique. Ceux-ci peuvent stocker de l'énergie et leur contribution est plus importante à très basse température [118]. Le terme linéaire dans le modèle de la chaleur spécifique contient une information sur la force d'interaction entre spins, le super-échange  $J$ , selon [50, eq. 38]

$$\alpha = \frac{2\mathcal{N}_A k_B^2}{3J} \quad (2.11)$$

Par ailleurs, Bonner et al. suggèrent [11, eq.3.2, 3.7], à partir de résultats de simulations, que l'apport des spins à la chaleur spécifique soit modélisé selon une loi de puissance comme :  $C = ANk_B\alpha \left(\frac{kT}{|J|}\right)^{\alpha-1}$ , où  $\alpha = 2$  et  $A = \pi/6$  correspondent à la solution de la théorie des ondes de spin [11].

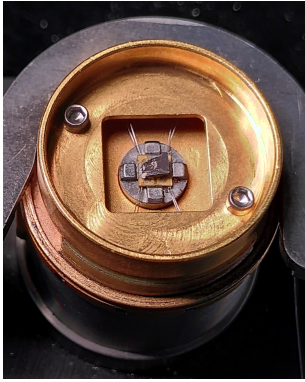
Ces développements justifient la modélisation de la chaleur spécifique des solides à basse température comme une somme de la contribution cubique des phonons acoustiques, et d'une contribution linéaire due aux spins :

$$C_p \approx \alpha T + \beta T^3 \quad (2.12)$$

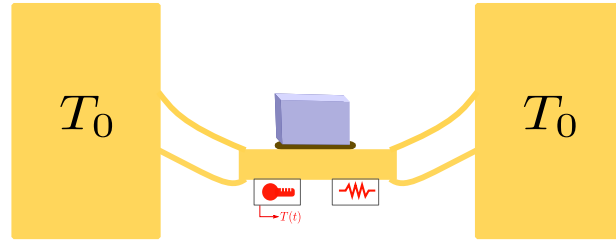
## 2.2.2 Méthode de mesure

**PPMS** Les mesures de chaleur spécifique sont réalisées sur un instrument PPMS (Physical Properties Measurements System) conçu par Quantum Design. Il s'agit d'un environnement échantillon particulièrement polyvalent, au sein duquel peuvent être effectuées plusieurs types de mesures physiques. La température de l'échantillon peut descendre jusqu'à 2 K, et des bobines supraconductrices permettent d'appliquer un champ magnétique longitudinal jusque 9 T. L'échantillon solide peut mesurer jusque 2x2x2 mm<sup>3</sup>.

Pour la mesure, l'échantillon doit présenter une face plane pour permettre une bonne évacuation de la chaleur. Cette face est choisie pour correspondre à un plan cristallin particulier, en



(a) Photographie du porte échantillon, et d'un échantillon de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  monté.



(b) Schéma de la tranche du porte échantillon, de la mesure de température et la résistance chauffante sur la plate-forme échantillon, inspiré de [29, fig. 1-1].

FIGURE 2.7 – Montage échantillon pour la mesure de la chaleur spécifique.

rapport avec la physique d'intérêt dans le composé, soit pour nos échantillons le plan parallèle ou normal aux chaînes de spins. Cette face plane est posée au contact d'une plate-forme cuivrée par une graisse Apiezon N, voir Figure 2.7a, choisie pour sa bonne conductivité thermique, sa tenue sous vide et sa faible contribution au bruit de mesure. La plate-forme est suspendue par de minces fils, de conductivité thermique connue, au reste du puck échantillon qui sert de réservoir thermodynamique à température  $T_0$ , voir Figure 2.7b. L'ensemble est plongé dans un PPMS, et les mesures sont effectuées sous vide secondaire ( $\approx 10^{-6}$  Torr). Le champ magnétique peut être appliqué selon la direction normale au support échantillon, et permet donc de séparer les contributions magnétiques à la chaleur spécifique.

**addenda** Dans un premier temps la chaleur spécifique de la plateforme et la graisse est mesurée, dite addenda, puis la chaleur spécifique de l'ensemble+échantillon est mesurée. La contribution de l'échantillon est déduite par soustraction. La source principale d'erreur de mesure repose sur la mesure de la masse de l'échantillon. L'erreur de mesure relative est estimée à 10%, selon le ratio masse graisse/échantillon. Enfin, on utilise un bouclier thermique pour minimiser les fuites par radiation thermique, qui sont importantes au delà de 150 K.

**Principe de la mesure** La dérive thermique est un processus lent, et la thermalisation du système porte échantillon, graisse et échantillon peut être très lente (grande masse thermique), et donc ralentir la mesure de la chaleur spécifique. Aussi, on utilise une méthode à l'état transitoire pour déterminer  $C_p$  plus rapidement. L'ensemble est porté à la température de mesure  $T_0$ , puis une impulsion de chaleur est appliquée à l'échantillon et son support. Quand le pulse est coupé, la plateforme et l'échantillon thermalisent vers le réservoir thermique, la plateforme échantillon, de plus grande masse thermique à température  $T_0$ . Est mesuré un temps

de relaxation du retour de la température de l'échantillon  $T$  vers la température du réservoir  $T_0$ . De ce temps de relaxation est déduit la capacité thermique  $C$ , par analogie avec un circuit RC dans lequel le temps caractéristique de décharge est  $\tau = 1/RC$ . En cas de mauvais transfert thermique entre l'échantillon et sa plateforme, le logiciel utilise un modèle propriétaire dit "2-tau model" [29, sec. 4.3.1.1] pour extraire la capacité thermique.

## 2.3 Conductivité thermique

### 2.3.1 Méthode de mesure

Il existe beaucoup de méthodes pour mesurer la conductivité thermique [135, Table 1]. Nous nous intéressons à la mesure d'échantillons massifs, trois types de mesures sont possibles : les mesures à l'état stationnaire, les mesures transitoires à courant continu ou alternatif. À l'état stationnaire, le flux de chaleur  $q$  est constant ; on peut alors mesurer la température en deux points  $x_1, x_2$ , et déduire  $\kappa$  comme  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ . Mais les méthodes à l'état stationnaire sont très lentes, et les méthodes en régime transitoire permettent une mesure plus rapide. On peut choisir de perturber légèrement le système autour de son point d'équilibre : on peut ainsi utiliser la théorie de la réponse linéaire, ou les approximations du temps de relaxation de l'équation de Boltzmann pour comprendre  $\Delta T(t)$  et en extraire  $\kappa$ . En appliquant un faible gradient  $\Delta T$ , qui peut être périodique (AC) ou un créneau (DC), on peut déduire  $\kappa$ . Nous utilisons un bâti de mesure de la conductivité thermique transitoire conçu d'après une proposition de Maldonado [71]. Le bâti a été conçu par, et les mesures de conductivité thermiques effectuées en collaboration avec le Pr Nita Dragoé et le Dr Romuald Saint-Martin. Nous commençons par décrire le montage de l'échantillon au sein du bâti, puis les dispositions qui sont prises pour assurer la bonne tenue de la mesure.

Un schéma du montage expérimental, ainsi qu'une photo d'un échantillon monté sont visibles en Figure 2.8. L'échantillon, de forme parallélépipédique, voit sa base la plus étroite collée sur un support métallique, de bonne conductivité et de grande capacité thermique. Le support fera office de point froid  $T_0$ , ou réservoir de température pour le système. Pour coller l'échantillon au support, on utilise la GE Varnish pour sa bonne conductivité thermique, et de la colle cyanoacrylate sur les bords pour la stabilité mécanique de l'ensemble. À la face opposée de l'échantillon est collée à la GE Varnish une résistance chauffante de faible résistance ( $R = 10 \Omega$ ), qui sera le point chaud dans le système. L'échantillon, dans sa longueur, est donc soumis à un gradient de température entre  $T_0$  le point froid, et  $T(t)$  le point chauffé par la

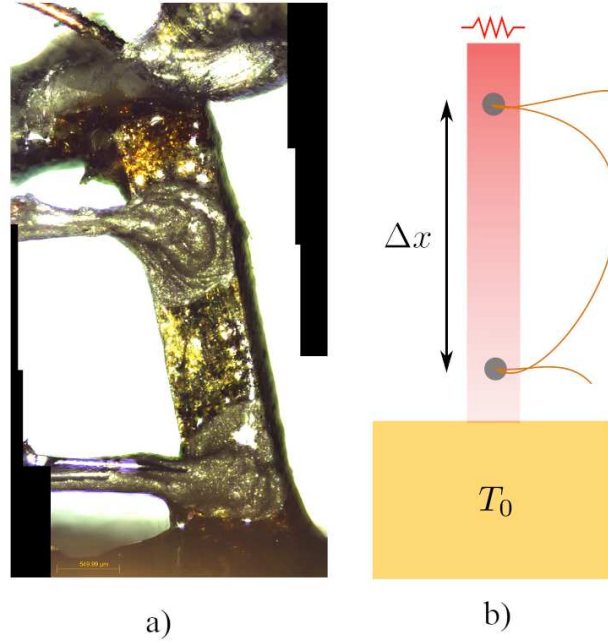


FIGURE 2.8 – a) Image composite de l'échantillon (cf. annexe 1), à partir d'images de microscopie à lumière polarisée, prêt à être mesuré. b) Schéma de principe montrant l'échantillon monté sur son support, la chaufferette qui impose un gradient thermique, lu par un thermocouple différentiel.

résistance. Ensuite, sur une des longues faces de l'échantillon, on colle deux thermocouples en montage différentiel, grâce à un mélange cyanoacrylate/laque d'argent. Le thermocouple utilisé est chromel/constantan, car il est adapté aux températures de mesures. La distance  $\Delta x$  entre les deux points est mesurée grâce à une binoculaire. L'incertitude de mesure sur  $\Delta x$  est importante (voir Figure 2.8), et la principale source d'erreur dans la détermination de  $\kappa$  [101, sec. 6.1.1.3], ce qui motive le développement de méthodes alternatives, à retrouver en annexe A.

Le montage utilise un voltmètre de haute précision, un nanovoltmètre Keithley 2182A pour mesurer la tension aux bornes du thermocouple différentiel. Pour appliquer la tension dans la chaufferette, on utilise une source de tension Keithley 6620 pour s'assurer de la puissance thermique injectée dans l'échantillon. L'échantillon est mis dans une enceinte sous vide secondaire ( $P \approx 10^{-7} \text{ mTorr}$ ) Janis, et un cryostat à récupération d'hélium HC-4E Sumitomo qui permet de descendre jusqu'à 10K. Les signaux analogiques sont convertis numériquement dans un boîtier NI-MAX. Une interface LabView conçue au laboratoire permet ensuite de contrôler le bâti de mesure.

Le montage utilisé applique une impulsion de courant continu  $I_0$  dans la chaufferette sur un temps long, et la mesure de  $\Delta T(t)$  permet d'inférer  $\kappa$  et la chaleur spécifique  $C_p$  sans avoir à attendre l'état stationnaire, d'après [71, eq. 7] :

$$\Delta T(t) = \Delta T(t=0)e^{-\kappa t/C} - \frac{C}{\kappa} \left( \Delta \dot{T}_0(t) - \Delta \dot{T}_0(t=0)e^{-\kappa t/C} \right) + \frac{RI_0^2}{\kappa} \cdot S(t) \quad (2.13)$$

Dans l'équation 2.13  $S$  représente la réponse du système à l'impulsion créneau. Pendant  $t < \tau$  la chaufferette crée un flux de chaleur, puis de  $\tau < t < 2\tau$  la chaufferette n'applique aucun flux et laisse le système relaxer vers l'équilibre.

$$S(t) = e^{-\kappa/C \cdot t \bmod \tau} \cdot \frac{1 - \exp(-\kappa\tau/C \cdot [t/\tau])}{1 + \exp(-\kappa\tau/C)} \quad \text{si } t < \tau \quad (2.14)$$

$$S(t) = 1 - e^{-\kappa/C \cdot t \bmod \tau} \cdot \frac{1 + \exp(-\kappa\tau/C \cdot [t/\tau])}{1 + \exp(-\kappa\tau/C)} \quad \text{si } t > \tau \quad (2.15)$$

Dans cette équation les crochets représentent la partie entière. Elle permet à cette équation d'être utilisée sur un signal couvrant plusieurs périodes.

Le système dissipe la chaleur autrement que par conduction, notamment par émission (rayonnement du corps noir) et par convection. C'est pourquoi la mesure a lieu dans une enceinte sous vide secondaire ( $P \approx \text{mbar}$ ), et que plusieurs boucliers réfléchissants anti-radiation renvoient le rayonnement thermique à l'échantillon. Les pertes thermiques dans les fils (thermocouples et fils) sont compensés, et les fils les plus fins possible sont utilisés (diamètre  $75 \mu\text{m}$ ) de sorte à ce qu'ils présentent le moins de courant de fuite thermique. Les pertes thermiques par émissivité sont compensées en supposant une émissivité standard de 0.9.

De nouveaux développements instrumentaux pour mesurer  $\kappa$  ont été proposés dans la littérature, par la communauté étudiant les systèmes thermoélectriques. En faisant usage d'un flux de chaleur alternatif, et d'une détection synchrone, la technique permet une mesure simultanée du coefficient de mérite  $z_T$ , du coefficient Seebeck  $\alpha$ , mais surtout les conductivités thermique et électrique  $\kappa$  et  $\sigma$ . L'analyse de la seconde harmonique permet aussi de quantifier les effets non-linéaires de perte thermique (effet Joule). [84] [119] [100]

Le programme LabView précédemment utilisé mesurait  $\kappa$  en mesurant la montée et la relaxation thermique de l'échantillon, ce qui était redondant. Un développement instrumental a été mené pour faire un ajustement non-linéaire de l'Équation 2.13, utilisant à la fois la montée et la descente de  $\Delta T$ . De plus, les mesures par thermocouples de  $\Delta T(t)$  étant bruitées, subissent une conversion analogique-numérique qui peut créer des points de mesure aberrants, un ajustement des moindres carrés de l'équation 2.13 échoue souvent. L'entièreté des données expérimentales est traitée par une fonction unique qui à chaque température  $T$  ajuste l'équation 2.13 en utilisant une fonction différente des moindres carrés. L'algorithme des moindres carrés cherche les paramètres pour minimiser la somme des résidus  $r_i = f(x_i) - y_i$ , selon  $\chi^2 = \sum_i \rho(r_i) = \sum_i r_i^2$ . Pour permettre la régression robuste des paramètres  $\theta$ , une fonction de

coût de Cauchy est utilisée, qui remplace  $\rho(r_i)$ , et cherche à minimiser :

$$\arg \min_{\theta} \sum_i \rho(r_i) = \arg \min_{\theta} \sum_i \ln(1 + r_i^2) \quad (2.16)$$

Par ce choix, nous supposons que les résidus  $r_i$  ne sont plus distribués selon une loi Normale, mais que la présence de points de donnée aberrants, très loin du mode de la distribution des résidus, oblige de les considérer comme issus d'une distribution à queue lourde comme la Lorentzienne (ou distribution de Cauchy). L'expression de la densité de probabilité en Équation 2.16 montre l'effet amoindri que peut avoir un point aberrant  $r$  sur l'optimisation, qui permet d'obtenir des valeurs non biaisées des paramètres. Quand le résidu du point  $r_i$  est large, la pénalité du logarithme est moindre que la pénalité quadratique, et on estime donc les paramètres du fit avec moins d'erreur.

Les mesures de conductivité thermiques sont limitées en précision par l'incertitude de mesure sur les dimensions de l'échantillon étudié [101, sec. 6.1.1.3 p. 132]. La mesure des dimensions de l'échantillon est la moins précise, et entache jusqu'à 15% d'erreur relative sur la mesure de la conductivité thermique. Nous avons donc adapté des techniques de micrométrie pour mesurer au mieux les dimensions de l'échantillon et diminuer l'incertitude relative de mesure. Ces développements sont détaillés en annexe A.

## 2.4 Diffusion inélastique des Neutrons

### 2.4.1 Production des neutrons

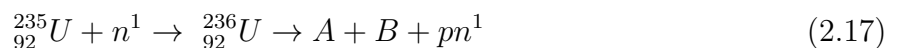
Les neutrons utilisés dans les expériences scientifiques sont produits de deux façons, ou bien par une source continue (un réacteur nucléaire), ou bien par une source pulsée (source à spallation). Au cours de cette thèse nous avons utilisé les neutrons issus des réacteurs de recherche Orphée, situé au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay), et de l'Institut Laue Langevin (Grenoble). Ces sources étant rares, et les neutrons utilisés par beaucoup dans la communauté scientifique, l'accès à ces grands instruments est soumis à l'acceptation par un comité d'experts de propositions d'expériences.

Le processus de fission nucléaire, à l'œuvre dans un réacteur nucléaire, consiste à séparer le noyau d'un atome lourd en plusieurs produits de fission à la suite d'une collision, processus qui libère des neutrons énergétiques ("chauds"). Sous des conditions particulières de contrôle de la vitesse des neutrons (par l'usage de réflecteurs/modérateurs), la réaction nucléaire peut

être auto-entretenu, voire freinée si besoin par des barres de borure d'Hafnium insérées dans le cœur du réacteur. Le processus a d'abord été envisagé par Leó Szilárd en 1934, avant d'être mis en œuvre conjointement avec Enrico Fermi en 1942, avec l'allumage du premier réacteur nucléaire, Chicago Pile-1, aux États-Unis [35].

Les réacteurs nucléaires de puissance, utilisés pour produire de l'électricité utilisent ensuite de l'eau pour capturer l'énergie cinétique du neutron de fission et la transformer en chaleur ; des turbines récupèrent alors la vapeur d'eau et permettent de produire de l'électricité. Dans le cas d'un réacteur de recherche en revanche, d'autres choix de conception sont effectués pour maximiser le flux de neutron en sortie du cœur du réacteur. Nous décrivons brièvement ces spécificités dans le cas du réacteur Orphée.

Le cœur fissible est conçu comme un assemblage de lames, d'un alliage d'aluminium-uranium enrichi ( $^{235}\text{U}$ ), entourant un réflecteur en béryllium. L'assemblage présente une grande surface spécifique, qui permet de thermaliser au mieux l'ensemble, ce qui favorise un flux neutronique important. Les neutrons issus du processus de fission nucléaire ont une énergie importante, de l'ordre du mégaélectronvolt, énergie qui donne aux neutrons fils une faible probabilité de déclencher à nouveau une réaction nucléaire. Aussi, il faut "modérer" la vitesse des neutrons produits, en utilisant du graphite ou de l'eau deutérée  $\text{D}_2\text{O}$  pour diminuer la vitesse du neutron, et ainsi se situer dans la zone où la section efficace de fission est la plus favorable. La réaction de fission retenue produit des neutrons par fission de l'uranium enrichi en uranium 235, et est donnée par [35] :



La réaction produit deux noyaux fils, un atome A léger (masse atomique  $A$  entre 83 et 99 u, numéro atomique  $Z$  entre 35 et 45), et un élément lourd B ( $A$  entre 127 et 141,  $Z$  entre 51 et 60). Cette réaction produit en moyenne  $p = 2.5$  neutrons par noyau d'uranium brisé. La section efficace pour cette réaction est maximale pour des neutrons d'énergie de 25 meV ( $\sigma = 580$  barn) [82].

D'autres méthodes pour produire les neutrons existent, et reposent sur le principe de la spallation, soit l'éclatement d'un noyau atomique. En bombardant un noyau avec un flux de particules chargées, d'énergie incidente supérieure à 50 MeV, le noyau est "épluché" et projette ses constituants. Le flux de particules incidentes, des protons, n'est pas continu mais saccadé. Ces sources encouragent donc l'utilisation d'instruments à temps de vol en aval ; le flux neutronique moindre est compensé par l'analyse du temps de vol du neutron grâce à des détecteurs rapides. Des installations scientifiques utilisant des sources à spallation sont par exemple la



source SNS à Oak Ridge, ou la future source Européenne à spallation ESS.

Les neutrons produits traversent ensuite un "bain" dans lequel ils thermalisent, ce qui permet de choisir la vitesse ou l'énergie utilisée par les expériences en aval. Les neutrons qui ce thermalisent dans ce bain ont une distribution d'énergie décrite par la distribution de Maxwell-Boltzmann, à la température du bain. Les instruments scientifiques, installés autour du cœur du réacteur, ou en aval d'un guide qui acheminent les neutrons, récupèrent les neutrons avec une énergie adaptée au moyen d'un tube ou "doigt de gant". Ce cône en aluminium récupère les neutrons thermalisés dans certains environnements. Orphée par exemple dispose d'une source chaude, une source thermique et 2 sources froides, qui sont obtenues respectivement grâce à un bloc de graphite chaud ( $T = 1400$  K), l'eau lourde de la piscine entourant le cœur portée à  $T = 300$  K, ou une gourde d'hydrogène liquide à  $T = 20$  K. Le faisceau de neutron est ensuite utilisé par différents instruments scientifiques comme des diffractomètres ou des spectromètres 3-axes.

## 2.4.2 Section efficace d'interaction

Les processus d'interaction entre le neutron et la matière sont inscrits dans la section efficace d'interaction. Soit un flux de neutron  $\Phi$  d'énergie  $E_i$  incident sur un échantillon diffuseur. La section efficace différentielle partielle  $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)$  renseigne sur la probabilité de défléchir un neutron incident dans l'angle solide  $d\Omega$ , avec une énergie finale  $E_f$ , par seconde. Le spectromètre 3-axes est un instrument permettant de mesurer cette section efficace, en analysant la direction de déflexion du neutron  $\vec{k}_f$  et de son énergie échangée  $\omega = E_i - E_f$ . D'autres instruments analysent le temps de vol du neutron pour mesurer l'échange d'énergie du neutron avec l'échantillon. La section efficace contient la physique microscopique de l'échantillon, et la section efficace neutron est bien connue. En utilisant la théorie de la perturbation dans l'approximation de Born, la probabilité pour le système neutron+diffuseur de changer de l'état  $|i\rangle = |k_i, \vec{E}_i, \lambda\rangle$  vers  $|f\rangle = |k_f, \vec{E}_f, \lambda'\rangle$  après interaction, représentée par un potentiel  $V$ , est donnée par la règle d'or de Fermi [4, appx. N eq. 5]

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | V | i \rangle|^2 \delta(E_i + E_\lambda - E_f - E_{\lambda'}) \quad (2.18)$$

La section efficace différentielle s'exprime alors comme [117, eq. 2.15], [4, appx. N eq. 7]

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right) = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle \vec{k}_i, E_f | V | \vec{k}_f, E_f \rangle|^2 \delta(\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) = \frac{k_f}{k_i} \frac{N_{scat}}{\hbar} \mathcal{S}(\vec{Q}, \omega) \quad (2.19)$$

Dans cette équation,  $m_n$  représente la masse du neutron, et la distribution de Dirac assure la conservation de l'énergie totale lors de l'interaction. Le facteur  $\frac{k_f}{k_i}$  provient du fait que la section efficace est un rapport de flux de particules. Le second terme ré-exprime la section efficace différentielle avec le facteur de structure dynamique  $\mathcal{S}(\vec{Q}, \omega)$ . Le neutron interagit à la fois avec le noyau atomique et avec le spin des électrons non appariés.

### 2.4.3 Fonction de corrélation nucléaire

Le neutron interagit par interaction forte, sur une distance typique du femtomètre, avec le noyau (noté  $I$ ). Celle-ci est représenté par un pseudo-potentiel de Fermi, comme diffuseur ponctuel [117, eq. 2.33],

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar}{m_n} b_\ell \delta(\vec{r}) \quad (2.20)$$

$b_\ell$  est la longueur de diffusion du noyau, exprimée en femtomètres. La probabilité totale d'interaction d'un neutron avec un noyau  $\ell$  est donné comme  $\sigma_{tot} = 4\pi b_\ell^2$ , et est de l'ordre de  $10^{-24} \text{ cm}^{-2} = 1 \text{ barn}$ , la section efficace totale est donc homogène à une surface. En faisant une transformée de Fourier du potentiel, et intégrant sur  $k$ , et supposant la cible à l'équilibre thermodynamique, on obtient une expression fermée pour le facteur de structure dynamique comme [117, eq. 3.120] :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh } 1ph} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{2V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{q}, \vec{\tau}, s} \left| \sum_{\ell} \bar{b}_\ell e^{-W_\ell} \left( \frac{(\vec{Q} \cdot \vec{e}_\ell^{(s)}(\vec{q})) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_\ell)}{\sqrt{M_\ell \omega_s}} \right) \right|^2 \\ &\times \left\{ \langle n(\omega_s, T) + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_s) \delta(\vec{Q} - \vec{q} - \vec{\tau}) + \langle n(\omega_s, T) \rangle \delta(\omega + \omega_s) \delta(\vec{Q} + \vec{q} - \vec{\tau}) \right\} \quad (2.21) \end{aligned}$$

Les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion sont exprimées par le second membre de cette équation. Ici,  $\vec{\tau}$  représente un nœud de l'espace réciproque, et  $\vec{q}$  est un vecteur de la première zone de Brillouin, où se trouve un mode phonon  $s$  d'énergie  $\omega_s(\vec{q})$ . La probabilité totale de produire ou d'absorber un phonon suite à l'interaction avec le neutron considère alors l'apport de chaque branche  $s$ , en tout point de l'espace réciproque (accessible selon  $|\vec{Q}|$ ). Enfin, chaque atome  $\ell$  de masse  $M_\ell$  placé en  $\vec{r}_\ell$  dans la maille a une contribution spécifique à la diffusion inélastique cohérente, qui est encapsulée dans le facteur de structure dynamique

$$F_{dyn}^{(s)} = \sum_{\ell} \frac{\bar{b}_\ell}{\sqrt{2\omega_s M_\ell}} (\vec{Q} \cdot \vec{e}_{\ell, s}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_\ell) e^{-W_\ell} \quad (2.22)$$

$\hat{b}_\ell$  représente la longueur de diffusion moyenne pour l'atome sur le site  $\ell$ , faisant la moyenne sur les isotopes possibles pour l'ion en présence.  $W_\ell$  est le facteur de Debye-Waller, et caractérise le désordre sur le site.  $\vec{e}_\ell^{(s)}$  est le vecteur propre du phonon  $s$ . La section efficace peut donc se résumer comme

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh } 1ph} = \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{V_{maille}} \sum_s \left| F_{dyn}^{(s)}(\vec{Q}) \right|^2 \left( (1 + n(\omega_s))\delta(\omega - \omega_s) + n(\omega_s)\delta(\omega + \omega_s) \right) \quad (2.23)$$

Cette équation inclut les processus de création de phonon, et de destruction.  $n_B$  est le facteur de Bose.

Expérimentalement on mesure une intensité diffusée selon  $(\vec{Q}, \omega)$  à nombre de neutrons incidents constant. Ce nombre est déterminé par un détecteur de faible efficacité calibré et placé en amont de l'échantillon. Ceci permet de s'affranchir de changements dans le flux du réacteur. Le moniteur, et le détecteur sont constitués d'Hélium 3 sous pression. Les données présentées dans cette thèse sous forme de cartes en fausses couleur donnent l'intensité mesurée expérimentalement dans des conditions identiques et à moniteur constant.

#### 2.4.4 Le spectromètre 3-axes

Pour mettre en œuvre la mesure du spectre inélastique des matériaux, nous avons utilisé dans cette thèse des spectromètres 3 axes. Ce type d'instrument a été développé par Brockhouse dans les années 1950, qui a obtenu le prix Nobel conjointement avec Shull en 1994 pour les développements de la technique et les apports de la diffusion neutronique à l'étude de la matière condensée [17]. Historiquement les spectromètres avaient deux axes, ce qui permettait l'étude des matériaux par diffusion élastique  $\omega = 0$ . Brockhouse propose l'ajout d'un autre cristal pour pouvoir analyser l'énergie, comme schématisé en Figure 2.9. Le spectromètre utilise des monocristaux de haute qualité et de haute réflectivité pour choisir l'état du neutron avant et après diffusion par l'échantillon ; c'est le couple monochromateur et analyseur. Un premier monocristal, le monochromateur, permet de choisir la longueur d'onde incidente en choisissant l'angle  $2\theta_m$  entre le faisceau incident polychromatique, issu du réacteur, et  $k_i$  le faisceau diffusé vers l'échantillon [113, eq. 1.8]. Pour choisir l'énergie finale du neutron au détecteur, il faut utiliser un second monocristal, l'analyseur, qui à nouveau choisit la longueur d'onde finale du neutron par diffusion de Bragg à l'angle  $2\theta_a$ . L'énergie  $\omega$  échangée par le neutron avec l'échantillon [113, eq. 4.1] est

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k_i^2 - k_f^2) \quad (2.24)$$

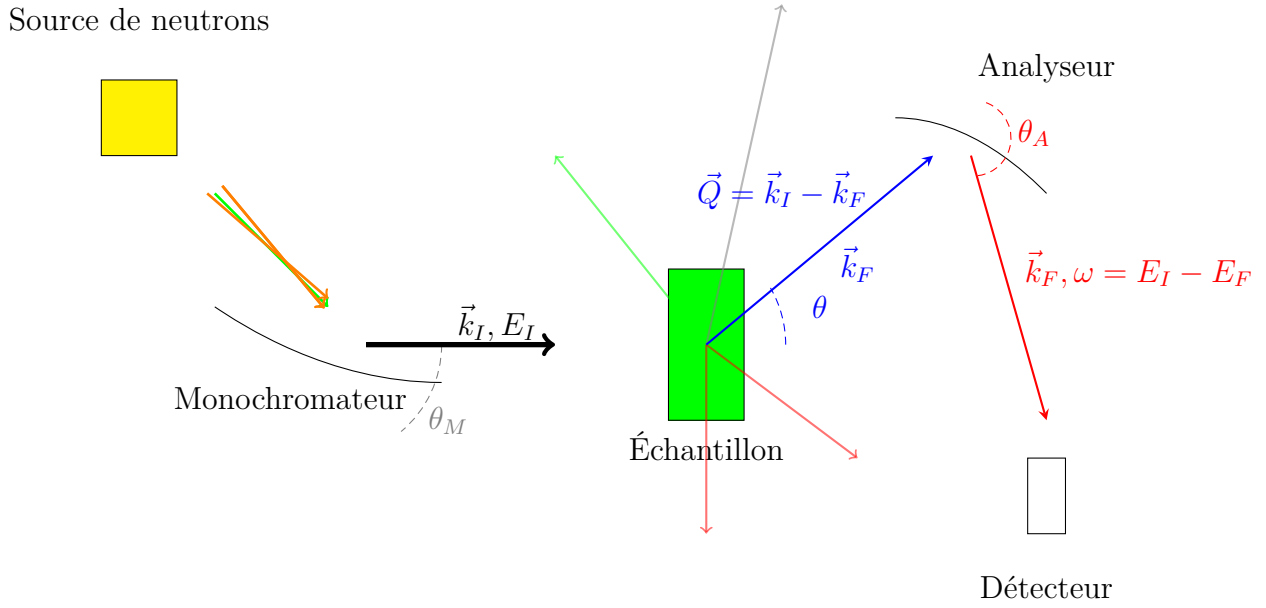


FIGURE 2.9 – Schéma de principe d'un spectromètre 3 axes.

Le spectromètre 3 axes est donc un instrument qui permet de sonder le spectre d'excitation des matériaux, en sondant celui-ci à  $(\vec{Q}, \hbar\omega, T)$ . La température de l'échantillon est contrôlée en le plaçant dans un cryostat à Hélium, et l'alignement de l'échantillon par rapport à l'horizontale du laboratoire est assuré par l'usage de goniomètres. Le cryostat orange, conçu à l'Institut Laue Langevin par D. Brochier et S. Pujol, permet de charger de larges échantillons et leur permettre de thermaliser plus rapidement que les cryostats commerciaux, et ce de 300 à 1,5K. [16]

Si l'angle de rotation est choisi, le sens de rotation n'est pas fixé. Il existe plusieurs configurations possibles pour un spectromètre trois axes, dont le sens de rotation des angles  $\theta_m, \theta, \theta_a$  est dans le sens positif trigonométrique, ou opposé. Nous avons utilisé le spectromètre trois axes en configuration W ( $1\bar{1}1$ ), choisie car elle optimise la résolution instrumentale, et est adaptée à l'étude des phonons, tandis qu'une configuration U par exemple serait préférée pour l'étude à bas  $\vec{Q}$  des excitations magnétiques.

Le spectromètre trois axes possède une résolution  $R$ , définie en 4 dimensions  $(\vec{Q}, \hbar\omega)$ . Le flux neutron au détecteur peut être résumé comme [113, eq. 4.9]

$$\Phi_d(\omega_0, \vec{Q}_0) = \Phi_{éch}(k_i) \int R(\omega - \omega_0, \vec{Q} - \vec{Q}_0) S(\vec{Q}, \omega) d\omega d\vec{Q} \quad (2.25)$$

où  $\Phi_{éch}$  est le flux au premier collimateur (devant l'échantillon) à cette longueur d'onde. En imaginant une résolution expérimentale "parfaite" comme  $R(\omega - \omega_0, \vec{Q} - \vec{Q}_0) = \delta(\omega - \omega_0)\delta(\vec{Q} - \vec{Q}_0)$ , en optimisant la mosaïcité de tous les éléments dans le chemin optique, en collimatant les faisceaux, le flux sur le détecteur serait quasiment nul. Le choix des conditions expérimentales et de

la configuration du spectromètre est donc le fruit d'un compromis entre d'une part la sélectivité des neutrons autour de  $(\vec{Q}_0, \hbar\omega_0)$  et de l'autre le flux final. Nous avons choisi de maximiser le flux à l'échantillon en faisant usage des possibilités de focalisation du monochromateur et de l'analyseur. Le monochromateur et l'analyseur sont composés de plusieurs cristaux à mosaïcité contrôlée, mobiles, qui permettent d'augmenter le flux par focalisation, et ce au détriment de la résolution.

La fonction de résolution du spectromètre 3 axes change avec la position dans l'espace  $(\vec{Q}, \hbar\omega)$ . Si la résolution en énergie est typiquement 1 meV sur les spectromètres 2T au LLB ou IN8 à l'ILL, sur la ligne élastique en utilisant  $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ , elle se dégrade avec l'échange d'énergie. De plus, la résolution en énergie se dégrade lorsque  $k_f$  augmente, ce qui encourage à garder une faible valeur de  $k_f$  tant qu'il est possible de mesurer dans ces conditions. La diffusion de Bragg sur l'analyseur et le monochromateur sélectionnent une longueur d'onde mais laissent aussi passer leurs harmoniques. Pour éviter cela, un filtre de graphite est utilisé. Si on travaille à  $k_f$  constant, les valeurs de  $k_f$  sont choisies de sorte que le filtre en graphite transmette les neutrons à  $k_f$ , mais atténue les harmoniques  $2k_f$  et  $3k_f$  (de l'ordre d'un facteur 1000 [113, fig. 3.14]). Enfin, en se déplaçant dans le plan de diffusion, l'axe principal de l'ellipse de résolution tourne. Ainsi, cette ellipse peut venir épouser une nappe de dispersion (p. ex. la dispersion de phonons acoustiques), dans une condition dite de focalisation quand  $\vec{Q} = \vec{\tau} + \vec{q}$ , mais élargir artificiellement le symétrique de cette nappe de dispersion en  $\vec{Q} = \vec{\tau} - \vec{q}$ . Nous cherchons alors à tirer profit de la condition de focalisation du spectromètre.

Enfin, le neutron est capturé par un détecteur à Hélium 3 sous pression. Le spectromètre trois axes permet donc de mesurer la section efficace décrite en Équation 2.23.

## 2.4.5 Diffusion magnétique des neutrons

Le neutron possédant un spin 1/2, il permet aussi de révéler les propriétés magnétiques des matériaux. Certaines techniques de diffusion inélastique des neutrons permettent un contrôle plus fin des états initiaux  $|i\rangle$  et finaux  $|f\rangle$  du neutron, avant et après la diffusion par l'échantillon. Dans un champ magnétique, le neutron a une polarisation  $\vec{P} = \langle \sigma \rangle$  alignée ou opposée au champ appliqué. Le spin du neutron peut être retourné par interaction avec le spin des noyaux  $I_\ell$ , ou celui des électrons non appariés  $\vec{S}_\ell$ , selon la section efficace déterminée par Blume et Maleyev

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{P_i P_f} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{if} P(i) \left| \sum_l \langle f | \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_\ell) U_{l, P_i, P_f} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega + E_i - E_f) \quad (2.26)$$

Les interactions du spin du neutron  $\sigma : s_i \rightarrow s_f$  avec les spins nucléaires et électroniques non appariés sont décrits par l'amplitude de diffusion :

$$U_{i,P_i,P_f} = \langle \vec{P}_f | b_\ell + B_\ell \vec{I}_\ell \cdot \vec{\sigma} - p_\ell S_{\perp\ell} \cdot \vec{\sigma} | \vec{P}_i \rangle \quad (2.27)$$

Dans cette équation,  $b_\ell$  est la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $\ell$ ,  $B$  l'amplitude de diffusion nucléaire dépendant du spin nucléaire  $I$ . Notons  $\hat{x}$  la direction pointée par le vecteur  $\vec{x}$ . La notation  $S_\perp$  dans cette équation indique que seules les composantes du spin perpendiculaires à  $\vec{Q}$  sont sondées par la technique, à cause de la forme de l'interaction dipôle-dipôle entre les spins du neutron et celui des spins électroniques non appariés

$$\vec{S}_\perp = \hat{Q} \times (\vec{S} \times \hat{Q}) = \vec{S} - \hat{Q} (\vec{S} \cdot \hat{Q}) \quad (2.28)$$

La section efficace se développe donc en plusieurs termes, selon la polarisation incidente du neutron, en plusieurs contributions. Notons  $N = \sum_\ell b_\ell e^{-W_\ell} \exp(i\vec{Q} \cdot R_\ell)$  le facteur de structure atomique, et  $D_\perp(Q) = \vec{Q} \times (\rho(\vec{Q}) \times \vec{Q})$  le vecteur magnétique d'interaction, et  $\rho(\vec{Q})$  le facteur de diffusion atomique. La section efficace élastique est [97, eq. 5] :

$$\begin{aligned} \vec{P}_f \sigma = & \vec{P}_i N N^* \\ & + (-1) \vec{P}_i \left( \vec{D}_\perp \cdot \vec{D}_\perp^* \right) + \vec{D}_\perp \left( \vec{P}_i \cdot \vec{D}_\perp^* \right) + \vec{D}_\perp^* \left( \vec{P}_i \cdot \vec{D}_\perp \right) \\ & + \vec{D}_\perp N^* + \vec{D}_\perp^* N + i \left( \vec{D}_\perp N^* + \vec{D}_\perp^* N \right) \times \vec{P}_i \\ & + i \vec{D}_\perp \times \vec{D}_\perp^* \end{aligned}$$

Le premier et le second terme de l'équation correspondent respectivement aux termes de la section efficace dus aux noyaux (contribution nucléaire) et magnétiques (dus aux spins non compensés), dans le cas d'un faisceau totalement polarisé ( $|\vec{P}_i| = 1$ ). Le troisième terme dans la section efficace fait intervenir les variables du spin électronique et du déplacement des noyaux, c'est le terme d'interférence nucléaire-magnétique, important quand un champ magnétique extérieur est appliqué. Le dernier terme de la section efficace est un terme de chiralité. On remarque que le terme purement nucléaire contribue exclusivement aux processus qui ne retournent pas le spin, tandis que les processus magnétiques impliquent les deux types d'événements. Le signal magnétique ou nucléaire, en fonction de la direction de polarisation du neutron  $\vec{P}_i$  et celle du champ magnétique sont résumés en Tableau 2.1, qui sera réutilisé en section 3.2.

Pour choisir la polarisation initiale et finale du neutron, expérimentalement est utilisé un

Polarisation $\vec{P}_i = \vec{P}_f$	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
NSF ( $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$ )	$N$	$N + M_y$	$N + M_z$
SF ( $\uparrow\downarrow$ et $\downarrow\uparrow$ )	$M_y + M_z$	$M_z$	$M_y$

TABLE 2.1 – Contributions nucléaire ( $N$ ) et magnétiques ( $M_y$  &  $M_z$ ) à la section efficace, selon la direction analysée. L'analyse de polarisation étant longitudinale, les directions du spin du neutron initialement et après diffusion sont confondues, selon  $\hat{x} = \hat{Q}_{\parallel}$ ,  $\hat{y} = \hat{Q}_{\perp}$  ou  $\hat{z} = \hat{Q}_z$ . Pour plus de détails, se référer à [19] sec. 3.1.4.3 et l'équation 3.33.

champ magnétique guide transverse de quelques Gauss ( $10 \times 10^{-4}$  T), appliqué grâce à des bobines de Helmholtz, et un couple monochromateur/analyseur d'un alliage métallique Heusler. Pour retourner le spin du neutron, des bobines solénoïdales sont utilisées (*Mezei flippers*), qui créent des champs transverses au champ guide pour retourner le spin du neutron si désiré. A l'échantillon, 4 bobines de Helmholtz créent un champ magnétique local, qui orientent le spin du neutron dans une direction précise vis à vis de  $Q$ .

Après avoir présenté les méthodes de synthèse des monocristaux, les méthodes de mesure des propriétés thermiques des matériaux, puis les techniques de diffusions neutroniques, nous mettons à profit ces méthodes pour la compréhension de la dynamique de réseau dans SrCuO<sub>2</sub> au troisième chapitre.

# Chapitre 3

## Dynamique de réseau dans les cuprates à chaînes de spin

### 3.1 Dynamique de réseau dans $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$

Les études portant sur les systèmes magnétiques de basse dimension montrent que le transport de chaleur y est fortement anisotrope (prépondérant dans la direction des chaînes de spin) et que les excitations magnétiques (magnons dans le prototype des supraconducteurs  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , spinons dans les chaînes de spin quantiques  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{KCuF}_3$ ) participent à ce phénomène. De plus, à partir des développements théoriques basés sur le Hamiltonien de Heisenberg relatif aux chaînes de spin quantiques, Zotos et al. [137] concluent que l'opérateur de courant d'énergie,  $j_Q$ , soit l'opérateur de transport de chaleur, est une constante du mouvement (car il commute avec l'Hamiltonien). Dans ces conditions, le transport de chaleur porté par les excitations magnétiques devrait être infini. Dans un matériau tel que réalisé expérimentalement, des processus de diffusion supplémentaires empêchent un temps de vie "infini" des porteurs de chaleur. Au fil des ans, des cristaux purs de plusieurs compositions chimiques ont été synthétisées et les propriétés de transport de chaleur ont été mesurées. En produisant des cristaux les plus grands possibles, et les plus purs possibles, les processus de diffusion sur les défauts et les parois (Casimir scattering) s'effacent, et on mesure une conductivité thermique jusque  $800 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à 37 K dans  $\text{SrCuO}_2$ . La conductivité thermique atteint son maximum à très basse température, et  $\kappa$  décroît très vite en température.

Supposons un matériau dans lequel la chaleur est transportée par les phonons acoustiques, freinés par les processus de diffusion à 3 phonons. En utilisant l'équation de Boltzmann pour les phonons, dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation à un mode (SMRT),



Slack propose [52, sec. 4.11] une relation pour la conductivité thermique portée par les phonons selon laquelle  $\kappa \propto T^{-1}$  aux températures  $T > \Theta_D/5$ . Or, les mesures de conductivité thermique sur les cristaux très purs dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  par Sologubenko et al [115, fig. 2]. montrent que le transport de chaleur dans la direction de la chaîne de spin ne se conforme pas au comportement attendu. Utilisant le paradigme SMRT, modélisant la conductivité selon le modèle de Callaway, ils montrent que l'ajout d'un mécanisme de diffusion supplémentaire des porteurs de chaleur est nécessaire pour expliquer la chute des propriétés de transport de chaleur dans la direction des chaînes de spin. Ce mécanisme, phénoménologique, propose une interaction résonnante entre les phonons et les porteurs de chaleur dans la direction de la chaîne de spin, et justifierait la diminution du temps de vie des spinons.

Ce processus d'interaction n'est pas motivé par une théorie formelle, mais par l'analogie avec des systèmes déjà bien connus en physique de la matière condensée. On peut prendre l'exemple de l'interaction électron-phonon dans la théorie BCS, qui explique la supraconductivité conventionnelle. Cette théorie prédit la production de paires de Cooper via un mode phonon. La durée de vie du phonon affecté est donc modifiée dans la phase supraconductrice. Expérimentalement, le couplage peut donc être détecté, en mesurant en température la largeur du mode phonon, qui est reliée à l'inverse de son temps de vie.

Une autre possibilité pour le couplage spin-phonon serait la création de modes hybrides, couplant les degrés de libertés de spin et du réseau cristallin, comme dans certaines manganites ( $\text{YMnO}_3$  [89]).

On sait que les spinons ne peuvent être créés que par paires lors de la diffusion par un neutron ( $\Delta S = \pm 1$ ), il n'est donc pas possible de chercher par INS une trace de ce couplage sur la dispersion des spinons. En revanche, en supposant qu'un phonon s'hybride par interaction avec les spinons, formant des ondes magnéto-élastiques, ces ondes auraient un caractère magnétique susceptible d'être mis en évidence par diffusion de neutrons.

Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier le spectre des phonons dans  $\text{SrCuO}_2$  et dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , pour y chercher d'éventuelles traces de ce couplage. De plus, les phonons sont les porteurs de chaleur principaux dans la majorité des matériaux, et une compréhension de la physique microscopique permet d'éclairer les propriétés macroscopiques du matériau. Dans le cas de  $\text{SrCuO}_2$ , nous aurons la possibilité de comparer les mesures au facteur de structure dynamique, basés sur les calculs de DFT de Rolf Heid.

### 3.1.1 Phonons dans $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$

Pour étudier les phonons dans  $\text{SrCuO}_2$ , nous disposions au moment des mesures d'un monocristal synthétisé par D. Bounoua, dopé à 1% de zinc sur le site du cuivre. Il a été montré [12] que la dynamique de réseau de  $\text{SrCuO}_2$  est peu affectée par le dopage, qui ne modifie ni les vitesses de groupe, ni les énergies des modes acoustiques, du moins à la résolution expérimentale permise par les spectromètres utilisés (3-axes thermique). Nous avons donc systématiquement utilisé ce cristal pour les différentes mesures sur les spectromètres 2T, IN8, IN20 et 4F2. Ces mesures ont été réalisées notamment en collaboration avec Dr Sylvain Petit, Dr Françoise Damay, Dr Dalila Bounoua, Dr Alexandre Ivanov, Dr Andrea Piovano, Dr Tobias Weber et Dr Mechthild Enderle.

**Croissance de  $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$**  Le cristal mesuré a été synthétisé par Dr. D. Bounoua par la méthode du four à images. Dans le cas du dopage par 1% de zinc, il a été montré [12] que la valeur nominale de 1% en dopant n'était pas trouvée dans le cristal synthétisé en utilisant la méthode conventionnelle. Le zinc, présent à 1% dans le barreau d'alimentation composé de  $\text{SrCuO}_2$ , réagit avec la nacelle en alumine pour former une spinelle pendant les traitements thermiques consécutifs. L'ajout de 1% molaire de ZnO dans la pastille solvante de CuO permet de compenser la perte du zinc par réaction avec l'alumine, et d'obtenir un cristal à la composition nominale.

**Configuration du spectromètre pendant la mesure** Le monochromateur utilisé était soit Si(111) soit Cu(200), tandis que l'analyseur utilisé était un analyseur en graphite pyrolytique PG(002). Le monochromateur Si(111) a l'avantage de supprimer les harmoniques secondaires. Le monochromateur Cu(200) a une distance inter réticulaire qui permet de mesurer avec une meilleure résolution à hauts transferts d'énergie, comme on peut le constater en Tableau 3.2.

Les différentes régions mesurées au cours de l'expérience sur IN8 [23] sont résumées sur la Tableau 3.1, et représentées en Figure 3.1. Nous avons considéré les phonons longitudinaux et transverses se propageant dans la direction  $c^*$  et la direction  $a^*$  en prenant des tranches en énergies le long des directions  $[0,0,2+L]$ ,  $[H,0,0]$ ,  $[H,0,2]$  et  $[2,0,L]$ .

### 3.1.2 Dispersion des phonons longitudinaux

La relation de dispersion des phonons longitudinaux à  $T = 250\text{ K}$  est représentée en Figure 3.2 par deux cartes en fausses couleurs, donnant l'intensité diffusée. En chaque point

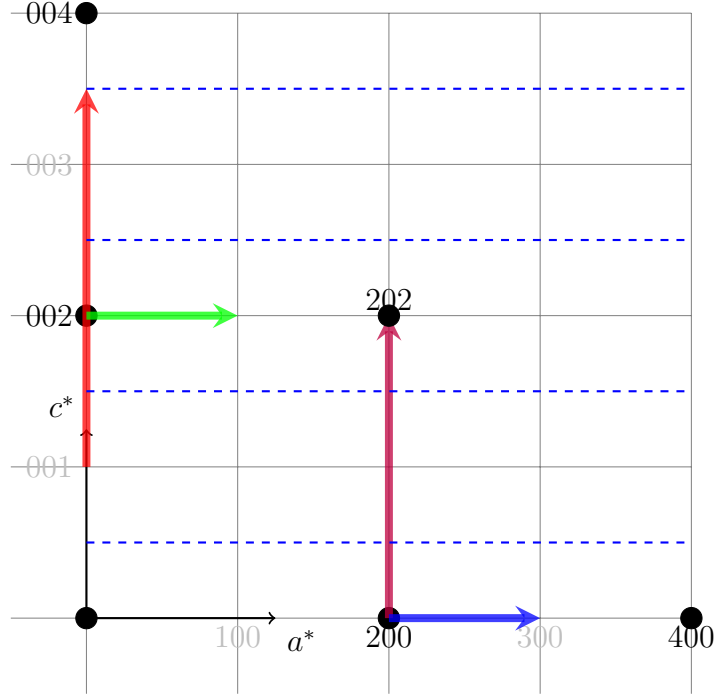


FIGURE 3.1 – Directions de l'espace réciproque explorées avec les spectromètres 2T et IN8 dans le plan de diffusion (H0L). Les points noirs représentent les pics de Bragg  $\vec{\tau}$  de la maille orthorhombique du composé  $\text{SrCuO}_2$ . Le vecteur d'onde transféré se décompose selon  $\vec{Q} = \vec{\tau} + \vec{q}$ . La flèche rouge représente la direction de mesure des modes phonon longitudinaux, mesurés en prenant  $\vec{Q}$  et  $\vec{q}$  le long de la direction des chaînes de spin [00L], et la flèche bleue représente la mesure des phonons longitudinaux se propageant le long de [H00]. La flèche violette et verte représentent les directions de mesure des modes phonon transverses, mesurés quand  $\vec{\tau} = (200)$  et que  $\vec{q} \parallel [00L]$ , tel que  $\vec{Q} \perp \vec{q}$ . Les énergies mesurées sont données en table 3.1. Les lignes bleues pointillées représentent la position du continuum à 2 spins en  $q = \frac{\pi}{c}$ .

$(\vec{Q}, \hbar\omega)$  est présentée l'intensité mesurée à flux de neutron incident sur l'échantillon constant. En Figure 3.2(a) les phonons dispersent dans la direction des chaînes de spin,  $\vec{c}^*$ , et leur dispersion est plus amplement discutée plus bas.

### Modes longitudinaux (H00)

En Figure 3.2(b) nous présentons la dispersion des modes phonon acoustiques longitudinaux. Le vecteur déplacement des ions est donc dans la direction  $\vec{a}^*$ , l'onde déplace les atomes dans la direction perpendiculaire aux plaquettes  $\text{CuO}_4$  dans la structure. D'abord, la branche acoustique se propage linéairement jusqu'à  $Q_H = 2.3$  (r.l.u.), avec une énergie maximale de 11.9(10) meV. Ensuite, la branche semble décroître en énergie, jusqu'à atteindre 9.0(10) meV en  $Q_H = 2.8$ . Le spectromètre est limité géométriquement et ne peut mesurer à plus basse énergie en ce point, dans ces conditions de longueur d'onde ( $k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ ) et de configuration choisies (géométrie W). À plus haute énergie, on observe un large mode optique non dispersif, qui s'intensifie à mesure qu'on s'éloigne du point  $\Gamma_{200}$ . Ce mode a pour énergie propre 19.2(10) meV

Spectro	$Q$ -Région sondée	$\hbar\omega$ (meV)	Monok	$k_F$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	Mode	Température (K)
IN8	001.3 $\rightarrow$ 003.5	0-30	Si (111)	2.66	LA $c^*$	10
	001.3 $\rightarrow$ 003.5	10-80	Si (111)	4.09	LA $c^*$	10
	001.5 $\rightarrow$ 003.5	10-80	Cu (200)	4.09	LA $c^*$	10, 250
	$Q = 002.50$	13	Si (111)	2.66	LA $c^*$	10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,120,150
	$Q = 002.50$	0-30	Si (111)	2.66	LA $c^*$	10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,120,150
	$Q = 002.20$	0-30	Si (111)	2.66	LA $c^*$	10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,120,150
	$200 \rightarrow 20\bar{2}$	0-40	Si (111)	2.66	TA $c^*$	10

TABLE 3.1 – Énergie et positions de l'espace réciproque mesurées au cours de l'expérience sur IN8.

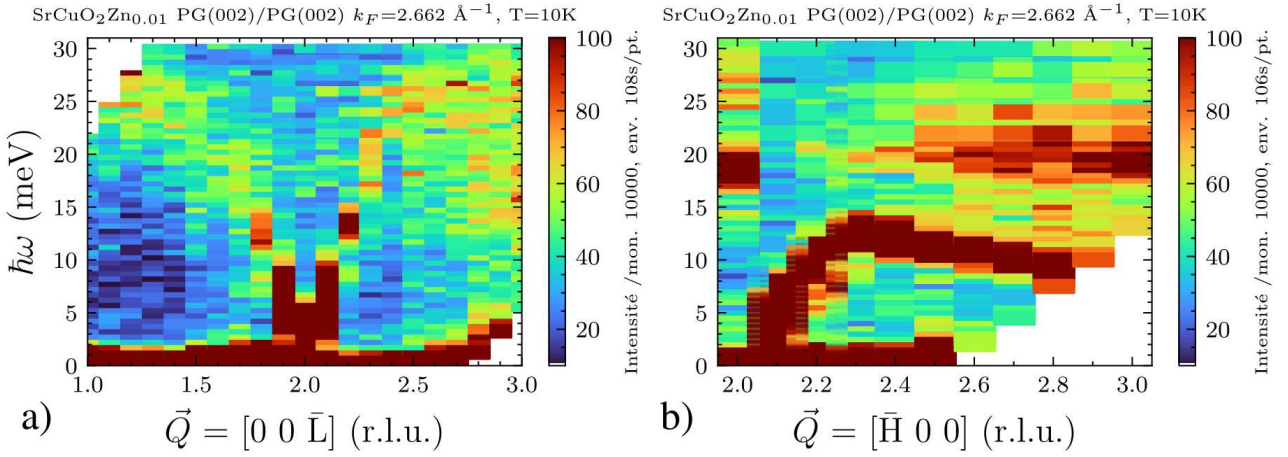


FIGURE 3.2 – Relation de dispersion des phonons longitudinaux, se propageant le long de  $b^*$  (a) et  $c^*$  (b) respectivement, dans  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$  mesuré à 250 K sur le spectromètre 2T.

en  $Q_H = 2.3$ . Ce mode est probablement le mode de symétrie  $B_{1g}$  mesurée en diffusion Raman par POPOVIC et al. [92] à 18.7 meV au point Gamma. Ce mode implique la vibration des ions cuivre. La simulation permet de séparer la contribution de deux modes optiques, et en ce point un second mode  $B_{1g}$  voit sa propagation empêchée par le premier mode en  $Q_H = 2.8$ . Ce second mode  $B_{1g}$  est mesuré en diffusion Raman à 21.4 meV et implique la vibration des ions oxygènes O(1) et O(2) dans la structure. Enfin, dans le secteur à plus haute énergie mesuré en prenant  $k_F = 4.1 \text{\AA}^{-1}$ , nous remarquons un large mode optique dispersif, d'énergie 44 meV en  $Q_H = 2.5$  jusque 38 meV en  $Q_H = 3$ . Il s'agit du mode  $B_{3u}$  mesuré à 36.8 meV en Gamma, qui implique le mouvement collectif des atomes. En résumé dans cette direction, le mode optique  $B_{1g}$  croise la branche acoustique et récupère son poids spectral. La branche optique a une faible énergie en bord de zone de Brillouin, et la simulation peine à la reproduire. Cette branche est peu dispersive et de basse énergie, et pourrait contribuer significativement à la densité d'état des phonons dans cette direction, et empêcher l'occupation de modes plus dispersifs qui transportent mieux la chaleur.

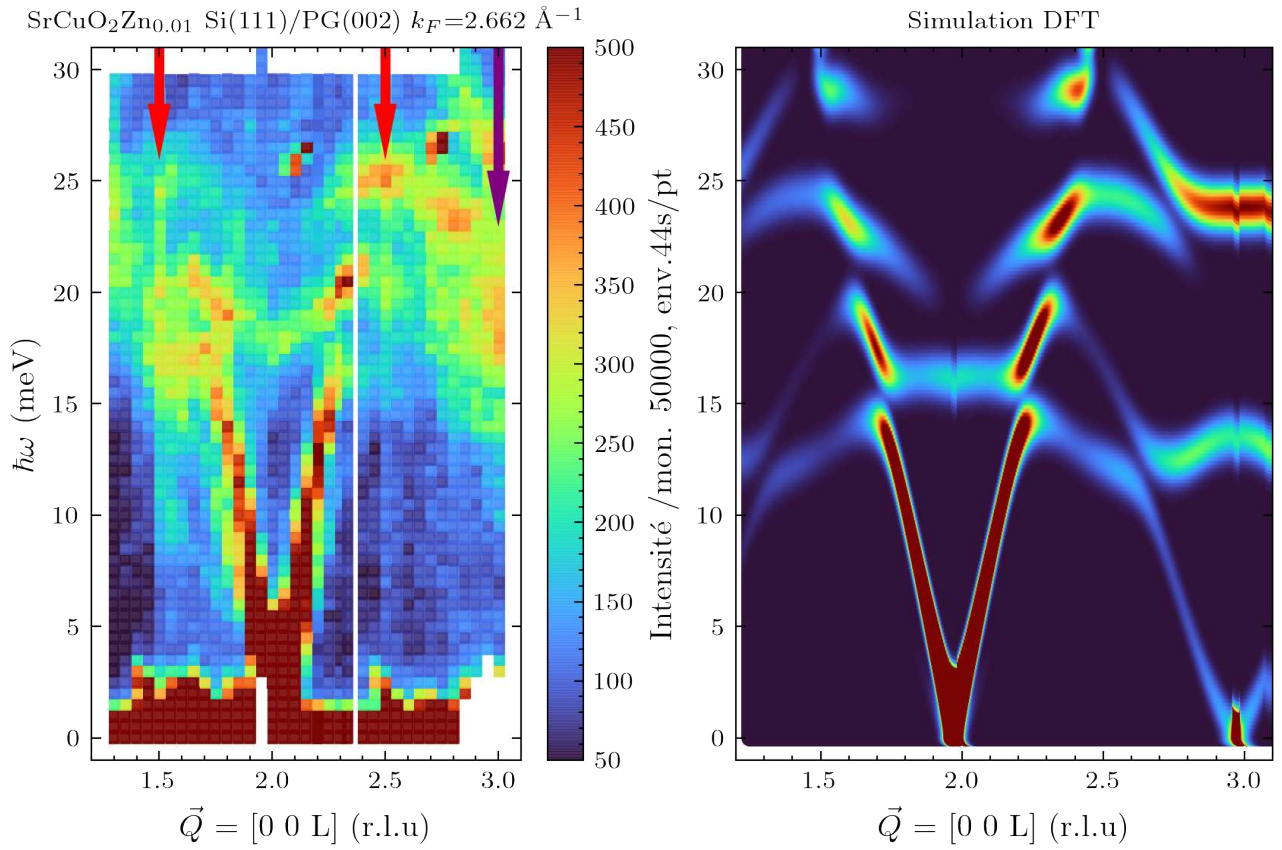


FIGURE 3.3 – Relation de dispersion des phonons longitudinaux, se propageant le long de  $c^*$ . (a) Mesure expérimentale sur le spectromètre IN8 à 10 K. (b) Simulation de la relation de dispersion des phonons longitudinaux se propageant le long de  $c^*$ , avec l'intensité simulée en unités arbitraires.

## Modes longitudinaux (00L)

En Figure 3.3 nous présentons la dispersion des phonons acoustiques se propageant dans la direction des chaînes de spin, qui intercepte le continuum à deux spinons. Le panneau de droite permet la comparaison avec la simulation DFT, mais seules les intensités relatives sont comparables. On observe un bon accord entre la mesure expérimentale et la simulation *ab-initio*. Sur la figure expérimentale, on indique par une paire de flèches rouges la position du continuum à deux spinons, qui apparaît ici comme une ligne verticale, car les spinons sont trop dispersifs.

La simulation reproduit la branche acoustique, laquelle disperse jusqu'à 17 meV expérimentalement, contre  $\omega_c = 15$  meV dans la simulation. La branche semble ensuite s'évanouir, et sa retombée en (003) n'est visible que dans la simulation. Puis, la branche acoustique semble éviter le croisement avec une branche optique d'énergie en  $\Gamma$  de  $\omega = 17.8(30)$  meV. Cet évitement est manifeste sur la simulation numérique. La branche phonon optique est vraisemblablement le mode  $B_{1u}$ , polarisé le long de  $\vec{c}$  la direction de la chaîne de spins, impliquant le mouvement de tous les atomes, avec une énergie propre en  $\Gamma$  de 19.6 meV [92]. Cette branche optique semble s'aplatir vers  $Q_L = 3$ ; expérimentalement en  $Q_L = 2.85$ , on mesure une branche d'énergie  $\omega = 15.9(48)$  meV, à l'endroit où la simulation prédit trois modes d'énergie  $\omega_c = 16.2, 16.6, 17.1$  meV, mais seule celle à 16.2 est intense en ce point. Au dessus de ce point autour de  $\omega \approx 19$  meV, on observe de l'intensité inattendue dans la simulation numérique. Pareillement, deux points intenses à  $\omega = 26$  meV ne sont pas prévus par la simulation, car il s'agit de réflexions parasites. À plus haute énergie encore, deux modes optiques sont attendus dans la simulation et l'un d'eux est confirmé par l'expérience. En  $Q_L = 2.85$  un mode d'énergie  $\omega = 25.2(37)$  meV est extrait. Il pourrait s'agir du mode  $B3g$ , polarisé le long de  $\vec{c}$ , impliquant le mouvement des ions cuivre et ayant une énergie propre de 27.2 meV en  $\Gamma$  [92]. Dans cette région, parmi 4 modes d'énergie compatibles, deux modes d'énergie  $\omega_c = 24.4, 24.7$  meV donnent un facteur de structure non nul. En  $Q_L = 2.95$  la retombée d'une dernière branche optique est extraite à  $\omega = 26.1(64)$  meV. Numériquement le mode calculé à 26.9 meV est éteint, tandis que celui à 23.8 meV est intense; il s'agit donc probablement encore d'une sous-estimation de l'énergie propre des modes phonon par la simulation.

Afin d'observer le spectre inélastique à plus haute énergie, nous avons changé les conditions de mesure, en changeant la longueur d'onde du neutron diffusé  $k_F = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$ . On observe la comparaison entre l'expérience et la simulation en Figure 3.4 et en Tableau 3.2. Au point  $Q_L = 2.5$  un intense premier mode en  $\omega = 24.5(99)$  meV provient de la branche simulée à

$\omega_c = 24.7$  meV. Il s'agit probablement du mode de symétrie  $B_{3g}$ , impliquant le mouvement des ions cuivre dans la structure, mesuré par diffusion Raman à 27.2 meV par POPOVIC et al. [92, Table 1]. À plus haute énergie en 35.1(81) meV on observe un intense mode optique, simulé à  $\omega_c = 32.4$  meV. Enfin, on observe une dernière branche optique à  $\omega = 55$  meV, présente à moindre énergie dans la simulation.

Nous avons ensuite mesuré cette région avec le monochromateur Cu(200), plus adapté pour le secteur à haute énergie. On observe en Tableau 3.2 que la largeur intrinsèque des modes extraits est légèrement inférieure, signe d'une meilleure résolution. De la combinaison des données obtenues avec les monochromateurs Si et Cu, nous observons qu'à haute énergie, les énergies des modes optiques sont sous-estimées par la simulation. Nous devons garder à l'esprit que le cristal est dopé à hauteur d'1% sur le site du cuivre, aussi il se peut que le dopage ait une influence sur les modes à haute énergie, à défaut d'en avoir sur les modes à basse énergie.

$Q_L$ (r.l.u.)	$\omega$ (meV) Si(111)	$\omega$ (meV) Cu(200) (10 K)	$\omega_c$ (meV)
2.5	24.5(99)	26.7(68)	24.7
	35.1(81)	37.1(62)	32.4
3.3		33.9(77)	? 26.7
	39.6(76)	42.3(57)	39.8
	55.3(82)		49.6
3.5	71.1(150)	59.2(71)	61.5,63.9
	35.2(81)	37.0(58)	32.4

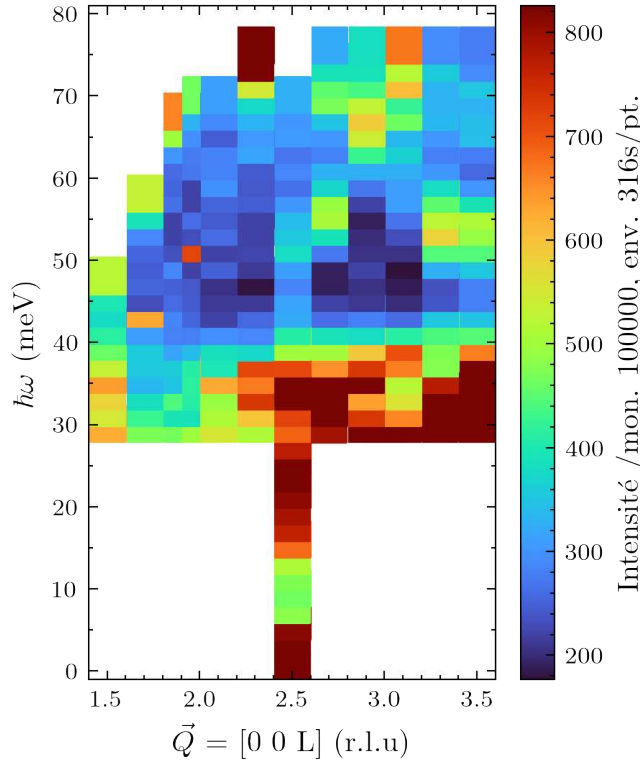
TABLE 3.2 – Comparaison entre l'expérience et la simulation à haute énergie.

### 3.1.3 Dispersion des phonons transverses

#### Modes transverses (H02)

Nous avons mesuré la relation de dispersion des phonons dispersant dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spin, dont la polarisation  $\vec{e}$  est perpendiculaire à  $c$ . La figure résultante est présentée en Figure 3.6(a). Les mesures de dispersion des phonons transverses sont effectués dans la configuration focalisante du spectromètre 3-axes, ce qui donne une branche acoustique mieux définie. Cette branche acoustique se propage jusqu'en bord de zone avec une énergie de 18.6(10) meV en  $Q_H = 1$ . Cette branche semble avoir un croisement autorisé avec une branche optique, difficilement mesurable autour de  $\Gamma_{002}$  avec une énergie de 17.4(30) meV, qui devient visible après  $Q_H = 0.5$  (r.l.u.), avant de retomber à 7.4(40) meV en bord de zone. Dans cette région en énergie, les mesures de diffusion Raman de POPOVIC et al. suggèrent deux modes possibles. Il pourrait s'agir du mode  $B_{1u}$  mesuré à 18.6 meV qui implique un mouvement collectif

SrCuO<sub>2</sub>Zn<sub>0.01</sub> Si(111)/PG(002)  $k_F=4.1 \text{ \AA}^{-1}$ , T=10K



Simulation DFT

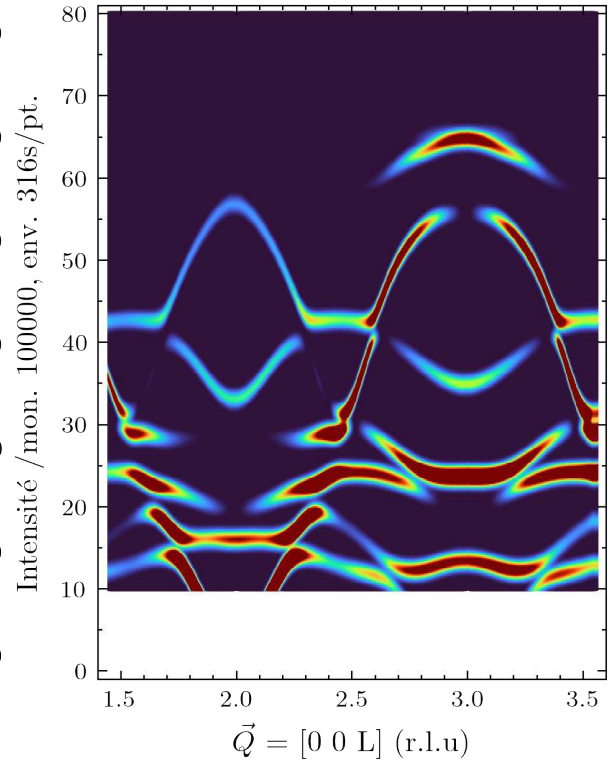
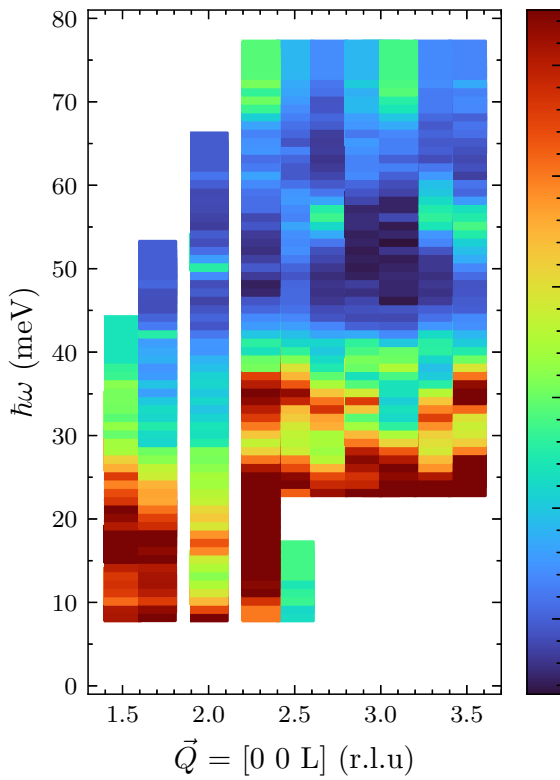


FIGURE 3.4 – Mesure des phonons à haute énergie avec  $k_F = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$ , utilisant le monochromateur Si (111), au dessus du continuum à deux spinons. Sur le panneau de droite, on compare la simulation DFT, avec l'intensité simulée en unités arbitraires.

Cu(200)/PG(002)  $k_F=4.1 \text{ \AA}^{-1}$ , T=10K



Cu(200)/PG(002)  $k_F=4.1 \text{ \AA}^{-1}$ , T=250K

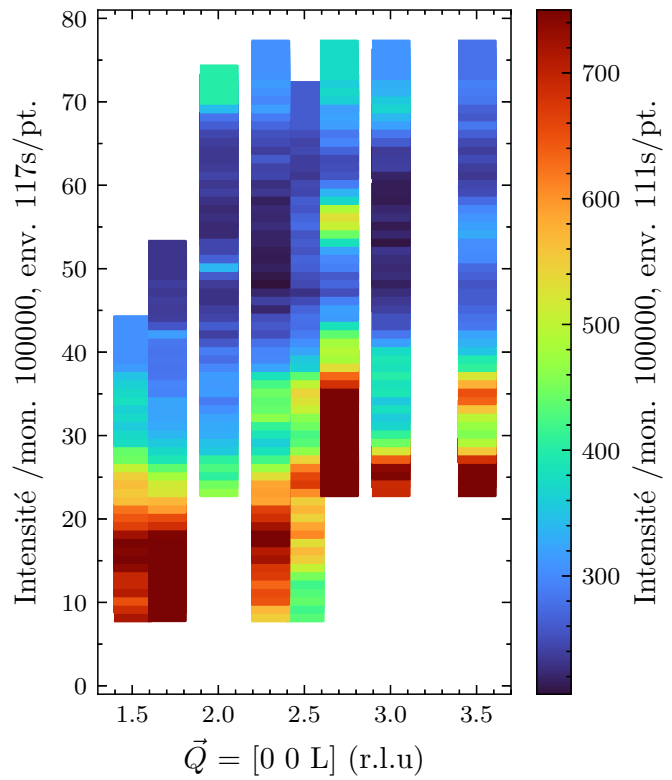


FIGURE 3.5 – Mesure des phonons à haute énergie avec  $k_F = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$ , utilisant le monochromateur Cu (200), au dessus du continuum à deux spinons, à 10 et 250 K.



des atomes. Un second mode phonon qui peut disperser dans cette région de l'espace réciproque est le mode  $B_{3g}$  mesuré à 14.4 meV impliquant la vibration des ions Sr dans la structure.

### Modes transverses (20L)

Nous avons mesuré la relation de dispersion des phonons dispersant dans la direction des chaînes de spin, dont la polarisation  $\vec{e}$  est perpendiculaire à  $c$ , et la figure résultante est présentée en Figure 3.6(b). Nous observons un intense mode acoustique avec une faible vitesse de groupe, qui se propage jusque 12.5 meV avant de s'effacer au profit d'une branche de phonon optique. Cette dernière descend de  $\Gamma_{200}$  avec une énergie de 21.2(20) meV en  $Q_L = 0.1$  (r.l.u.), puis nous pouvons séparer deux branches optiques dès  $Q_L = 0.4$  (r.l.u.), l'une de basse énergie à 18.3(10) meV et une seconde à plus haute énergie, à 24.9(10) meV. Le premier mode optique rencontré peut être le mode  $B_{1g}$  mesuré en diffusion Raman dans une étude préalable [92] à 21.4 meV, qui implique une vibration des oxygènes O(1) et O(2) de la structure. Une seconde possibilité est le mode de symétrie  $B_{3u}$  d'énergie propre 21.3 meV qui implique un mouvement collectif des liaisons  $O-Cu$  et  $O-Sr$  le long de  $\vec{a}$ . Le second mode de phonon optique rencontré à 24.9(10) meV pourrait être le mode de symétrie  $B_{3u}$ , mesuré à 26.0 meV par POPOVIC et al. ; il s'agirait un mode longitudinal optique. Enfin, nous avons mesuré les phonons optiques jusque 40 meV dans cette région à l'aide d'un autre couple monochromateur/analyseur, et la figure résultante est visible en Figure 3.7. Sur cette figure nous avons relevé par deux flèches rouges la position du continuum à deux spinons, traversé par la nappe de dispersion des phonons acoustiques. Nous observons que l'anti-croisement entre la branche acoustique et la branche optique a lieu autour de la position du continuum à deux spinons, avant que la branche acoustique ne s'évanouisse après le point marqué par une flèche orange sur la figure. Dans le secteur à haute énergie, nous trouvons un mode optique de fréquence 36.4(20) meV en  $Q_L = 0.1$ , qui descend jusqu'à 28.7(20) meV en  $Q_L = 0.8$ . Il pourrait s'agir à nouveau d'un mode  $B_{3u}$  mesuré à 36.8 meV impliquant un mouvement collectif des atomes de la maille, ou le mode  $B_{1g}$  mesuré à 33.0 meV impliquant le mouvement des oxygènes O(2). Nous observons dans cette direction de l'espace réciproque que les modes transverses se propagent avec une vitesse de groupe moindre, et surtout nous constatons la présence de modes optiques plats à faible énergie.

Globalement, nous constatons l'accord remarquable entre la simulation DFT et l'expérience pour comprendre le spectre inélastique de SrCuO<sub>2</sub>. Dans la simulation néanmoins, les phonons optiques sont de plus haute énergie par rapport à l'expérience.

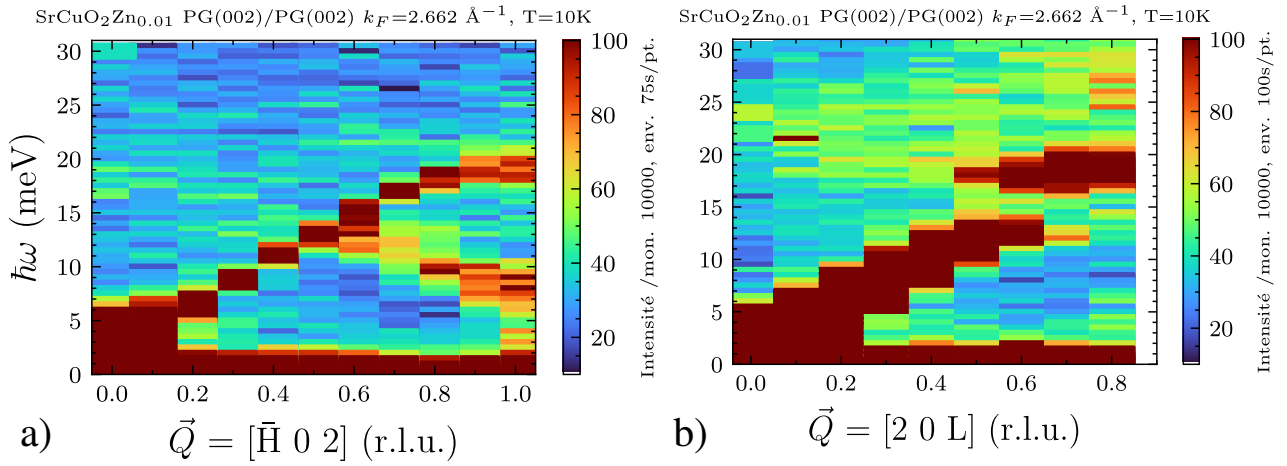


FIGURE 3.6 – Relation de dispersion des phonons transverses, propageant le long de  $c^*$  (a) et  $b^*$  (b) respectivement, dans  $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$  mesuré à 250 K sur le spectromètre 2T.

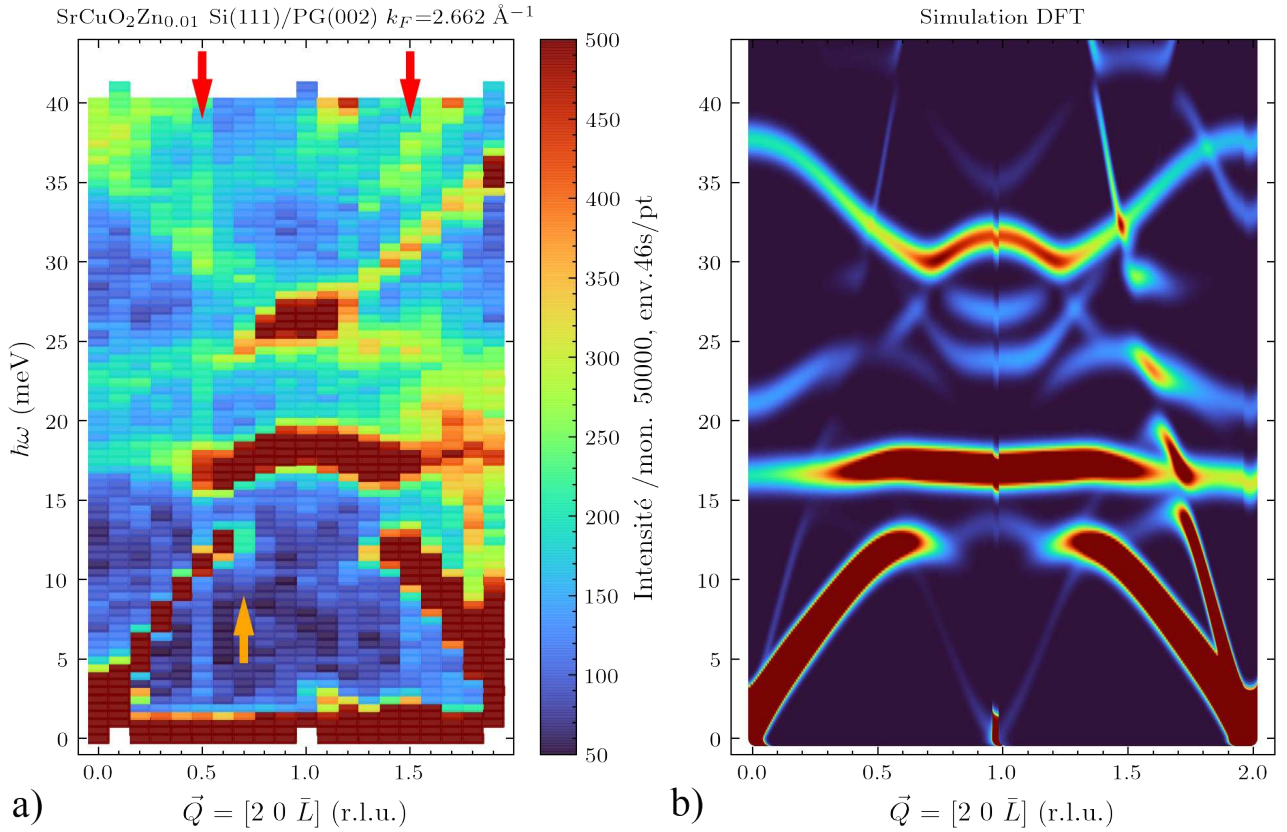


FIGURE 3.7 – Relation de dispersion des phonons transverses, dont le vecteur de polarisation est le long de  $c^*$ . (a) Mesure expérimentale sur le spectromètre IN8 à 10 K. (b) Simulation de la relation de dispersion des phonons transverses polarisés le long de  $c^*$ .

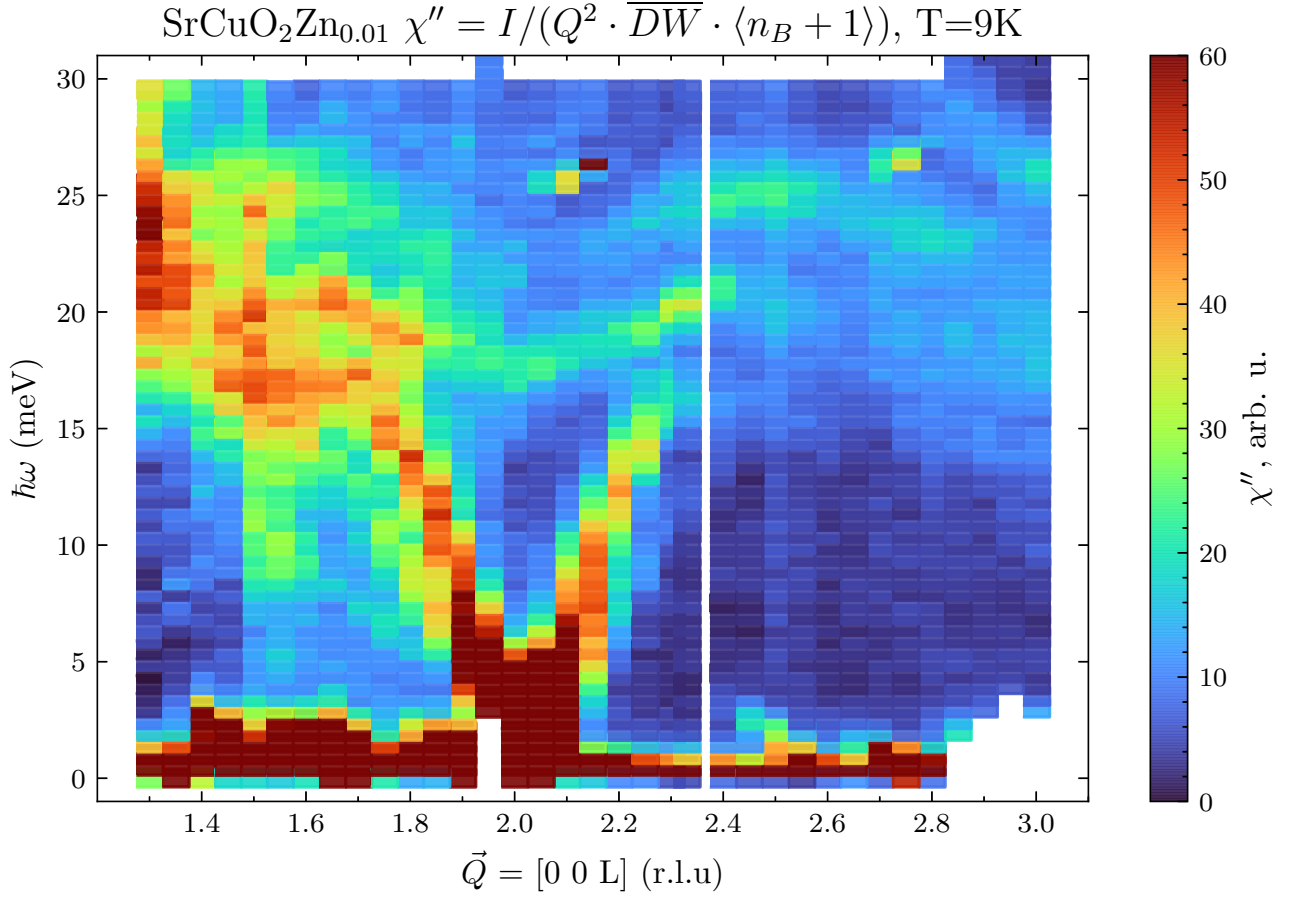


FIGURE 3.8 – susceptibilité phonon dans la direction des chaînes de spin. L’intensité diffusée est corrigée d’un bruit de fond constant, divisée par le facteur de balance détaillé,  $Q^2$ , et un facteur de Debye-Waller moyen pour obtenir la susceptibilité.

### 3.1.4 Un possible couplage avec le spin

Dans le secteur à basse énergie, nous observons en Figure 3.8 que la dépendance en  $Q^2$  de l’intensité diffusée n’est pas visible dans la donnée expérimentale. L’intensité diffusée est plus importante à bas  $|Q|$ , quand on la compare avec la section efficace de diffusion par les phonons. Nous observons par ailleurs une intensité anormale pour les phonons après  $Q_L = 1.5$ , autour de la position du continuum à deux spinons. Pour mettre en évidence cette anomalie, nous montrons la susceptibilité  $\chi$ . Nous l’obtenons en divisant la section efficace  $S(\omega)$  par  $Q^2$ , et le facteur de balance détaillée  $\langle 1 + n_B(\omega) \rangle$  selon

$$S(\omega) = 2\hbar[1 + n_B(\omega)]\Im\chi(\omega) \quad (3.1)$$

Le résultat est montré en Figure 3.8 : l’intensité corrigée évolue avec  $|Q|$ , alors qu’elle devrait être constante. Par ailleurs, nous savons que le facteur de forme magnétique du cuivre est plus important à bas  $Q$ , nous spéculons que cette anomalie dans l’intensité diffusée pourrait être

la signature d'un couplage avec le degré de liberté du spin. Cette hypothèse a été testée par diffusion inélastique des neutrons polarisés sur le spectromètre IN20, et sera développée en partie section 3.2.

### 3.1.5 Dépendance en Température

Au cours d'une précédente expérience sur le spectromètre 2T, il nous avait semblé observer un faible amollissement d'un mode phonon en  $Q_L = 2.5$ , à la position du continuum à deux spinons, quand  $T < 50$  K. Pour confirmer ce fait expérimental, nous avons cartographié l'espace réciproque à 10K avec deux monochromateurs différents (Si111 et Cu200) pour éliminer les réflexions parasites. Les cartes sont présentées en Figure 3.3 et Figure 3.5. Ensuite, à différentes températures en  $Q_L = 2.5$  nous avons estimé la susceptibilité, voir Figure 3.10. Enfin, nous avons mesuré à de multiples reprises le voisinage du point où les phonons acoustiques étaient prévus numériquement en  $Q_L = 2.5, \omega = 12.6$  meV, pour avoir une meilleure statistique de comptage et vérifier un possible amollissement. Dans les deux cas, toutefois, nous observons que la température n'a pas d'effet mesurable sur le spectre des phonons à la résolution instrumentale permise par la configuration du spectromètre. L'effet mesuré sur 2T n'est donc pas reproduit sur IN8. Il pourrait s'agir d'un faux positif. La dynamique de réseau semble donc globalement bien reproduite par le calcul. On ne met pas en évidence d'effet en température sur les dispersions, et ce en dépit de cette anomalie relevée plus haut dans l'évolution globale de l'intensité avec  $Q$ .

### 3.1.6 Tentative de mesure de l'évolution du temps de vie des phonons avec la température

Dans la section précédente, nous avons exposé une théorie alternative pour expliquer le transport de chaleur dans SrCuO<sub>2</sub>, compte tenu de la présence de modes plats de basse énergie. Par analogie avec les systèmes thermoélectriques de clathrates, on suppose la conductivité thermique explicable par la partie du spectre d'excitations à basse énergie. Pour calculer la conductivité thermique imputable au gaz de phonons dans le composé, le temps de vie des phonons  $\tau$  est nécessaire. Par ailleurs, si  $\tau$  varie sensiblement en température, cela pourrait être la trace d'une interaction entre ce mode phonon et le magnétisme du système, qui affecterait le temps de vie des phonons en interaction. Or, la longueur d'onde utilisée précédemment pour les mesures de dispersion des phonons ( $k_F = 2.662$  Å) ne permet pas de mesurer la largeur intrinsèque de ces modes, car leur largeur spectrale est masquée par la résolution (au mieux

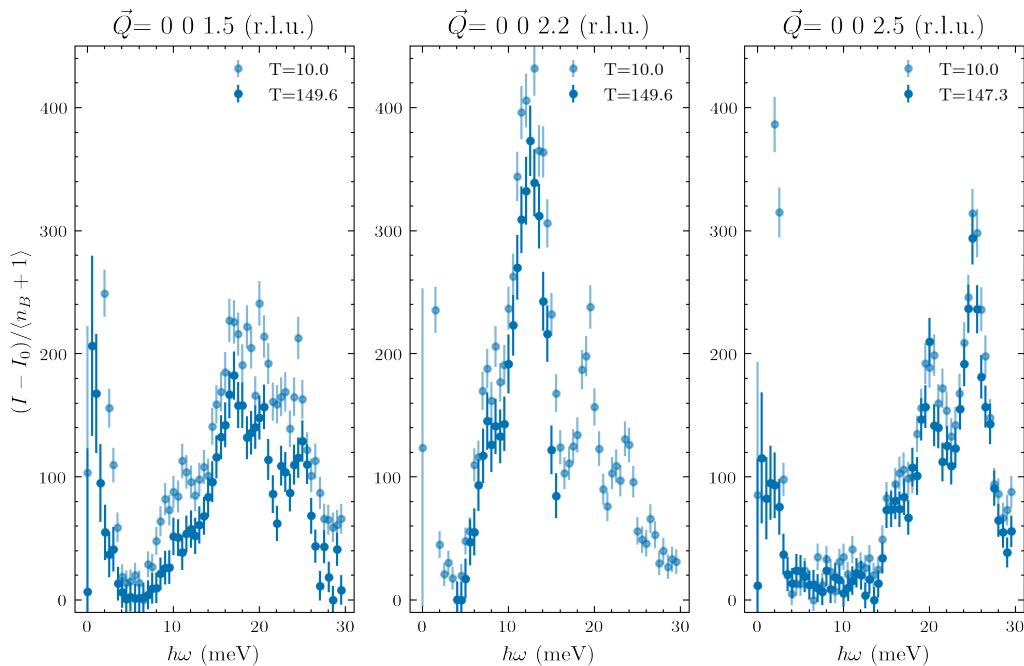


FIGURE 3.9 – Coupes en énergie à différents  $Q_L$ , aux températures  $T=10\text{ K}$  et  $T=150\text{ K}$  sur IN8. La figure présente l'intensité soustraite d'un bruit de fond constant, puis la prise en compte de la correction du facteur de balance détaillé.

1 meV sur la ligne élastique). Il faut alors utiliser une longueur d'onde plus grande sur une source virtuelle de neutron "froide", nous avons utilisé une longueur d'onde de  $k_F = 1.55\text{ \AA}^{-1}$  avec un filtre au béryllium pour éliminer les harmoniques parasites. Nous avons donc tenté de mesurer la largeur à mi-hauteur (FWHM) des modes phonons acoustiques, longitudinaux comme transverses, aux températures de 10, 35, 50, 100 et 150 K, pour comparer le temps de vie au transport de chaleur, qui connaît un maximum en 37 K (voir Figure 3.11). Si le changement de longueur d'onde permet un gain substantiel sur la résolution expérimentale (0.1 meV sur la ligne élastique), il limite la région que nous pouvons explorer, en échange d'énergie et d'impulsion  $|\vec{Q}|$ . Nous avons donc mesuré la largeur des phonons au plus près des points (002) et (200), aux positions : (0, 0, 2.125), (1.875, 0, 0), (-0.2, 0.0, 2.0) et (2.0, 0.0, 0.35) (r.l.u.), que nous nommerons ci-après (00L), (H00), (H02), (20L).

Les tranches en énergie mesurées selon la direction des chaînes de spin sont montrées en Figure 3.12. La susceptibilité est calculée comme en Équation 3.1. Les données sont décalées d'un facteur constant pour plus de lisibilité. Chaque pic phonon est ajusté par une lorentzienne, qui est montrée en pointillés. La largeur ainsi extraite est reportée en Tableau 3.3, associée avec l'erreur sur le paramètre obtenu à l'issue de l'ajustement (erreur standard, abrégée s.e.).

Nous observons que les modes transverses mesurés dans la direction (H02) ne semblent pas affectés par la température. Les modes longitudinaux se propageant selon  $a$  en revanche montrent un temps de vie plus important à basse température, qui semble décroître de façon

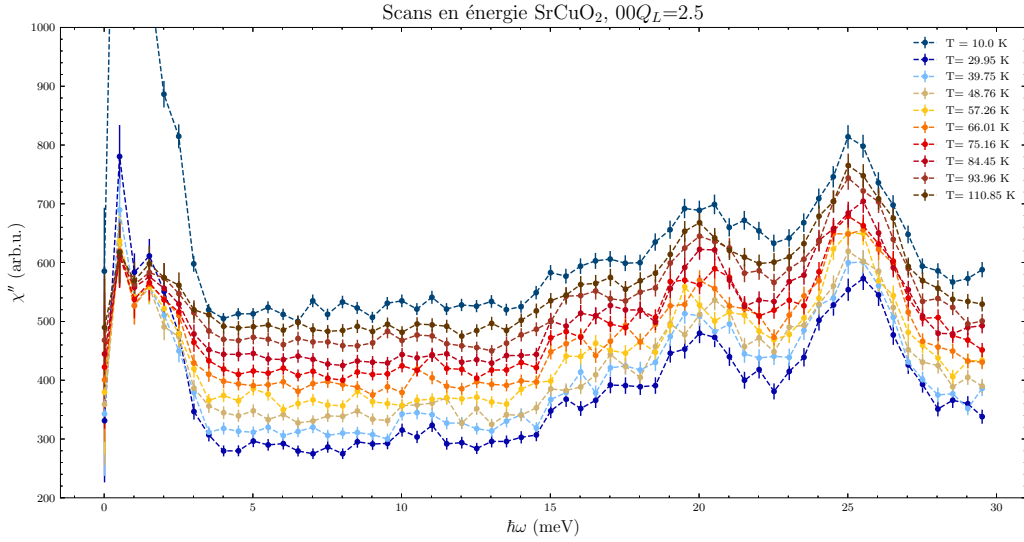


FIGURE 3.10 – Scans en énergie dans  $\text{SrCuO}_2$ , en  $(0, 0, 2.5)$  la position du continuum à deux spins, à différentes températures. Les courbes sont décalées horizontalement par souci de clarté.

monotone tandis que la température augmente. La largeur des modes dans cette direction semble pouvoir être comprise qualitativement en regardant les propriétés de transport dans la direction transverse des chaînes de spin en Figure 3.11. À basse température, les phonons peuvent se propager sur de longues distances et leur temps de vie est comparable voire plus important que la résolution en ce point. Puis, à plus haute température leur libre parcours moyen pourrait limité par la diffusion entre les phonons. Toutefois, le temps de vie des phonons n'évolue pas de façon monotone selon la direction  $(00L)$ . Il semble être minimal au point où la conductivité thermique est maximale dans la direction des chaînes de spin, ce qui semble contre-intuitif dans l'idée du transport par les phonons.

Déterminer le temps de vie des excitations en se reposant uniquement sur la largeur à mi-hauteur ne suffit pas, il faut prendre en compte la fonction de résolution de l'instrument, et comment celle-ci impacte l'intensité mesurée. Nous avons donc utilisé le programme *afit*, conçu par B. Hennion, qui permet d'extraire la largeur des modes ; le programme fait l'hypothèse que l'ellipse de résolution rencontre une nappe de phonon dispersive, et nous avons choisi la position de mesure en  $\vec{Q}$  de sorte que l'axe principal de l'ellipse de résolution soit colinéaire à la nappe de dispersion (condition de focalisation du spectromètre 3 axes). Compte tenu de la bonne résolution en énergie, il n'est pas possible d'ajuster les données uniquement avec un mode de phonon unique, et doit, dans les directions longitudinales, considérer un mode acoustique faiblement et un mode fortement dispersif ( $v_g = 7$  et  $19 \text{ THz \AA}$ ), soit l'apport des modes longitudinaux et transverses. Selon toutes ces directions, la largeur des phonons extraites par ce retraitement n'excède jamais  $100 \mu\text{eV}$ , qui est la meilleure résolution accessible avec l'instrument dans les conditions utilisées (sur la ligne élastique). Nous pouvons donc affirmer que l'expérience ne

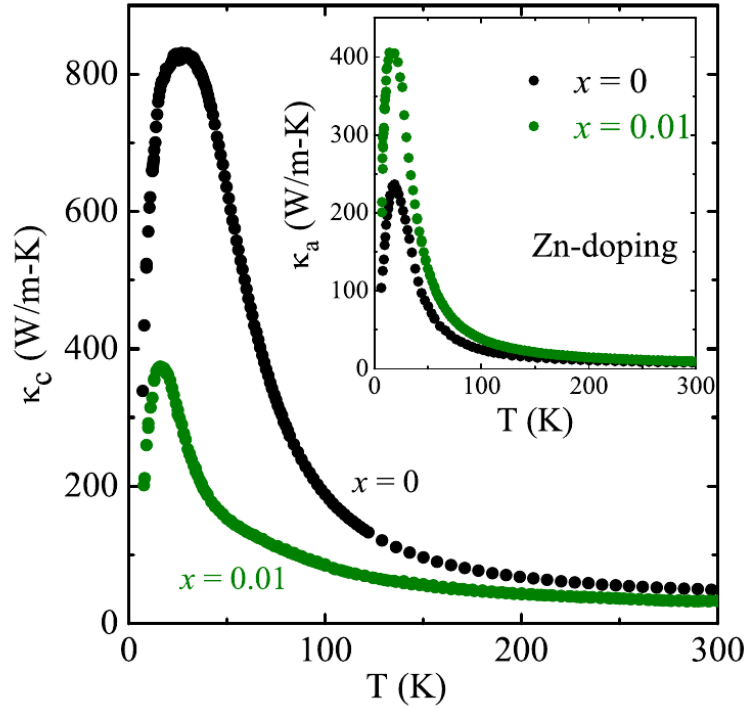


FIGURE 3.11 – Conductivité thermique de  $\text{SrCuO}_2$  dopé 1% Zn, mesuré dans la direction parallèle aux chaînes de spin. Figure reproduite de [5, fig. A.3.].

permet pas de mettre en évidence un élargissement spectral en température, au delà du seuil de détection permis par le spectromètre. En revanche, le traitement qui prend en compte la résolution instrumentale fait apparaître un faible changement de l'énergie propre du phonon acoustique transverse propageant le long de (00L) à  $T=35$  K. En ce point, l'énergie propre de ce mode est de  $7.89(10)$  meV à 10 K contre  $7.97(10)$  meV à 35 K. La différence est faible, mais pourrait témoigner du changement de vitesse de groupe des phonons à cette température, lequel n'a pas été envisagé lors de la conception de l'expérience ; nous avons considéré que seul le temps de vie des excitations pourrait varier en température. Il est néanmoins complexe de séparer les deux modes, et il se pourrait que l'effet observé soit une corrélation des variables, la largeur et l'amplitude des deux modes considérés.

Ce résultat négatif peut être envisagé de deux manières. Nous pouvons d'une part considérer que le modèle de conductivité thermique utilisé échoue à décrire la physique de l'échantillon, car le temps de vie ne change pas significativement tandis que les propriétés macroscopiques évoluent beaucoup avec la température. On peut alors imputer le changement de conductivité thermique avec la température simplement comme l'effet de peuplement de la densité d'états des phonons en température. Nous pourrions d'autre part considérer que la résolution en énergie de l'expérience reste insuffisante pour mettre en évidence un élargissement spectral intrinsèque. Dans cette seconde option, d'autres techniques neutroniques reposant sur le temps de précession

Phonon acoustique 00L de  $SrCuO_2Zn_{0.01}$

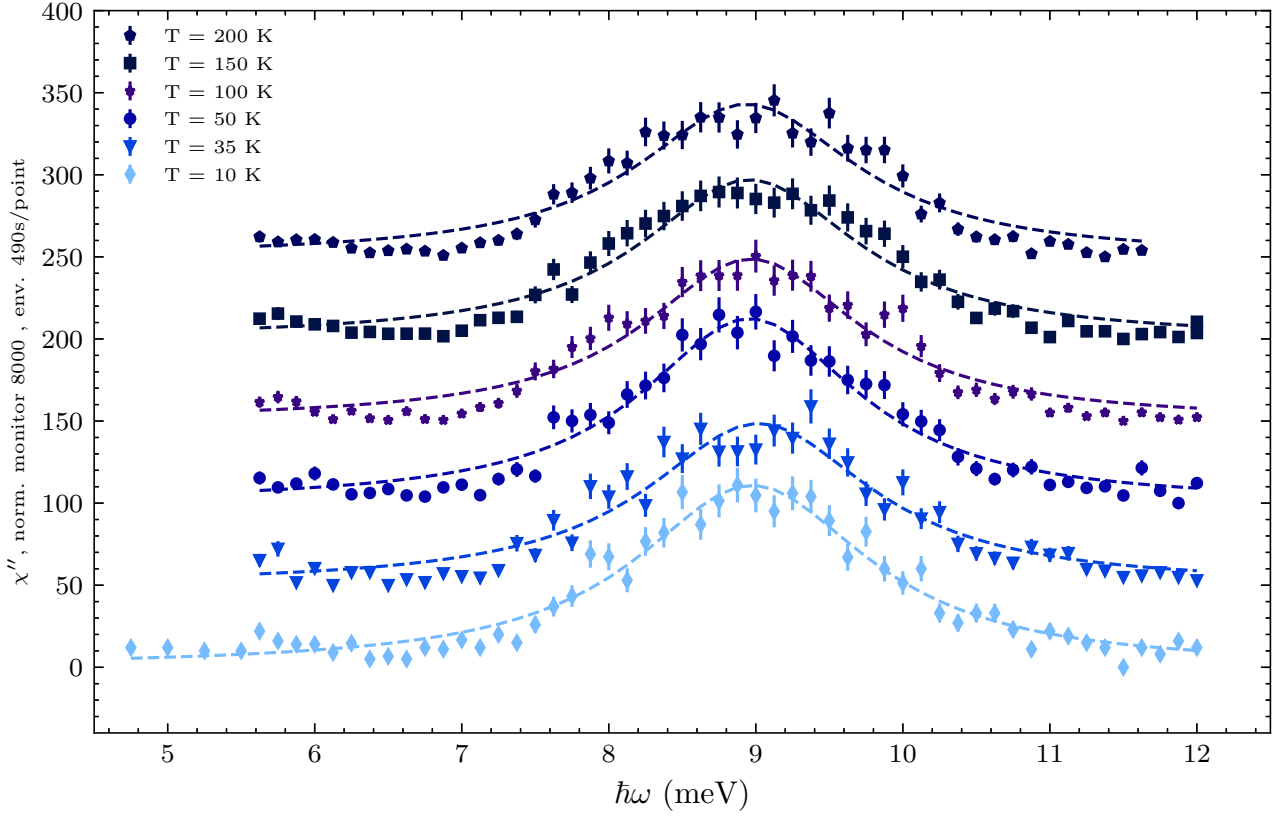


FIGURE 3.12 – Tranches en énergie en  $0\ 0\ Q_L = 2.125$  (r.l.u.), interceptant le phonon acoustique se propageant le long de  $c$ , à différentes températures.

du spin du neutron permettent d'obtenir une résolution expérimentale en énergie meilleure d'un ordre de grandeur. La technique du neutron spin echo (NRSE) permet de mesurer le temps de vie d'excitations jusqu'à une résolution pratique de 70 ps [68] et une expérience future permettrait alors de mettre en évidence un élargissement que la résolution aurait masqué.

T (K)	FWHM 00L (meV)	erreur standard	H00	s.e.	H02	s.e.	20L	s.e.
10	2.21	0.24	2.49	0.23	1.05	0.05	1.85	0.21
35	2.38	0.12	2.57	0.18	1.00	0.04	1.55	0.08
50	1.98	0.08	2.24	0.07	1.00	0.04	1.49	0.05
100	2.06	0.09	2.12	0.07	1.01	0.04	1.46	0.06
150	2.00	0.08	2.22	0.06	1.01	0.04	1.41	0.04
200	2.07	0.10					1.47	0.06

TABLE 3.3 – Largeur à mi hauteur (FWHM) et erreur du paramètre (s.e.) des modes phonon acoustiques, longitudinaux comme transverses, dans les directions 00L, H00, H02, 20L, dans  $SrCu_{0.99}Zn_{0.01}O_2$ .



## 3.2 Diffusion inélastique des neutrons polarisés

Dans le spectre d'excitations de  $\text{SrCuO}_2$ , nous avons mis en évidence une anomalie du poids spectral dans la direction de la chaîne de spin, à petit échange d'impulsion  $|\vec{Q}|$ . Ce poids ne peut pas être imputé au facteur d'agitation thermique de Debye-Waller, ni au facteur de structure phonon qui évolue selon  $\mathcal{S}(\vec{Q}, \omega) \propto Q^2$ . D'autre part, le facteur de structure magnétique est plus important à bas  $|\vec{Q}|$ ; on peut supposer que ce surplus d'intensité est explicable par une diffusion d'origine magnétique. Pour tester cette hypothèse, nous utilisons une mesure de diffusion de neutrons polarisés, qui permet de séparer l'intensité diffusée d'origine nucléaire de celle d'origine magnétique. Nous avons donc mesuré  $\text{SrCuO}_2$  dans la direction des chaînes de spin, et entrepris une analyse de polarisation longitudinale (LPA) sur le spectromètre IN20 à l'ILL [23]. Nous décrivons dans un premier temps comment nous avons pu mener à bien l'analyse de polarisation.

### 3.2.1 Méthode d'analyse de la polarisation des neutrons

Sur le spectromètre IN20, une analyse longitudinale du spin des neutrons diffusés est possible. En utilisant un champ magnétique guide, et un couple monochromateur/analyseur particulier, il est possible de contrôler la direction du spin du neutron avant et après la diffusion par l'échantillon. L'analyse de polarisation du spin du neutron permet alors de discriminer l'origine de l'intensité diffusée.

Pour faire ces analyses, on utilise un monochromateur et un analyseur faits d'un alliage métallique Heusler. La mesure a été effectuée à  $T=10$  K, en utilisant un cryostat orange. L'échantillon était fixé à une languette d'aluminium avec une colle au fluor, réduisant la diffusion incohérente de l'hydrogène trouvé dans les colles commerciales. L'échantillon de  $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$  pèse 1 g, et a un pseudo-gap de spin de 6.9(5) meV, mesuré par diffusion inélastique des neutrons froids [12, tab. 5.1]. Nous avons fait usage d'un filtre de graphite pyrolytique pour éliminer les harmoniques parasites. Nous avons travaillé à vecteur d'onde final constant  $k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ . L'expérience consiste en 7 tranches à énergie constante ( $\hbar\omega = 2, 5, 10, 13, 17, 20, 23$  meV), entre  $Q_L = 1.3$  et  $Q_L = 2.7$  (r.l.u.). Certaines tranches en énergies sont prises en dessous du pseudo-gap de spin (2 et 5 meV) et la majorité dans la région à l'intensité anormale dans l'expérience de diffusion inélastique sur IN8, jusque 23 meV. L'échange d'impulsion  $\vec{Q}$  se fait dans la direction des chaînes de spin, la direction  $c^*$ . Au cours de l'expérience, une analyse de polarisation longitudinale fut effectuée, en enregistrant successivement les événements de retournement du spin du neutron après diffusion par l'échantillon (spin-flip, SF), et les évé-

Polarisation $\vec{P}_i = \vec{P}_f$	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\hat{z}$
NSF ( $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$ )	$N$	$N + M_y$	$N + M_z$
SF ( $\uparrow\downarrow$ et $\downarrow\uparrow$ )	$M_y + M_z$	$M_z$	$M_y$

TABLE 3.4 – Contributions nucléaire ( $N$ ) et magnétiques ( $M_y$  &  $M_z$ ) à la section efficace, selon la polarisation incidente. L'analyse de polarisation étant longitudinale, les directions du spin du neutron initialement et après diffusion sont confondues, selon  $\hat{x} = \hat{Q}_{\parallel}$ ,  $\hat{y} = \hat{Q}_{\perp}$  ou  $\hat{z} = \hat{Q}_z$ . Pour plus de détails, se référer à [19] sec. 3.1.4.3 et l'équation 3.33.

ments où le spin est inchangé (non-spin-flip, NSF). Les événements SF et NSF furent enregistrés tandis que le spin du neutron était aligné selon les directions  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  ou  $\hat{z}$ , c'est à dire aligné selon  $\vec{Q}$ , perpendiculaire à  $\vec{Q}$  dans le plan de diffusion, ou normal au plan de diffusion. Chacune de ces combinaisons donne accès à certaines parties de la section efficace, comme résumé en Tableau 3.4, et une combinaison des canaux SF/NSF x,y,z permet d'extraire l'intensité d'origine nucléaire  $\sigma_N$  de l'intensité magnétique  $\sigma_{M_x+M_y}$ , comme développé en section 3.2.3. Dans cette analyse nous négligeons le terme de chiralité, car la structure est achirale, ainsi que le terme d'interférence nucléaire-magnétique car le champ appliqué est négligeable. Nous supposons que le bruit de fond incohérent est le même pour tous les signaux spin-flip d'une part, non-spin flip d'autre part. Enfin, certaines tranches furent mesurées plus longuement pour obtenir une meilleure statistique, les barres d'erreur associées sont donc plus faibles sur les figures.

Les données agrégées sont représentées en Figure 3.13. Les canaux SF sont montrés d'une même famille de couleurs, et les canaux NSF d'une seconde, pour distinguer les section efficaces. Nous remarquons la trace du continuum à deux spinons à la position attendue en  $Q_L = 1.5$  et  $2.5$  (unités réduites, r.l.u.). Sur ces figures nous observons la fuite de polarisation du canal NSF vers le canal SF, aux positions  $Q_L = 2.3$  au delà de  $\omega > 16$  meV. Pour limiter le problème et corriger la fuite de polarisation, nous avons estimé le rapport de flipping (FR) de l'expérience, et corrigé les données.

### 3.2.2 Rapports de Flipping

Le rapport de flipping (FR) de l'expérience donne l'efficacité avec laquelle le spectromètre sépare les différents canaux de mesure SF et NSF, grâce au rapport entre les intensités mesurées dans les canaux NSF et SF. Un rapport de flipping de 20 par exemple indique un rapport 20 entre les intensités mesurées dans le canal NSF et SF. Le rapport de flipping peut être très grand pour la diffusion des neutrons froids, ou la diffusion élastique, mais il se dégrade en général pour les neutrons thermiques.

La première méthode pour déterminer le rapport de flipping consiste à mesurer le FR sur

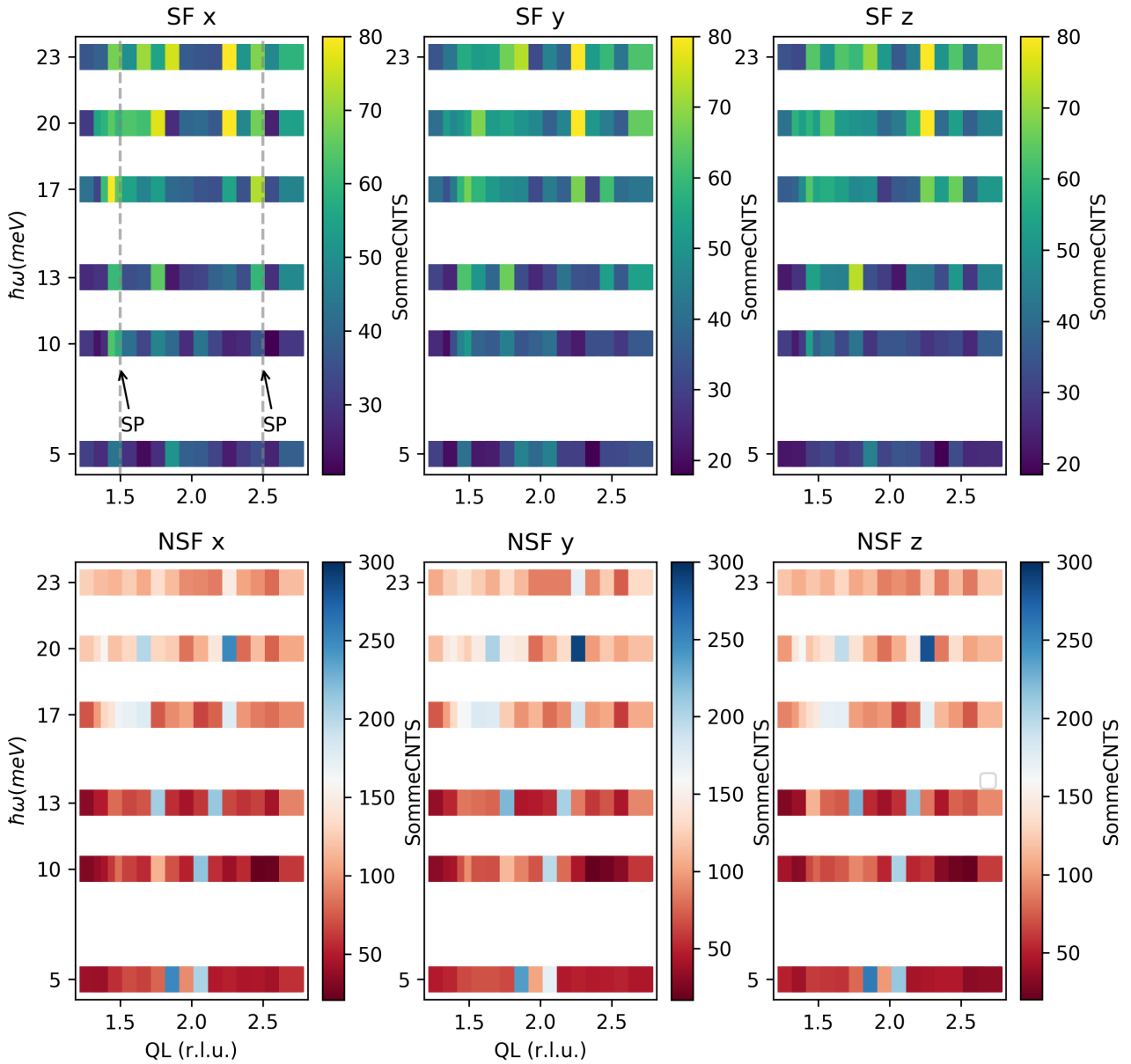


FIGURE 3.13 – Représentation des données sommées, pour les 6 polarisations différentes. Les lignes grises verticales représentent le continuum à 2-spinons sur la figure SFx.

un pic de Bragg, par exemple (002), qui est d'origine purement nucléaire. Toutefois, comme la condition de Bragg est très restrictive, elle met en jeu une petite surface de l'analyseur. Le rapport de flipping peut alors sembler très bon. Une plus large portion de l'analyseur est impliquée dans la diffusion inélastique, aussi cette première estimation de FR convient pour la diffusion élastique, mais pas pour la diffusion inélastique. Pour mieux estimer les rapports de flipping, nous avons utilisé la diffusion diffuse d'un échantillon, laquelle est uniquement d'origine nucléaire. Un cristal de quartz, de forme et de dimension analogue à l'échantillon mesuré, fut mesuré en lieu et place de l'échantillon. Ce protocole assure que la diffusion se fasse dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, le faisceau issu de l'échantillon interagit avec les mêmes lames de l'analyseur Heusler. Les rapports de flipping extraits pour la diffusion

inélastique sont visibles en Tableau 3.5; ils sont de l'ordre de 7, et donc très faibles, ce qui implique de prendre des précautions lors de l'interprétation des données, présentées dans la section suivante.

	(002) $k_I = k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$	(200) $k_I = k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$	Quartz, $k_I = 4.65 \text{ \AA}^{-1}$ , $k_F = 4.10 \text{ \AA}^{-1}$
FR <sub>x</sub> :	16.5(20)	15.6(20)	7.5(4)
FR <sub>y</sub> :	17.0(20)	15.8(20)	7.4(4)
FR <sub>z</sub> :	17.0(20)	16.0(20)	7.2(4)

TABLE 3.5 – *Rapports de flipping extraits à partir des pics de Bragg (002) et (200) de SrCuO<sub>2</sub>, et de la diffusion diffuse nucléaire du quartz.*

### 3.2.3 Extraction de l'intensité magnétique

Nous cherchons à mesurer le signal d'origine magnétique diffusé par l'échantillon, et selon le Tableau 3.4 nous pouvons utiliser exclusivement les signaux spin-flip. Le polariseur étant imparfait (voir ci-après), partie du signal d'origine NSF peut venir s'ajouter au signal SF, en plus du bruit de fond incohérent. Par combinaison des mesures dans les canaux SF, nous pouvons éliminer ces pollutions. L'intensité magnétique totale  $M_y + M_z$  est extraite par soustraction des intensités spin-flip selon

$$M_y + M_z = 2 \times I_x^{SF} - I_y^{SF} - I_z^{SF} \quad (3.2)$$

La même information peut être extraite de  $I_x^{SF}$  en soustrayant la fuite de polarisation selon

$$I_x^{SFcorr} = I_x^{SF} - (I_x^{NSF} - I_x^{SF}) / (FR_x - 1) \quad (3.3)$$

En Figure 3.14 est montré deux tranches en énergie à  $\hbar\omega = 10, 13$  meV. L'intensité magnétique est extraite par les deux méthodes sus-mentionnées. Le panneau supérieur montre l'intensité magnétique  $SF\ 2X - Y - Z$  extraite selon Équation 3.2, et le panneau intermédiaire montre  $SF_x$  corrigé de la fuite de polarisation. Le panneau inférieur montre l'intensité magnétique nucléaire  $NSF_x$ . Cette intensité est à comparer avec la simulation. L'intensité nucléaire est aussi à comparer avec l'intensité totale diffusée dans une expérience de diffusion inélastique non polarisée sur IN8 (mais l'intensité est mise à l'échelle).

L'intensité magnétique est trouvée en  $Q_L = 1.5$  et  $2.5$ , comme attendu puisque c'est la position du continuum à deux spinons. Une ligne noire pointillée montre ces deux positions dans l'espace réciproque. Entre ces deux positions en revanche, aux énergies intermédiaires  $\hbar\omega = 10, 13$  meV, un faible signal d'origine magnétique est observé de deux façons. Par différence entre les signaux SF, ce signal –presque aussi intense que le continuum à deux spinons – est

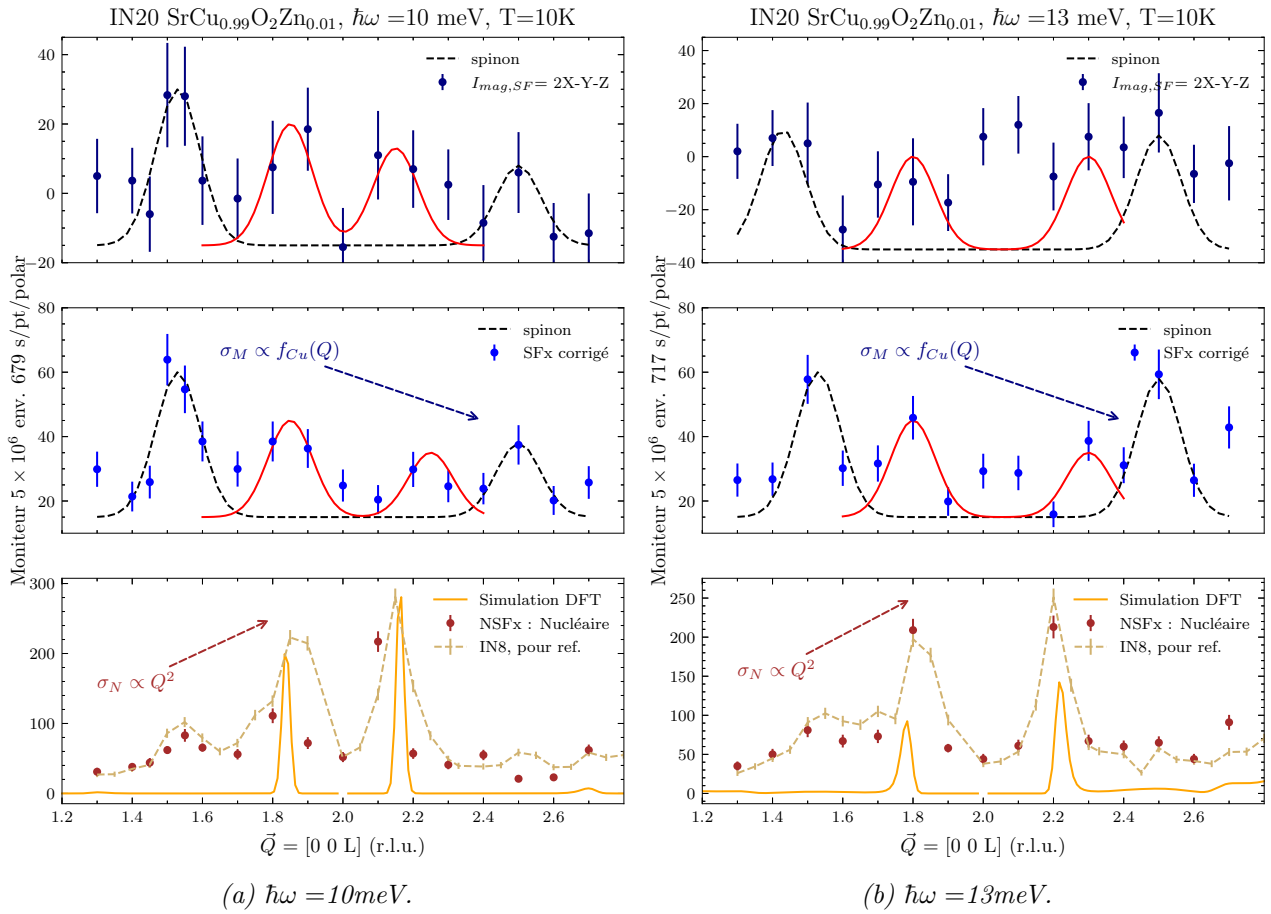


FIGURE 3.14 – Tranches en énergie à  $\omega = 10, 13$  meV. Le panneau inférieur montre l'intensité nucléaire, comparée à la simulation et des mesures inélastiques non polarisées d'un autre spectromètre (IN8), tandis que les autres montrent l'intensité d'origine magnétique.

observé entre  $Q_L = 1.6$  and  $Q_L = 2.4$ , et est mis en évidence en rouge sur la figure. Pareillement, un faible signal est extrait par la seconde méthode.

Le signal extrait en  $Q_L = 1.8$  et  $Q_L = 2.2$  en Figure 3.14a est à la position où le phonon acoustique est attendu, nous pourrions donc penser que cette intensité supplémentaire soit une fuite de polarisation d'un phonon dans le canal SFx. En d'autres termes, un neutron n'ayant pas changé de spin lors de l'interaction avec l'échantillon, qui aurait dû être mesuré dans le canal NSFx, n'a pas été filtré correctement et nous aurions donc mesuré ce signal parasite dans SFx. Si l'on suppose les rapports de flipping constants selon  $Q$ , alors selon cette hypothèse l'intensité mesurée à  $Q_L = 2.2$  devrait être supérieure à celle mesurée en  $Q_L = 1.8$ , or ce n'est pas ce que nous observons. Nous avons montré la comparaison des canaux SF et NSF en Figure 3.14; sur cette figure, l'intensité dans le canal NSFx suit le comportement prescrit tandis que dans le canal SFx, l'intensité semble suivre le facteur de structure magnétique du cuivre selon  $Q$ . Enfin, nous observons une intensité diffusée comparable à celle diffusée par le continuum à deux spinons.

Cette première expérience avec les neutrons polarisés possède néanmoins un faible pouvoir

statistique. De plus, les rapports de flipping n'étaient pas idéaux pour le spectre inélastique. Il est donc probable que le signal mesuré autour de 10 et 13 meV soit la fuite du signal d'un phonon dans le canal SFx. Pour une expérience future, nous proposons de mesurer cette région de l'espace réciproque en priorité, plus longuement, avec des rapports de flipping meilleurs. Une seconde suggestion serait de mesurer le spectre inélastique dans cette région avec une longueur d'onde plus importante, sur un spectromètre froid. Le spectromètre, dans une configuration différente (111), pourrait mesurer le spectre magnétique à bas  $|\vec{Q}|$  et ainsi éviter la pollution du mode phonon. De plus, les spectromètres "froids" obtiennent souvent de meilleurs rapports de flipping que les spectromètres à neutrons thermiques. Enfin, une dernière possibilité pour améliorer la statistique serait de co-aligner plusieurs cristallites dans le faisceau, pour augmenter la probabilité d'interaction avec les neutrons. Cette dernière option semble simple, mais un échantillon plus large implique que le faisceau diffusé pourrait interagir avec plusieurs lames de l'analyseur, et ainsi diminuer encore le rapport de flipping.

### 3.3 Spectre d'excitations magnétiques de $\text{SrCu}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_2$

Le dopage en défauts de spin  $S = 0$  dans les chaînes de spin quantiques implique l'ouverture d'un pseudogap de spin dans le spectre d'excitation accessibles au système. La conséquence pour la conduction thermique est l'arrêt de la conduction d'origine magnétique par les spinons. Il a été étudié dans le passé l'impact de différents dopages comme le zinc ou le magnésium, à hauteur d'un pourcent, sur le site du cuivre dans  $\text{SrCuO}_2$  [12]. Un dopage par un ion plus large, le palladium, est aussi possible et ne distord pas significativement la géométrie locale. Nous supposons que l'effet du dopage d'un ion plus gros impacte plus fortement le système, et l'effet de ce dopage est visible dans l'augmentation du pseudogap de spin. Pour le mesurer, nous avons effectué une expérience de diffusion inélastique des neutrons froids sur le spectromètre 4F2 au LLB. En mesurant la région de l'espace réciproque où le continuum à deux spinons est attendu, mais supprimé par le dopage, on peut remonter au pseudogap de spin  $\Delta$ .

Le modèle proposé par SIMUTIS et al. [114] consiste en trois équations rappelées ci-dessous. La première équation montre que la section efficace d'interaction entre les neutrons et le continuum à eux spinons est le produit de la section efficace d'une chaîne infinie,  $\mathcal{S}_\infty$ , et d'une fonction d'enveloppe  $F_{\Delta L}(\omega)$ , définies par :

$$S(\omega) = S_\infty(\omega) \times F_{\Delta L}(\omega) \quad (3.4)$$

$$S_\infty(\omega) = 1.34 \times \frac{(\gamma r_0)^2 2g^2 k_F}{4\pi J_{AF} k_i} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) [n_B(T, \omega) + 1] \quad (3.5)$$

$$F_{\Delta L}(\omega) = \left(\frac{\Delta_L}{2\hbar\omega}\right)^2 \sinh^{-2}\left(\frac{\Delta_L}{2\hbar\omega}\right) \quad (3.6)$$

Dans cette équation, 1.34 est le résultat de l'Ansatz de Müller,  $g$  est le facteur de Landé,  $(\gamma r_0)^2 = 0.29$  barn,  $J_{AF}$  est la force du super-échange, et  $n_B$  est le facteur de balance détaillé.

En pratique, l'expérience consiste à mesurer le spectre inélastique de  $\text{SrCuO}_2$  dopé, à la position du continuum à deux spinons, selon  $20L$  autour de  $L = \frac{1}{2}$ . Le continuum à deux spinons devrait être une ligne, mais la fonction de résolution du spectromètre trois-axes élargit le signal par une gaussienne. Nous récupérons alors la section efficace totale  $\mathcal{S}(\omega)$  comme l'aire intégrée sous la gaussienne. Nous ajustons ainsi l'amplitude de la gaussienne, en gardant sa largeur fixe, et en utilisant un résultat bien connu

$$A \int e^{-\alpha x^2} = A \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (3.7)$$

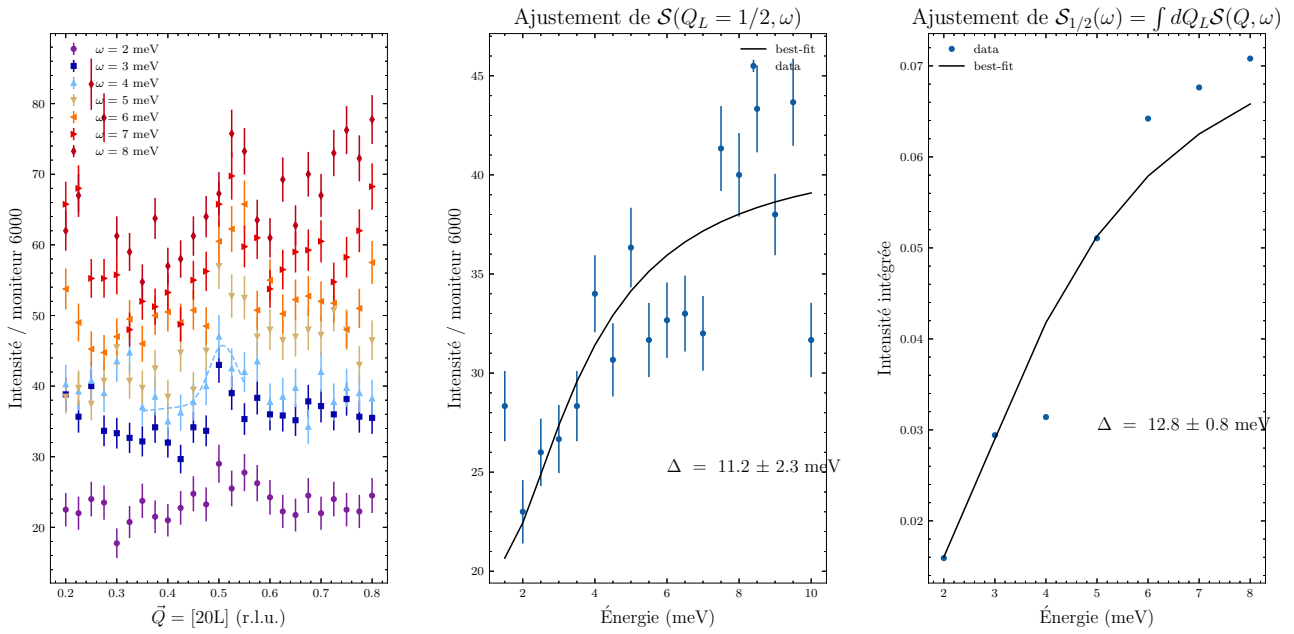


FIGURE 3.15 – a) Tranches en  $\vec{Q}$  à énergie à travers le continuum à deux spinons dans  $\text{SrCu}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_2$ . Un des fits, décrit dans le texte, est porté sur la figure. b) Ajustement par Équation 3.8 de l'intensité mesurée en  $20L = \frac{1}{2}$ . c) Ajustement par Équation 3.8 de l'intensité intégrée selon l'équation 3.7.

Nous avons que l'aire intégrée sous la gaussienne  $\int \mathcal{S}(q, \omega) dq$  donne  $A\sigma\sqrt{2\pi}$ .

Pour ajuster chaque tranche dans le continuum à deux spinons, nous avons ajusté la ligne spectrale  $I(\vec{Q})$  par la somme d'une gaussienne de largeur à mi-hauteur fixée à 0.063 (r.l.u.), et une fonction affine contenant le décalage à l'origine qui modélise le bruit de fond expérimental. On donne à titre d'illustration une des courbes ajustées en Figure 3.15a). Les autres paramètres sont libres. Ce choix permet d'ajuster l'amplitude des gaussiennes pour contenir l'information dans  $\mathcal{S}(Q, \omega)$ , bien que l'amplitude soit corrélée fortement à la largeur de la gaussienne.

On peut voir aussi que seules les données entre  $\omega = 2$  et 8 meV furent intégrés à l'analyse. Le spectre à basse énergie souffre de la diffusion diffuse. À plus haute énergie, le phonon acoustique vient polluer le spectre. On peut voir en Figure 3.7 la présence du phonon acoustique dans la direction 20L autour de 10 meV dans le composé  $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$ . Nous avons donc systématiquement ajusté l'amplitude de la gaussienne entre 0.35 et 0.55 r.l.u.

Nous avons tenté d'extraire le pseudogap de spin par deux méthodes, le fit de l'intensité diffusée en  $\vec{Q} = \frac{1}{2}$ , et celle de l'aire intégrée, par le modèle suivant :

$$y \sim A * F_{\Delta, T=3.15}(\omega) + \text{Noise} \quad (3.8)$$

Le premier ajustement ne laisse libre que les variables  $\Delta$  et l'amplitude  $A$ . En dépit d'une forte corrélations entre ces deux variables, un ajustement satisfaisant est obtenu. Dans le second cas,



l'ajustement converge pour une valeur de  $\Delta$  physiquement peu plausible de 16.6(14) meV. Cet ajustement ne peut converger qu'à condition de fixer la variable Noise, le décalage à l'origine comprenant le bruit de fond de mesure. Mais la valeur à laquelle cette variable est fixée conditionne elle aussi le résultat de  $\Delta$ . Enfin, pour certaines valeurs de Noise, on obtient une valeur du pseudogap de spin plus vraisemblable (voir Figure 3.15c)), mais là encore l'erreur associée au paramètre est bien trop optimiste. Les paramètres sont très fortement corrélés, et les erreurs estimées (par la matrice de covariance) sont trop faibles. Pour résoudre ce problème de régression, nous proposons l'usage d'une régression bayésienne, rendue possible par les méthodes de Monte-Carlo, qui permet d'estimer les paramètres et leurs erreurs plus robustement. Cette analyse est reportée en Annexe B. Nous obtenons un pseudogap de spin de  $\Delta = 12.0(16)$  meV. Par la méthode de Monte-Carlo, nous parvenons à montrer que le pseudogap de spin créé par le dopage d'un ion plus large, le  $\text{Pd}^{2+}$ , impacte plus encore la géométrie et donc le spectre à basse énergie du composé, qui annule donc la conductivité due au spin.

### 3.4 Dynamique de réseau dans $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$

**Motivation**  $\text{SrCuO}_2$  présente une structure avec une double chaîne de spin mais d'autres matériaux de la même famille ont une structure plus simple encore.  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  par exemple est le prototype du modèle de la chaîne de spin de Heisenberg. Le super-échange dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  est plus important que dans  $\text{SrCuO}_2$ , on attend alors une vitesse de groupe plus importante pour les spinons. Aussi, le transport de chaleur imputé aux spinons est possiblement plus important dans ce matériau.

On dispose de mesures de conductivité thermique de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  au laboratoire, ainsi que le savoir-faire pour le synthétiser.  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  présente lui aussi une décroissance anormale des propriétés de conduction le long de la chaîne de spin, et des questions analogues se posent. On cherche alors dans le spectre d'excitations de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  la trace d'un possible couplage entre le spin et les modes du réseau cristallin. La présence d'un amollissement d'un mode phonon en température pourrait indiquer la présence d'un couplage spin-phonon, lequel expliquerait la chute des propriétés thermiques de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  au dessus du pic de conduction thermique.

**Croissance de l'échantillon** Les méthodes de croissance ont été détaillées dans le principe en section 2.1. Par rapport à la croissance de  $\text{SrCuO}_2$ , la croissance de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  nécessite moins de temps pour parvenir à l'état stationnaire, et une plus haute température de synthèse. Le cristal extrait de la croissance étant très pur, il a clivé lors de son extraction du four à images, signe de sa haute qualité et de l'absence de gangue en périphérie des cristaux usuellement synthétisés.



FIGURE 3.16 – Vue du dessus de deux cristallites co-alignées de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , mesurées sur IN8.

**L'échantillon** L'échantillon mesuré consiste en deux cristaux d'environ 1 g de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , montés sur de fines plaques d'aluminium, de sorte à présenter le plan de clivage  $b-c$  dans le plan de

diffusion (voir Figure 3.16). Les cristaux sont fixées sur leur support à l'aide d'une colle fluorée qui évite la diffusion diffuse de l'hydrogène contenu dans les colles usuelles. L'échantillon fut d'abord aligné sur 3T1 et IN3, deux spectromètres 2-axes. Nous y avons trouvé une largeur à mi-hauteur de  $0.23(1)^\circ$  sur le pic de Bragg  $\Gamma_{002}$ , et  $0.31(1)^\circ$  sur le pic de Bragg  $\Gamma_{020}$  sur le spectromètre IN3. Ce décalage est probablement explicable par le fait que le co-alignement, bien que précis au degré près, ne permet pas totalement de confondre les deux cristallites dans le faisceau, et la mosaïcité résultante de l'échantillon apparaît plus importante.

Le calcul approchant la résolution du spectromètre trois axes suppose que les centres diffuseurs sont ponctuels et centrés sur le chemin optique des neutrons. À la forme de l'échantillon en Figure 3.16, on observe que les cristallites sont légèrement décentrés par rapport au centre de rotation du porte échantillon, dégradant possiblement la fonction de résolution [32]. Au cours de cette expérience, nous cherchons la trace de diffusion due au magnétisme du système, qui cause une diffusion faible par rapport au signal nucléaire. La section efficace de diffusion étant faible, nous avons choisi de maximiser le volume échantillon dans le faisceau, ainsi que de mettre à profit la courbure du monochromateur et de l'analyseur, pour maximiser l'intensité diffusée, et ainsi montrer le possible signal magnétique diffusé par l'échantillon.

**Configuration du spectromètre pendant la mesure** L'expérience de diffusion neutronique a eu lieu sur IN8 [25], un spectromètre trois-axes non polarisé à l'ILL. L'échantillon, entouré d'une chaussette d'aluminium, est monté dans un cryostat orange, qui permet de descendre à 4 K. Le couple monochromateur/analyseur utilisé lors de l'expérience est silicium Si(111) sur graphite pyrolytique PG(002) (avec des mosaïcités respectives de  $\approx 0.4^\circ$  et  $0.30^\circ$ ). Pour éliminer les harmoniques parasites, nous avons utilisé un filtre de graphite pyrolytique. La longueur d'onde utilisée est  $k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  tout au long de l'expérience, longueur d'onde pour laquelle les harmoniques sont efficacement filtrées par le filtre de graphite, et qui permet l'exploration d'une large région de l'espace  $(Q, \omega)$ . Aucune collimation supplémentaire fut utilisée. Ce choix permet d'obtenir une résolution minimale en énergie de 0.8 meV en condition de diffusion élastique sur un diffuseur diffus (le Vanadium). Nous avons mesuré des mosaïques apparentes de l'échantillon de  $1^\circ$  et  $1.18^\circ$  respectivement sur les pics de Bragg  $\Gamma_{002}$  et  $\Gamma_{020}$ .

**Résumé des régions sondées** Nous avons mesuré la relation de dispersion des phonons de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  dans les directions de haute symétrie accessibles dans le plan de diffusion (OKL), soit les directions [0K0] et [00L]. Nous avons utilisé le spectromètre dans les conditions de création de phonon, nous avons donc travaillé principalement à 10 K. Puis, nous avons cherché à mettre

Spectro	$\vec{Q}$	Mode	Température (K)
IN8	0 1.3 0 $\rightarrow$ 0 3 0	LA	10
	0 0 2 $\rightarrow$ 0 0 3	LA	10
	0 2 0 $\rightarrow$ 0 2 $\bar{1}$	TA	10
	0 0 2 $\rightarrow$ 0 1 2	TA	10
IN8	0 1.5 0	LA	4, 9, 30, 60, 150, 250
	0 0.2 2	TA	9, 30, 60, 150, 250
	0 0.5 2	TA	4, 9, 30, 60, 150, 250
	0 0.8 2	TA	9, 30, 60, 150, 250
	0 0.4 $\rightarrow$ 0.6 2, $\omega=5,16,24,$	2-Spinon	150,250

TABLE 3.6 – Région  $(\vec{Q}, \omega, T)$  explorée au cours de l'expérience sur le composé  $Sr_2CuO_3$ .

Bragg (020) $\omega$ (meV)	$\sigma$	Bragg (002) $\omega$ (meV)	$\sigma$
15.8	2.2	19.8	3.4
21.9	2.9	25.4	1.2
37.0	1.2	37.9	2.2
41.9	2.2	44.2	1.0

TABLE 3.7 – Énergie des modes propres autour de deux nœuds du réseau réciproque, par diffusion de neutrons.  $\sigma$  représente ici la largeur à mi-hauteur de la lorentzienne utilisée pour ajuster l'intensité spectrale.

en évidence l'effet de la température sur le spectre inélastique en certains points  $Q$  où cet effet nous semblait pouvoir être mis en évidence. Nous avons regardé la rencontre du continuum à deux spinons avec la dispersion des phonons, et aux points d'évitement entre branches phonon. Enfin, nous avons tenté de montrer la présence du continuum à 2-spinon. Un résumé est proposé en Tableau 3.6, et est représenté en Figure 3.17.

### 3.4.1 Comparaison des modes phonon en $\Gamma$ à la littérature

Les phonons dans le composé  $Sr_2CuO_3$  ont été mesurés dans la littérature, par spectroscopie infrarouge et diffusion inélastique Raman. Ces techniques donnent une idée précise des énergies propres des phonons au centre de zone de Brillouin (le point  $\Gamma$ ), mais aussi de leur symétrie. D'autre part, les neutrons peuvent révéler certains modes de vibration dit "muets", qui ne sont pas mesurables par les techniques IR et Raman. Les deux sondes sont donc complémentaires pour comprendre la dynamique de réseau de  $Sr_2CuO_3$ . Les énergies des phonons mesurés par INS au point  $\Gamma$  sont exposées en Tableau 3.7 et sont à comparer à la Tableau 3.8.

Nous observons que les modes à 19.8 meV et 21.9 meV correspondent aux modes actifs en infrarouge à 20.8 et 22.4 meV respectivement. Ces modes sont observés quand le champ électrique, soit le déplacement des ions, est le long de  $\vec{c}$  et  $\vec{b}$  respectivement. Ces modes peuvent être

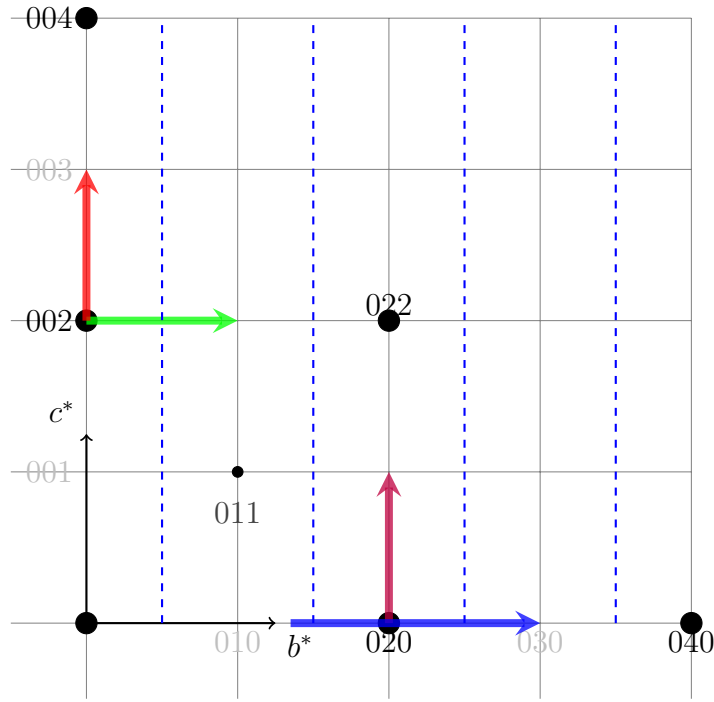


FIGURE 3.17 – Directions de l'espace réciproque explorées au cours de l'expérience, dans le plan de diffusion (0KL). Les points noirs représentent les nœuds de l'espace réciproque  $\vec{G}$  de la maille conventionnelle orthorhombique de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , dont le facteur de structure statique est non nul; le point (011) est distinct de (020) et (002) qui ont le même facteur de structure statique. L'échange d'impulsion  $\vec{Q}$  du neutron est décomposée comme  $\vec{Q} = \vec{G} + \vec{q}$ . Les flèches rouges et bleues représentent les directions sondées pour mesurer les modes de phonon longitudinaux, ayant  $\vec{Q}$  et  $\vec{q}$  le long de  $[00L]$  (resp.  $\vec{q} // [0K0]$ ). Les flèches vertes et violettes représentent la mesure des modes de phonon transverses, ayant  $\vec{Q}$  décomposé comme  $\vec{q} \perp \vec{G}$ . L'énergie échangée par le neutron est indiquée en Tableau 3.6. Les lignes bleues en pointillés représentent la position du continuum à deux spinons à  $q_K = \frac{\pi}{c}$ .

sondés par INS autour des nœuds (002) et (020) de l'espace réciproque, et semblent disperser selon les directions accessibles quand  $\vec{Q} = (002) + [00L]$  and  $(020) + [0K0]$ . Ces deux modes semblent être des modes transverses optiques (TO).

Le mode trouvé à 25.4 meV propageant le long de  $(002) + [00L]$  pourrait correspondre soit au mode à 25.4 meV polarisé z(xx)z dans la notation de Porto<sup>1</sup>, ou au mode à 26.3 meV actif en infrarouge quand le champ électrique  $\vec{E} // \vec{c}$ . Ensuite, le mode intense trouvé à 37.0 meV tant aux centres de zone (020) que (002), peut être attribué au mode actif en infrarouge à 38.2 meV quand le champ électrique  $\vec{E} // \vec{c}$ . Enfin l'intense mode, actif en infrarouge à 42.5 meV quand le champ électrique est polarisé  $\vec{E} // \vec{b}$ , est mesuré en INS autour de 41.9(22) meV et 44.2(10) meV aux nœuds  $\Gamma_{020}$  et  $\Gamma_{002}$  respectivement. Les mesures optiques et neutron s'accordent globalement pour décrire les énergies d'excitations des phonons en  $\Gamma$ . Néanmoins selon la direction  $b^*$ , un

1. L'expérience rapportée a eu lieu dans une géométrie de rétro-diffusion. Les lumières incidente et diffusée ont la même direction de propagation  $\hat{k} = \hat{z}$ , la direction des oxygènes apicaux dans la structure. La lumière incidente et diffusée ont la même direction de polarisation  $\hat{p} = \hat{x}$ , la direction perpendiculaire aux plaquettes de cuivre  $\text{CuO}_4$ . Ainsi, la lumière se propage le long de l'axe  $\vec{a}$  et déplace les atomes le long de  $\vec{c}$ , donc  $\vec{E} // c$ , et excite les modes de phonons transverses.

$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega$ (meV)	Polarisation	Raman	IR
168	20.8	E//c	○	●
181	22.4	E//b	○	●
205	25.4	z(xx)z	●	○
212	26.3	E//c	○	●
308	38.2	E//c	○	●
343	42.5	E//b	○	●
400	49.6	x(zz)x	●	○
480	59.5	x(zz)x O2 vib. mode	●	○
550	68.2	E//b	○	●
569	70.5	E//b	○	●
580	71.9	x(yy)x O <sub>1</sub> mode vibrationnel	●	○
600	74.4	x(yy)x ; Ca <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>3</sub> 600 cm <sup>-1</sup> O <sub>1</sub> mode d'élongation	●	○

TABLE 3.8 – Comparaison bibliographique avec les mesures infrarouges et Raman des modes phonon actifs en  $\Gamma$  chez Lee [65] (IR) et Misochko [75] (Raman).

mode peu intense est trouvé à 15.8(22) meV et ne semble pas avoir d'équivalent dans les mesures IR/Raman rapportées précédemment. Le même mode, propageant supposément le long de  $b^*$ , est mesuré à 18.3 meV en (0 2.1 0) (r.l.u.) ; de l'autre côté du point gamma, une faible intensité spectrale est mesurée à  $\approx 17$  meV en (0 1.9 0). Il n'est pas clair si cet hypothétique phonon, ou celui mesuré à 21.9 meV en  $\Gamma_{020}$ , fait un croisement évité avec la branche acoustique propageant le long de  $b^*$ .

### 3.4.2 Dispersion des phonons dispersant le long de $b^*$

#### Modes longitudinaux (0K0)

En Figure 3.18 est montré la dispersion des phonons longitudinaux propageant le long de la chaîne de spin, dans la direction  $b^*$ . La dispersion des phonons évoque dans l'esprit celle mesurée dans le composé SrCu<sub>0.99</sub>Zn<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub> discuté auparavant. Une branche acoustique raide rencontre une première branche optique O1 en (0 2.35 0) (r.l.u.) puis disparaît ; son intensité semble transférée au mode optique. Les deux modes s'évitent au plus près en (0 2.35 0) (r.l.u.) avec des énergies de 17.7(13) meV et 21.7(15) meV.

Le mode optique plat O1, d'énergie 21 meV, se redresse en (0 2.6 0, 24.7(14) meV) comme s'il suivait la courbure du phonon acoustique. O1 rencontre ensuite une autre branche plate O2 en (0 2.7 0 27 meV), visible dès (0 2.5 0  $\approx 27$  meV). On observe un point trop intense sur la branche correspondant à O2, et semble être une réflexion parasitique mal filtrée par le filtre de graphite. Quatre autres branches optiques sont visibles dans cette direction de l'espace réciproque. Le mode optique O3 démarre autour de  $\Gamma$  en (0 2.1 0 26.6(7) meV) et disperse

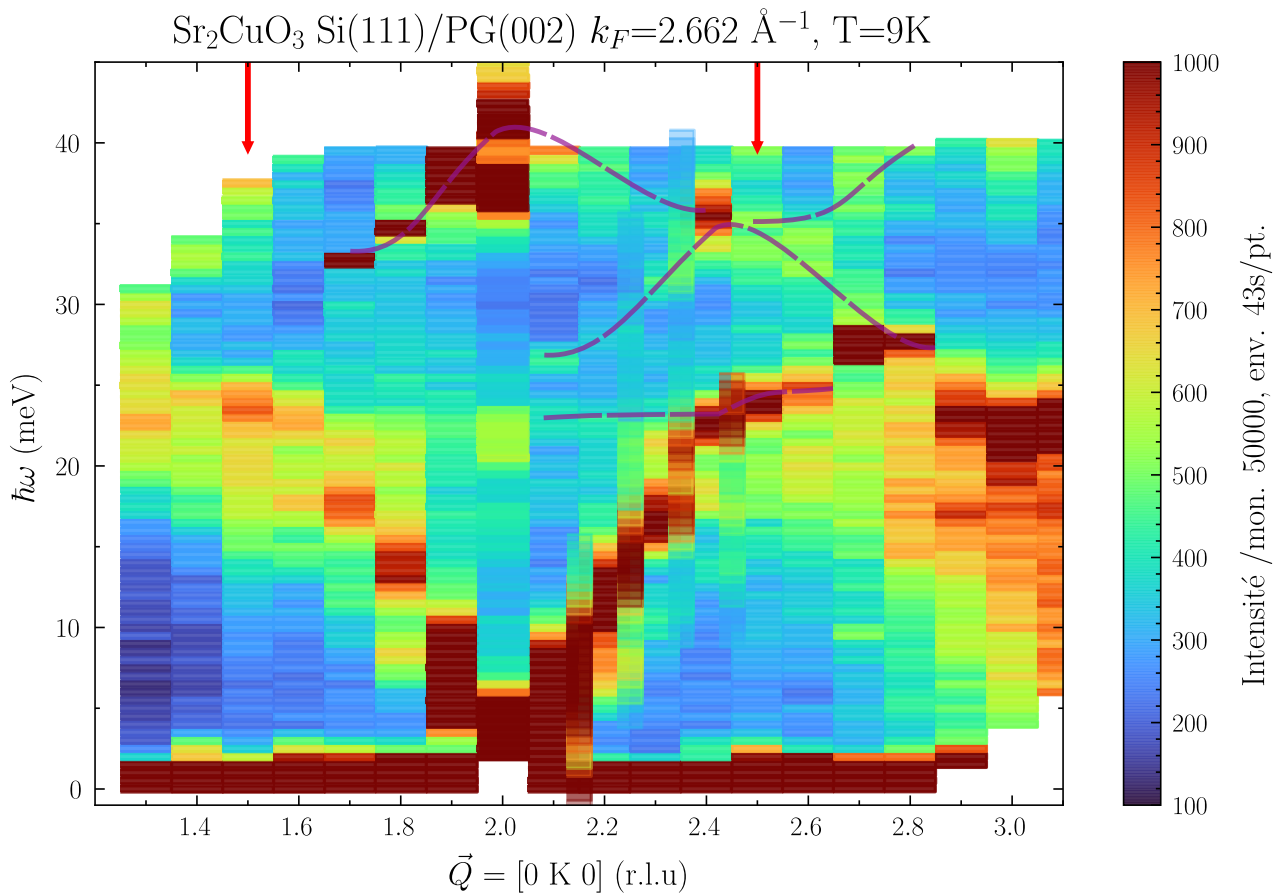


FIGURE 3.18 – Dispersion des phonons longitudinaux dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , dans la direction des chaînes de spins à 10K.

jusque  $(0 \ 2.35 \ 0)$ , ce qui n'est pas usuel pour un phonon optique. La courbure de la branche O3 semble proche de celle des phonons acoustiques (bien qu'avec une vitesse de groupe moindre). En  $C = (0 \ 2.4 \ 0 \ 35.7(16) \text{ meV})$  un point très intense est observé et est possiblement le lieu d'un croisement permis de niveau entre les modes O3 et un mode optique O4 (les branches auraient des symétries différentes). La branche O4 est ténue, et a une vitesse de groupe négative, allant de  $37.1(12) \text{ meV}$  en  $\Gamma_{020}$  à  $35.7(21) \text{ meV}$  en  $(0 \ 2.3 \ 0)$ . La branche O3 n'est pas observée du côté délocalisant, tandis que O4 s'y trouve masquée par deux réflexions parasites.

Du point C germent trois branches optiques. La première O5, celle à la plus grande vitesse de groupe, sort de la région mesurée ( $\hbar\omega > 40 \text{ meV}$ ). O5 est vraisemblablement la continuation de la branche O3. Puis une autre branche O6 remonte après  $(0 \ 2.6 \ 0)$ , avec une courbure ressemblant à celle du phonon acoustique. Une dernière branche O7, descendante, rejoint le point  $(0 \ 2.7 \ 0 \ 27 \text{ meV})$ . O7 est vraisemblablement la continuation de O4, et est observée dans les conditions de défocalisation. Il semble donc y avoir trois branches optiques dispersives dans cette direction ; la branche O3 a une vitesse de groupe positive, et croise O4 qui elle est descendante. Enfin, la branche O6 permet la continuation de la branche acoustique à haute énergie.

Sur cette figure on distingue le continuum à deux spinons en  $(0\ 1.5\ 0)$ , et plus difficilement en  $(0\ 2.5\ 0)$ . La position attendue du continuum est signalée par deux flèches sur la Figure 3.18.

### Modes transverses (0K2)

En Figure 3.19 est montrée la dispersion des phonons transverses, où  $\vec{q}$  est inscrit le long de l'axe de la chaîne de spin  $[0K0]$ . La molle branche acoustique s'aplatit en  $(0\ 0.5\ 2\ 11.8(4)\ \text{meV})$  avant de s'effacer. Depuis le point  $\Gamma_{002}$ , à  $19.8\ \text{meV}$  une branche optique plate, vraisemblablement le mode IR-actif mesuré à  $20.8\ \text{meV } E//c$ , récupère le poids spectral de la branche acoustique dès  $(0\ 0.3\ 2)$ .

À plus haute énergie, une branche optique émerge du point  $\Gamma_{002}$  à  $25.4\ \text{meV}$ , et est identifiée comme le mode Raman-actif à  $25.4\ \text{meV } E//c$ . Cette branche qui propage le long de  $b$  est très ténue, mais devient visible à  $(0\ 0.5\ 2\ 30\ \text{meV})$ . Un autre mode phonon optique descend du point  $(\Gamma_{002}\ 37.9\ \text{meV})$ , et est identifiée comme la branche IR-active mesurée à  $38.2\ \text{meV}$ . Cette branche a une vitesse de groupe négative, et en  $(0\ 0.5\ 2\ 30\ \text{meV})$  semble éviter le croisement avec l'autre branche transverse optique en se redressant.

En  $(0\ 0.5\ 2)$  la relation de dispersion des phonons croise le continuum à deux spinon, particulièrement visible ici. Nous avons cherché l'effet de la température sur le spectre inélastique en ce point, et deux positions voisines  $(0\ 0.2\ 2)$  et  $(0\ 0.8\ 2)$  comme référence.



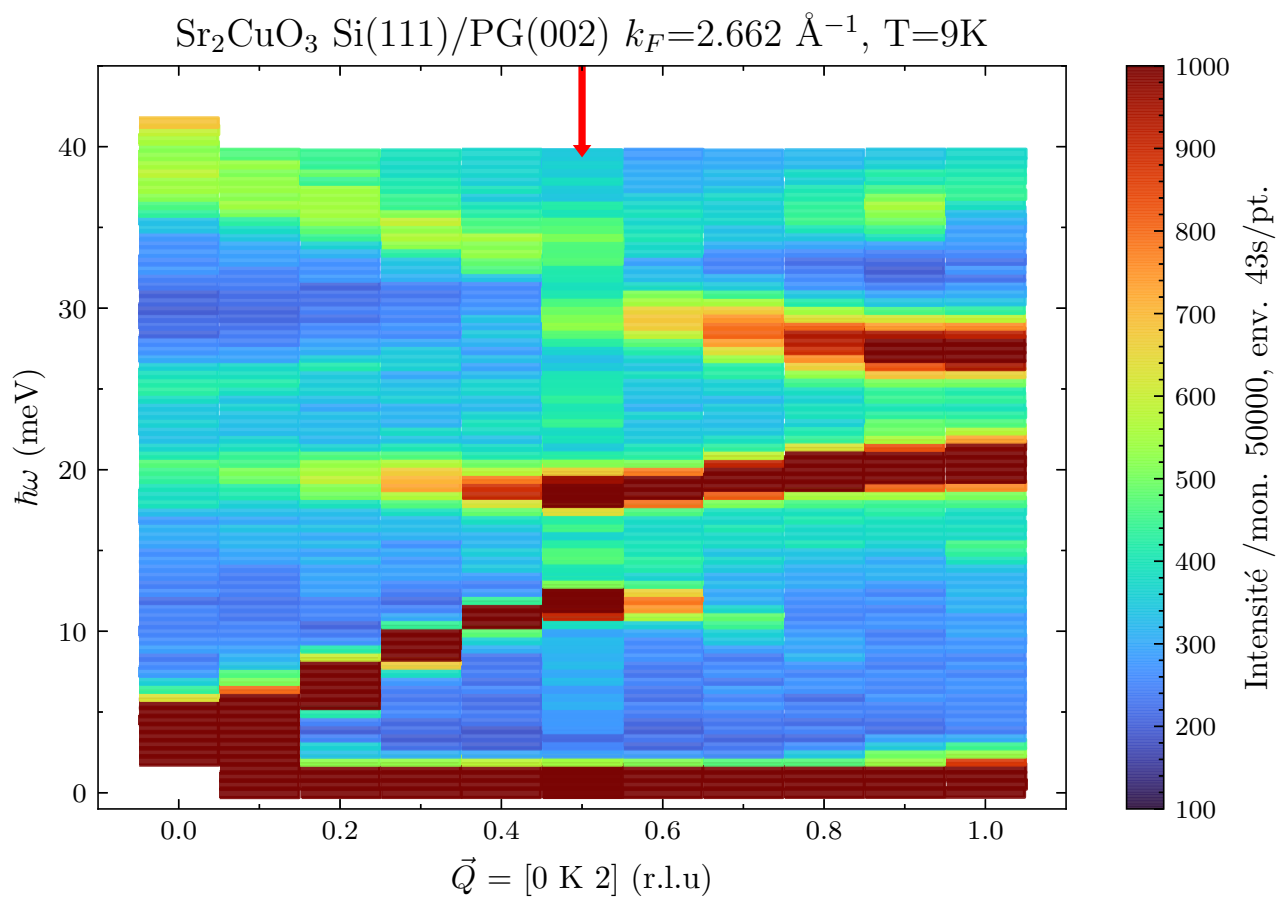


FIGURE 3.19 – Relation de dispersion des phonon transverses dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , propageant le long de  $b^*$ , à 10K.

### 3.4.3 Dispersion des phonons dispersant le long de $c^*$

#### Modes longitudinaux (00L)

La dispersion des phonons longitudinaux, se propageant perpendiculairement aux chaînes de spins, est reproduite en Figure 3.20. La branche acoustique disperse moins vite que dans la direction des chaînes de spins, avec une vitesse de groupe de  $4400(300) \text{ m s}^{-1}$ . La branche acoustique atteint son maximum en  $(15.9(8) \text{ meV}, 00Q_L=2.4)$  puis croise une branche phonon plate. La branche acoustique perd son énergie, jusqu'à atteindre  $\approx 10 \text{ meV}$  en (003) (mais cette région de l'espace réciproque n'est pas mesurable dans ces conditions expérimentales). Au point où la branche acoustique rencontre la branche optique, une branche plate mesurée en  $\Gamma$  à  $21.0(10) \text{ meV}$  devient visible, et reste intense lors de sa propagation jusqu'en (003). Une branche optique, mesurée à  $25.5(5) \text{ meV}$  au point  $\Gamma$  semble se voir transférer du poids spectral dès  $Q_L = 2.3$ , mais deux réflexions parasites le masquent en  $Q_L = 2.6$  et  $2.7$  (r.l.u.). Enfin, on peut supposer la présence d'une branche à haute énergie en bord de zone, autour de  $(37.5(21) \text{ meV}, 00Q_L = 3 \text{ r.l.u.})$ . Ce regain d'énergie a lieu en un point de l'espace réciproque qui semble correspondre à l'intersection entre cette branche optique plate, et le phonon acoustique s'il n'était pas empêché de disperser.

#### Modes transverses (02L)

Il est montré en Figure 3.21 la dispersion des phonons transverses se propageant dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spin,  $\vec{q}/c^*$ .  $q$  est inscrit dans le plan des plaquettes de  $\text{CuO}_4$ , mais est perpendiculaire au chemin d'échange  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ . Un mode acoustique mou croise un mode optique qui descend du point  $\Gamma_{002}$  avec une énergie de  $19.8 \text{ meV}$ . Ce mode est identifié comme étant le mode IR-actif, d'énergie  $20.8 \text{ meV}$  en  $\Gamma$  quand le champ électrique  $\vec{E}/\vec{c}$ . Au croisement en  $Q_L = 2.5$ , les modes ont comme énergie  $14.7$  et  $18.2 \text{ meV}$  respectivement. L'évitement de niveau est suivi en température en Figure 3.23, et discuté ci-après. La branche de moindre énergie s'amollit ensuite jusque  $8.4(35) \text{ meV}$  en bord de zone de Brillouin. Cette branche plate de basse énergie peut être appelée une branche molle. Ce type de branche est souvent indicateur de fragilités dans la structure, et un suivi de l'énergie de ce mode en température permettrait de montrer une possible transition de phase de la structure, cette branche perdant toute son énergie pour devenir une raie de Bragg de la nouvelle phase. On peut donner l'exemple de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , qui subit une distorsion d'un groupe d'espace tétragonal ( $I4/mmm$ ) à un groupe d'espace orthorhombique ( $Bmab$ ) à basse température, tandis que l'énergie du mode mou tend

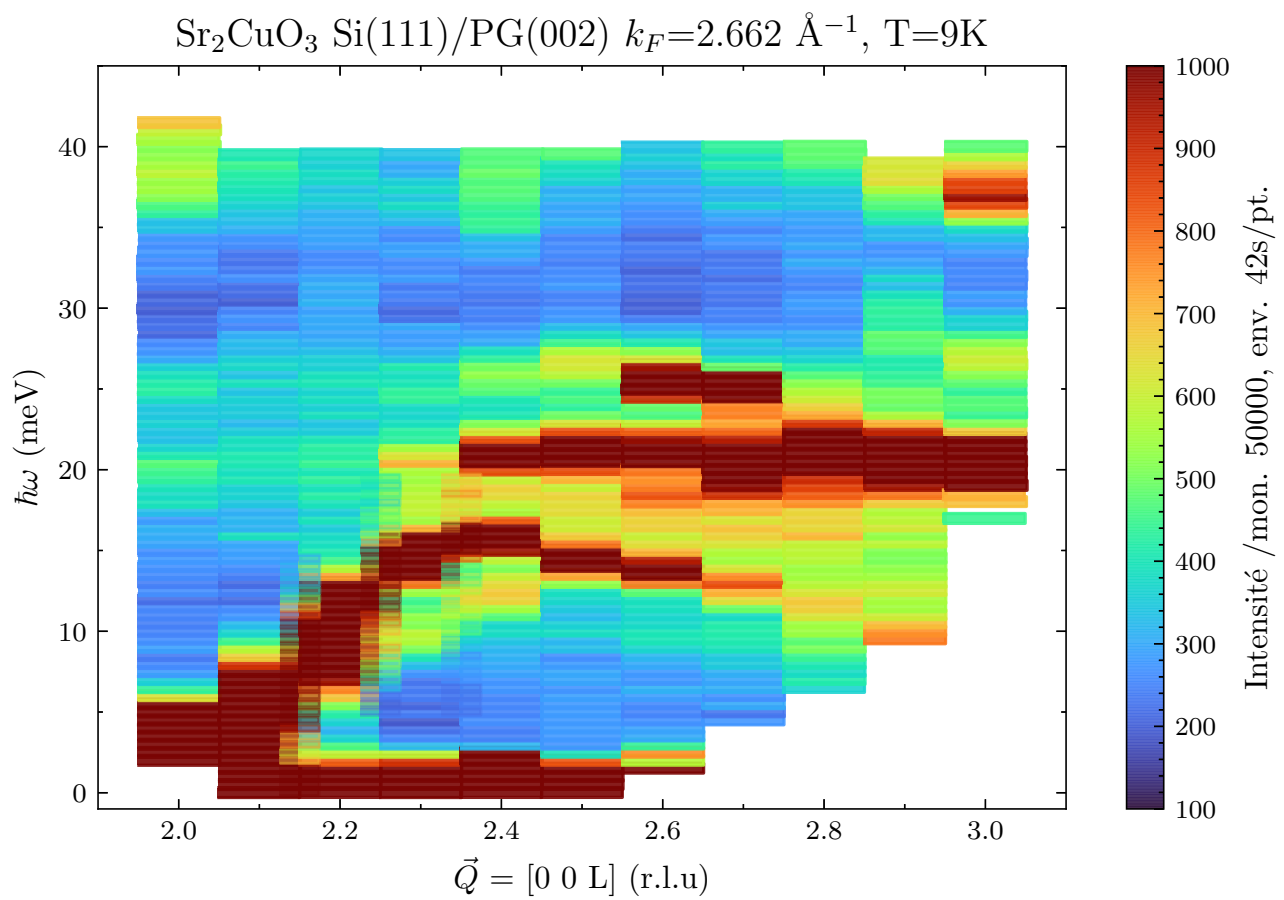


FIGURE 3.20 – Relation de dispersion des longitudinaux dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  propageant perpendiculairement à la chaîne de spins, à 10K.

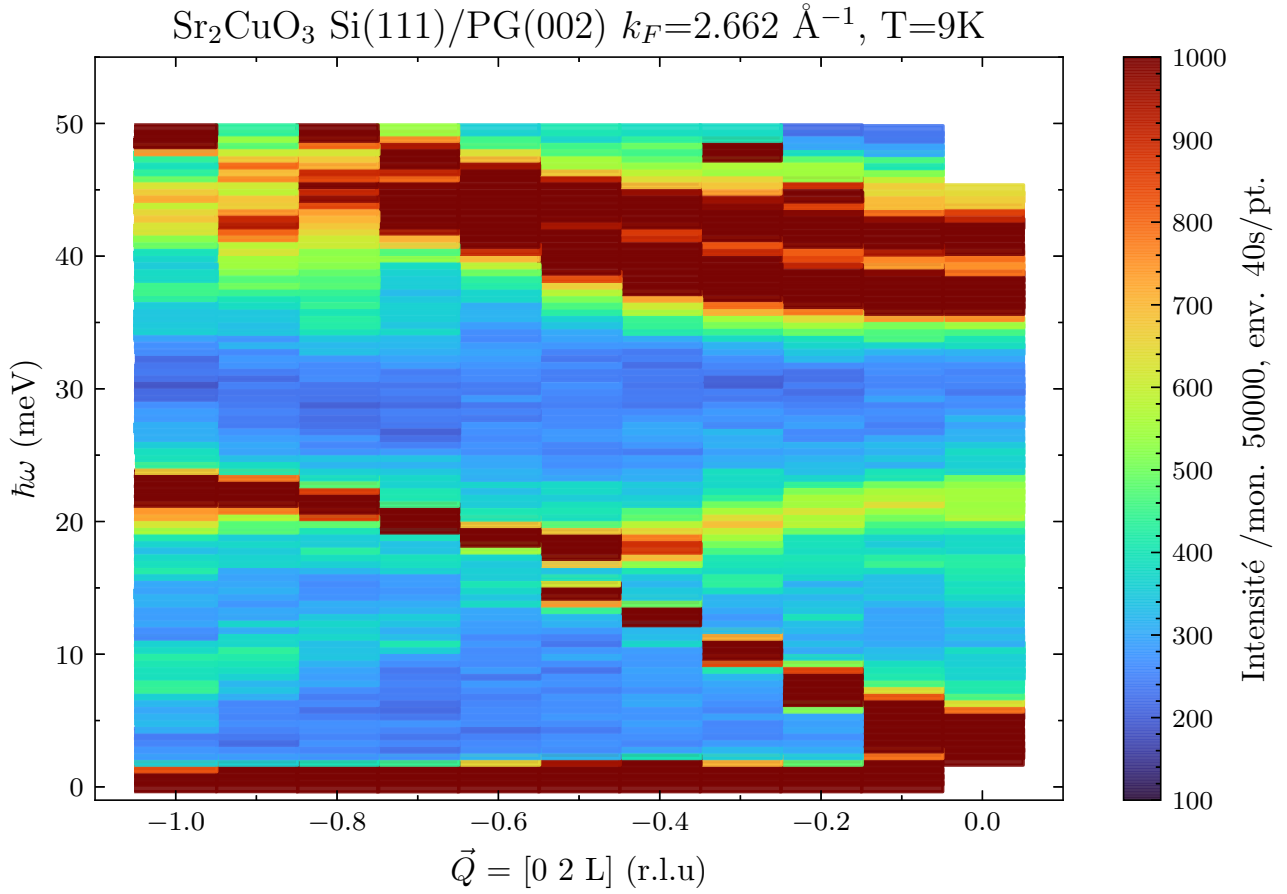


FIGURE 3.21 – Relation de dispersion des phonons dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  propageant le long de  $c^*$ , à 10K.

vers zéro [6, fig. 1].

À plus haute énergie, deux intenses modes optiques se propagent avec une courbure presque quadratique. Ces modes peuvent correspondre aux deux modes IR-actifs à  $38.2 \text{ meV } \vec{E} // \vec{c}$  et  $42.5 \text{ meV } \vec{E} // \vec{b}$ , mais ils sont masqués par une raie de poudre de l'aluminium.

### Continuum à deux spinons

$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  héberge lui aussi des spinons comme excitations magnétiques en son sein, aux températures supérieures à  $T_N = 5.4 \text{ K}$  [59]. Les spinons ont été mis en évidence dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  par diffusion résonnante inélastique des rayons X [106], mais pas par diffusion des neutrons. Nous avons tenté de montrer la présence du continuum à deux spinons par diffusion inélastique des neutrons, en effectuant des tranches à énergies constantes, ou scan en  $Q$ , entre les surfaces d'énergies des phonons.

Le continuum à deux spinons est difficilement visible sur les scans en  $Q$  en Figure 3.22. On devine néanmoins un signal à la position attendue, en  $q_K = \frac{1}{2}$ , de 50 coups au dessus du bruit de fond, pour la mesure effectuée à T=150 K. Pour mieux l'observer, nous pourrions utiliser une collimation plus stricte, et une longueur d'onde plus grande, afin que la fonction de résolution

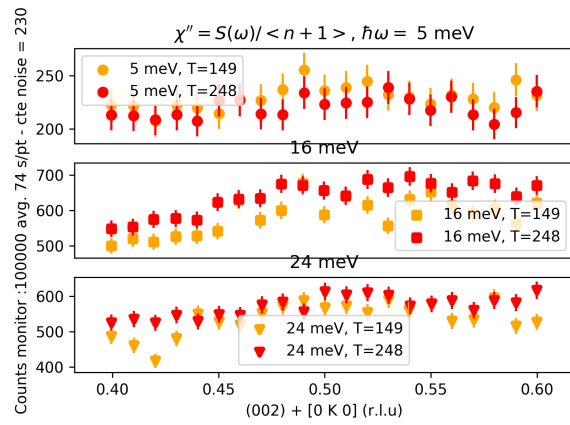


FIGURE 3.22 – Mesures à énergie constante à 150 K et 250 K à la position du continuum à deux spinons dans  $Sr_2CuO_3$ .

intègre moins de signal incohérent de part et d'autre du continuum.

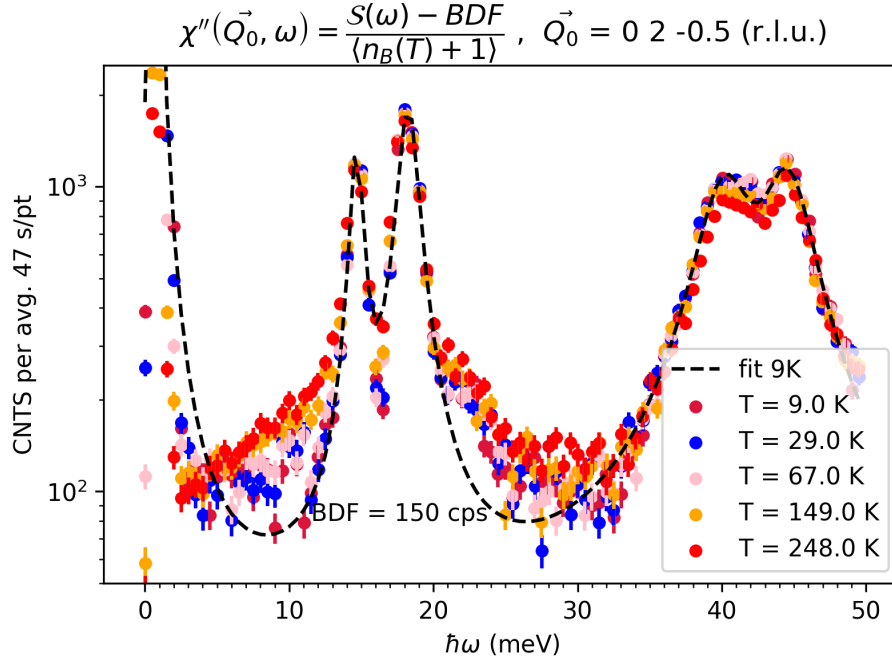


FIGURE 3.23 – Évolution en température de l'évitement de niveau des phonons transverses propageant le long de  $c^*$ , entre 10 et 250 K.

### 3.4.4 Évolution en température des évitements de niveau

#### Modes transverses (02L)

En Figure 3.21 nous présentons une tranche en énergie à travers la dispersion des phonons acoustiques transverses, au point  $\vec{Q} = (0 \ 2 \ \frac{1}{2})$ . On y observe un évitement de niveau entre un mode acoustique mou et un mode optique "concave" d'une part, et un mode optique proche en énergie d'une réflexion parasitique due à une raie de poudre de l'aluminium de l'environnement échantillon. Au même point dans l'espace réciproque, nous avons mesuré le spectre inélastique aux températures (10, 30, 65, 150, 250 K) Figure 3.23. Pour prendre en compte l'effet de peuplement thermique, les données ont été corrigées en soustrayant un bruit de fond constant, et en divisant par le facteur de balance détaillée. Cette constante a été déterminée à basse température dans la partie du spectre d'excitations ne contenant que de la diffusion diffuse, et a pour valeur 150 coups/47s. La susceptibilité résultante  $\chi''$  est ajustée par une somme de 5 Lorentziennes et d'une constante, laquelle encapsule la diffusion diffuse de l'échantillon.

Le mode acoustique, et le mode optique aux énergies 14.7(4) meV et 18.2(7) meV semblent insensibles à la température, tant en amplitude qu'en largeur spectrale. Pareillement, les deux modes à haute énergie à 40.2(18) meV et 44.6(17) meV ne semblent pas affectés. Il semble que le mode à 40.2 meV devient légèrement asymétrique avec la température. Ce modèle simple ne prend pas en compte un épaulement au mode à 18.2 meV, possiblement causé par un mode

phonon optique supplémentaire. Pourtant, ce mode ne semble pas disperser en Figure 3.21. Un autre mode ténu semble émerger sur les données mesurées à 250 K à 30 meV.

Enfin, l'épaule mesuré à 10 meV semble augmenter avec la température. On peut supposer qu'il s'agit du mode transverse mesuré en  $(0\ 0.5\ 2\ 11.8(4)\ \text{meV})$ . Puisqu'ayant une énergie moindre, son peuplement thermique est plus important en température.

### Modes transverses (0K2)

En Figure 3.24 nous montrons la susceptibilité en trois points  $\vec{Q}$  le long de 0K2. Le panneau au centre du triptyque est la mesure de la susceptibilité généralisée à la position du continuum à deux spinons. Les modes phonon sont ajustés par une somme de 4 Lorentziennes, et d'une constante modélisant la combinaison du bruit de fond instrumental et la diffusion incohérente de l'échantillon et de son environnement comme constants dans l'intervalle d'énergie considéré. Seul l'ajustement effectué à 9 K est montré en pointillés comme guide visuel.

Les quatre pics n'évoluent pas en température, une fois que le facteur de balance détaillé est pris en compte. En  $Q = (0\ 0.5\ 2)$ , représenté sur le panneau central de la Figure 3.24, est néanmoins observée de l'intensité à 6.5(17) meV, quand  $T < T_N$ , qui n'est pas prise en compte par le fit ; ce signal pourrait être un mode magnon transverse. Enfin le mode en  $Q = (0\ 0.8\ 2\ 37.0(27)\ \text{meV})$  à 9 K s'adoucit légèrement vers 36.4(22) meV à 250 K, mais la différence n'est pas significative.

Tant en  $Q = (0\ 0.2\ 2)$  qu'en  $(0\ 0.8\ 2)$ , aux températures  $T > 100\ \text{K}$  on observe une intensité croissante aux énergies 14 meV et 10 meV respectivement. À 250 K la retombée de la branche acoustique est plus prononcée ; la branche est presque plate en cette position de la dispersion.

Comme la branche est plate en cette position, la densité d'état des phonons doit présenter un pic à cette énergie ; cette branche est préférentiellement occupée thermiquement quand la température du système augmente. Par ailleurs, cette branche étant peu dispersive, les porteurs thermiques sont peu mobiles, et ainsi ces modes se comportent comme des puits d'énergie thermique. La présence de ces modes plats pourraient expliquer le comportement thermique des matériaux étudiés.

### Modes longitudinaux (0K0)

En Figure 3.25 sont représentées les données mesurées à la position du continuum à deux spinons, à différentes températures. Nous avons décidé de mesurer le continuum à deux spinons à un plus faible échange d'impulsion  $|\vec{Q}|$ , qui favorise la diffusion magnétique, car le facteur

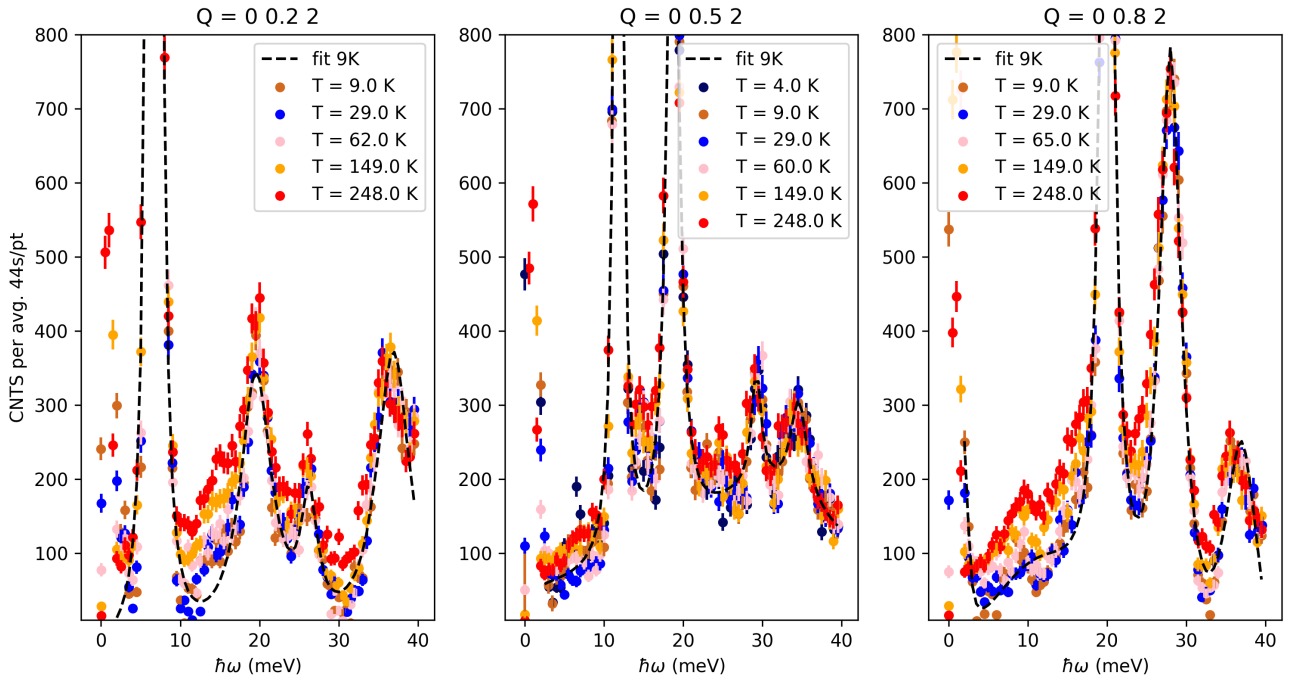


FIGURE 3.24 – Évolution en température de l'évitement de niveau des phonons transverses de  $Sr_2CuO_3$  propageant le long de  $b^*$ , entre 10 et 250 K.

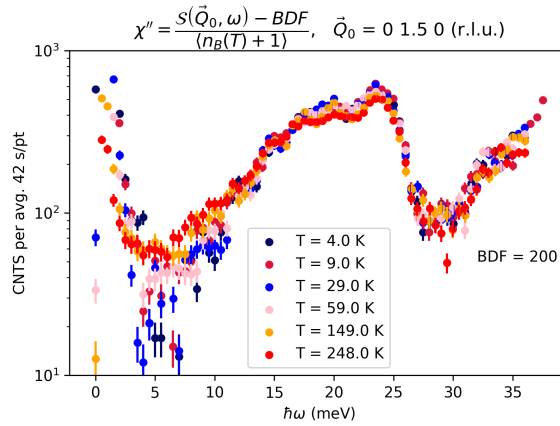


FIGURE 3.25 – Scans en énergie entre 4 K et 250 K, à la position de l'espace réciproque du continuum à deux spinons dans  $Sr_2CuO_3$ .

de forme magnétique du cuivre y est plus important. Les modes phonon sont difficilement séparables en ce point, et l'hypothèse d'un bruit de fond constant semble inadaptée à la présence du continuum à deux spinons. Nous observons que les positions et largeurs spectrales des phonons sont insensibles à la température. Seul le secteur à basse énergie semble diffuser plus intensément à haute température. Nous avons déterminé le bruit de fond constant à 10 K, ce qui prend en compte la diffusion diffuse de l'échantillon, et le bruit du spectromètre.



### 3.4.5 Anomalie dans la susceptibilité phonon

En Figure 3.26 nous avons tracé la susceptibilité phonon dans la direction des chaînes de spins. Nous avons soustrait un bruit de fond constant, et divisé l'intensité résultante par le produit du facteur de balance détaillée et du carré du module de  $\vec{Q}$ . Enfin, nous avons corrigé les données d'un facteur supplémentaire,  $\overline{DW}$  qui prend en compte le terme de Debye-Waller dans la section efficace. Dans la formule de la section efficace, chaque atome est pondéré d'un facteur d'agitation thermique propre, déterminé par diffraction des rayons X [12, Table 3.2]. De ces informations, nous pouvons le prendre en compte lors de la simulation des données par un code de calcul. Pour la correction des données expérimentales en revanche, il n'est pas vraiment possible de corriger l'apport de chaque atome  $\ell$  à l'intensité mesurée. Nous introduisons donc un facteur de Debye-Waller moyen,  $\overline{DW}$ , lequel impacte la section efficace selon  $|\vec{Q}|$  un facteur multiplicatif :

$$\overline{DW} = \exp(-DW_{\ell}Q^2/((4\pi)^2)) \quad (3.9)$$

Nous divisons alors l'intensité mesurée, soustraite d'une intensité constante contenant la diffusion diffuse de l'échantillon, par le produit de  $Q^2$ , le facteur de balance détaillée et  $\overline{DW}$ , pour obtenir la fonction de diffusion, et compenser les effets attendus de la mesure à plus haut  $Q$ . Nous observons une tendance anormale pour la susceptibilité. La susceptibilité devait être constante en  $\vec{Q}$ , tandis qu'on observe une susceptibilité plus importante à bas  $|\vec{Q}|$ , à l'instar de  $\text{SrCu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$ . Puisque le facteur de forme magnétique du cuivre, responsable de l'intensité magnétique diffusée, est plus fort à faible  $|\vec{Q}|$ , nous supposons que cette intensité diffusée est d'origine magnétique.

Branche acoustique	$v_g$ (m s <sup>-1</sup> )
LA $b^*$	5510(230)
LA $c^*$	4400(170)
TA $b^*$	2815(120)
TA $c^*$	2815(120)

TABLE 3.9 – Vitesses de groupe des phonons acoustiques dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ .

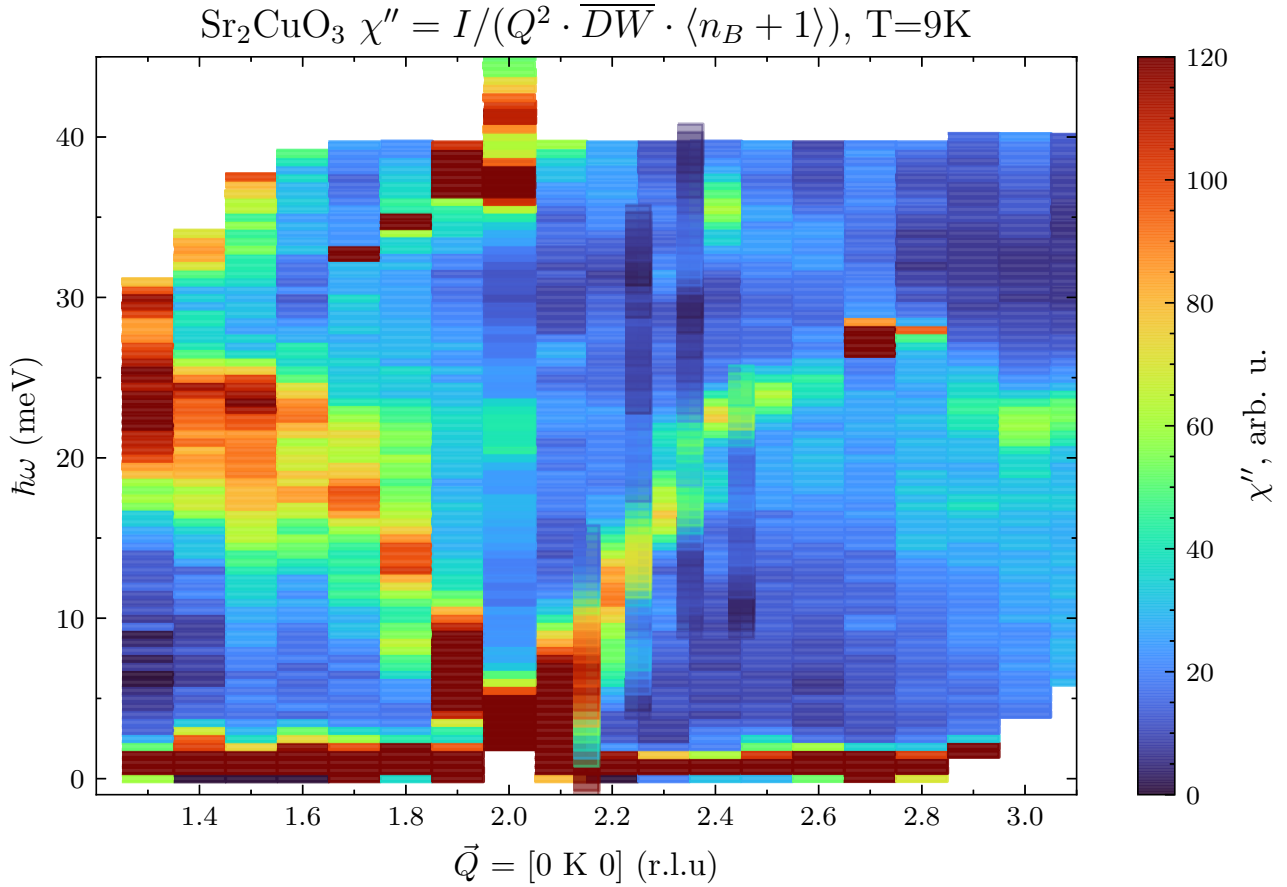


FIGURE 3.26 – Susceptibilité phonon dans la direction des chaînes de spin.

### 3.5 Conclusion partielle

La mesure des phonons de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  est compatible avec les mesures de diffusion Raman et infrarouge présentes dans la littérature. La possibilité d’explorer ce spectre phonon au delà du point  $\Gamma$  par INS a permis de révéler la présence d’évitements de niveaux multiples, de branches molles, et possiblement un mode muet. La polarisation, ou la symétrie de chaque mode phonon n’est pas encore disponible. Dans la direction transverse aux chaînes de spins, la branche TA s’aplatit à basse énergie ( $\approx 8 \text{ meV}$ ) en bord de zone de Brillouin. Ce mode constitue un ”puits” d’énergie thermique, qui participe à expliquer les propriétés thermiques du composé. Dans une future expérience, il pourrait être intéressant de suivre en température l’énergie et la largeur spectrale de ce mode, pour vérifier si son occupation change avec la température.

Dans la direction de la chaîne de spins, les modes optiques à basse énergie empêchent la dispersion de la branche acoustique rigide, et créent des évitements de niveaux et transferts de poids spectral multiples. Cela indique que la partie de la conductivité thermique phononique seule est modifiée dès  $17 \text{ meV}$ . D’autre part, l’intensité diffusée à bas  $|\vec{Q}|$  semble anormale, à l’instar de ce qui a été mesuré dans  $\text{SrCuO}_2$  et présenté en section 3.1.1. Cette intensité

anormale pourrait indiquer un couplage, ou une hybridation entre les phonons et le magnétisme du système. Enfin, nous observons l'anisotropie des vitesses de groupe des phonons acoustiques, tant dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  que dans  $\text{SrCuO}_2$ . Les modes optiques plats, qui croisent la dispersion des phonons acoustiques le long des chaînes de spin, sont à moins haute énergie dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  que dans  $\text{SrCuO}_2$ , aussi on peut supposer qu'ils sont limitants pour le transport de chaleur purement phononique. Nous avons donc tenté de changer les énergies propres de ces phonons optiques par substitution du cation compensateur de charge dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , en synthétisant puis étudiant la dynamique de réseau du composé  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ .

# Chapitre 4

## Synthèse et étude de $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$

De l'étude du spectre de phonons de  $\text{SrCuO}_2$ , il ressort que les modes plats à basse énergie limitent l'espace des phases disponible des porteurs de chaleur. L'énergie thermique est alors déversée dans des modes "plats", peu dispersifs, peu enclins à propager l'énergie à travers le matériau. Ces modes sont imputables au mouvement des cations compensateur de charge  $\text{Sr}^{2+}$ . On sait par ailleurs qu'il existe une solution solide de substitution sur le site du cation compensateur de charge  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$  dans le système  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , sans que la structure de l'oxyde change (groupe d'espace  $\text{Immm}$ ).

La fréquence propre  $\omega$  d'un oscillateur harmonique de raideur  $k$  et de masse  $m$  est donnée par la loi de Hooke,  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . Il y a donc deux façons d'influer sur l'énergie propre de ce mode, en changeant la masse de l'ion, ou en modifiant la constante de force. L'électronégativité sur l'échelle de Pauling de Ca et Sr valent respectivement 1 et 0.95, et l'oxygène a une électronégativité de 3,44. Ainsi, le type de liaison chimique, conditionné par la différence d'électronégativité, ne sera pas affecté par la substitution, et on peut supposer une force de liaison Ca–O analogue à Sr–O. En revanche, en passant d'une période à l'autre, la masse de l'ion compensateur de charge change pour moitié ( $m(\text{Sr}) = 87u, m(\text{Ca}) = 40u$ ). Ainsi, on s'attend par cette substitution à agrandir l'espace des phases disponibles aux phonons conducteurs de chaleur dans le système, et permettre en principe une plus grande conductivité thermique dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ .

### 4.1 Synthèse et caractérisation de $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$

Pour étudier les propriétés de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , il nous faut en premier lieu le synthétiser sous forme monocristalline. Nous avons décrit en section 2.1 la méthode de synthèse au four à image.

Sans rappeler les généralités de la synthèse, nous développons ici les spécificités qu'imposent la synthèse du composé  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ .

**Contrôle de la température de la zone chaude** Nous avons vu en figure 2.3b le diagramme de phase binaire  $\text{CaO}-\text{CuO}$ . Rappelons ici la proximité des températures de fusion de deux composés stables dans le diagramme de phase,  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , avec des températures de fusion à l'air de  $T_F = 1018(2)^\circ\text{C}$  et  $1034(2)^\circ\text{C}$ , respectivement. Le four à image ne permet pas un contrôle à la dizaine de degrés de la zone chaude, aussi il s'avère délicat de produire avec certitude une phase ou l'autre.

Pour contrôler la température effective dans la zone chaude à l'état stationnaire, nous avons utilisé un pyromètre infrarouge IR-AH du fabricant CHINO. Le pyromètre se monte sur un trépied à poser devant le four à image, et permet une visée optique dans l'entrefer des quatre miroirs du four à image. Le pyromètre est précis, mais la mise au point est difficile à confirmer, et le cercle de mesure de température est parfois plus large que les "hanches" de la zone chaude à l'état stationnaire. Il faut donc effectuer plusieurs mesures en reprenant la mise au point, et en visant de préférence le cristal en train de croître. La mesure au pyromètre donne donc une indication de la température de croissance du cristal, avec une précision estimée à  $15^\circ\text{C}$ . Pareille mesure permet donc de savoir si on se situe au bon endroit du diagramme de phase, mais n'est pas l'assurance que la synthèse de la bonne phase a lieu dans le four à image.

**Essais en pression** Les premières tentatives de synthèse de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  étaient infructueuses, car la phase  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  croissait en quantité relative importante, grâce aux analyses par microscopie électronique MEB. Nous avons donc pensé à influencer par un champ externe le processus de croissance cristalline. En effet, on sait que les lignes sur les diagrammes de phases correspondent aux équilibres dictés par  $\Delta G = 0$ . L'énergie libre de Gibbs  $G$  est fonction des variables d'état comme  $G(P, T) = U + PV - TS$ . Au sein du four à image, nous pouvons influencer sur la température  $T$ , mais aussi appliquer une pression partielle d'oxygène  $P$  supplémentaire. En appliquant une légère surpression  $P$  dans l'enceinte d'oxygène entourant la zone liquide, on augmente la température nécessaire à atteindre pour stabiliser la phase d'intérêt. On peut donc décaler les invariants du diagramme de phase par l'application d'une surpression, et espérer augmenter la différence de températures de fusion  $T_F$  entre  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ . Dans le composé à fusion incongruente  $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , l'application d'une pression partielle de 7 bar d'oxygène rend un composé à fusion incongruente congruent [39].

Nous observons empiriquement que la température de fusion augmente dès l'ajout d'un bar

de surpression. De plus, nous observons que dans la zone liquide se forment moins de bulles lors de la fusion de la pastille, et pendant la décomposition du barreau durant les 24 premières heures de croissance. De plus, l'ajout de la pression permettrait d'atteindre plus vite la température de l'état stationnaire, car empiriquement la température de fusion semble plus importante sous pression. Néanmoins, plusieurs tentatives de croissance sous pression constante s'avèrent infructueuses, la croissance bien que stationnaire produit des échantillons polycristallins bien que de la bonne composition chimique. La pression partielle d'oxygène est donc un allié idéal pour amorcer la croissance de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , avant de diminuer lentement la pression vers des conditions de croissance sous flux d'oxygène après une quinzaine d'heures de croissance.

**Reproductibilité** Beaucoup de tentatives de croissance de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , réalisées dans les mêmes conditions se sont soldées par un échec. Dans certains cas exceptionnels, la croissance a produit un monocristal. Nous avons donc cherché à reproduire une expérience de croissance cristalline à l'identique pour valider la reproductibilité du processus de synthèse des échantillons. Un premier cristal, contenant beaucoup d'impuretés, fut mesuré lors du premier temps de faisceau sur le spectromètre 2T. Le second cristal, plus large et plus pur, fut mesuré sur le spectromètre IN8. Enfin, le cristal issu de la dernière croissance, assurant la reproductibilité du processus de synthèse (après 6 échecs répétés), a donné les échantillons servant aux mesures du transport de chaleur. Dans tous ces cas, les monocristaux produits contiennent des phases supplémentaires qui pourraient altérer les propriétés mesurées dans l'échantillon. Par exemple, la présence d'impuretés magnétiques ajouterait une contribution Schottky à la chaleur spécifique du composé, qui risque de masquer l'entropie du système de spin. Nous présentons donc l'analyse des impuretés présents dans le cristal.

#### 4.1.1 Analyse des phases secondaires dans $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$

Les échantillons de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{SrCu}_{99\%}\text{O}_2\text{Pd}_{1\%}$  ne présentent aucune phase secondaire visible par diffraction des rayons X, dont la sensibilité aux phases secondaires est de l'ordre du pourcent. Des études préalables montrent l'absence de phases secondaires dans les échantillons de  $\text{SrCu}_{99\%}\text{O}_2\text{Pd}_{1\%}$  par cartographie chimique au MEB. En revanche,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  présente lors des différentes synthèses des inclusions des autres phases secondaires,  $\text{CaO}$  et  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ . Pour le montrer, il a été mesuré un diffractogramme aux rayons X sur un échantillon de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  issu d'une croissance réussie au four à image. Pour révéler les phases secondaires, l'acquisition s'est tenue sur une durée particulièrement longue, 40H. La poudre est composée pour majorité du composé  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  comme attendu, mais on observe deux raies supplémentaires à bas angle,

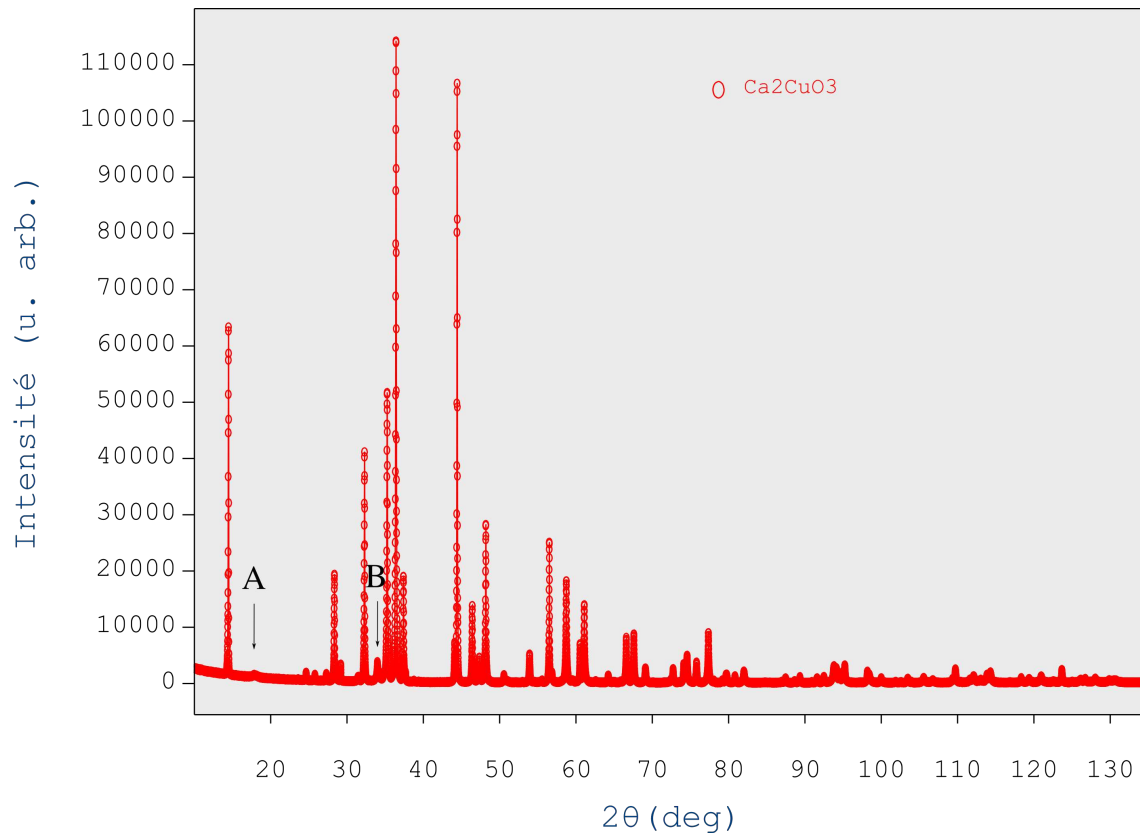


FIGURE 4.1 – Diffraction des rayons X sur poudre de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , obtenu par broyage d'un cristal. La longueur d'onde utilisée est la raie alpha du cuivre,  $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}^{-1}$ . Les raies annotées A et B correspondent respectivement à  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  et à  $\text{CaO}$ .

à  $2\theta = 18^\circ$  et  $2\theta = 34^\circ$ . La première raie est très aplatie, et est imputable seulement à la raie de Bragg (200) de  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  prévue à  $18^\circ$ . La seconde est plus intense, et correspond à la raie (011) de  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , prévue à  $2\theta = 33.5^\circ$ . Enfin, la raie supplémentaire la plus intense mesurée à  $2\theta = 54^\circ$  correspond à la raie (220) de  $\text{CaO}$ .

Nous souhaitons savoir si les précipités s'insèrent dans la matrice cristalline de façon transparente, ou forment un agrégat. Le plan de clivage d'un cristal est étudié par des techniques de microscopie optique et électronique. Deux tronçons sont étudiés, un correspondant au début de la croissance (BOT), et un second en fin de croissance (TOP), sur les plans de clivage du cristal.

Le plan de clivage étudié fait un axe d'environ  $20^\circ$  avec l'axe de croissance. Pour vérifier que le cristal est monocristallin de part en part, on coule les deux plans de clivage dans de la résine à solidification à froid (résine Presi KM-U) et polissons optiquement pour observer l'échantillon de plusieurs façons. Les échantillons sont d'abord polis au SiC P1200 pendant 10 min sur polisseuse avec pression manuelle, et en utilisant comme lubrifiant de l'éthanol absolu. Puis ils subissent 2h30 de polissage à 6 microns en solution anhydre (base alcool).

Le polissage initial n'a pas totalement rattrapé la planéité de l'échantillon, aussi le bord

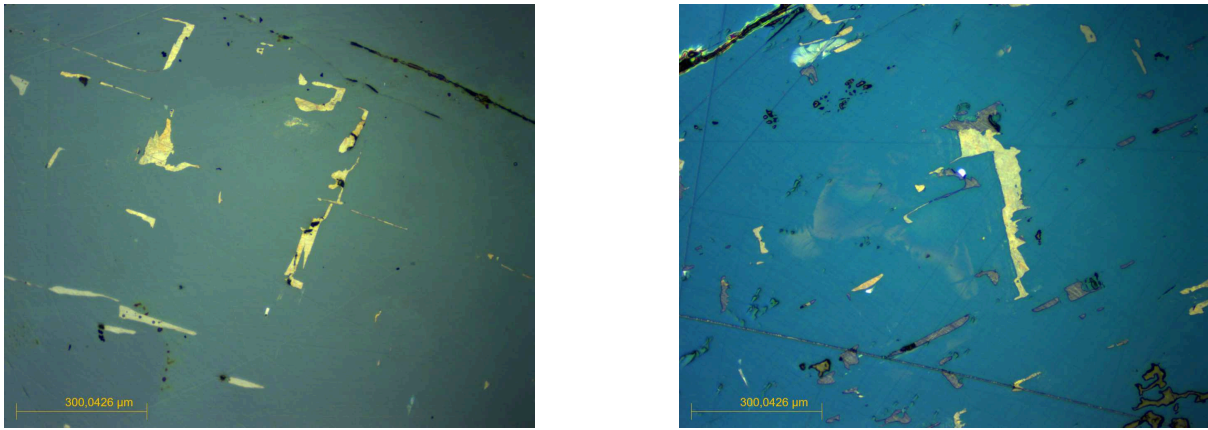


FIGURE 4.2 – Deux images de microscopie en lumière polarisée des échantillons TOP et BOT préparés identiquement de l'échantillon de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ .

de l'échantillon au plus près du tronçon central n'est pas poli pareillement. Il y a donc un tilt conséquent entre le plan poli et l'horizontale du laboratoire. Puis les deux échantillons subissent 30 min de polissage 1 micron sur disque feutré pour autoriser une mesure MEB. Les images de microscopie optique sont montrées ci-dessous en Figure 4.2 pour les deux échantillons.

Les images présentent le cœur de l'échantillon, qui a une section elliptique. Au centre de l'échantillon on observe la présence de précipités de taille supérieure au micron. Ces précipités présentent des morphologies tantôt en aiguille, tantôt des angles droits. Ces précipités sont donc présents de part en part de l'échantillon, au cœur de la matrice majoritaire  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . Sur les bords de l'échantillon, de multiples cratères sont visibles. Ce sont des arrachements matière. Dans ces creux, on devine que le même matériau en inclusion dans la matrice de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  se dépose là. Nous souhaitons vérifier la nature chimique de ces inclusions dans le matériau.

**MEB** Des images de microscopie électronique ont été réalisées par Dr. Céline Byl sur les échantillons polis au diamant 1 micron, recouverts de graphite pour évacuer les charges de surface. Le microscope utilisé est un MEB-FEG ZEISS Sigma HD, utilisant une tension d'accélération de 15 kV. L'image formée par les électrons rétrodiffusés permet de former une image qui présente un contraste chimique, car les électrons rétrodiffusés sont sensibles au nombre de charges  $Z$  moyen de la surface du matériau. D'autre part, l'analyse quantitative EDS repose sur l'émission de rayons X par le matériau, générés par le bombardement des électrons sur la surface. Le rapport des aires intégrées Ca sur Cu donne la fraction atomique de chaque élément présent dans l'échantillon, et indique donc la phase la plus vraisemblable en l'endroit imagé de l'échantillon. Les échantillons polis au 1 micron sur feutre ont une concavité qui empêche des images de large échelle, car la profondeur de champ du microscope est réduite. On se concentre donc sur des images de zones spécifiques.



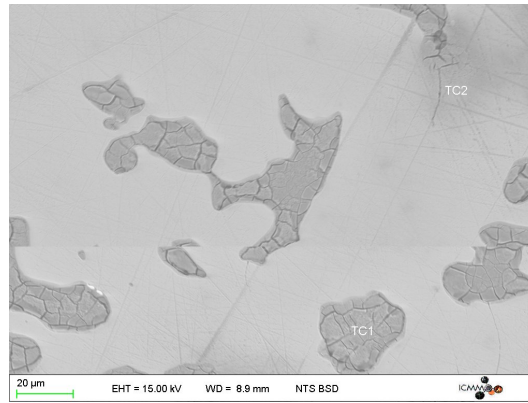


FIGURE 4.3 – Image MEB de l'échantillon TOP, gros plan sur les inclusions périphériques dans l'échantillon de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ .

L'image reproduite en Figure 4.3 a été réalisée avec un courant de 10 nA, et 30s de comptage. L'image produite par les électrons rétrodiffusés est un gros plan de certaines inclusions dans la matrice de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . Le contraste chimique que permet la technique rend apparent la différence de morphologie et de composition chimique de ces dépôts. Sur une image produite par les électrons diffusés, les éléments les plus lourds apparaissent les plus clairs sur l'image. Sur le point TC1, l'analyse par EDS donne un ratio de 7 Ca pour 1 Cu. Sur le point TC2, un a un rapport de 5 Ca pour 1 Cu. On conclut ainsi que le précipité le plus vraisemblable est CaO, qui se dépose en périphérie du plan de clivage de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ .

**Synthèse partielle** Le fait qu'on trouve simultanément CaO et  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  suggère que la température de la zone solvante n'est pas homogène radialement. En son centre, elle est suffisante pour favoriser la réaction péritectique voulue, soit  $L(C_p) + \text{CaO} \leftrightarrow \text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , à une température légèrement inférieure à la température péritectique,  $1034^\circ\text{C}$ , car le barreau d'alimentation ne se décompose pas en un liquide et un solide. Sur les bords de la zone liquide en revanche, où les rayonnements ne sont pas focalisés, on peut supposer que la température est inférieure à celle au centre. Sur le diagramme de phase on remarque que la phase  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  a une température péritectique voisine de la phase d'intérêt ( $1018^\circ\text{C}$ ). Il est donc possible qu'en ces endroits à plus basse température, la réaction  $L(c'_p) + \text{Ca}_2\text{CuO}_3 \leftrightarrow \text{CaCu}_2\text{O}_3$  ait été favorisée à la place. A la suite de la croissance, il n'a pas été remarqué de dépôts particuliers sur le tube en quartz qui entoure la synthèse par zone solvante. Cela semble indiquer qu'il n'y a pas de volatilisation du cuivre et donc pas de défaut de stoechiométrie de la zone liquide. En conclusion, la synthèse de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  n'est pas totale, et nous supposons que cette synthèse incomplète est causée par une inhomogénéité de température dans la zone solvante qui favorise la précipitation de la phase secondaire  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  en périphérie du cristal.

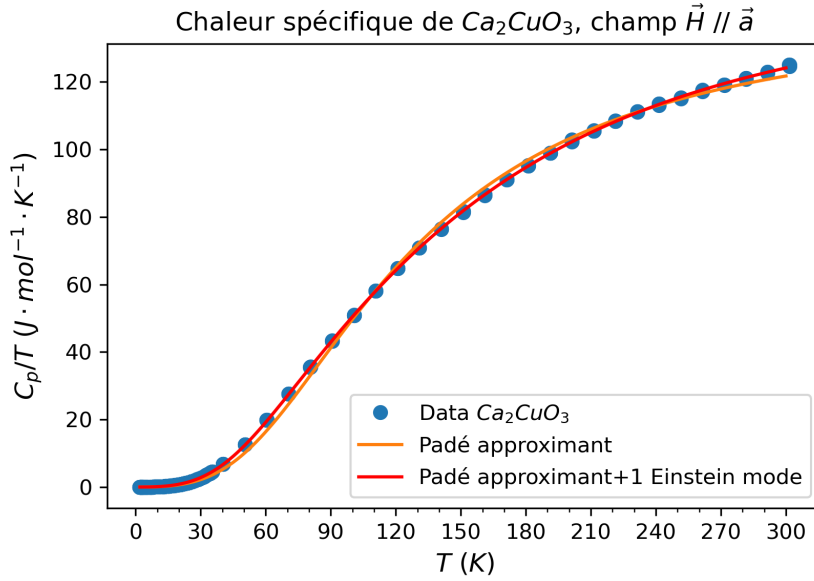


FIGURE 4.4 – Chaleur spécifique du composé  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  entre 2 et 300 K. En traits pleins sont rapportés les deux modèles concurrents pour estimer une température de Debye dans le composé.

## 4.2 Propriétés thermiques

L'échantillon synthétisé, nous souhaitons maintenant étudier les propriétés thermiques de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . En supposant une force de liaison chimique identique, mais avec un cation deux fois plus léger, nous nous attendons à de meilleures propriétés thermiques qu'à celles de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , qui lui est isostructural. Nous débutons cette étude par la chaleur spécifique du matériau. Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées en collaboration avec le Dr David Bérardan.

### 4.2.1 Mesure de la chaleur spécifique de $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$

L'échantillon est recuit 5 jours sous dioxygène pour éliminer les hydroxyles qui pourraient s'être formés à la surface de l'échantillon, avec une température de recuit de  $900^\circ\text{C}$ . L'échantillon pèse  $12.7(2)$  mg. La chaleur spécifique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  est mesurée entre 0 et 300 K tandis qu'est appliqué un champ magnétique dans la direction perpendiculaire aux plaquettes  $\text{CuO}_4$ . La donnée expérimentale est ajustée avec l'approximant de Padé (cf sec. 2.2.1), et un modèle concurrent qui prend en compte un mode d'Einstein supplémentaire. On observe que la chaleur spécifique croît avec la température comme attendu et semble à première vue se conformer au modèle de Debye. Les données et les deux modèles comparés sont visibles en Figure 4.4.

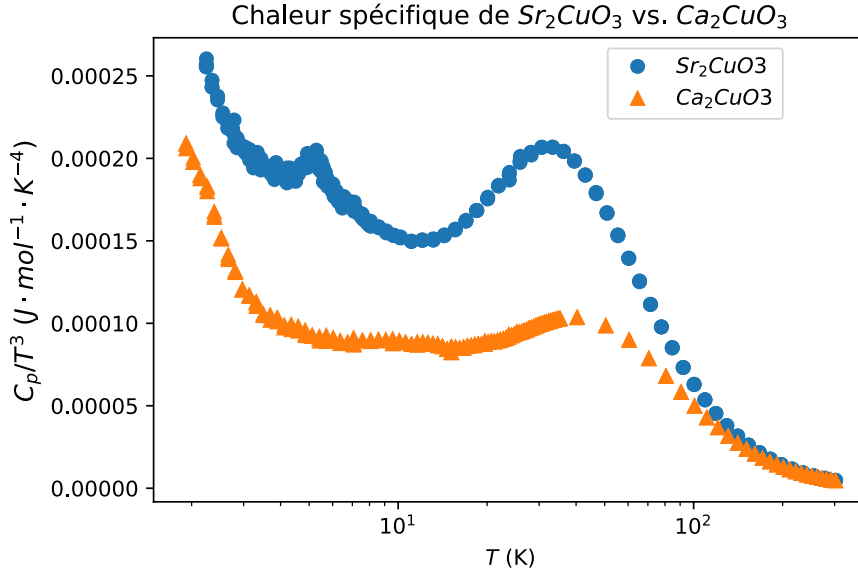


FIGURE 4.5 – Tracé de Debye de la chaleur spécifique de  $Sr_2CuO_3$  et  $Ca_2CuO_3$ , mesuré avec le champ magnétique  $\vec{H} \parallel \vec{a}$ .

## 4.2.2 Choix du modèle

La différence entre les deux modèles est ténue et il est difficile de choisir quel modèle correspond au mieux à la donnée expérimentale. De plus, l'ajout de modes d'Einstein supplémentaires semble arbitraire et ne peut être simplement justifié.

Aussi, est tracé en Figure 4.5 la chaleur spécifique sur un tracé de Debye, c'est à dire en traçant  $C_p/T^3$  avec en abscisse la température en échelle logarithmique. Si le composé se conforme au modèle de Debye,  $C_p/T^3$  devrait être constante sur une large gamme de température dans laquelle le développement  $C_p \approx T^3$  est valable. On observe néanmoins une déviation en Figure 4.5, pour les deux composés d'intérêt. La déviation à basse température est due aux spins. Dans le cas de  $Sr_2CuO_3$  il est observé une "bosse" comme dégagement d'entropie à  $T = 5.3(1)$  K, ce qui correspond à la température de Néel du composé.

Pour les deux composés on observe un large signal à  $T=120$  K pour  $Sr_2CuO_3$  et  $T=130$  K pour  $Ca_2CuO_3$ , qui montre l'apport des phonons optiques à la chaleur spécifique. Par comparaison des plots de Debye en Figure 4.5 il apparaît que la majorité de la contribution à la densité d'état des phonons optiques à la chaleur spécifique arrive à plus haute température dans  $Ca_2CuO_3$  que dans  $Sr_2CuO_3$ , ce qui est cohérent avec le fait que  $m(Ca) \ll m(Sr)$ .

Il faut comparer les modèles, entre celui qui ne comprend que le modèle de Debye, et d'autres qui contiendraient l'ajout de plusieurs modes optiques, comme en Figure 4.4. Il est connu qu'un modèle avec plus de paramètres va mieux ajuster la donnée expérimentale, donc une comparaison des moindres carrés réduits  $\chi^2$  ne suffit pas pour choisir au mieux le modèle. On

pourrait ainsi ajouter arbitrairement des modes d'Einstein jusqu'à reproduire la densité d'état des phonons. Nous proposons l'usage d'une métrique complémentaire, le BIC, qui pénalise l'ajout de variables supplémentaires à une fonction qui tente d'ajuster la donnée expérimentale. Le modèle avec le moindre BIC est préféré, selon le principe de simplicité.

**Critère de Schwartz pour choisir un modèle** Face à des données expérimentales  $D_i, i = 1 \dots n$ , plusieurs modèles  $H_1, H_2$  peuvent être utilisés pour expliquer la donnée (ajuster avec le meilleur modèle). Plus un modèle comporte de paramètres  $\nu$ , plus il est susceptible d'ajuster au mieux la donnée et d'obtenir un  $\chi^2$  moindre. Pourtant, l'ajout de trop de paramètres n'est pas toujours pertinent pour comprendre un phénomène. La science a tendance à préférer le modèle à la fois le plus explicatif, et le plus simple selon le principe du rasoir d'Ockham ou principe de parcimonie. Mais comment équilibrer les deux impératifs ?

Les mathématiques proposent des outils dits de "critères d'information". Ils indiquent quel modèle  $H$  préférer au regard de la donnée dont on dispose. Plusieurs critères existent, mais le critère de Schwartz est le plus conservateur, c'est à dire qu'il pénalise le plus fortement l'ajout de paramètres  $\nu$ . Le facteur de Bayes, qui indique la prévalence du modèle 1 par rapport au 2e, est donné par  $B_{12} = pr(D|H_1)/pr(D|H_2)$ . Il s'agit du ratio des probabilités que l'hypothèse 1 soit vraie au regard des données dont on dispose, par rapport au cas contraire. Le calcul de ces probabilités n'est pas simple et nécessite d'introduire de l'information a priori.

Le critère de Schwartz approxime le facteur de Bayes et s'affranchit de la nécessité d'écrire un a priori. Le critère de Schwartz, ou BIC (le critère d'information de Bayes), permet alors de décider quel modèle  $H$  est le plus adapté pour comprendre la donnée expérimentale, tout en étant parcimonieux. Il se calcule comme [51, eq. 23]

$$BIC \approx n \ln(\chi^2/n) + \nu \ln n \quad (4.1)$$

Dans cette équation deux termes sont en compétition. Le premier sera minimisé si un modèle ajuste mieux les données que le modèle concurrent, et donc que le  $\chi^2$  sera moindre. Le deuxième terme pénalise l'optimisation. Si le modèle utilise trop de paramètres  $\nu$ , une pénalité plus importante lui sera infligée. Alors, le modèle qui a le moindre BIC présente un meilleur accord théorie-expérience, tout en évitant d'utiliser trop de paramètres (*overfit*). Le modèle avec le moindre BIC est préféré, par principe de simplicité.

Composé	Modèle	$\Theta_D$ (K)	$\omega_E$ (meV)	$\chi^2$	BIC	Littérature
$\text{Ca}_2\text{CuO}_3$	Padé	$513 \pm 2$		0.824	1834	521 K [21]
	Padé + Einstein	$430 \pm 1$	61(1)	0.019	586	
	Padé + 2xEinstein	328	55(1), 29(14)	0.015	487	
	Padé + 3xEinstein	222	60(2), 33(4), 20(30)	0.012	410	

TABLE 4.1 – Résultat du fit des modèles sur  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ .

**Résultat** Le résultat des différents modèles est rapporté en Tableau 4.1. Il s’agit de modèles emboîtés, c’est à dire construits par empilement à partir du modèle le plus simple. Il est observé qu’à mesure que des modes de phonon optiques plats sont ajoutés, la température de Debye décroît. Ensuite, le BIC décroît lui aussi, ce qui semble indiquer un meilleur fit. Pourtant, les erreurs sur les paramètres, indiquées entre parenthèses, vont en augmentant. L’erreur de fit sur la température de Debye devient supérieure à sa valeur, dans le cas où est ajouté plus d’un phonon optique au modèle. Enfin, on observe que le poids du terme de Debye diminue au profit du poids porté par les phonons optiques. En d’autres termes, plus on considère la contribution de modes non dispersifs par l’ajout de branches d’Einstein plates, plus le terme dû aux phonons acoustiques, normalement majoritaire, est écrasé en proportion par l’apport des phonon optiques.

On souhaite savoir quel modèle sied le mieux à la chaleur spécifique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . À première vue, le dernier modèle proposé minimise le  $\chi^2$  et le BIC simultanément, et devrait donc l’emporter. On peut comparer, grâce au BIC, les modèles un à un en utilisant le fait que le BIC approxime le facteur de Bayes. L’avantage du modèle 1 par rapport au second s’exprime comme

$$\Delta_{21} = \log(\text{BIC}_2/\text{BIC}_1) \quad (4.2)$$

L’échelle de Jeffrey [51, sec. 3.2] indique alors combien l’hypothèse 2 a l’ascendant sur la première, selon la valeur de  $|\Delta|$ . Si  $|\Delta| < 1/2$  le gain est marginal et le modèle 2 peut être oublié. Si  $1/2 < \Delta_{21} < 1$  les preuves en faveur de l’hypothèse 2 sont substantielles, et ces preuves deviennent décisives au delà de  $\Delta > 1$ . Ici,  $\Delta_{21} = \log(1824/586) \approx 1.13$ , l’ajout d’un mode d’Einstein est donc pertinent pour comprendre la chaleur spécifique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . En revanche, l’ajout de modes supplémentaires est défavorisé, car le rapport des facteurs de Bayes sont  $\Delta_{23} \approx 0.18$  et  $\Delta_{24} \approx 0.36$ . Le second modèle ajuste mieux la courbe expérimentale, le modèle est plus descriptif mais reste parcimonieux.

Le mode d'Einstein ajouté a comme fréquence 61 meV, obtenue par optimisation, ce qui correspond à un mode optique d'énergie importante. Par ailleurs, nous avons mesuré les dispersions des phonons dans le composé  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  dans les directions  $b$  et  $c$ , et pouvons donc chercher si ce mode moyen à 60 meV correspond à un mode réellement mesuré, ou s'il était phénoménologique. On renvoie le lecteur à la partie consacrée à la diffusion neutronique sur  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  (sec. 4.4.1 fig. 4.13), dans laquelle nous montrons l'existence de modes dans cette gamme d'énergie, correspondant au mouvement des oxygènes O(1) et O(2) dans la structure, s'appuyant sur les résultats par diffusion Raman de ZLATEVA et al. et CHEN et al.

L'ajout de ce mode d'Einstein au modèle semble donc justifié, d'une part par l'argument statistique, d'autre part par la mesure de la dispersion des phonons par INS, et leur comparaison à la littérature. On conclut donc que  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  a comme température de Debye 430(1) K selon le modèle à un mode d'Einstein. On peut ainsi comparer la température de Debye des composés à structure équivalente,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , et utiliser la température de Debye comme comparaison de la rigidité globale de la structure. SOLOGUBENKO et al. ajuste  $C_p$  avec une équation analogue à l'équation 2.12, et ajoute un terme (quasiment nul) de degré 5, pour prendre en compte l'an-harmonicité du système. Avec ce modèle qui ignore les modes optiques, SOLOGUBENKO et al., trouvent  $\Theta_D = 448 \pm 10K$  dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  tandis que nous estimons  $\Theta_D = 513 \pm 2K$  dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , en accord avec CHEN et al., Les cations compensateur de charge étant plus légers, et les liaisons chimiques étant plus fortes que dans le composé au Strontium, on conclut que les phonons sont de plus grande énergie, et le transport de chaleur dû au réseau atomique doit être supérieur supérieur dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , avec des cristaux de puretés et dimensions égales.

### 4.2.3 Chaleur spécifique à basse température

Nous avons expliqué que lors de la croissance de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , nous craignons l'insertion d'impuretés de CaO et  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  dans la matrice monocristalline. La chaleur spécifique est peu impactée par des inclusions de CaO, elles apportent une contribution additive à la chaleur spécifique qui ne masquent pas le signal. En revanche, la présence de phases secondaires magnétiques peut ajouter une contribution Schottky, qui masque la susceptibilité magnétique des chaînes de spin à basse température. La phase  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  est connue dans la littérature pour avoir une structure en échelles de spins, présente une séparation spin-orbite [10], et une température de Néel de 25 K [56, 108]. Nous avons donc mesuré la chaleur spécifique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  dans une plus large gamme de température, pour révéler une possible transition de phase, soit de

$\text{CaCu}_2\text{O}_3$  autour de 25 K, soit de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  autour de 8 K. Lors d'une transition de phase, d'un état désordonné (paramagnétique) vers une phase ordonnée (anti-ferromagnétique), il y a un dégagement d'entropie du système lors de la transition, laquelle est mesurable dans la chaleur spécifique du composé. Les mesures de  $C_p$  ont eu lieu avec le champ magnétique appliqué dans la direction des chaînes de spin ; à la fois en ZFC et FC, qu'il y ait ou non l'application d'un champ magnétique lors du refroidissement, aucune transition n'est visible.

L'équation 2.12, utilisée pour ajuster les données expérimentales à basse température, n'est valable que dans une faible gamme de température. La présence des modes optiques à basse énergie réduit plus encore la gamme de température dans laquelle le modèle de Debye est utilisable. Les bornes données usuellement, comme  $T < \Theta_D/50$  [118], s'appliquent à des matériaux plus rigides. En conséquence, il convient de déterminer la limite haute pour permettre l'ajustement de données selon l'équation 2.12, en cherchant à partir de quelle température la contribution des modes d'Einstein devient trop importante. Traçant  $C_p/T^3$ , la gamme de température pour laquelle le modèle de Debye est applicable apparaît quand  $C_p/T^3$  semble constant sur une gamme de température. En Figure 4.5, on estime à environ 10 K la borne haute pour  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , et 11 K pour  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . Dans ces gammes de températures, nous ajustons le modèle eq. 2.12, et celui de Sologubenko et al. [116] sur les données basse température de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Les paramètres ajustés sont visibles en Tableau 4.2.

Composé	Modèle	$J_{AF}$ (K)	$\Theta_D$ (K)	$\gamma$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-6</sup> )	Litt.
Sr <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub>	$\alpha T + \beta T^3$	-4275(795)	417(4)	—	$J_{AF} = 2180 \pm 50$ , $\Theta_D$
	$\alpha T + \beta T^3 + \gamma T^5$	2750(80) 2160(40) 1470(48)	459(3) 470(4) 546(26)	— (1.700 ± 0.002) × 10 <sup>-7</sup> (3.3 ± 0.2) × 10 <sup>-7</sup>	
Ca <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub>	$\alpha T + \beta T^3$ $\alpha T + \beta T^3 + \gamma T^5$	2180(295)	—	(1.4 ± 0.2) × 10 <sup>-6</sup>	$J ? = 2200$ K $\Theta_D$

TABLE 4.2 – Résultat du fit des modèles sur la chaleur spécifique dans Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> et Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>



Dans le cas du composé  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , nous disposons d'estimations diverses du super-échange dans la littérature par différentes méthodes, qui permet une comparaison à ce que nous calculons. À partir des mêmes données obtenues au laboratoire ICMMO par S. Beesetty lors de sa thèse, nous parvenons à reproduire l'analyse et trouvons une valeur du super-échange analogue, de 2160 K, et ce uniquement en utilisant l'équation qui inclut des termes de correction supplémentaires à l'équation 2.12. De plus, ce résultat est obtenu à condition de respecter scrupuleusement les bornes du fit sur la température. De plus, si les termes correctifs à l'équation 2.12 ne sont pas inclus, l'ordonnée à l'origine qui informe sur  $J$  est négative, et la valeur ajustée du paramètre n'a plus de sens. Néanmoins, les deux modèles s'accordent à estimer une température de Debye (à basse température) autour de 400 K. La présence d'une transition de phase magnétique d'une part, et la présence des modes de phonon optiques à basse énergie d'autre part, limitent la gamme de température sur laquelle le modèle peut être ajusté. En faisant varier la borne supérieure de l'intervalle sur lequel on ajuste le modèle, les paramètres ajustés peuvent subir une analyse de sensibilité aux bornes du fit.

À mesure que la borne supérieure de l'intervalle augmente, l'écart à l'harmonicité du modèle de Debye augmente, le terme correctif au développement limité  $\gamma$  prend plus d'importance.  $\gamma$  empiète alors sur le coefficient linéaire, responsable de la température de Debye, qui augmente. Le super-échange, déterminé par l'ordonnée à l'origine, décroît à son tour, jusqu'à avoir une valeur dont l'ordre de grandeur est celui d'un cuprate analogue,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $J_{AF}=1700$  K). On conclut donc que dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , des bornes plus réduites pour l'ajustement donnent un super-change moindre que celui prédit initialement. La présence de modes optiques à basse énergie limite la gamme de température sur laquelle l'extraction de  $J$  est possible.

Dans le cas du composé  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , l'extraction de  $J$  est rendue plus compliquée par une valeur de  $C_p$  globalement plus faible que dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , ce que remarquent aussi CHEN et al. ; les auteurs donnent la valeur de  $J$  dans leur publication sans la déterminer [21]. Un ajustement sur données à basse température, entre 2 et 7 K, donne un super-échange de l'ordre de grandeur attendu, mais cette fois-ci, la température de Debye n'a plus de sens. En ajustant sur la gamme de température  $[10, 10^2]$  K<sup>2</sup> en revanche, on trouve une valeur d'environ 500 K pour la température de Debye, mais une valeur du super-échange qui n'a plus de sens. Dans le cas de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  on doit donc s'accommoder des valeurs ajustées pour les paramètres sur deux intervalles distincts. On observe ainsi un super-échange analogue à  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  mais une température de Debye supérieure, ce qui laisse penser que le système "213" est un bon candidat à l'étude de l'effet des phonons sur les propriétés thermiques des chaînes de spin. L'interaction d'échange est du même ordre de grandeur, les vitesses de groupe des spinons ne sont pas affectées par la

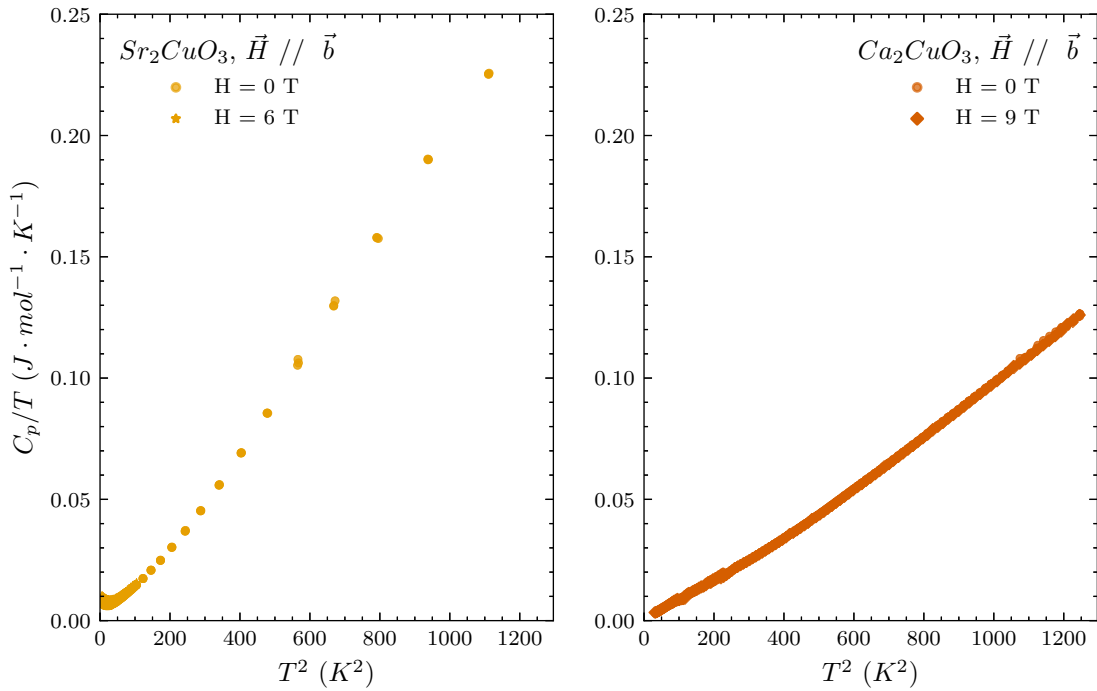


FIGURE 4.6 – Chaleur spécifique de  $Sr_2CuO_3$  et  $Ca_2CuO_3$  à basse température.

substitution du cation, la différence de conductivité thermique pourrait alors être imputable aux phonons du système.

#### 4.2.4 Mesure de la conductivité thermique de $Ca_2CuO_3$

Les résultats de mesure de la conductivité thermique de  $Ca_2CuO_3$  sont reportés en Figure 4.7 et en Figure 4.8. Le composé a été synthétisé avec des précurseurs de pureté 4N, et le transport a été mesuré le long de l'axe cristallographique  $\vec{b}$ , l'axe des chaînes de spin. Il est à noter que la correction d'émissivité n'est pas appliquée sur ces courbes, ce qui explique la légère remontée de  $\kappa$  à haute température. Les deux courbes mesurées sont montrées pour les points de température pour lesquels l'ajustement de  $\Delta T(t)$  au modèle en équation Équation 2.15 donne un  $\chi^2 < 1.5 \cdot 10^{-3}$ .

La courbe présente un maximum de conduction thermique à  $T = 75K$  avant de décroître jusqu'à son minimum à haute température. Nous avons ajouté les données de la littérature [21], numérisées pour plus de lisibilité sur la figure. Sur les données de la littérature en revanche, on observe un premier pic à 30 K, et un épaulement autour de 75 K. Dans les systèmes à échelles de spin à l'instar de  $Ca_9La_5Cu_{24}O_{41}$ , on observe dans la direction des échelles de spin, deux pics de conduction thermique, celui dû aux phonons à basse température, et un second apporté par la conduction des magnons du système [43, fig. 10]. La figure de CHEN et al. fait penser que dans  $Ca_2CuO_3$ , contrairement à  $Sr_2CuO_3$ , on puisse séparer les deux pics de conductivité

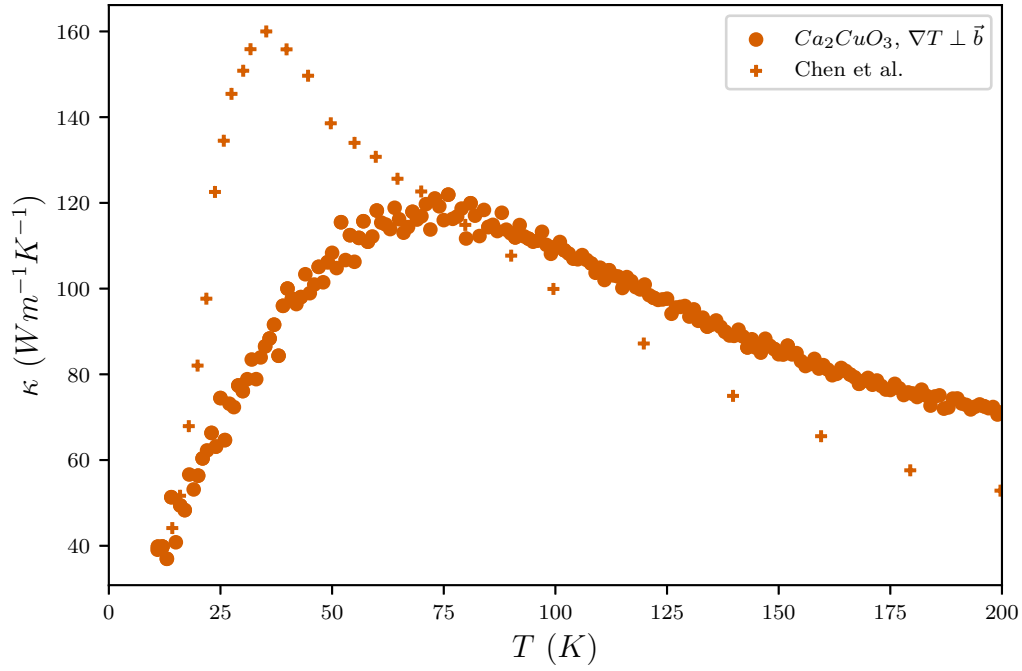


FIGURE 4.7 – Conductivité thermique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  dans la direction des chaînes de spin (direction  $b$ ). La courbe est comparée avec la littérature [21].

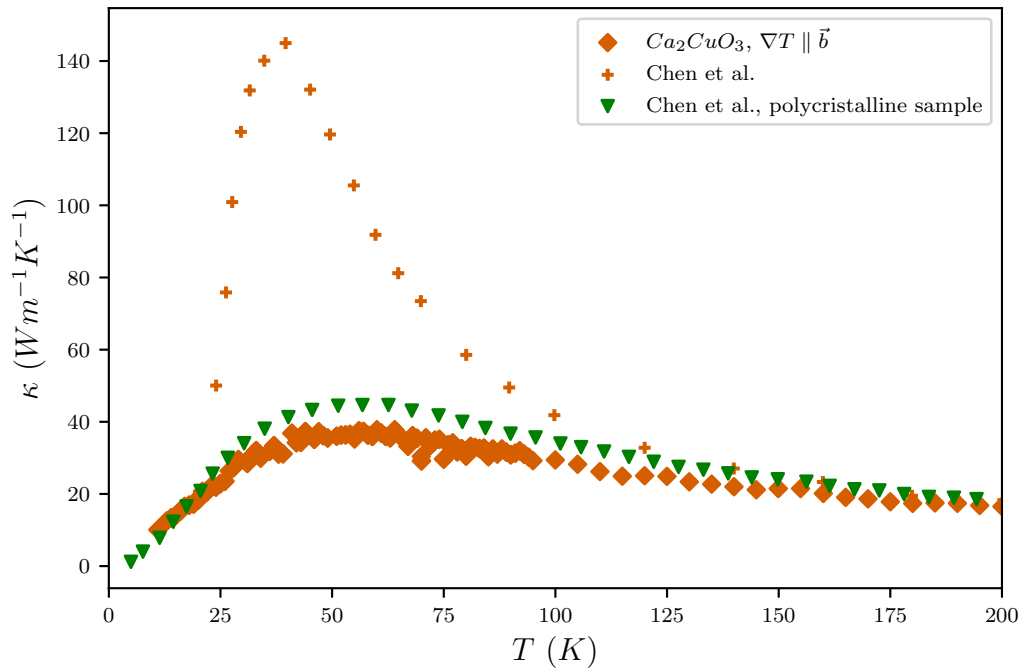


FIGURE 4.8 – Conductivité thermique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  dans la direction perpendiculaire aux chaînes de spin (direction  $c$ ). La courbe est comparée avec la littérature [21].

dans le système car le pic de conduction phonon a lieu à plus haute température. Le pic de conduction phonon dans les matériaux usuels a lieu autour de  $\Theta_D/10$  [52], et les mesures de chaleur spécifique donnent que  $\Theta_D$  est plus grand dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , nous en retrouvons ici les conséquences. Par ailleurs, les données de CHEN et al. montrent que l’anisotropie de conduction thermique entre la direction des chaînes de spin et la direction transverse semble moindre dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  que dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . La reproduction de cette expérience, en utilisant les mêmes méthodes de synthèse [126], ne permet pas d’arriver au même résultat. Nos données dans la direction de la chaîne de spins font apparaître un pic de conduction de moindre intensité à plus haute température : il s’agit vraisemblablement du pic de conductivité phononique seul. Nous pouvons expliquer ce désaccord par deux hypothèses.

Une première possibilité peut être dans le montage expérimental. Il se pourrait que le transfert de chaleur entre l’échantillon et le support (réservoir de température  $T_0$ ) soit en pratique insuffisant, et que la chaleur reflue dans l’échantillon au lieu de s’évacuer. Une seconde possibilité est la taille trop importante des soudures entre la résistance chauffante et les fils l’alimentant, soit environ 12 mg d’un alliage plomb-étain. Ainsi, bien que les profils de température  $\Delta T(t)$  semblent adéquats, partie de l’énergie thermique se diffuse vers la soudure au plomb, de large volume, au lieu d’aller vers l’échantillon, ce qui fausse la mesure de la constante de temps et donc  $\kappa$ . Nous pouvons faire une seconde hypothèse quant à la pureté chimique des échantillons, et penser que la présence de phases secondaires dans l’échantillon en trop grande quantités suffit à éliminer le potentiel d’une meilleure conductivité thermique dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . Le transport de chaleur n’est plus limité par une interaction avec les phonons, mais par les défauts cristallins étudiés en première partie. Les résultats de CHEN et al. semblent pâtir des mêmes maux, car une conductivité thermique maximale de  $140 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  semble bien en deçà de la conductivité thermique des oxydes analogues. L’obtention de cristaux de pureté analogue à ceux dont nous disposons de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  est donc un verrou scientifique, qu’il faudra lever pour mieux comprendre la conduction thermique de ces oxydes. L’obtention de monocristaux permet aussi de mesurer les excitations du matériau par diffusion neutronique, pour comprendre les propriétés thermiques de ces matériaux.

### 4.3 Dynamique de réseau dans $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$

**Motivation**  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  est isostructural à  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , et une compréhension de sa dynamique de réseau permettrait d'éclairer les propriétés thermiques du reste de cette famille de composés. Comme le cation Ca est plus léger et plus petit que Sr, on peut s'attendre à mesurer une vitesse du son supérieure dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , et des phonons optiques à plus haute fréquence. En principe, les propriétés de conduction thermique devraient être meilleures, et nous pourrions alors comprendre le rôle du cation compensateur de charge comme facteur limitant le transport de chaleur véhiculé par les phonons. D'autre part, utilisant les mêmes hypothèses que nos travaux, CHEN et al. supposent l'existence d'un couplage spinon-phonon entre les spinons et deux modes phonons optiques simulés par DFT à 25 et 41 meV, dont les vibrations impliqueraient les ions cuivre et oxygènes de la chaîne [21]. Nous souhaitons dans un premier temps vérifier le calcul DFT et chercher les traces d'un couplage avec ces modes.

Nous avons donc étudié par diffusion inélastique des neutrons les excitations dans le secteur de basse énergie de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  sur le spectromètre 2T. Puis, dans une seconde expérience sur IN8 à l'ILL [24], nous avons mesuré la partie du spectre des phonons optiques dans la structure, et croisé les mesures du secteur à basse énergie avec un monochromateur différent (Si111).

**Configuration du spectromètre pendant la mesure** En Figure 4.9 est montré le plan de diffusion (0KL) exploré lors des expériences sur 2T et IN8. Dans une des zones de Brillouin, nous avons noté les points de haute symétrie et indiqué les directions de haute symétrie. Le composé ne subit pas de transition de phase structurale, mais en dessous de la température de Néel  $T_N = 8$  K, les points équivalents à  $T = \left(0 \frac{1}{2} + k \frac{1}{2} + l\right)$ ,  $k, l \in \mathbb{Z}$  deviennent des nœuds de la phase anti-ferromagnétique, et sont représentés en bleu. Le spectre inélastique fut mesuré à  $T = 15$  K dans les conditions de création, puis les magnons furent mesurés à  $T = 4$  K selon  $\left(0 \text{ K} \frac{1}{2}\right)$ , selon la flèche bleue sur le schéma.

Le plan de diffusion choisi pour l'expérience est le plan (0KL), et un dessin de l'espace réciproque exploré est proposé en Figure 4.9. Sur cette figure, les octogones irréguliers représentent les zones de Brillouin (le chemin  $\Gamma - Y - L_1 - T - L_2 - Z - \Gamma$ ). En leur centre, le pic de Bragg nucléaire est représenté en rouge, et la taille du point indique l'intensité relative du facteur de structure statique neutron  $F_{hkl}$ . Sur l'image est représenté le vecteur d'onde  $k_I$  et  $k_F$  de sorte que sont mesurés les phonons dans la direction  $q = [0K0]$  depuis le nœud  $G_{002}$ . Dans le cas de ce schéma,  $k_I = k_F$  tel que soit mesuré le spectre élastique en ce point.

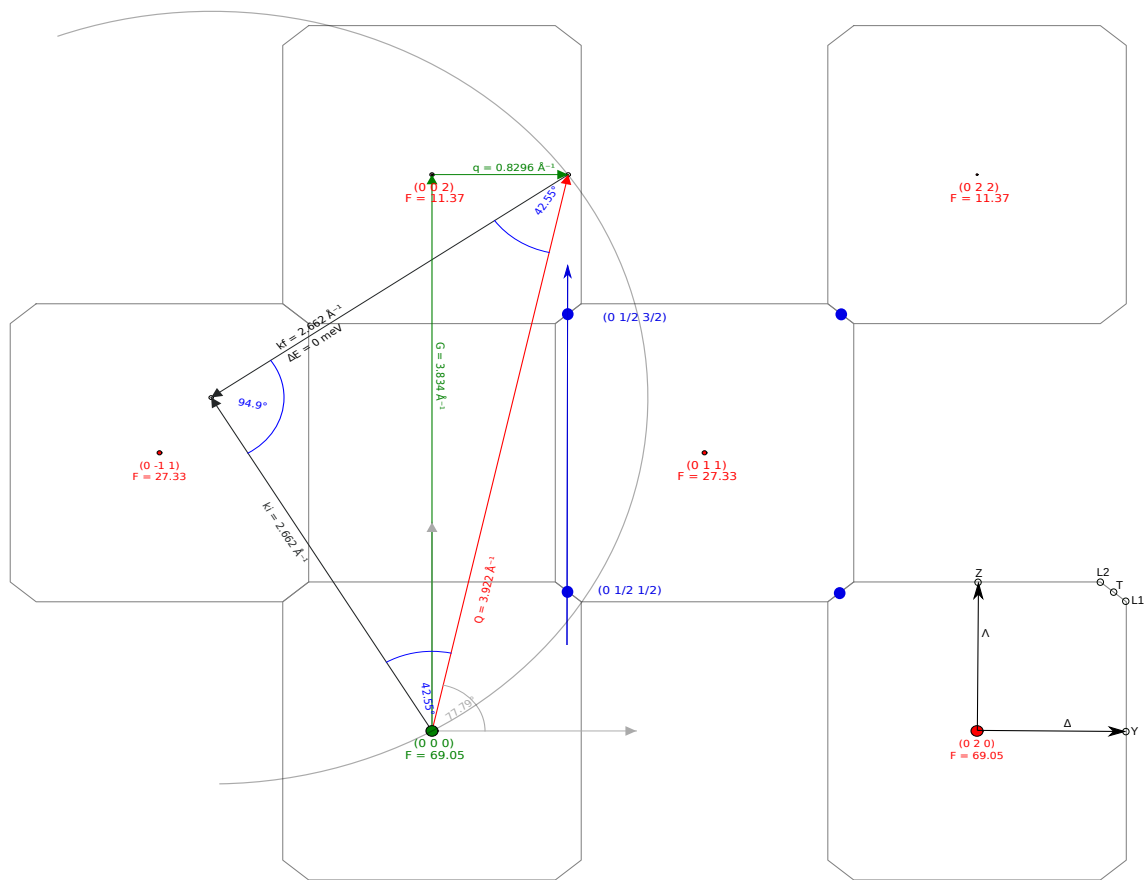


FIGURE 4.9 – Carte de l'espace réciproque de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , dont les directions de haute symétrie ont été mesurées au cours de l'expérience. Nous avons mesuré le spectre inélastique principalement autour de deux nœuds du réseau réciproque,  $G_{020}$  et  $G_{002}$ .

## Comparaison des modes en $\Gamma$ à la littérature

$\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  cristallise dans une structure de groupe d'espace  $Immm$ , laquelle se décompose en représentations irréductibles au point Gamma selon [136] :

$$\Gamma = 2A_g \oplus 2B_{2g} \oplus 2B_{3g} \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3u} \quad (4.3)$$

De cette décomposition, nous savons que 15 modes de phonons optiques, et 3 acoustiques sont présents. Parmi les phonons optiques, les modes de symétrie  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  sont actifs en diffusion Raman, tandis que les modes de symétrie  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  et  $B_{3u}$  sont actifs en diffusion infra-rouge. Les trois modes acoustiques sont de symétrie  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  et  $B_{3u}$ . Par ailleurs, la décomposition du groupe d'espace permet aux auteurs d'attribuer la vibration des modes à certains atomes dans la structure, placés sur des sites de Wyckoff particuliers. Nous apprenons que le cuivre et l'oxygène pontant O(2) dans la structure, respectivement sur les sites 2a et 2d, sont susceptibles d'être déplacés uniquement par les modes antisymétriques (*ungerade*) vis-à-vis de l'opération d'inversion de la structure, soit les modes  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  et  $B_{3u}$ . Alors, seuls les modes de symétrie  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  et  $B_{3u}$  peuvent déplacer les ions responsables du magnétisme dans la structure. En supposant que les modes de phonon se couplent au magnétisme en modulant l'intégrale d'échange, les suspects principaux sont donc ces modes.

En Tableau 4.5, nous montrons les phonons connus dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  au point  $\Gamma$ , à partir des mesures IR et de diffusion Raman de plusieurs auteurs. Nous donnons la représentation irréductible du mode assignée par ZLATEVA et al., l'énergie propre en  $\text{cm}^{-1}$ , la comparaison à une simulation core-shell de Yoshihida et al., la polarisation du mode et les atomes impliqués, et si le mode est actif en Raman ou IR. Dans une autre colonne nous avons converti les énergies des modes phonon en milliélectronvolt, pour pouvoir comparer avec les mesures neutrons plus aisément. Nous avons converti les mesures expérimentales en priorité, puis si elles ne sont pas disponibles, nous avons converti les résultats des énergies des phonons issues des simulations en meV. Les premières mesures des phonons dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  eurent lieu sur des cristaux en inclusion, issus de croissance d'autres composés. Nous avons donc rapporté les mesures de YOSHIDA et al. dans le cas du dopage de 20% molaire  $\text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$ . Nous observons que certains modes assignés comme vibration des cations compensateurs de charge voient leur énergie évoluer avec le dopage, ce qui est attendu. Nous mettons en parallèle les mesures Raman de Chen et al., qui recourent partie des informations proposées par Zlateva et al. Dans certains cas, des modes observables en diffusion infrarouge sont rapportés comme mesurés dans l'article de Chen et al.,

ce qui semble compromis par les arguments de symétrie, aussi nous avons séparé les différentes sources d'information. Enfin, nous n'avons pas rapporté les modes d'énergies supérieures à  $685 \text{ cm}^{-1}$ , car ils sont attribués à des diffusions multiples des phonons. Pareillement, des études préliminaires de diffusion Raman dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  rapportent des anomalies de diffusion Raman, dans la direction des chaînes de spins. On trouve dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  le même phénomène chez MISOCHKO et al. [75], proposant que ce signal supplémentaire soit la trace de paires de spinons libres dans la chaîne, dont l'énergie d'excitation approcherait celle du transfert de charge, et provoquerait donc cette intensité spectrale supplémentaire. Cette interprétation est remise en question par ZLATEVA et al., qui là encore y voient la diffusion multiples des phonons, aussi nous ne communiquerons pas sur les modes mesurés dans cette direction à l'exception des deux modes  $A_g$ .

En Tableau 4.4 nous donnons une comparaison des énergies propres des phonons dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , par une mesure de diffusion inélastique des neutrons en deux nœuds du réseau réciproque. Le facteur de structure neutron y est différent, ce qui permet à certains modes de devenir mesurables. Nous observons néanmoins que certains modes mesurés en diffusion Raman et IR ne sont pas visibles aux neutrons. Nous montrerons par la suite que certains modes deviennent visibles par la rencontre avec la branche acoustique.

La diffusion neutronique permet d'explorer l'espace réciproque au delà du point  $\Gamma$  et ainsi faire l'image des dispersion des branches d'excitations. Nous nous appuyerons donc sur les assignations des modes au point  $\Gamma$  permises par les techniques complémentaires IR/Raman pour nommer les branches optiques visibles sur les dispersions mesurées. Au point  $\Gamma$ , les modes phonons sont répartis sur les représentations irréductibles du groupe de symétrie  $mmm$  comme donné en Équation 4.3. En s'éloignant de  $\Gamma$  selon les chemins  $\Delta$  et  $\Lambda$ , soit les direction  $\Gamma - Y$  et  $\Gamma - Z$ , le groupe perd certaines des symétries. Les chemins choisis pour parcourir l'espace réciproque sont de haute symétrie, de sorte que soit mesurée la dispersion des phonons aux endroits seulement nécessaires pour reconstruire la nappe de dispersion des phonons dans la première zone de Brillouin. Selon ces chemins, la symétrie d'inversion  $i$  est perdue. Une des symétrie plan-miroirs du groupe  $mmm$  est perdue ( $\Gamma - Y : m_y, \Gamma - Z : m_z$ ). Enfin, des symétries de rotation d'ordre 2 du groupe  $mmm = 2/m \ 2/m \ 2/m$  ne subsistent qu'une, dont l'axe de rotation est la direction de l'espace réciproque choisie ( $\Gamma - Y : C_2(y), \Gamma - Z : C_2(z)$ ). Le groupe  $mmm$  subit donc une descente de symétrie vers le groupe  $2mm$  dans les directions considérées. La conséquence de cette descente en symétrie est la diminution du nombre de représentations irréductibles du groupe de symétrie  $mmm$ , de 8 à 4. Des modes de symétrie distinctes au point  $\Gamma$  peuvent alors se retrouver dans la même représentation irréductible.



Irrep. $D_{2h}$ $\Gamma - Y$	$E$	$C_2(y)$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{yz}$	Irrep. $C_{2v}$
$B_{2u}$ et $A_g$	1	1	1	1	$A_1$
$B_{2g}$ et $A_u$	1	1	-1	-1	$A_2$
$B_{1g}$ et $B_{3u}$	1	-1	1	-1	$B_1$
$B_{3g}$ et $B_{1u}$	1	-1	-1	1	$B_2$
Irrep. $D_{2h}$ $\Gamma - Z$	$E$	$C_2(x)$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	Irrep. $C_{2v}$
$B_{3u}$ et $A_g$	1	1	1	1	$A_1$
$B_{3g}$ et $A_u$	1	1	-1	-1	$A_2$
$B_{1g}$ et $B_{2u}$	1	-1	1	-1	$B_1$
$B_{2g}$ et $B_{1u}$	1	-1	-1	1	$B_2$

TABLE 4.3 – Descente en symétrie du groupe  $mmm$  dans les directions  $\Gamma - Y$  et  $\Gamma - Z$ . Les conventions utilisées pour l'ordre des axes cristallographiques ( $a > b > c$ ) sont contraires à celles choisies dans la littérature donnant les symétries ( $a < b < c$ ) [110, sec. A.8.], aussi la descente en symétrie du groupe est faite selon la direction  $X$  (de symétrie) pour correspondre à la direction  $\Gamma - Z$ .

irrep.	$\omega$ (meV)	neutrons $\Gamma_{002}$	neutrons $\Gamma_{020}$
$B_{1g}$	19.5	$20 \pm 15$	
$B_{3u}$	24.1	$23.1 \pm 1.5$	$25 \pm 7$
$B_{2g}$	24.1		
$B_{2u}$	27.9		
$B_{1u}$	34.5	$35.6 \pm 1.4$	
$A_g$	38.6		
$B_{3u}$	43.9	$41.5 \pm 6.3$	$41.8 \pm 3.7$
$B_{2u}$	43.9		

TABLE 4.4 – Assignation des modes phonon mesurés en INS en  $(002)$  et  $(020)$ .

La conséquence se voit sur les relations de dispersion des phonons présentées dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , comme de nombreux évitements de niveaux entre deux branches de même symétrie en ce point  $\vec{k}$ . Nous cherchons alors à utiliser les croisement évités pour assigner la symétrie des modes rencontrés, à l'aide de la littérature. Nous noterons  $A \asymp B$  la répulsion entre deux modes de représentation irréductible  $A, B$  en  $\Gamma$ . Nous rapportons la descente en symétrie du groupe ponctuel  $mmm \rightarrow 2mm$  ( $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ ) dans les directions  $\Gamma - Y$  et  $\Gamma - Z$  en Tableau 4.3.

Irrep.	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$Ca_{2-x}Sr_xCuO_3, x = 0.2$ [3]	Simu	$\omega$ (meV)	Atomes	Polarisation
B1g			157	19,5	Ca(Sr), O(1)	
B3u	-	194	155	24,1	Cu	a
B2g	194		206	24,1	Ca(Sr)	
B2u	225	215	201	27,9	Cu	b
B1u	278	260	291	34,5	Cu	c
	306			37,9		
Ag	311	306	311	38,6	Ca(Sr)	
B3u	354	350	337	43,9	O(1), O(2)	a
B2u	354	340	371	43,9	O(1)	b
B1g			372	46,1	O(1)	
B1u	412	410	400	51,1	O(1)	c
B3u	457	460	424	56,7	O(2)	a
B2g			466	57,8	O(1)	
	470			58,3		
B1u	530	540-580	577	65,7	O(2)	c
	530			65,7		
Ag	531	531	531	65,8	O(1)	
B2u	682	660	673	84,6	O(2)	b
	685			84,9		

TABLE 4.5 – Phonons de  $Ca_2CuO_3$  au point  $\Gamma$ , selon [1] ZLATEVA et al., [136], [2] CHEN et al., [21], et [3] selon et al. [136].

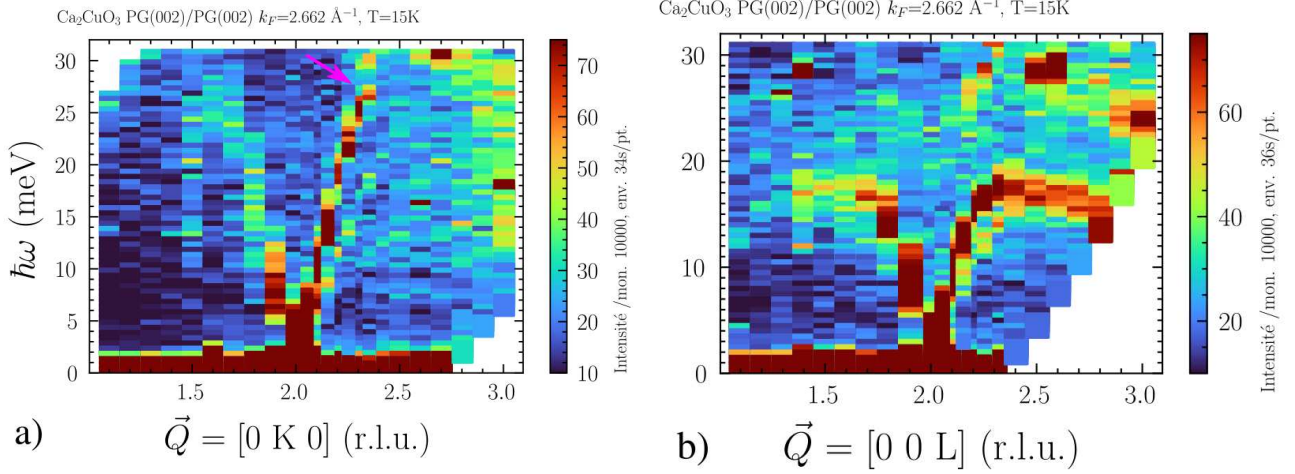


FIGURE 4.10 – Relation de dispersion des phonons longitudinaux, propageant le long de  $b^*$  (a) et  $c^*$  (b) respectivement, dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  mesuré à 15 K sur  $2T$ .

### 4.3.1 Dispersion des phonons longitudinaux dispersant le long de $b^*$

Nous présentons la relation de dispersion des phonons longitudinaux dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  en Figure 4.10(a). Dans la direction de la chaîne de spin  $[0K0]$ , une branche acoustique raide est observée, et culmine à  $26.5(4)$  meV avant le bord de zone en  $Q_K = 2.35$  (r.l.u.). Cette branche semble s'évanouir après le point montré par une flèche violette, transférant son poids spectral à une branche optique à environ  $29.7(9)$  meV au même point  $Q$ . Nous avons cherché à montrer plus en détail ce transfert de poids spectral, et le détaillerons par la suite. Nous trouvons une vitesse de groupe pour les phonons acoustiques de  $7750(500)$   $\text{m s}^{-1}$  dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , bien supérieure à ce qui a été mesuré dans les composés au strontium. Nous attribuons une telle différence à l'effet de substitution du cation  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$ . La liaison chimique  $\text{Cu}-\text{O}$  au sein de la chaîne est plus rigide, probablement à cause du rayon ionique de  $\text{Ca}^{2+}$  ion, qui, plus petit, rapproche les atomes dans la structure et donc augmente la répulsion coulombienne. Il est à noter que la substitution  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$  s'accompagne de plus d'une réduction des paramètres de maille, notamment une réduction de  $b$  de 3.8% lors de la substitution [129, tab. IIb & IIc]. Ces facteurs conjointement expliquent le changement des propriétés mécaniques de la structure lors de la substitution  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$ .

Sur le spectre inélastique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  en Figure 4.10a) nous observons une branche dispersive supplémentaire naissante de  $G_{020}$ , de vitesse de groupe  $4690$   $\text{m s}^{-1}$ . La mesure a lieu au dessus de la température de Néel du composé, il ne peut donc pas s'agir d'une branche magnon. Cette vitesse de groupe semble ne pas correspondre à celles des branches transverses mesurées et exposées ci-dessous. Nous supposons donc que la fonction de résolution, en plus d'épouser la nappe de dispersion des phonons acoustiques, focalise aussi la branche de dispersion des pho-

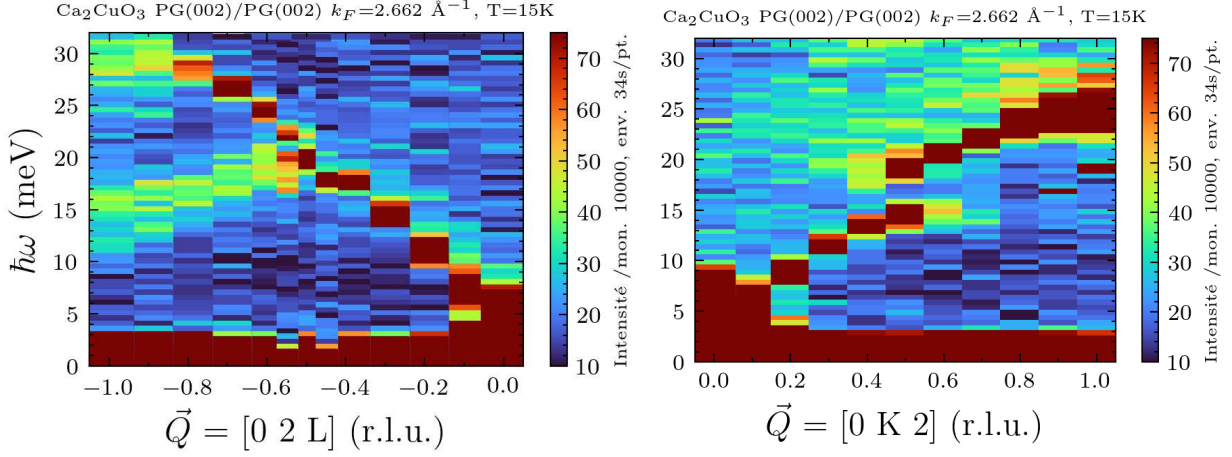


FIGURE 4.11 – Relation de dispersion des phonons transverses, propageant le long de  $c^*$  (a) et  $b^*$  (b) respectivement, dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  mesuré à 15 K sur  $2T$ .

nons acoustiques propageant dans la direction normale au plan de l'expérience  $Q_z$ , les phonons longitudinaux propageant le long de  $a^*$ . En effet, pour maximiser le flux disponible à l'échantillon, nous avons décidé de faire usage de la courbure horizontale du monochromateur et de la courbure verticale de l'analyseur. Il peut être montré, par des modélisations de la fonction de résolution, que ces courbures verticales (du monochromateur) et horizontales (de l'analyseur), améliorent significativement le flux à l'échantillon, et ce au prix d'une dégradation de la résolution dans la direction  $Q_z$  [113, eqn. A.4.56]. Par ailleurs, dans les composés étudiés, la direction d'empilement de la structure a le plus grand paramètre de maille  $a$ ; ainsi, la hauteur de l'espace réciproque selon  $\hat{z}$  est bien plus petite. Ces deux facteurs concourent à ce que la fonction de résolution transverse au plan de l'expérience image aussi la dispersion des phonons propageant le long de  $a^*$ , et nous informe par là-même de la vitesse de groupe des phonons dans une direction jamais considérée jusque lors. Il s'agit d'un phénomène connu.

Dans la direction des chaînes de spin nous avons constaté des anomalies dans l'intensité diffusée par les composés  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{SrCuO}_2$ , et nous avons retiré l'effet attendu du facteur de Debye-Waller et de la contribution en  $|\vec{Q}|^2$  à la section efficace des phonons. La susceptibilité généralisée dans la direction  $b^*$  ne montre pas l'anomalie constatée dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{SrCuO}_2$  en sections 3.1.3 et 3.4.6, mais dans le cas de ces mesures sur  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , les mesures du spectre inélastique du côté défocalisant sont mal définies. Sur le spectre inélastique on observe tout de même le continuum à deux spinons en  $\left(0 \frac{1}{2} 0\right)$ .

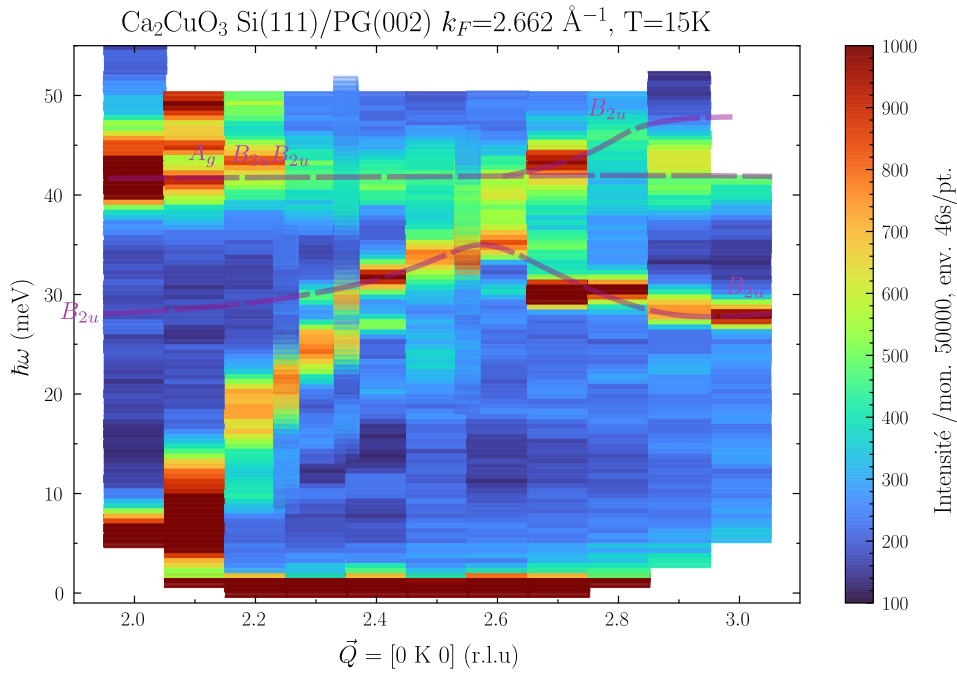


FIGURE 4.12 – Relation de dispersion des phonons optiques longitudinaux, propageant le long de  $b^*$  dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  mesuré à 15 K sur IN8.

### Dispersion des phonons longitudinaux optiques dispersant le long de $b^*$ (0K0)

À plus haute énergie en Figure 4.12, nous observons deux évitements de niveau successifs, et le transfert de poids spectral donne une impression de continuité à la dispersion de la branche acoustique. Un premier phonon optique est mesuré en  $q_K = 2.3$  avec une énergie propre de  $30.2(7)$  meV, et disperse jusque  $q_K = 2.6$ ,  $35.5(10)$  meV avant de s'effacer à nouveau, au profit de la seconde branche phonon. La fréquence de cette seconde branche phonon est difficilement observable en  $\Gamma_{020}$  à cause de réflexions parasites, mais elle semble peu dispersive jusqu'à la rencontre avec la branche acoustique. Nous estimons sa fréquence propre en  $q_K = 2.3$  à  $41.8(37)$  meV. En comparant les énergies des phonons en  $\Gamma$  à la littérature en Tableau 4.5, la première branche pourrait être de symétrie  $B_{2g}$ , mesurée à 25 meV, ou  $B_{2u}$ , mesurée à 28 meV. On sait par ailleurs que dans cette direction  $B_{2u} \simeq A_g$  et toujours  $B_{2u} \simeq B_{2u}$ , ainsi que les branches acoustiques sont de symétrie  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  ou  $B_{3u}$ . La première branche est donc vraisemblablement le mode  $B_{2u}$  qui implique la vibration des ions cuivre le long de la chaîne de spins, car le mode phonon évite un croisement avec la branche acoustique, tandis que  $B_{2g}$  a un croisement permis avec les branches acoustiques de symétrie  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  ou  $B_{3u}$ . De plus, la branche  $B_{2u}$  est à une énergie supérieure à  $B_{2g}$  au point  $\Gamma$ , voir Tableau 4.4, mais le mode n'est pas simplement mesurable en  $\Gamma$  ce qui complique l'assignation exacte. La seconde branche semble large et est attribuable aux modes  $A_g$ ,  $B_{2u}$  ou  $B_{3u}$  (Tableau 4.4).

Dans les deux expériences, nous ne parvenons pas à trouver le mode de phonon optique

prédit à 25 meV dans la simulation de Chen et al. au point  $\Gamma_{020}$  dans la direction des chaînes de spins. Néanmoins, le facteur de structure pourrait être négligeable aux points de l'espace réciproque où nous avons mesuré. D'autre part, le mode prévu à 41 meV est souvent pollué par la présence de réflexions parasites, et nous ne pouvons pas simplement vérifier sa présence sous une pollution aussi intense. Aussi, nous avons mesuré les phonons optiques en d'autres points de l'espace réciproque, cherchant sa présence avec un facteur de structure différent. Nous avons mesuré le spectre inélastique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  au point (040) avec deux longueurs d'onde,  $k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  et  $4.1 \text{ \AA}^{-1}$ , deux longueurs d'onde choisies car leurs harmoniques sont bien filtrées par le filtre graphite. Nous observons dans ces deux spectres une raie à environ 42 meV, élargie par la fonction de résolution. Il pourrait s'agir du mode  $B_{2u}$  ou  $B_{3u}$ . Concernant le mode attendu à 25 meV, il n'est pas mesurable en  $\Gamma_{020}$ , mais deux modes d'énergies voisines sont mesurés dans les directions [0K0] et [0K2] (cf. infra). Pour résumer, dans la direction des chaînes de spins, la branche acoustique de symétrie  $B_{2u}$  esquive un phonon de symétrie  $B_{2u}$ , et recommence à plus haute énergie avec une autre branche qui est vraisemblablement aussi de symétrie  $B_{2u}$ , soit  $B_{2u} \asymp B_{2u} \asymp B_{2u}$ . Si cette assignation était exacte, alors la branche acoustique évite le croisement avec deux branches optiques, qui respectivement impliquent le mouvement de l'ion cuivre et de l'oxygène apical O(1) dans la direction des chaînes de spins.

### **Dispersion des phonons longitudinaux optiques dispersant le long de $b^*$ à haute énergie (0K0)**

En Figure 4.13c) est présenté une carte en fausses couleurs qui présente le secteur à plus haute énergie de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  dans la direction des chaînes de spin. Nous avons mesuré avec deux monochromateurs différents, de part et d'autre du point (030), avec une même longueur d'onde  $k_F = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$ . La dispersion des phonons doit être symétrique de part et d'autre de ce point, ce qui permet de confirmer avec deux monochromateurs différents que le mode mesuré est physique. Cette précaution est nécessaire car à haute énergie à plus forte raison, de nombreuses pollutions (réflexions parasites), moins bien filtrées par le filtre en graphite, peuvent venir compliquer l'analyse. Les mesures effectuées à  $q_K \leq 3$  sont effectuées avec le monochromateur Si(111), et celles  $q_K \geq 3$  avec le monochromateur Cu(200).

En (030), les deux monochromateurs s'accordent à trouver 2 modes phonons à 28.3(8) meV et à 42.6(35) meV. Le premier mode pourrait être le mode  $B_{2u}$ . Le second pourrait être le mode  $B_{3u}$  ou  $B_{2u}$ . Cette attribution des modes suppose que la dispersion de ces phonons est plate, et que les énergies déterminées en  $\Gamma$  par diffusion IR et Raman soient exactes. Le mode

à plus haute énergie semble néanmoins disperser de part et d'autre de (030) et à son tour transférer son poids spectral à un phonon d'énergie 55.3(56) meV en  $q_k = 2.6$  et 3.4, lequel semble disperser à son tour. Ce dernier pourrait être  $B_{1u}$  ou  $A_g$ , mais il est pas vraiment mesurable en (020) ni en (040). Enfin, nous avons tenté de trouver les modes optiques à très haute énergie dans la structure. Les modes  $B_{2u}$  mesurés en Raman autour de 85 meV impliquent la vibration des oxygènes pontants O(2), et pourraient donc véhiculer un couplage spin-phonon. Dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , [128] note que des modes optiques de haute énergie, impliquant le cuivre et l'oxygène, se coupleraient avec les électrons et expliqueraient la température critique  $T_c$  autour de 40 K dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Par analogie structurelle entre les deux oxydes, nous avons tenté de mesurer dans la gamme d'énergie où ces phonons sont attendus. La diffusion très intense dans cette région semble plutôt être due à la diffusion parasitique des raies de l'aluminium.

### Dispersion des phonons longitudinaux dispersant le long de $c^*$ (00L)

Les mesures sont visibles en Figure 4.10(b) et en Figure 4.14 pour le secteur à plus haute énergie. Dans la direction  $c^*$ , le phonon acoustique disperse moins vite, avec une vitesse de groupe de 5010(450)  $\text{m s}^{-1}$ , et atteint son maximum à 16.5(14) meV en  $Q_L = 2.35$  (r.l.u.). Au delà de ce point, la branche s'aplatit, jusqu'à ne plus être mesurable au delà de  $Q_L = 2.9$  (r.l.u.). Nous supposons que la branche transverse esquive une branche optique transverse de basse énergie, qui n'est pas observée avec certitude. Sur la Figure 4.14, nous observons plus en détail la propagation des modes optiques. Notons la présence de deux réflexions parasitiques à 27.3 meV et 28.3 meV en  $Q_L = 2.5$  & 2.6. La branche optique que semble éviter la branche acoustique se manifeste dès  $Q_L = 2.2$ , 25.6(18) meV et propage jusque  $Q_L = 2.45$ , 30.6(17) meV, avec une vitesse de groupe trop importante pour des phonons optiques usuels. Il pourrait s'agir des branches  $B_{1g}$ , ou  $B_{2g}$ . De la même façon dès  $Q_L = 2.4$ , 35 meV, il y a de nouveau un transfert de poids spectral vers le phonon de plus haute énergie, possiblement le mode  $B_{1u}$  mesuré en Raman à 34.5 meV. Ce phonon semble être distinct de celui qui émerge de  $\Gamma_{002}$  à 40 meV, qui serait vraisemblablement le mode  $A_g$  mesuré à 38.6 meV. La décomposition des symétries du groupe d'espace  $mmm$  selon  $\Gamma - X$ , qui correspond dans nos conventions à l'axe  $\vec{c}$ , autorise en effet le croisement des branches de symétrie  $A_g$  et  $B_{1u}$  dans cette direction.

Des arguments de symétrie, deux assignations des modes sont possibles dans cette direction. Le premier mode rencontré n'est vraisemblablement pas le mode  $B_{1g}$  qui a un croisement interdit avec aucun mode présent à basse énergie; par ailleurs la largeur du mode ajusté n'est pas vraiment physique. Il nous reste alors deux possibilités pour le mode à 23 meV, et donc deux

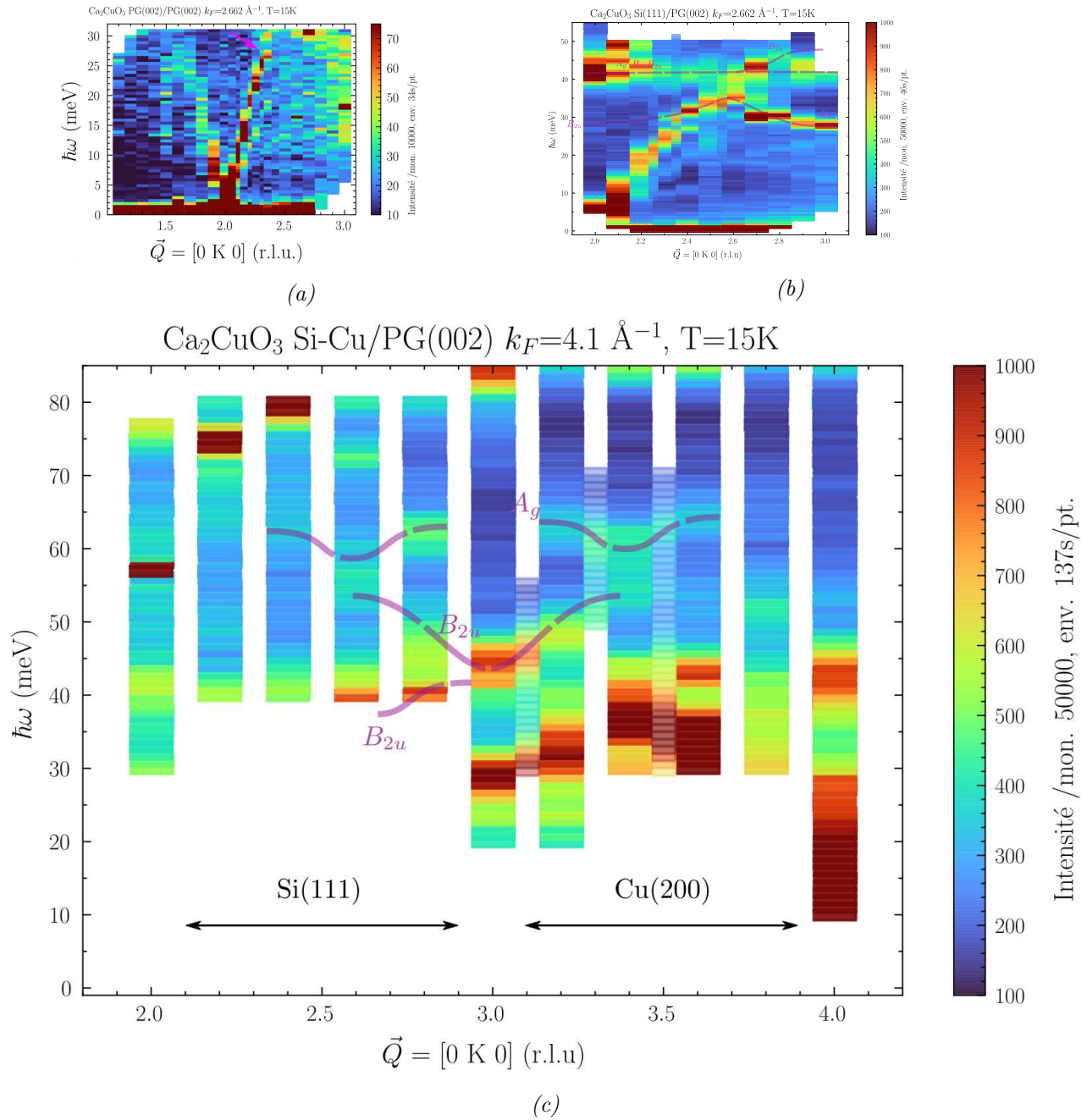


FIGURE 4.13 – Relation de dispersion des phonons optiques longitudinaux, propageant le long de  $b^*$  dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  mesuré à 15 K sur 2T et IN8. a) Reprise de la Figure 4.10a), mesure avec un monochromateur de graphite. b) Reprise de la Figure 4.12, mesure avec un monochromateur Si/PG du secteur optique. c) Mesure à  $k_F = 4.1\text{ \AA}^{-1}$  avec le couple de monochromateurs Si/PG et Cu/PG.



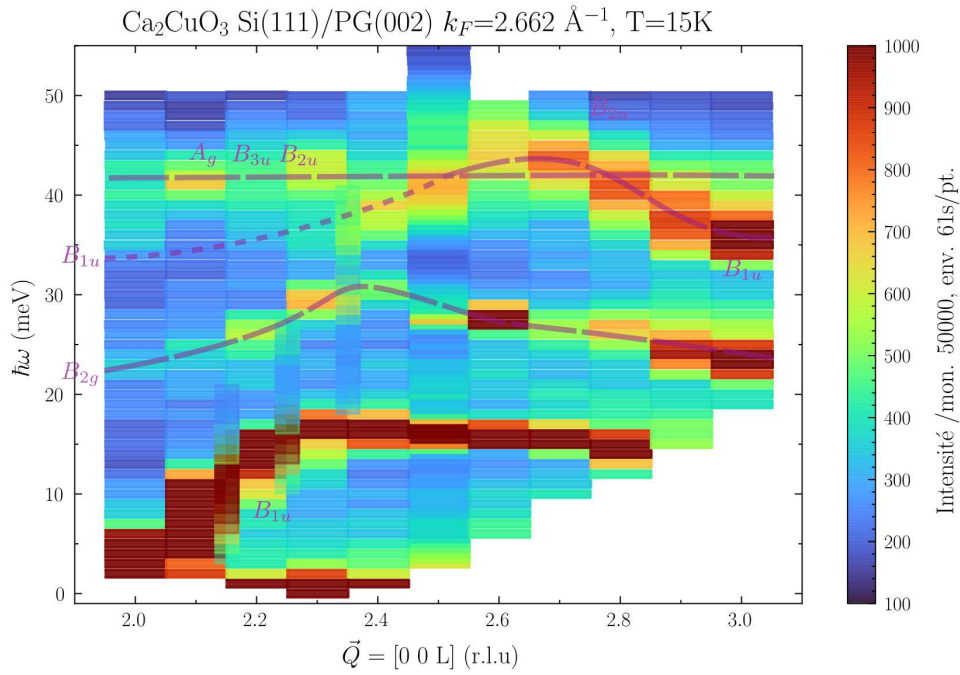


FIGURE 4.14 – Relation de dispersion des phonons optiques longitudinaux, propageant le long de  $c^*$  dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  mesuré à 15 K sur IN8.

scenarii distincts. Dans le premier cas, un mode acoustique de symétrie  $B_{1u}$  esquivé le premier phonon  $B_{2g}$ , qui lui-même transfère son poids spectral à  $B_{1u}$ , libre de croiser les phonons  $A_g$ ,  $B_{3u}$  et  $B_{2u}$  trouvés vers 40 meV. La seconde option serait que le phonon acoustique, de symétrie  $B_{3u}$ , esquivé le croisement avec un autre phonon optique  $B_{3u}$ , qui ensuite transfère son poids spectral à  $A_g$ . Ce second scénario semble moins vraisemblable, d'une part à cause des énergies propres mises en jeu, et le fait que les phonons optiques  $B_{3u}$  et  $A_g$  autour de 40 meV devraient s'éviter, ce que nous n'observons pas. Plus encore, le phonon à plus haute énergie prend un maximum de poids spectral vers (003), et semble descendant vers une énergie propre de 35.7(14) meV ce qui semble plus correspondre à  $B_{1u}$  que  $A_g$ . Nous attribuons donc les phonons dans cette direction comme  $B_{1u} \simeq B_{2g} \simeq B_{1u}$ .

### 4.3.2 Mesure des phonons transverses dans $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$

#### Modes transverses (02L)

Nous avons mesuré la relation de dispersion des phonons dispersant dans la direction des chaînes de spin, dont la polarisation  $\vec{e}$  est perpendiculaire à  $b$ , et la figure résultante est présentée en Figure 4.11(a). Nous observons que la mesure a été effectuée du côté focalisant du spectromètre, ce qui donne l'impression d'une branche acoustique bien définie, de vitesse de groupe  $2940 \text{ m s}^{-1}$  mais qui défocalise une branche optique descendante. La branche acoustique fait un anti-croisement avec la branche optique en bord de zone de Brillouin, qui descend de Gamma avec une énergie de  $23.7 \text{ meV}$ , qui est possiblement le mode  $B_{2g}$  ou  $B_{3u}$ . Nous observons que cette branche descend en bord de zone à une énergie d'environ  $13 \text{ meV}$ , mais est large et mal définie. En changeant de monochromateur, comme on peut le voir en Figure 4.15, la branche est ici mieux définie avec une énergie de  $14.3(9) \text{ meV}$ , et séparée d'une réflexion parasitique. L'évitement de niveau est moins prononcé que dans d'autres directions, les branches sont difficilement séparables en  $q_L = 0.5 \text{ r.l.u.}$ , avec des énergies de  $17.9(8) \text{ meV}$  et  $20.2(5) \text{ meV}$ , leur interaction répulsive est donc faible. Nous avons cherché à savoir si cet évitement de niveau évoluerait en température; la branche optique, mesurée en un nœud de l'espace réciproque dont le facteur de structure statique est nul, pourrait être qualifiée de branche "molle" comme dans ce que nous avons rencontré dans  $\text{SrCuO}_2$ . Un comportement de branche molle, comme dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [6], peut indiquer une fragilité de la structure, de possibles transitions de phases structurales, mais aussi donner des modes vibrationnels à basse énergie, susceptibles d'être occupés thermiquement et donc de limiter le transport de chaleur. Nous avons donc étudié plus en détail cet évitement de niveau en température, cherchant un éventuel amollissement ou durcissement des branches en ce point.

À plus haute énergie, les réflexions parasitiques de l'aluminium compliquent l'interprétation de la mesure. Il semble qu'une branche plate soit mesurée à  $43.5(25) \text{ meV}$  jusqu'en bord de zone, et pourrait donc être la branche  $B_{3u}$ ,  $B_{2u}$  ou  $B_{1g}$ . Dans cette direction de l'espace réciproque, on observe une absence de modes entre les énergies  $29$  et  $37 \text{ meV}$ , ce qui fait un "trou" dans l'apport à la densité partielle d'état des phonons transverses.

#### Modes transverses (0K2)

En Figure 4.11(b) nous présentons les phonons polarisés le long de la chaîne de spins, propageant le long de l'axe  $c$ . Dans cette direction, le phonon transverse évite le croisement

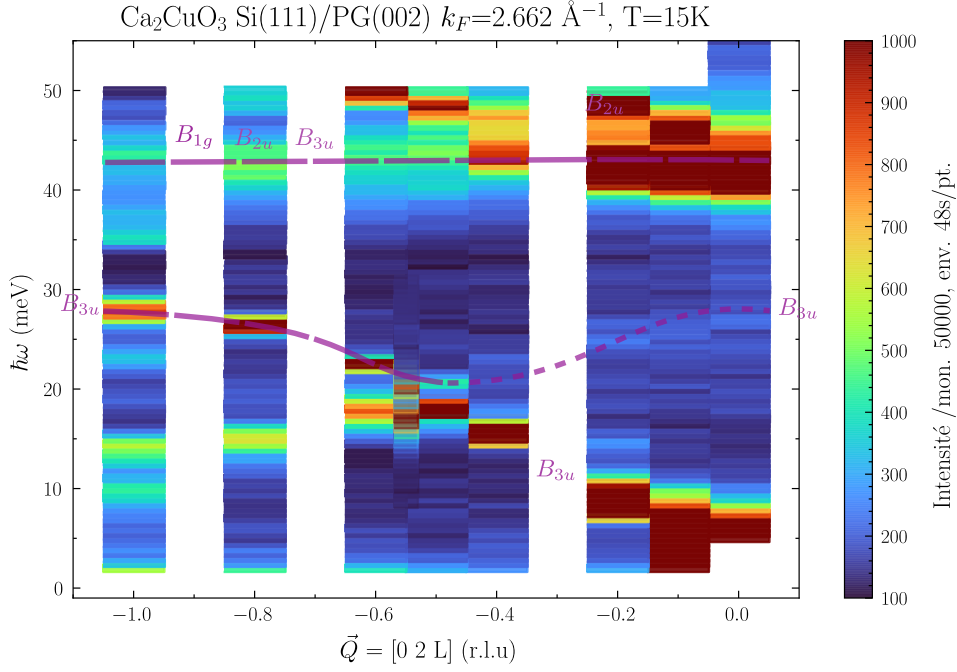


FIGURE 4.15 – Relation de dispersion des phonons optiques transverses, propageant le long de  $c^*$  dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  mesuré à 15 K sur IN8.

avec un phonon optique de basse énergie en  $q_K = 0.5$  (r.l.u.), les branches ont en ce point des énergies de 12.9(15) meV et 17.1(17) meV respectivement. Ce point  $q$  correspond au bord de zone de Brillouin (le point Y), plus de symétries sont restaurées en ce point et ainsi le croisement des phonons est ici interdit. On observe là encore un important transfert de poids spectral, à tel point qu'on ne connaît pas réellement l'énergie propre du mode de phonon optique en Gamma, ni ne pouvons observer la retombée de la branche acoustique. Nous pouvons supposer que l'énergie propre du mode optique en  $\Gamma_{020}$  est identique à celle en  $\Gamma_{021}$  (bien que le facteur de structure soit différent). On peut donc supposer que cette branche optique soit  $B_{3u}$  ou la branche  $B_{2g}$ . Dans un des cas, ce mode implique la vibration des ions cuivre dans la structure, et il pourrait s'agir du mode attendu par CHEN et al. à 25 meV, suspecté de se coupler avec les spinons. Dans le second cas, ce mode implique la vibration des cations compensateurs de charge. Puisque nous disposons de données neutron et Raman sur le composé parent  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , la comparaison permet possiblement de lever le voile sur l'attribution de ce mode. Par comparaison avec la figure 3.6, il semble que la branche optique dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  soit moins dispersive. En supposant que l'énergie du mode propre suive la loi de Hooke et les constantes de forces inchangées, on peut supposer que cette branche optique soit  $B_{2g}$ , et implique la vibration des cations compensateurs de charge plutôt que l'ion cuivre.

Au point  $(0, \frac{1}{2}, 2)$ , la dispersion des phonons optiques de basse énergie croise le continuum des magnons, et un couplage résonnant entre le mode phonon à 20 meV impliquant le cuivre d'une

part, et les magnons transverses d'autre part, pourrait avoir lieu en ce point. Une prochaine expérience explore à partir de ce point.

Nous avons ensuite cherché à mesurer le spectre des phonons à plus haute énergie dans cette direction. Nous avons mesuré cette fois-ci avec un monochromateur différent, le Si(111), pour comparer avec le monochromateur graphite et s'assurer que les modes mesurés soient reproductibles dans d'autres conditions expérimentales. Le spectre mesuré jusque 50 meV est visible en Figure 4.16. Dans ces conditions, en  $\Gamma_{002}$  nous observons un mode autour de 23.1(14) meV, attribuable à  $B_{3u}$  ou  $B_{2g}$ . À mesure que nous nous éloignons de  $\Gamma$ , nous pouvons séparer deux branches de phonon optiques, l'une descendante jusqu'en bord de zone de Brillouin, et la seconde, ténue, ascendante jusqu'à 26 meV en bord de zone. Nous pouvons faire l'hypothèse, en nous appuyant sur les mesures dans  $\text{Sr}_{2-2x}\text{Ca}_{2x}\text{CuO}_3$  en Tableau 4.5, que la branche de moindre énergie est la branche  $B_{3u}$  mesurée à 24.1 meV en infrarouge (qui implique les cations compensateurs de charge), tandis que le mode à plus haute énergie serait le mode  $B_{2g}$  qui implique le déplacement de l'ion cuivre.

La branche  $B_{2g}$  évite aussi le croisement avec une branche de plus haute énergie en bord de zone de Brillouin. Cette branche, qui descend de  $\Gamma_{020}$  avec une énergie de 35.45(111) meV est vraisemblablement le mode  $B_{1u}$ , attendu à 34.5 meV, qui implique la vibration de l'ion cuivre. Il semble qu'il y ait à nouveau un transfert de poids spectral, cette fois-ci du mode optique  $B_{1u}$  vers le mode  $B_{2g}$  en bord de zone. En effet, le mode  $B_{1u}$  n'est plus visible après  $q_K = 0.5$  et  $B_{2g}$  est notablement plus intense. Il est à noter que dans cette direction, le groupe ponctuel perd des symétries (de  $mmm$  à  $mm2$ ), de sorte que les représentations irréductibles auxquelles appartiennent les modes  $B_{1u}$  et  $B_{2g}$  sont confondues, voir Tableau 4.3. Par symétrie, ces modes ne peuvent se croiser, ce qui renforce notre hypothèse. Une seconde possibilité existe néanmoins, se basant sur les mêmes arguments, mais en assignant d'autres symétries aux branches. En supposant que la branche optique descendante serait à la place la branche  $A_g$ , mesurée en Raman en  $\Gamma$  à 37.9 meV, la branche optique inférieure serait  $B_{2g}$ , mais dans ce cas il n'y aurait pas d'évitement de niveau prévu par symétrie. Nous savons de la décomposition du groupe d'espace en Équation 4.3 qu'il n'y a pas de modes de symétrie  $A_u$ , et de plus deux modes  $B_{3g}$  ne sont pas rapportés, ni en diffusion Raman ni en infra-rouge. D'autre part, nous savons que les modes acoustiques ont pour symétrie  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  selon Zlateva [136]. Connaissant la descente en symétrie du groupe ponctuel dans la direction  $\Gamma - Y$  (voir Tableau 4.3), nous savons que  $B_{1u} \asymp B_{3g}$ ,  $B_{2u} \asymp A_g$ ,  $B_{2g} \asymp A_u$ ,  $B_{1g} \asymp B_{3u}$ . Nous supposons donc que le mode acoustique, de polarisation  $B_{3u}$  évite le mode optique de polarisation identique en bord de zone. À plus haute énergie, le mode optique  $B_{2g}$  récupère le poids spectral d'une branche optique descendante de

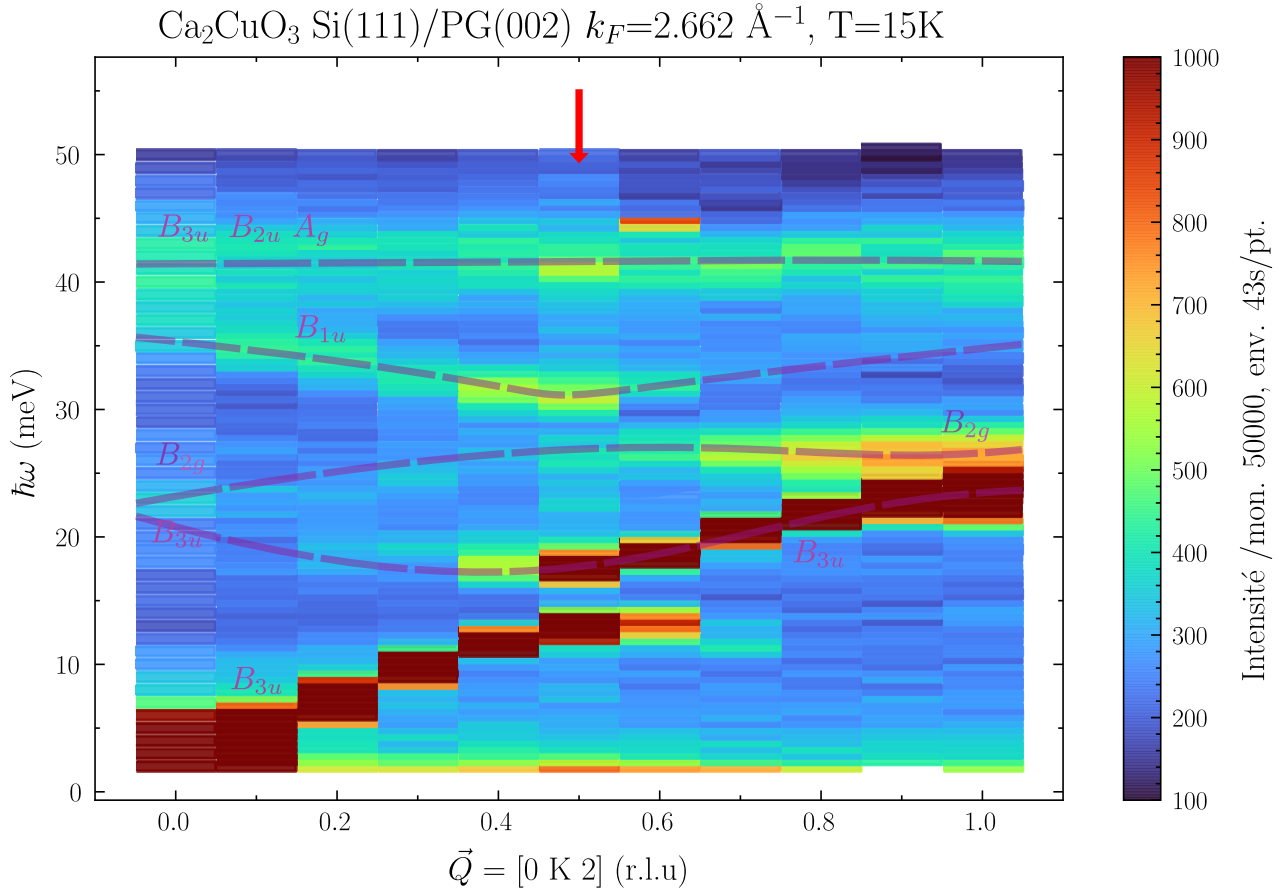


FIGURE 4.16 – Relation de dispersion des phonons optiques transverses, propageant le long de  $c^*$  dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  mesuré à 15 K sur IN8.

$B_{1u}$ .

En (012) la résolution instrumentale permet de séparer les deux modes de phonon, sur les tranches en énergie. La branche  $B_{2g}$  apparaît en ce point comme un épaulement de  $B_{3u}$ ; les deux branches ne semblent pas se repousser, ce qui renforce notre supposition dans l'assignation des symétries de ces modes, puisque ces branches ont un croisement autorisé. Nous trouvons en (012) le mode  $B_{3u}$  à l'énergie 23.6(14) meV, et le mode  $B_{2g}$  à 27.3(19) meV.

**Résumé des relations de dispersion des phonons dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$**  Nous observons que le composé présente un spectre de phonons de basse énergie complexe, composé d'évitements de niveaux multiples entre les modes acoustiques et les modes optiques de basse énergie. On observe un bon accord entre les mesures de diffusion Raman et les neutrons autour du point Gamma. Nous avons tenté, à partir des évitements de niveaux multiples et des assignations de symétrie des modes dans la littérature, d'assigner la symétrie des branches mesurées. Nous observons par ailleurs une anisotropie conséquente de la vitesse de groupe des phonons acoustiques dans la direction parallèle et transverse aux chaînes de spins, comme résumé au Tableau 4.6. Enfin, la présence de modes plats peu dispersifs complique plus encore le transport de chaleur par les

phonons.

Branche acoustique	$v_g$ (m s <sup>-1</sup> )
LA $b^*$	8100(700)
LA $c^*$	5010(450)
TA $b^*$	2920(160)
TA $c^*$	2940(140)

TABLE 4.6 – Vitesses de groupe des phonons acoustiques dans  $Ca_2CuO_3$ .

### 4.3.3 Étude du spectre en température

Nous avons par la suite cherché à savoir si la température a un effet sur le spectre inélastique, autour de la position du continuum à deux spinons. Toujours dans l’hypothèse d’un couplage résonnant, nous pouvons supposer que les phonons soient altérés en ce point, tandis que la température du composé approche celle à laquelle le transport thermique s’écroule. Nous avons ainsi mesuré le spectre inélastique autour de la position du continuum à deux spinons autour de  $0\frac{1}{2}$  car le continuum est particulièrement visible ici. Par ailleurs, nous avons montré le nombre d’évitements de niveau en ce point, et avons cherché à savoir si la répulsion entre les phonons pouvait évoluer en température. Enfin, un changement du temps de vie des phonons selon la température serait aussi visible sur le spectre inélastique (largeur à mi-hauteur). Les résultats de trois tranches en énergies aux positions  $q_K = 0.2, 0.5, 0.8$  sont visibles en Figure 4.17. Les phonons optiques ne sont pas affectés par la température. À basse énergie en revanche, nous observons une légère augmentation de la ligne de base avec la température ; il s’agit du signal incohérent, causé par la diffusion de l’aluminium qui entoure l’échantillon. On note que sur la troisième figure, le mode acoustique transverse est encore visible mais fortement atténué, et garde la même énergie en  $q_K = 0.5$ , signe que ce mode est plat. Ce mode plat, peu dispersif, crée donc un pic dans la densité d’état des phonons.

Pareillement, nous avons cherché l’effet de la température sur l’évitement de niveau d’autres modes optiques transverses, selon 02L. Nous avons cherché si l’évitement de niveau en  $02\frac{1}{2}$  évoluerait avec la température. D’autre part, le mode optique plat en bord de zone est analogue à ce que nous avons mesuré dans  $Sr_2CuO_3$  et  $SrCuO_2$ . Nous nous sommes demandés si ce mode était un mode ”mou”, mode optique à basse énergie pour lequel l’énergie décroît avec la température (à l’instar de  $La_2CuO_4$  [6]). Les mesures sont visibles en Figure 4.18. La température n’a aucun effet sur l’évitement de niveau des phonons, et le mode optique plat en  $02\bar{1}$  est insensible à la température.

De ce résultat négatif, nous supposons alors que les propriétés thermiques des composés

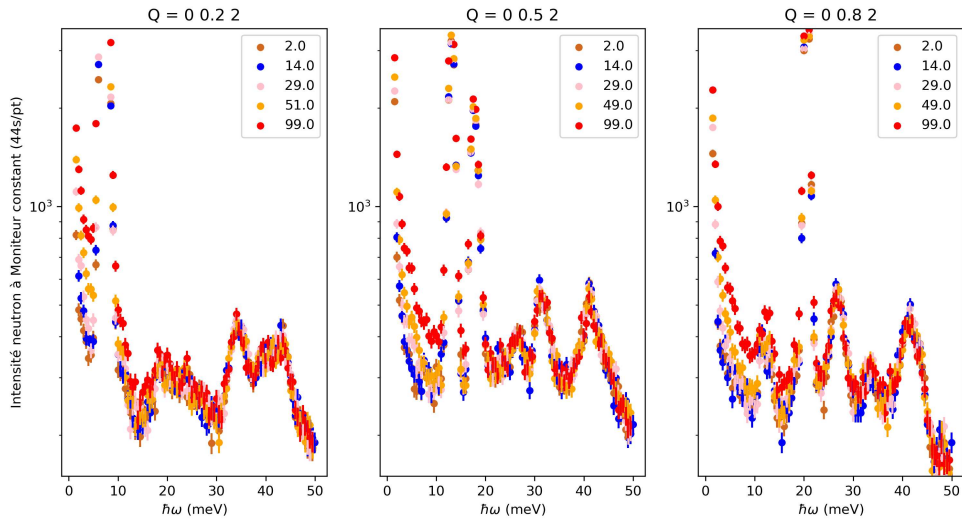


FIGURE 4.17 – Variation en température du spectre des phonons transverses  $0K2$ , propageant le long de  $b^*$  dans  $Ca_2CuO_3$  mesuré sur IN8.

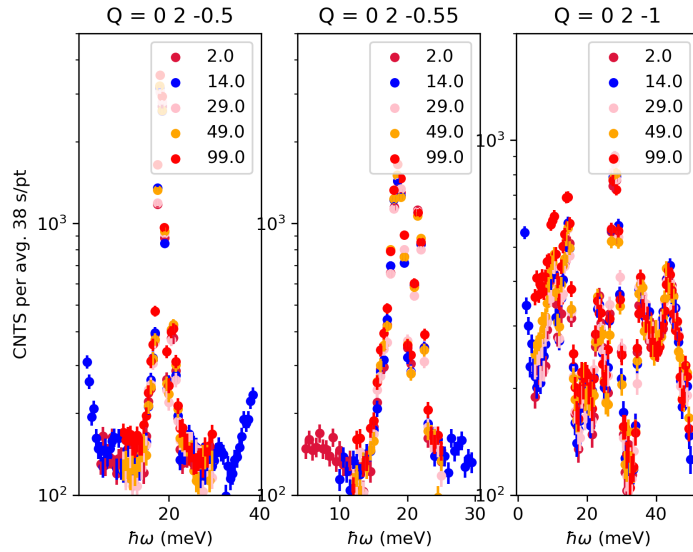


FIGURE 4.18 – Variation en température du spectre des phonons transverses  $02L$ , propageant le long de  $c^*$  dans  $Ca_2CuO_3$  mesuré sur IN8.

ne peuvent qu'être expliquées par des effets de peuplement thermiques de modes phonons. La dispersion des phonons semble robuste aux changements de température, et des effets de changement du temps de vie des phonons ne sont pas mesurés ici.

### 4.3.4 Mesure des magnons dans $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$

**Motivation** Quand la température du composé passe sous les 8 K, le composé subit une transition de phase, d'une phase paramagnétique à une phase anti-ferromagnétique. Le point T du réseau nucléaire devient le centre de zone magnétique ; certaines de ces réflexions magnétiques sont représentées par des point bleus en Figure 4.9.

De ces centres de zone magnétiques jaillissent la dispersion des magnons dans la structure. Le super-échange étant conséquent dans la direction des chaînes de spins, les magnons acoustiques sont trop dispersifs pour être mesurés précisément. Dans une situation analogue, dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , AEPPLI et al. parviennent à extraire le super-échange  $J_{\parallel}$ , en utilisant des neutrons chauds ( $\hbar\omega = 0.5 \text{ eV}$ ) et une collimation stricte [1]. Nous disposons déjà de méthodes pour estimer  $J_{\parallel}$  par des méthodes utilisant les mesures thermodynamiques sur le composé, nous chercherons donc à mesurer  $J_{\perp}$ , difficilement accessible sans utiliser la diffusion neutronique. En utilisant les neutrons thermiques, nous pouvons mesurer la relation de dispersion des magnons transverses dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  et inférer le super-échange dans la direction transverse aux chaînes de spins. Le ratio  $J_{\perp}/J_{\parallel}$  informe au combien le composé est véritablement unidimensionnel, s'il faut considérer l'échange transverse comme une perturbation. Nous avons donc mesuré la relation de dispersion des magnons transverses dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  pour déterminer  $J_{\perp}$ .

D'autre part, nous avons rappelé la difficulté de mettre directement en évidence le couplage entre les phonons et les spinons, puisque la relation de conservation du spin du neutron  $\Delta S = 0, \pm 1$  impose de créer les spinons par paires. Dans la phase magnétique ordonnée, les excitations magnétiques du système ne sont plus des spinons, mais les magnons, qui "condensent" deux spinons. Aussi, dans cette phase anti-ferromagnétique, les traces d'un couplage résonnant entre les phonons et les magnons semble plus simple à mettre en évidence par la diffusion inélastique des neutrons.

La flèche bleue sur la Figure 4.9 montre la direction de mesure des magnons transverses propageant dans la structure, sous la température de Néel.

**Détermination de la température de Néel** La transition magnétique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  vers la phase anti-ferromagnétique ne peut pas toujours être mesurée par les mesures de chaleur spécifique, et difficilement avec la susceptibilité magnétique. De plus, nous ne pouvons déduire des mesures thermodynamiques le vecteur de propagation magnétique dans la structure, pour caractériser plus finement l'ordre anti-ferromagnétique dans la structure. Nous avons donc déterminé la température de Néel, en utilisant le spectromètre 3 axes comme un diffractomètre



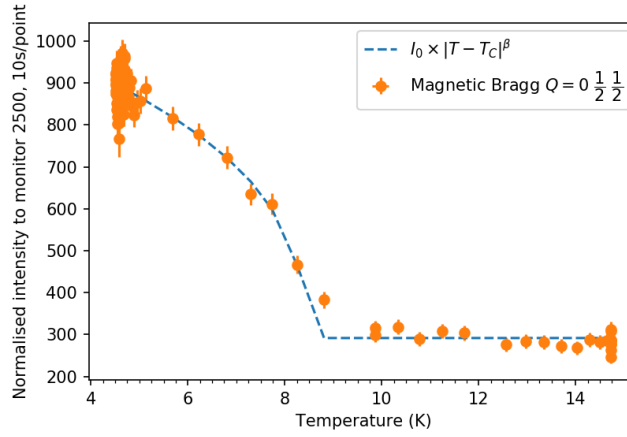


FIGURE 4.19 – Intensité du pic de Bragg magnétique  $\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$  lors de la transition magnétique.

deux-axes. Nous avons mesuré l’intensité diffusée à la position attendue du pic de Bragg magnétique, en  $S = \left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ , tandis que la transition magnétique avait lieu. Nous avons ensuite tenté de déduire du comportement en température la classe d’universalité de cette transition. Les données et leur ajustement est visible en Figure 4.19. Les données ont été ajustées selon le modèle de Landau pour une transition de phase du second ordre, pour lequel le paramètre d’ordre  $M \propto |T_C - T|^\beta$ . L’ajustement donne  $T_N = 8.40(14)$  K,  $\beta = 0.38(6)$ , mais les paramètres sont fortement corrélés. Ce résultat est en accord avec les mesures antérieures de YAMADA et al. [132] et KOJIMA et al. [59], mais nous trouvons une température de Néel légèrement plus grande, possiblement à cause des impuretés présentes dans l’échantillon. Un exposant critique de  $\beta = 0.38(6)$  peut être compatible avec le modèle de Heisenberg (0.36), ou le modèle d’Ising ( $\beta \approx 0.325$ ). Notre échantillonnage autour de  $T_c$  ne permet pas de trancher entre les deux, mais pointe plutôt vers un comportement de Heisenberg.

**Dispersion des Magnons** Nous avons mesuré le spectre de magnon transverses de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  sous  $T_N$ , en suivant le chemin présenté par une flèche bleue en Figure 4.9. Le spectre mesuré est visible en Figure 4.20. Nous observons deux cônes de dispersion issus des deux Bragg magnétiques  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  et  $(0\frac{1}{2}\frac{3}{2})$ . Entre ces deux nœuds du réseau magnétique, nous observons un continuum d’intensité d’origine magnétique.

Les relations de conservation de l’impulsion et de l’énergie du neutron imposent que le neutron gagne ou perde l’énergie  $\omega$  que lui donne la création ou annihilation d’un mode défini à l’énergie  $\omega$ . Les excitations étudiées jusqu’ici dans le manuscrit obéissaient à une relation de dispersion  $\omega(k)$ , leur spectre est donc une superposition de ces relations de dispersion de différentes branches (phonons acoustiques, optiques). Dans ce cas, on observe un spectre magnétique moins défini. À l’instar de la relation de dispersion à deux spinons, la branche basse

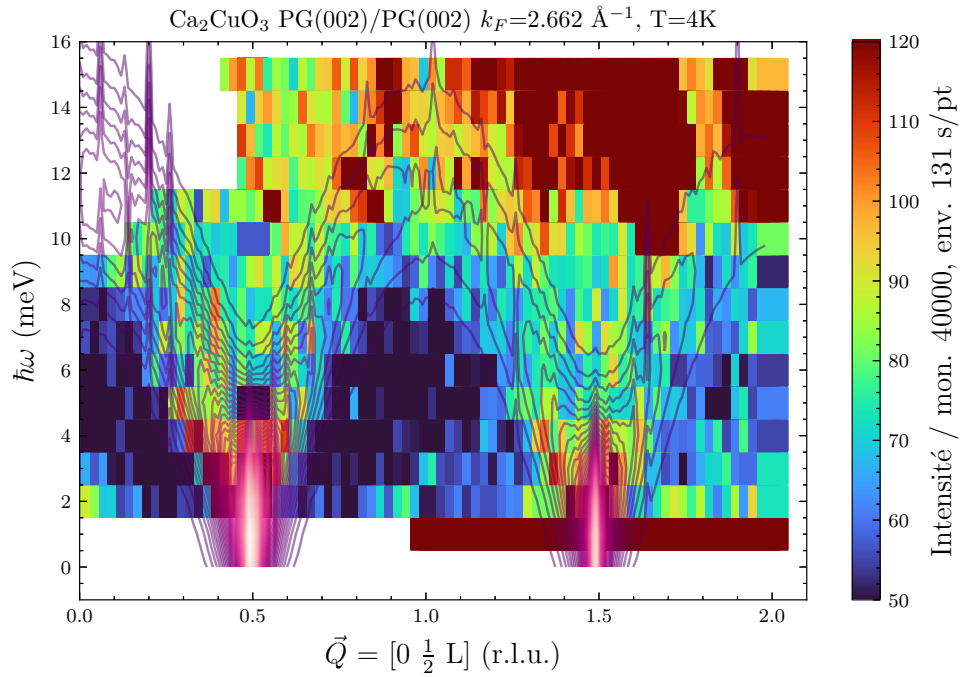


FIGURE 4.20 – Spectre magnétique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  dans la direction transverse aux chaînes de spin, comparé à la simulation *SpinWave*.

de la dispersion informe sur  $J_{\perp}$ .

Le spectre observé ici est le résultat de fluctuations magnétiques dans la direction longitudinale à la chaîne de spins, qui correspond à une modulation du module de l'aimantation  $|\vec{S}^z|$  sur chaque site du cuivre, qui porte un spin  $\frac{1}{2}$ . La simulation *SpinWave* [88] reproduit la dispersion mesurée en prenant les paramètres pour l'échange  $J_{\parallel}, J_2 = 250\text{meV}$  (associé à une distance maximale d'interaction de  $D = 3.8 \text{ \AA}$ ) et  $J_{\perp} = 1 \text{ meV}$  pour l'échange entre chaînes qui stabilise l'état anti-ferromagnétique. Pour permettre la simulation du facteur de structure magnon, nous avons utilisé la valeur du facteur de structure magnétique du cuivre II usuel<sup>1</sup>. Sur cette figure, nous pouvons aussi remarquer la branche phonon transverse traversant le spectre magnétique en  $0 \frac{1}{2} 2, 12 \text{ meV}$ , comme en Figure 4.16.

1.  $fA = 0.0232, f_a = 34.9686, fB = 0.4023, f_b = 11.5640, fC = 0.5882, f_c = 3.8428, fD = -0.0137$

## 4.4 Conclusion partielle

Nous sommes parvenus à synthétiser  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  sous la forme de monocristaux par la technique du four à image. Nous avons ensuite pu étudier les propriétés thermiques du matériau, par des mesures de chaleur spécifique et de conductivité thermique. Enfin, grâce à la diffusion neutronique, nous avons pu mesurer le spectre d'excitations de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . De ces regards croisés il émerge que  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  a le potentiel de mieux encore conduire la chaleur que  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Les modes de phonons optiques de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  se trouvent à plus haute énergie que ceux de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , et la vitesse du son y est plus importante, ce qui entraîne une température de Debye plus importante. En conséquence, le pic de conductivité phononique est attendu à plus haute température, et en principe on peut étudier la décroissance du pic de conductivité magnétique seul, possiblement à cause d'un couplage spin-phonon. Néanmoins, la mise en œuvre de la synthèse des monocristaux, selon une méthode éprouvée dans la littérature, n'a pas permis l'obtention d'un cristal dans lequel le libre parcours moyen des spinons soit limité uniquement par les phonons, mais surtout par les défauts cristallins. La synthèse du matériau sans défauts permettra alors d'étudier l'impact des phonons sur le transport véhiculé par les spinons. Par ailleurs, l'étude des phonons dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  montre là encore l'anisotropie de la nappe de dispersion des phonons, et questionne l'hypothèse utilisée depuis les études sur  $\text{KCuF}_3$  permettant d'extraire le transport dû aux excitations magnétiques. L'étude et l'identification des modes optiques dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  confirment les calculs de CHEN et al. au delà du point Gamma, mais aucun effet en température n'est observé qui n'entretienne l'idée d'un couplage spin-phonon. Enfin, la mesure du spectre magnétique de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  a permis de mesurer l'échange transverse, et d'envisager un couplage phonon-magnon plus conventionnel.

# Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons commencé par synthétiser les différents oxydes étudiés,  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . Nous avons vérifié la bonne qualité des cristaux obtenus par diffraction des rayons X, ainsi que par des techniques de diffusion des électrons secondaires EDS. L'obtention de cristaux de bonne mosaïcité de taille centimétrique a rendu possible l'analyse du spectre d'excitation dans ces matériaux par diffusion neutronique.

De l'étude de la dynamique de réseau des composés au Strontium, dans  $\text{SrCuO}_2$  comme dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , il ressort une dynamique de réseau compliquée par de nombreux modes optiques plats à basse énergie. Les évitements de niveau multiples, et les énergies des modes en jeu, sont pleinement pris en compte par la simulation DFT dans  $\text{SrCuO}_2$ . Les conséquences d'un tel spectre d'excitations à basse énergie sont la limitation de l'espace des phases disponibles pour les porteurs de chaleur. La partie du transport de chaleur imputée aux phonons est donc impactée. Ensuite, nous observons une importante anisotropie des vitesses de groupe des phonons acoustiques, et ce dans tous les composés. La vitesse du son dans la direction des chaînes de spin est jusqu'à deux fois plus importante que dans la direction transverse, selon qu'est considéré  $\text{SrCuO}_2$  ou  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Cette anisotropie est une indication que le transport de chaleur phononique est probablement anisotrope.

A partir de cette cartographie du spectre d'excitations de ces composés à chaînes de spin, nous avons cherché les manifestations expérimentales communément admises du couplage spin-phonon. Dans tous les composés, la température n'a pas d'effet sur le spectre inélastique au delà de ce qui est prévu par la théorie, et ce à la précision expérimentale permise par la longueur d'onde choisie. Nous n'avons pas observé d'élargissement spectral ou d'amollissement des modes. Nous avons par la suite cherché à travailler avec une meilleure résolution expérimentale, en changeant la longueur d'onde pour des neutrons froids, afin de voir l'effet de la température sur la largeur spectrale des phonons acoustiques. La mosaïcité du cristal, ainsi que les choix de configuration du spectromètre produisent des modes acoustiques d'une largeur comparable à la résolution de l'instrument. Une dernière expérience initialement prévue dans la suite de celles-

ci, devant utiliser la technique du neutron spin-echo (NRSE), n'a pas pu avoir lieu pendant cette thèse. Mener à bien cette expérience, de bien meilleure résolution, permettrait d'extraire la largeur intrinsèque des phonons et de calculer la conductivité thermique sur la base des mesures expérimentales. Une dernière perspective serait de pouvoir déconvoluer les données expérimentales de la résolution du spectromètre, comprise selon l'approche de Eckold et Sobolev [32, 76].

Par ailleurs, nous relevons la présence d'un déplacement de poids spectral à bas  $|\vec{Q}|$  dans le composé  $\text{SrCuO}_2$  comme dans  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , mais pas dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . Nous avons cherché à savoir si ce décalage de poids spectral était causé par de la diffusion magnétique. Nous savons donc entrepris des mesures de diffusion inélastique des neutrons polarisés. Si l'expérience révèle la présence d'un signal magnétique à la position attendue du phonon acoustique, les preuves ne sont pas suffisantes pour permettre de conclure quant à la présence d'une hybridation spinon-phonon. Des expériences avec un meilleur rapport de flipping et un plus grand pouvoir statistique sont donc nécessaires.

Comprenant l'impact des modes de phonon plats dans le spectre inélastique sur le transport de chaleur de ces composés à chaînes de spins, nous avons entrepris la substitution du cation strontium par le calcium dans un composé moins étudié jusqu'alors,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . Nous sommes parvenus à synthétiser le composé  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  à partir des oxydes primaires, par synthèse au four à image. Nous avons obtenu des cristaux centimétriques, idéaux pour l'étude par diffusion de neutrons. Nous montrons néanmoins la présence de phases secondaires de  $\text{CaO}$  en petites quantités dans la matrice cristalline, par diffusion des rayons X et EDS.

Les conséquences de cette substitution sont une augmentation significative de la vitesse du son dans ce composé par rapport à  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , passant de  $5 \text{ km s}^{-1}$  à  $8 \text{ km s}^{-1}$  dans la direction des chaînes de spin. Nous observons aussi que les mêmes modes de phonon plats, peu dispersifs, qui limitent l'espace des phases accessible aux excitations vectrices de chaleur, sont à bien plus haute énergie dans ce composé. Nous nous attendions à de meilleures propriétés thermiques de la part des phonons seuls. Pourtant, ce n'est pas ce qui a été mesuré expérimentalement, ainsi que dans la littérature, ce qui laisse à penser que les propriétés de transport de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , bien meilleures sur le papier, sont limitées par la réalisation matérielle de l'échantillon. Une piste d'amélioration de ces propriétés de transport, ainsi que la possibilité d'observer le transport de chaleur magnétique dans ce système, réside dans l'amélioration du processus de synthèse de ces phases. Nous avons enfin cherché les symétries des modes phonons dispersant dans  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , pour permettre à l'avenir de proposer un Hamiltonien d'interaction motivé par les propriétés de symétrie [109].

Plus largement dans ce manuscrit, le lien entre la physique microscopique et macroscopique est en question. Nous observons l'absence de preuves expérimentales en faveur du couplage spin-phonon, déduit des propriétés de transport de chaleur. Pourtant, l'absence de preuve n'est pas la preuve de l'absence, et nous ne disposons pas de suffisamment d'éléments pour réfuter l'hypothèse. Il est néanmoins probable, qu'en regard du manque de preuves directes, que les propriétés thermiques de ces matériaux trouvent une explication plus simple dans un terreau théorique plus adapté. Les idées sous-jacentes aux analyses pratiquées dans la littérature reposent sur un traitement du transport de chaleur dans la lignée du modèle de Callaway, lequel fait l'hypothèse de travail d'isotropie des relations de dispersion des phonons (le cas du Germanium, par exemple). Or, dans la littérature concernée par le transport de chaleur dans les chaînes de spin, ce formalisme est emprunté ; les échecs de ce formalisme à prédire les propriétés de transport de chaleur sont rattrapés par une hypothèse auxiliaire d'un couplage spin-phonon, et non l'inapplicabilité de la théorie. Bien que ce type de couplage entre les spinons et les phonons du système soit une hypothèse vraisemblable, et qu'on puisse toujours en théorie des perturbations ajouter une correction à un ordre arbitraire, il apparaît que l'effet d'un tel couplage soit trop faible pour être observé au premier ordre, sur le spectre inélastique avec une résolution typique d'environ 1 meV. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication scientifique dans une revue à comité de lecture [79].

Les mesures du spectre inélastique de ces matériaux montrent une dynamique des phonons complexe, et l'étude du transport de chaleur par les phonons seuls pourront révéler, par contraste avec un composé dopé ou par soustraction d'une simulation, le transport de chaleur véhiculé par les spinons dans ces systèmes. De nouvelles approches comme l'ALD (Anharmonic Lattice Dynamics) permettent de simuler le temps de vie des excitations [111], simulations qui pourront être confrontés aux résultats expérimentaux de NRSE à venir, ou à de futurs développements théoriques.



# Annexe A

## Développement d'une technique de micrométrie

### Problème

Les mesures de conductivité thermiques sont limitées en précision par l'incertitude de mesure sur les dimensions de l'échantillon étudié [101, sec. 6.1.1.3 p. 132]. La différence de température est estimée par des thermocouples différentiels, grâce auxquels la mesure est précise au nanovolt près (soit une température de l'ordre du millikelvin). En revanche, la mesure des dimensions de l'échantillon est la moins précise, et entache jusqu'à 15% d'erreur relative sur la mesure de kappa. Soit un échantillon de forme parallélépipédique, de section  $x \cdot y$  sur laquelle est collé deux thermocouples à distance  $\ell$ . Un gradient thermique  $\Delta T$  s'établit sous l'application d'un courant électrique dans la chaufferette, élément chauffant du système, faisant source de chaleur.

On déduit la conductivité thermique selon  $\kappa = \frac{\Delta T \cdot \ell}{x \cdot y}$ . Alors l'incertitude de mesure  $\delta x$  sur les distances mesurées influent sur l'incertitude de mesure sur  $\kappa$  comme :

$$\frac{\delta \kappa}{\kappa} = \frac{1}{\kappa} \left( \left( \frac{\partial \kappa}{\partial x} \delta x \right)^2 + \left( \frac{\partial \kappa}{\partial y} \delta y \right)^2 + \left( \frac{\partial \kappa}{\partial \ell} \delta \ell \right)^2 \right)^{1/2} = \sqrt{\left( \frac{\delta x}{x} \right)^2 + \left( \frac{\delta y}{y} \right)^2 + \left( \frac{\delta \ell}{\ell} \right)^2} \quad (\text{A.1})$$

On déduit cette grandeur par propagation des incertitudes, supposant que les erreurs sur les distances  $x, y, \ell$  sont décorrélées entre-elles. Pour que la mesure soit idéale, on souhaite que l'échantillon ait une forme la plus linéique possible, aussi les termes  $\delta x/x$  et  $\delta y/y$  contribuent inévitablement de façon importante à l'incertitude de mesure. L'incertitude de mesure relative sur les distances est alors la limitation principale de la précision de la mesure sur  $\kappa$ . Les leviers dont on dispose pour la réduire sont de mesurer les échantillon les plus longs possibles, ou de diminuer  $\delta x$ .



Pour remédier à cela, nous proposons l’usage de techniques de micrométrie, c’est-à-dire la mesure de distances faisant usage d’un microscope, au lieu d’une binoculaire (dit stéréomicroscope). Ces techniques sont fermement établies notamment dans le domaine de la biologie, où son usage est routinier [67], par exemple en anatomie ou en biologie du développement [94]. La méthode proposée permet une mesure plus précise, reproductible, et ainsi de déterminer avec plus de précision la conductivité thermique.

Le microscope utilisé est un microscope Nikon eclipse LV150NL, équipé d’un capteur CCD pour numériser les images, et du logiciel associé IDS camera manager. Le logiciel permet de mesurer des distances sur les images, et grâce à une calibration interne de remonter aux distances réelles sur l’image (en  $\mu m$ ).

## Etat de l’art

Le microscope, utilisé avec son grossissement le moins important, à un champ de vision restreint mais permet un grossissement plus important. De plus, un logiciel associé permet une mesure de distance, et l’erreur de mesure est alors une erreur de pointé sur l’image. Avec le plus fort grossissement permis par le microscope, la résolution latérale est meilleure, mais ce gain se fait au détriment la profondeur de champ de l’image, ainsi que l’angle de vision possible. En effet, la profondeur de champ d’un microscope optique est donné par [eq. 1, 2] [27, eq. 1]

$$d_{tot} = \frac{\lambda n_0}{NA^2} + \frac{n_0 e}{M \cdot NA} \quad (\text{A.2})$$

Le premier terme rend compte de la limite de diffraction de l’instrument, et le second la limite latérale de l’instrument. Dans cette équation,  $\lambda$  est la longueur d’onde de la lumière (visible),  $n$  l’indice optique du milieu traversé, 1 pour l’air.  $e$  est la plus petite distance résolue par le détecteur placé sur le plan image de l’objectif du microscope, de magnification latérale  $M$ .  $NA$  représente l’ouverture numérique de l’objectif utilisé, donné par  $NA = n_0 \sin i_0$  où  $i_0$  est l’angle de demi-ouverture. C’est l’angle entre l’axe optique de l’instrument, et le rayon le plus excentré qui est transmis par la lentille. Ensuite, dans le second terme de l’équation,  $M$  correspond à la magnification latérale du microscope. La magnification angulaire du microscope est donnée comme le produit du grossissement de l’objectif et de l’oculaire :  $M = M_e \times M_0$ .

En pratique, pour les conditions utilisées, on a [27, table 1] :

Grossissement	Ouverture numérique	Profondeur de champ ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur de l'image (mm)
4x	0.10	55.5	0.13

La profondeur de champ effective se calcule alors comme  $0.5/(0.1^2) = 50 \mu\text{m}$ . Une image de microscopie optique est donc nette sur une très faible épaisseur, et en l'absence de correction d'orientation par rapport à l'horizontale, toute l'image ne sera pas nette.

D'autre part, l'angle de vision est réduit. Ainsi, tandis que la précision latérale de mesure est meilleure, on compromet la profondeur de champ et l'angle de vue de l'instrument. Des techniques modernes de traitement d'image permettent de s'affranchir de ces limitations et de faire le plein usage de la résolution latérale du microscope optique. La technique proposée permet ainsi de mesurer plus précisément la distance entre les deux thermocouples et ainsi de réduire l'incertitude relative de mesure de  $\kappa$ .

Dans une première partie nous montrerons comment résoudre le problème de la maigre profondeur de champ. Dans une seconde partie, nous montrons comment créer une image complète d'un échantillon qui ne rentre pas dans le champ de vision du microscope. Enfin dans une troisième partie nous testerons la méthode sur un échantillon étalon pour valider la méthode.

### Focus stacking

Pour résoudre le problème de la profondeur de champ du microscope, nous utilisons la fusion d'image par un algorithme de "focus stacking".

En photographie il est bien connu que le choix de la focale de l'objectif utilisé conditionne la profondeur de champ. La profondeur de champ est la zone par rapport à l'observateur dans laquelle les rayons lumineux issus des objets sont imagés net sur le capteur par le système optique considéré. Dans la pratique, les échantillons étudiés sont rarement exactement parallélépipédiques, leur surface peine alors à tenir dans une zone nette de  $50 \mu\text{m}$  (dans le cas où on utilise le plus petit grossissement, la situation est pire à plus fort grossissement). De plus, l'échantillon monté sur son support est compliqué à aligner parfaitement à l'horizontale. On propose donc l'usage de la technique dite du *focus stacking* pour obtenir une image nette sur toute l'altitude de l'échantillon, pour chaque image. Pour ce faire, il faut enregistrer une multitude d'images au même point  $(x, y)$ , avec une mise au point en altitude  $z$  légèrement différente. Un algorithme se charge de combiner les parties nettes de chaque image. Chaque image doit être mise au point en altitude  $z$ , de sorte que d'une image à l'autre, la différence d'altitude  $\delta z$  entre chaque image soit inférieure à la profondeur de champ,  $\delta z < d_{tot}$  [49]

Une fois les images enregistrées, différents algorithmes sont utilisables. Hovden et al. [49] compare différentes méthodes, et montre que la méthode implémentée par Forster et al. [36] donne de meilleurs résultats, c'est donc celle que nous utiliserons. Cet algorithme est inclus dans un logiciel libre de traitement d'image largement utilisé dans la communauté scientifique, ImageJ. Ce logiciel permet l'usage de greffons supplémentaires qui offrent plus fonctionnalités, et la distribution Fiji [105] permet de distribuer ImageJ et ses greffons plus simplement.

L'algorithme détermine les parties nettes sur chaque image en cherchant les composants haute fréquence de l'image. Pour ce faire, il effectue une transformée en ondelettes, qui est analogue à une transformée de Fourier. La transformée de Fourier d'une image n'indique pas vraiment où l'image est nette, c'est une vue globale des fréquences incluses dans l'image. En revanche, la transformée en ondelettes permet d'extraire *localement* les composantes à haute fréquence, en appliquant comme un masque localisé, dont les dimensions s'adaptent à l'image. Ici, l'algorithme utilisé se base sur une base de fonctions complexes "Debauchies-6", la plus adaptée pour ce type d'opérations [36, table 6].

Les parties de l'image nettes comportent des composantes à haute fréquence dans la partie étudiée par l'algorithme. Ainsi pour chaque image est appliqué une sorte de filtre passe-haut, qui permet de sélectionner seulement les parties nettes de l'image pour les concaténer les unes avec les autres. L'image résultante est une fusion des différentes tranches, en repassant de l'espace des phases à l'espace réel par transformée en ondelette inverse. Enfin l'intensité est modulée pour ne pas créer d'artefacts visuels sur l'image composite obtenue. On obtient ainsi une image en  $(x, y)$  nette de part en part.

Cette approche a été utilisée avec succès par exemple dans le cas d'image de microscopie électronique en transmission (STEM) sur des nano-objets [49].

## Image stitching

Pour assembler les images afin d'en faire une large nette, on utilise ensuite un algorithme proposé par Preibisch et al. [94].

L'algorithme repose sur le théorème du décalage de Fourier. L'algorithme trouve le décalage entre des paires d'images, en cherchant les parties de l'image qui se recouvrent, grâce à la corrélation de phases. En calculant le maximum de la corrélation entre deux images, l'algorithme détermine le décalage  $(x, y)$  entre deux images qui se recouvrent partiellement. Pour une série d'images, le programme calcule alors pour chaque paire d'images le déplacement  $r$  à effectuer dans le plan pour passer d'une image à l'autre. Muni de ces informations, le programme effectue

une fusion des images, agencées selon le plan qu'il a déterminé grâce aux déplacements  $r$ .

La technique permet d'assembler un nombre arbitraire d'images, sans avoir besoin de l'information sur leur agencement les unes par rapport aux autres. En alignant simultanément un ensemble de tuiles, la technique minimise la propagation de l'erreur. Ainsi, les distances mesurées en pixel peuvent être converties directement en distances. En pratique néanmoins, un nombre trop important d'images fait échouer la reconstruction, et consomme trop de mémoire. De plus, l'algorithme fonctionne mieux sur des images comportant beaucoup de détails (éléments à haute fréquence).

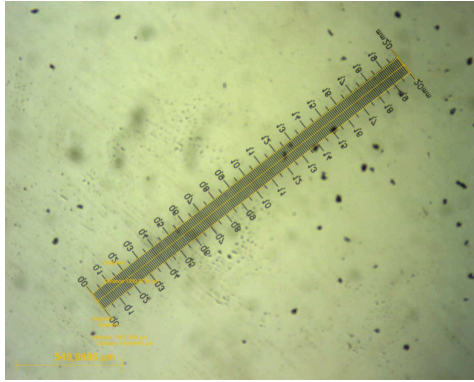
## Résultat sur un étalon

Pour valider la méthode optique pour mesurer les distances, nous devons vérifier deux choses. D'abord il faut vérifier que la calibration du microscope est correcte et permet de mesurer des distances précisément. Ensuite il faut s'assurer qu'on retrouve les mêmes distances sur les images reconstruites par la méthode proposée.

**Validation de la calibration du microscope** Un étalon de 2.0 mm du fabricant Reichert est mesuré. On mesure ensuite sur les images une distance en pixel, et vérifions la calibration. Sur l'image en Figure A.1a, l'étalon est mis sur la diagonale de l'image pour entrer en entier dans le champ de vision. On voit ici la limite du champ de vision de l'instrument, qui ne permet pas en une seule image de capturer tout l'échantillon et les contacts thermiques. L'image permet néanmoins de vérifier la calibration du logiciel du microscope. L'échelle de l'image indique que 287(1) px représente 549.98  $\mu\text{m}$ . Est ensuite mesuré la longueur de l'étalon entier avec le logiciel interne au microscope, qui donne 1999.87  $\mu\text{m}$ . On valide ainsi la calibration du logiciel du microscope, pour le grossissement x5.

Ensuite, plusieurs images de l'étalon sont prises à différents grossissements et la calibration est vérifiée. On observe par exemple sur l'image A.1b qu'il faut trois images combinées au grossissement x20 pour paver 1 mm ; on préférera alors utiliser le grossissement x5 pour mesurer nos échantillons dans toute leur longueur.

En Tableau A.3 est reporté les distances mesurées pour vérifier la calibration du fabricant pour chaque grossissement. La calibration est en accord avec l'étalon, la source d'erreur résiduelle est l'erreur de pointage sur l'image. Ainsi, on réduit l'incertitude de mesure sur les dimensions de l'échantillon, qui impactent les mesures de conductivité thermique.



(a) Mesure de l'étalon au grossissement minimal ( $x5$ )



(b) Reconstruction de l'image de l'étalon, avec trois tuiles au grossissement  $x20$

Grossissement	mesure ( $\mu\text{m}$ )	taille réelle
x5	1997,67	2 mm
x10	997	1 mm
x20	298	300 $\mu\text{m}$
x40	100	100 $\mu\text{m}$

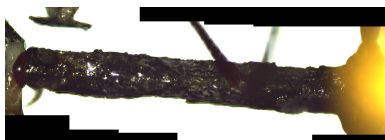
TABLE A.3 – Comparaison de la calibration du microscope aux différents grossissements

**Validation de la méthode de fusion d'images** Pour valider la méthode, des images de l'étalon prises à grossissement  $x20$  sont agrégées en Figure A.1b en une image et la distance est mesurée. Une distance de 0.8 mm est mesurée entre les graduations 1.2 et 2.0, sur 1676 px. D'après la calibration, cette distance est  $150/315 \cdot 1676 = 798.09 \mu\text{m}$ . Nous avons confirmé que la méthode de reconstruction d'image n'induit pas d'erreur, de décalage des distances dans le plan, on peut donc utiliser la fusion d'images et la calibration du microscope pour mesurer précisément les dimensions des échantillons et distances entre thermocouples pour réduire l'incertitude de mesure sur le transport de chaleur.

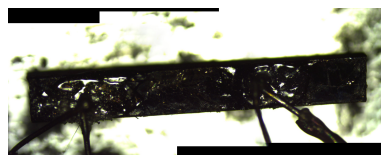
## Résultat sur deux échantillons

Pour valider le bâti de conduction thermique (par la méthode de Maldonado [71] et la méthode de mesure des distances, on mesure un échantillon déjà bien connu dans la littérature,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Les courbes de conduction thermique ont été mesurées par la méthode de l'état stationnaire à l'université de Dresde, et publiées [45], cet échantillon fait office d'étalon. On donne ici l'exemple de l'utilisation de la méthode de micrométrie développée et validée, sur deux échantillons pour lesquels on souhaite mesurer la conductivité thermique plus précisément.

Une fois la courbe de conduction thermique de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  mesurée à température ambiante,



(a) Échantillon de  $Sr_2CuO_3$  après la mesure de conductivité thermique.



(b) Échantillon de  $Ca_2CuO_3$  avant la mesure de conductivité thermique.

FIGURE A.2 – Images des échantillons, reconstruites par la méthode proposée.

on mesure les dimensions de l'échantillon encore sur son support grâce au microscope optique. L'image est reproduite ci-dessous en Figure A.2a.

Sur l'image, on observe la surface réfléchissante de l'échantillon à la lumière. Son état de surface est dégradé, probablement à cause de l'hydroxylation, qui a inévitablement lieu lors du montage échantillon sur son support à l'air ambiant. On observe à droite de l'image le réservoir de température  $T_0$  qui a une surface cuivrée. À gauche de l'image on devine la chaufferette collée au support. Enfin au milieu, deux thermocouples Chromel-Constantan-Chromel sont collés à l'échantillon. Le contact de gauche est rompu, l'échantillon semble avoir clivé ici et une partie reste collée à la soudure entre les thermocouples. On observe sur l'image que la technique de reconstruction de l'image a été utilisée, et on peut mesurer la distance entre les deux thermocouples.

Sur l'image Figure A.2b, sur un échantillon de  $Ca_2CuO_3$  est collé un thermocouple différentiel, et on peut mesurer la distance entre eux par micrométrie. L'échantillon et ses thermocouples seront ensuite montés sur le support échantillon pour effectuer la mesure.



# Annexe B

## Obtention du pseudogap de spin par MCMC

### Introduction

L'inférence bayésienne repose sur la règle de Bayes des probabilités conditionnelles. Soit deux évènements A et B, la probabilité  $p(B|A)$  pour que B ait lieu alors que A est réalisée est donnée par la règle de Bayes [60, eq. 5.6]

$$p(B|A) = \frac{p(A|B) \times p(B)}{p(A)} = \frac{p(A|B) \times p(B)}{\sum_{\tilde{B}} p(A|\tilde{B}) \times p(\tilde{B})} \quad (\text{B.1})$$

Dans la seconde équation,  $\tilde{B}$  correspond à tous les évènements possibles, et la somme sur  $\tilde{B}$  permet d'évaluer le dénominateur si nécessaire, puisque  $p(B)$  est difficile à estimer en pratique comme nous le verrons. Un premier saut conceptuel consiste à penser que A et B peuvent être autre chose que des évènements mathématiques, et représenter par une probabilité le degré de *vraisemblance* d'une hypothèse scientifique. Nous utilisons ici l'inférence bayésienne pour sa capacité à évaluer les incertitudes sur les paramètres ajustés, parfois meilleure que les méthodes usuelles. Par exemple, une comparaison en physique nucléaire proposée par KING et al. montre que les méthodes usuelles n'estiment pas toujours au mieux les paramètres, et l'erreur d'estimation est sous-estimée par les méthodes fréquentistes, contrairement aux méthodes bayésiennes [55]. Nous nous bornerons à une présentation prosaïque de la méthode, utilisant ce point de vue pour obtenir une estimation plus juste des paramètres et leurs erreurs, et dirigerons le lecteur vers d'autres références pour plus d'approfondissement [121, 66].

Ayant obtenu des données  $D_i$ , nous voulons obtenir la meilleure estimation des paramètres  $\theta$  et leur erreurs au regard du modèle  $\mathcal{M}$  ou hypothèse scientifique  $\mathcal{H}$  donnée. Pour se faire,



remplaçons dans Équation B.1  $B$  par  $\theta$  le vecteur des paramètres à trouver, et  $A$  par les données expérimentales  $D$ . Nous voulons obtenir la distribution des paramètres  $p(\theta|D, \mathcal{H})$ , ayant incorporé toute l'information disponible, venant des données et du modèle spécifié. Nous obtenons l'équation [60, eq. 5.7]

$$p(\theta|D, \mathcal{H}) = \frac{p(D|\theta, \mathcal{H}) \times p(\theta|\mathcal{H})}{p(D|\mathcal{H})} \quad (\text{B.2})$$

Cette équation donne la distribution de probabilité a posteriori  $p(\theta|D, \mathcal{H})$  pour les paramètres  $\theta$ , ayant pris en compte les données disponibles  $D$ , et le modèle pour les expliquer, la fonction de vraisemblance  $\mathcal{L}(\theta) = p(D|\theta, \mathcal{H})$ . La distribution  $p(\theta)$  est la distribution a priori des paramètres, que le scientifique spécifie sans avoir les données, par exemple à partir de la littérature scientifique, en incluant les contraintes physiques du problème ou l'expertise du scientifique [121, sec. 2.3]. Elle permet en somme de restreindre l'exploration de l'espace des paramètres dans une région compatible avec la physique du problème et l'information disponible avant de faire l'expérience. La fonction de vraisemblance  $\mathcal{L}(\theta) = p(D|\theta)$  donne la probabilité que le point de donnée expérimental soit mesuré à  $y_i$ , au regard du modèle et des paramètres proposés qui prédisent  $f(x_i, \theta)$ . On utilise d'ordinaire une fonction de vraisemblance comme produit de gaussiennes de même variance  $\sigma^2$ , car on suppose les résidus  $\epsilon = y_i - f(\theta)$ , l'écart entre le modèle et les données, assez faibles, indépendants et identiquement distribués (i.i.d.) selon la distribution normale,  $\epsilon \sim \mathcal{N}(0, \sigma)$  [121, eq. 7] :

$$\mathcal{L}(\theta) = p(D|\theta) \stackrel{i.i.d.}{=} \prod_i p(D_i|\theta) = \prod_i \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp -\frac{1}{2} \left( \frac{(y_i - f(x_i, \theta))}{\sigma} \right)^2 \quad (\text{B.3})$$

La méthode usuelle, qui consiste à minimiser le  $\chi^2$  pour trouver les paramètres optimaux revient à maximiser la fonction de vraisemblance<sup>1</sup>, soit obtenir les paramètres les plus vraisemblables au regard des données dont on dispose. La méthode bayésienne elle propose d'obtenir toute la distribution de probabilité des paramètres, et non simplement son maximum, pour mieux estimer l'erreur des paramètres. Enfin,  $p(D)$  est dite la "preuve" (*evidence*), et ce dénominateur n'est pas calculable en l'état. On le réécrit donc comme en Équation B.1, et son calcul nécessite de complexes intégrales dans un espace de dimension égale au nombre de paramètres  $\theta$ . Il s'agit en réalité d'un facteur de normalisation, parfois omis lors de la présentation de la méthode, car

---

1. Si le modèle est bien spécifié, les valeurs optimales pour  $\theta$  sont trouvés quand le  $\chi^2$  est minimisé, ou de façon équivalente que la fonction de vraisemblance est maximisée. On a trouvé l'optimal pour  $\theta$  quand on a maximisé la vraisemblance, à la condition que l'écart entre les données et le modèle, les résidus, soient indépendants et identiquement distribués comme une loi normale de même variance,  $\epsilon \sim \mathcal{N}(0, \sigma)$ .

pas nécessaire à l'estimation des paramètres. Il est en revanche important quand il s'agit de comparer plusieurs modèles  $\mathcal{H}$  entre eux, cf. sec. 4.2.2.

L'estimation des paramètres par les méthodes bayésiennes consiste à échantillonner l'espace des paramètres  $\theta$ , pour reconstruire numériquement la distribution a posteriori  $p(\theta|D)$ . On peut alors obtenir une estimation des paramètres d'intérêt, et leur erreur associée. Pour ce faire, l'usage des méthodes de Monte-Carlo est nécessaire. Elles permettent d'explorer cet espace complexe et d'estimer cette distribution en obtenant des échantillons représentatifs, en allant aux endroits permis par l'a-priori  $p(\theta)$  et guidé par la fonction de vraisemblance  $\mathcal{L}(\theta)$ .

Les méthodes de Monte-Carlo permettent d'explorer un tel espace des paramètres en construisant une chaîne de Markov, qui, asymptotiquement, échantillonne la distribution a posteriori des paramètres<sup>2</sup>,  $p(\theta|D)$  et permet d'estimer leur valeur et l'erreur associée. Des raffinements de l'algorithme de Metropolis-Hastings furent développées, et dans le cas des problèmes bayésiens, les algorithmes de Monte-Carlo Hamiltoniens (HMC) sont plus performants dans le cas de paramètres continus [9, 103], cas qui nous concerne. En pratique nous utilisons le package pyMC3 [103] qui implémente la méthode du No U-Turn Sampling (NUTS) [47] pour estimer la distribution a posteriori des paramètres.

## Résultat

Les variables  $\Delta$  et  $A$  sont fortement corrélées, et le fit semble bloqué dans une région de l'espace des paramètres. Pour obtenir une estimée de  $\Delta$  plus robuste, on utilise une intégration par la méthode de Markov Chain Monte-Carlo (MCMC). Nous définissons un modèle statistique pour chacune des variables du problème, ce qui permettra de trouver les valeurs optimales des paramètres et leur erreur associées par intégration. On dispose de beaucoup d'information apriori, ce qui justifie de l'incorporer ici, et de permettre au solveur de trouver la solution.

- Le pré-facteur  $A$ , devant  $F_{\Delta}(\omega)$  est positif et faible. Il prend en compte la section efficace, le temps de comptage etc. On lui donne donc une densité de probabilité demi-normale, car le support de cette distribution est sur  $[0, \infty[$ .  $A \sim \mathcal{H}(\sigma = 0.065)$
- La valeur du pseudogap de spin  $\Delta$  est l'inconnue du problème. On sait de travaux antérieurs de Simutis [114] et Bounoua [14] que le gap attendu est typiquement autour de 10 meV. On représente cette variable comme une gaussienne centrée en 10 de largeur 3.  $\Delta \sim \mathcal{N}(\mu = 10, \sigma = 3)$
- On considère une constante 'Noise' additive à  $F_{\delta}(\omega)$ . C'est le faible décalage à l'origine,

---

2. Il y a convergence en distribution des échantillons récoltés par la chaîne de Markov vers la distribution à posteriori des paramètres  $p(\theta|D)$  [58, th. 18.13], [44].

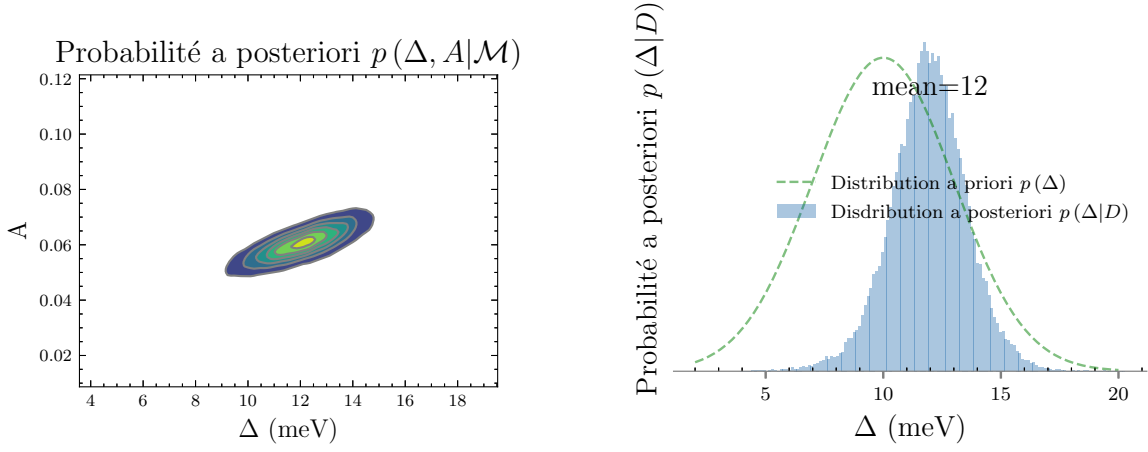


FIGURE B.1 – Distribution a posteriori des variables du pseudogap de spin  $\Delta$  et du préfacteur  $A$ . On observe une forte corrélation des variables mais en intégrant  $A$ , la distribution de  $\Delta$  est concentrée sur 12 meV.

qui provient de l'intégration des premières tranches en énergie. C'est un paramètre de nuisance, dont nous nous débarrasserons par intégration (marginalisation de la distribution à posteriori). Il s'agit d'un décalage positif, car l'aire sous la gaussienne ajustée comme  $\int S(q, \omega) dq$  est forcément positive. On la représente donc comme une demi-loi normale.  $Noise \sim \mathcal{H}(\sigma = 0.0025)$

- Le terme d'erreur est distribué selon une loi normale,  $\epsilon \sim \mathcal{N}(0, sd)$ , et sa variance  $sd$  est prise sur une loi exponentielle,  $sd \sim Exp(m)$ . On la choisit car c'est une distribution à queue lourde, distribuée sur  $[0, \infty[$ .

Enfin, le modèle complet, la fonction qui prédit l'aire mesurée sous la courbe du spinon est

$$y \sim A * F_{\Delta, T=3.15}(\omega) + Noise + \epsilon \quad (\text{B.4})$$

Nous observons les résultats en Figure B.1. La distribution a posteriori du paramètre du pseudogap de spin donne un pseudogap de  $12.0 \pm 1.6$  meV. La valeur du pseudogap de spin  $\Delta$  est comprise entre 10.5 et 13.6 meV avec une probabilité de 68%. C'est analogue à un intervalle de confiance à plus ou moins un écart-type, si la variable était normalement distribuée. Pour s'assurer de la convergence de la méthode de Monte Carlo, nous avons utilisé la métrique du  $\hat{R}$  introduit par Gelman et Rubin [124]. Cette métrique devrait tendre vers 1 pour assurer que l'échantillonneur mesure la bonne distribution. Nous trouvons pour tous les paramètres  $\hat{R} - 1 \approx 10^{-3}$ , qui témoigne d'une bonne convergence. Par la méthode de MCMC, nous parvenons à montrer que le pseudogap de spin créé par le dopage d'un ion plus large, le  $\text{Pd}^{2+}$ , impacte plus encore le spectre à basse énergie du composé, qui annule donc la conductivité due au spin.

# Bibliographie

- [1] G. AEPPLI et al. “Magnetic Dynamics of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ”. In : *Physical Review Letters* 62.17 (24 avr. 1989), p. 2052-2055. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.62.2052](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.2052).
- [2] P. W. ANDERSON. “Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction”. In : *Physical Review* 79.2 (15 juil. 1950), p. 350-356. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.79.350](https://doi.org/10.1103/PhysRev.79.350).
- [3] Philip W. ANDERSON. “When the Electron Falls Apart”. In : *Physics Today* 50.10 (oct. 1997), p. 42-47. ISSN : 0031-9228, 1945-0699. DOI : [10.1063/1.881959](https://doi.org/10.1063/1.881959).
- [4] Neil W. ASHCROFT et N. David MERMIN. *Solid State Physics*. New York : Holt, Rinehart and Winston, 1976. 826 p. ISBN : 978-0-03-083993-1.
- [5] Mohan ASHWIN, Bernd BÜCHNER et Alexandre REVCOLEVSCHI. “Low-Dimensional Quantum Magnets : Single Crystal Growth and Heat Transport Studies”. Dresden : Technische Universität Dresden, 2014.
- [6] J. D. AXE. “Lattice Instabilities and Structural Phase Transformations in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  Superconductors and Insulators”. In : *Presented at the Lattice Effects in High ( $T_c$ ) Superconductors, Santa Fe, NM, 13-15 Jan. 1992* (1991).
- [7] Pegor AYNAJIAN. *Electron-Phonon Interaction in Conventional and Unconventional Superconductors*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2011. ISBN : 978-3-642-14968-9. DOI : [10.1007/978-3-642-14968-9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-14968-9).
- [8] Neela Sekhar BEESETTY. “Single Crystal Growth and Magnetic Heat Transport Study of the Spin Chain Compound  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ”. These de doctorat. Paris 11, 10 juil. 2015.
- [9] Michael BETANCOURT. *A Conceptual Introduction to Hamiltonian Monte Carlo*. 15 juil. 2018. arXiv : [arXiv:1701.02434](https://arxiv.org/abs/1701.02434). URL : <http://arxiv.org/abs/1701.02434>. preprint.

- [10] Valentina BISOGNI et al. “Orbital Control of Effective Dimensionality : From Spin-Orbital Fractionalization to Confinement in the Anisotropic Ladder System  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ ”. In : *Physical Review Letters* 114.9 (4 mar. 2015), p. 096402. DOI : [10.1103/PhysRevLett.114.096402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.096402).
- [11] Jill C. BONNER et Michael E. FISHER. “Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling”. In : *Physical Review* 135 (3A 3 août 1964), A640-A658. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.135.A640](https://doi.org/10.1103/PhysRev.135.A640).
- [12] Dalila BOUNOUA. “Synthèse et études de cuprates de basse dimensionnalité à propriétés thermiques fortement anisotropes”. Thèse de doct. Orsay, France : Université Paris Sud Spécialité : Chimie, 2017.
- [13] Dalila BOUNOUA et al. “Angle Resolved Photoemission Spectroscopy Study of the Spin-Charge Separation in the Strongly Correlated Cuprates  $\text{SrCuO}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  with  $S=0$  Impurities”. In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 225 (mai 2018), p. 49-54. ISSN : 03682048. DOI : [10.1016/j.elspec.2018.03.011](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.03.011).
- [14] Dalila BOUNOUA et al. “Impurity-Induced Spin Pseudogap in  $\text{SrCuO}_2$  Doped with Mg, Zn, or La”. In : *Physical Review B* 95.22 (26 juin 2017). ISSN : 2469-9950, 2469-9969. DOI : [10.1103/PhysRevB.95.224429](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224429).
- [15] M. BRADEN et al. “Spin-Phonon Coupling in  $\text{CuGeO}_3$ ”. In : *Physical Review Letters* 80.16 (20 avr. 1998), p. 3634-3637. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.80.3634](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.3634).
- [16] BROCHIER, D. *Cryostat à température variable pour mesures neutroniques ou optiques*. 77/74. Grenoble, France : Institut Max Von Laue Paul Langevin, 1977.
- [17] Bertram N. BROCKHOUSE. “Slow Neutron Spectroscopy and the Grand Atlas of the Physical World”. In : *Reviews of Modern Physics* 67.4 (1<sup>er</sup> oct. 1995), p. 735-751. ISSN : 0034-6861, 1539-0756. DOI : [10.1103/RevModPhys.67.735](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.67.735).
- [18] S. CALDER et al. “Enhanced Spin-Phonon-Electronic Coupling in a 5d Oxide”. In : *Nature Communications* 6.1 (déc. 2015), p. 8916. ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/ncomms9916](https://doi.org/10.1038/ncomms9916).
- [19] Laura CHAIX. “Couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques : langasites de fer et manganites hexagonaux”. Thèse de doct. Université de Grenoble, 16 sept. 2014. 196 p.

- [20] Alan Francis CHALMERS et Michel BIEZUNSKI. *Qu'est-ce que la science ? récents développements en philosophie des sciences Popper, Kuhn, Lakatos, Feyerabend*. Sciences et société. Paris : la Découverte, 1987. ISBN : 978-2-7071-1713-7.
- [21] Xi CHEN et al. "Coupling of Spinons with Defects and Phonons in the Spin Chain Compound  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ". In : *Physical Review Letters* 122.18 (6 mai 2019). ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.122.185901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.185901).
- [22] Piers COLEMAN. *Introduction to Many-Body Physics*. Cambridge : Cambridge University Press, 2015. ISBN : 978-1-139-02091-6. DOI : [10.1017/CB09781139020916](https://doi.org/10.1017/CB09781139020916).
- [23] BOUNOUA DALILA et al. *Spinon-Phonon Interaction in the Low-Dimensional  $\text{SrCuO}_2$* . Institut Laue-Langevin (ILL), 2018. DOI : [10.5291/ILL-DATA.4-01-1585](https://doi.org/10.5291/ILL-DATA.4-01-1585).
- [24] MSIKA DAVID et al. *High Energy Spinon-phonon Coupling in Spin Chain Cuprates*. Institut Laue-Langevin (ILL), 2020. DOI : [10.5291/ILL-DATA.7-01-532](https://doi.org/10.5291/ILL-DATA.7-01-532).
- [25] MSIKA DAVID et al. *Lattice Dynamics of the Low-Dimensional  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$* . Institut Laue-Langevin (ILL), 2019. DOI : [10.5291/ILL-DATA.7-01-481](https://doi.org/10.5291/ILL-DATA.7-01-481).
- [26] Yu. N. DEMKOV et P. B. KURASOV. "Von Neumann-Wigner Theorem : Level Repulsion and Degenerate Eigenvalues". In : *Theoretical and Mathematical Physics* 153.1 (1<sup>er</sup> oct. 2007), p. 1407-1422. ISSN : 1573-9333. DOI : [10.1007/s11232-007-0124-y](https://doi.org/10.1007/s11232-007-0124-y).
- [27] *Depth of Field and Depth of Focus*. Nikon's MicroscopyU. URL : <https://www.microscopyu.com/microscopy-basics/depth-of-field-and-depth-of-focus>.
- [28] Jacques des CLOIZEAUX et J. J. PEARSON. "Spin-Wave Spectrum of the Antiferromagnetic Linear Chain". In : *Physical Review* 128.5 (déc. 1962), p. 2131-2135. ISSN : 0031-899X. DOI : [10.1103/PhysRev.128.2131](https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2131).
- [29] Quantum DESIGN. "PPMS Heat Capacity Option User's Manual".
- [30] G. DHALENNE, A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES. "Application of the Vertical Zone Melting Method for Purification of Alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ." In : *Rev Int Hautes Temp Refract* 10.4 (1973), p. 261-268.
- [31] Loïc Le DRÉAU. "Phase Transitions and Oxygen Ordering in  $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$  and (T, T')- $\text{La}_2\text{CuO}_4$  : Single Crystal Growth and Structural Studies Using Synchrotron and Neutron Diffraction Methods". Thèse de doct. Université Rennes 1, 6 juil. 2011.

- [32] G. ECKOLD et O. SOBOLEV. “Analytical Approach to the 4D-resolution Function of Three Axes Neutron Spectrometers with Focussing Monochromators and Analysers”. In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 752 (juil. 2014), p. 54-64. ISSN : 01689002. DOI : [10.1016/j.nima.2014.03.019](https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.03.019).
- [33] H. EISAKI, N. MOTOYAMA et S. UCHIDA. “Spin Magnetic Susceptibility of Cu-O Chains in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{SrCuO}_2$ ”. In : *Physica C : Superconductivity*. Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors V 282–287 (1<sup>er</sup> août 1997), p. 1323-1324. ISSN : 0921-4534. DOI : [10.1016/S0921-4534\(97\)00730-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(97)00730-2).
- [34] L. D. FADDEEV et L. A. TAKHTAJAN. “What Is the Spin of a Spin Wave?” In : *Physics Letters A* 85.6 (12 oct. 1981), p. 375-377. ISSN : 0375-9601. DOI : [10.1016/0375-9601\(81\)90335-2](https://doi.org/10.1016/0375-9601(81)90335-2).
- [35] Enrico FERMI et Leó SZILÁRD. “Neutronic Reactor”. Brev. amér. 2708656A. 17 mai 1955.
- [36] Brigitte FORSTER et al. “Complex Wavelets for Extended Depth-of-Field : A New Method for the Fusion of Multichannel Microscopy Images”. In : *Microscopy Research and Technique* 65.1-2 (sept. 2004), p. 33-42. ISSN : 1059-910X. DOI : [10.1002/jemt.20092](https://doi.org/10.1002/jemt.20092). pmid : [15570586](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15570586/).
- [37] C. J. GLASSBRENNER et Glen A. SLACK. “Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point”. In : *Physical Review* 134 (4A 18 mai 1964), A1058-A1069. DOI : [10.1103/PhysRev.134.A1058](https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1058).
- [38] R. J. GOETSCH et al. “Structural, Thermal, Magnetic, and Electronic Transport Properties of the  $\text{LaNi}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$  System”. In : *Physical Review B* 85.5 (29 fév. 2012), p. 054517. DOI : [10.1103/PhysRevB.85.054517](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.054517).
- [39] Monica Hatnean Ciomaga HATNEAN. “Synthèse et étude de composés  $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ”. Thèse de doct. Université Paris Sud - Paris XI, 17 déc. 2012.
- [40] R. HEID et K.-P. BOHNEN. “Linear Response in a Density-Functional Mixed-Basis Approach”. In : *Physical Review B* 60.6 (1<sup>er</sup> août 1999), R3709-R3712. DOI : [10.1103/PhysRevB.60.R3709](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.R3709).
- [41] C. HESS et al. “Magnon Heat Transport in  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ”. In : *Physical Review B* 64.18 (19 oct. 2001), p. 184305. DOI : [10.1103/PhysRevB.64.184305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.184305).

- [42] C. HESS et al. “Magnon Heat Transport in Doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ”. In : *Physical Review Letters* 90.19 (13 mai 2003), p. 197002. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.90.197002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.197002).
- [43] Christian HESS. “Heat Transport of Cuprate-Based Low-Dimensional Quantum Magnets with Strong Exchange Coupling”. In : *Physics Reports* 811 (juin 2019), p. 1-38. ISSN : 03701573. DOI : [10.1016/j.physrep.2019.02.004](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2019.02.004).
- [44] Stacy D. HILL et James C. SPALL. “Stationarity and Convergence of the Metropolis-Hastings Algorithm : Insights into Theoretical Aspects”. In : *IEEE Control Systems* 39.1 (fév. 2019), p. 56-67. ISSN : 1066-033X, 1941-000X. DOI : [10.1109/MCS.2018.2876959](https://doi.org/10.1109/MCS.2018.2876959).
- [45] N HLUBEK et al. “Spinon Heat Transport and Spin-Phonon Interaction in the Spin-1/2 Heisenberg Chain Cuprates  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{SrCuO}_2$ ”. In : *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment* 2012.03 (12 mar. 2012), P03006. ISSN : 1742-5468. DOI : [10.1088/1742-5468/2012/03/P03006](https://doi.org/10.1088/1742-5468/2012/03/P03006).
- [46] N. HLUBEK et al. “Ballistic Heat Transport of Quantum Spin Excitations as Seen in  $\text{SrCuO}_2$ ”. In : *Physical Review B* 81.2 (11 jan. 2010), p. 020405. DOI : [10.1103/PhysRevB.81.020405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.020405).
- [47] M. HOFFMAN et A. GELMAN. “The No-U-turn Sampler : Adaptively Setting Path Lengths in Hamiltonian Monte Carlo”. In : *J. Mach. Learn. Res.* (2014). DOI : [10.5555/2627435.2638586](https://doi.org/10.5555/2627435.2638586).
- [48] S. L. HOLM et al. “Magnetic Ground State and Magnon-Phonon Interaction in Multiferroic  $\text{h-YMnO}_3$ ”. In : *Physical Review B* 97.13 (17 avr. 2018), p. 134304. ISSN : 2469-9950, 2469-9969. DOI : [10.1103/PhysRevB.97.134304](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.134304). arXiv : [1707.02468](https://arxiv.org/abs/1707.02468).
- [49] Robert HOVDEN, Huolin L. XIN et David A. MULLER. “Extended Depth of Field for High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy”. In : *Microscopy and Microanalysis* 17.1 (fév. 2011), p. 75-80. ISSN : 1435-8115, 1431-9276. DOI : [10.1017/S1431927610094171](https://doi.org/10.1017/S1431927610094171).
- [50] D. C. JOHNSTON et al. “Thermodynamics of Spin  $S=1/2$  Antiferromagnetic Uniform and Alternating-Exchange Heisenberg Chains”. In : *Physical Review B* 61.14 (1<sup>er</sup> avr. 2000), p. 9558-9606. DOI : [10.1103/PhysRevB.61.9558](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.9558).
- [51] Robert E. KASS et Adrian E. RAFTERY. “Bayes Factors”. In : *Journal of the American Statistical Association* 90.430 (1995), p. 773-795. ISSN : 0162-1459. DOI : [10.2307/2291091](https://doi.org/10.2307/2291091). JSTOR : [2291091](https://www.jstor.org/stable/2291091).



- [52] M. KAVIANY. *Heat Transfer Physics*. Second edition. New York : Cambridge University Press, 2014. 771 p. ISBN : 978-1-107-04178-3.
- [53] Paul H. KECK et Marcel J. E. GOLAY. “Crystallization of Silicon from a Floating Liquid Zone”. In : *Physical Review* 89.6 (15 mar. 1953), p. 1297-1297. DOI : [10.1103/PhysRev.89.1297](https://doi.org/10.1103/PhysRev.89.1297).
- [54] B. J. KIM et al. “Distinct Spinon and Holon Dispersions in Photoemission Spectral Functions from One-Dimensional SrCuO<sub>2</sub>”. In : *Nature Physics* 2.6 (mai 2006), p. 397-401. ISSN : 1745-2473. DOI : [10.1038/nphys316](https://doi.org/10.1038/nphys316).
- [55] G. B. KING et al. “Direct Comparison between Bayesian and Frequentist Uncertainty Quantification for Nuclear Reactions”. In : *Physical Review Letters* 122.23 (14 juin 2019), p. 232502. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.122.232502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.232502).
- [56] V. KIRYUKHIN et al. “Magnetic Properties of the  $S = \frac{1}{2}$  Quasi-One-Dimensional Antiferromagnet CaCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”. In : *Physical Review B* 63.14 (20 mar. 2001), p. 144418. DOI : [10.1103/PhysRevB.63.144418](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.144418).
- [57] Charles KITTEL et Herbert KROEMER. *Thermal Physics*. 2d ed. San Francisco : W. H. Freeman, 1980. 473 p. ISBN : 978-0-7167-1088-2.
- [58] Achim KLENKE. “Convergence of Markov Chains”. In : *Probability Theory : A Comprehensive Course*. Sous la dir. d’Achim KLENKE. Universitext. London : Springer, 2014, p. 389-410. ISBN : 978-1-4471-5361-0. DOI : [10.1007/978-1-4471-5361-0\\_18](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5361-0_18).
- [59] K. M. KOJIMA et al. “Reduction of Ordered Moment and Néel Temperature of Quasi-One-Dimensional Antiferromagnets Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> and Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>”. In : *Physical Review Letters* 78.9 (3 mar. 1997), p. 1787-1790. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.78.1787](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1787).
- [60] John K. KRUSCHKE. *Doing Bayesian Data Analysis : A Tutorial with R, JAGS, and Stan*. Edition 2. Boston : Academic Press, 2015. 759 p. ISBN : 978-0-12-405888-0.
- [61] Ryogo KUBO, Mario YOKOTA et Sadao NAKAJIMA. “Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. II. Response to Thermal Disturbance”. In : *Journal of the Physical Society of Japan* 12.11 (15 nov. 1957), p. 1203-1211. ISSN : 0031-9015. DOI : [10.1143/JPSJ.12.1203](https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.1203).

- [62] Anupam KUNDU, Abhishek DHAR et Onuttom NARAYAN. “The Green–Kubo Formula for Heat Conduction in Open Systems”. In : *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment* 2009.03 (3 mar. 2009), p. L03001. ISSN : 1742-5468. DOI : [10.1088/1742-5468/2009/03/L03001](https://doi.org/10.1088/1742-5468/2009/03/L03001).
- [63] J. LABBÉ. “DEA de Physique Des Solides”. Université Paris Nord, 1993-1994.
- [64] Bella LAKE et al. “Quantum Criticality and Universal Scaling of a Quantum Antiferromagnet”. In : *Nature Materials* 4.4 (avr. 2005), p. 329-334. ISSN : 1476-1122, 1476-4660. DOI : [10.1038/nmat1327](https://doi.org/10.1038/nmat1327).
- [65] Y. S. LEE et al. “Polarization-Dependent Infrared Phonon Spectra of Quasi-One-Dimensional  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{SrCuO}_2$ ”. In : *Physical Review B* 62.9 (1<sup>er</sup> sept. 2000), p. 5285-5288. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.62.5285](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.5285).
- [66] Wolfgang von der LINDEN, Volker DOSE et Udo von TOUSSAINT. *Bayesian Probability Theory : Applications in the Physical Sciences*. Cambridge : Cambridge University Press, 2014. ISBN : 978-1-107-03590-4. DOI : [10.1017/CB09781139565608](https://doi.org/10.1017/CB09781139565608).
- [67] *Linear Measurements (Micrometry)*. Nikon’s MicroscopyU. URL : <https://www.microscopyu.com/microscopy-basics/linear-measurements-micrometry>.
- [68] Pierre-François LORY et al. “Direct Measurement of Individual Phonon Lifetimes in the Clathrate Compound  $\text{Ba}_{7.81}\text{Ge}_{40.67}\text{Au}_{5.33}$ ”. In : *Nature Communications* 8.1 (déc. 2017). ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/s41467-017-00584-7](https://doi.org/10.1038/s41467-017-00584-7).
- [69] S W LOVESEY. “Theory of the Magnon and Phonon Interaction in  $\text{FeF}_2$ ”. In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 5.19 (3 oct. 1972), p. 2769-2784. ISSN : 0022-3719. DOI : [10.1088/0022-3719/5/19/010](https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/19/010).
- [70] Gerald D. MAHAN. *Many-Particle Physics*. 2e. Plenum Press, New York, 1990. ISBN : 978-0-306-43423-5.
- [71] O. MALDONADO. “Pulse Method for Simultaneous Measurement of Electric Thermopower and Heat Conductivity at Low Temperatures”. In : *Cryogenics* 32.10 (jan. 1992), p. 908-912. ISSN : 00112275. DOI : [10.1016/0011-2275\(92\)90358-H](https://doi.org/10.1016/0011-2275(92)90358-H).
- [72] A. A. MARADUDIN et S. H. VOSKO. “Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal”. In : *Reviews of Modern Physics* 40.1 (1<sup>er</sup> jan. 1968), p. 1-37. ISSN : 0034-6861. DOI : [10.1103/RevModPhys.40.1](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.40.1).

- [73] Yoshitaka MATSUSHITA et al. “Growth and Structural Refinement of Orthorhombic SrCuO<sub>2</sub> Crystals”. In : *Journal of Solid State Chemistry* 114.1 (1995), p. 289-293. ISSN : 0022-4596. DOI : [10.1006/jssc.1995.1043](https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1043).
- [74] Hidetoshi MIIKE et Kazuyoshi HIRAKAWA. “Evidence of the Diffusive Thermal Conduction in a One-Dimensional Antiferromagnet KCuF<sub>3</sub> above T<sub>N</sub>.” In : *Journal of the Physical Society of Japan* 38.5 (15 mai 1975), p. 1279-1285. ISSN : 0031-9015, 1347-4073. DOI : [10.1143/JPSJ.38.1279](https://doi.org/10.1143/JPSJ.38.1279).
- [75] O. V. MISOCHKO et al. “Raman-Scattering Evidence for Free Spinons in the One-Dimensional Spin- $\frac{1}{2}$  Chains of Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> and SrCuO<sub>2</sub>”. In : *Physical Review B* 53.22 (1<sup>er</sup> juin 1996), R14733-R14736. DOI : [10.1103/PhysRevB.53.R14733](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R14733).
- [76] Ali MOHAMMAD-DJAFARI. “Bayesian Inference for Inverse Problems”. In : *AIP Conference Proceedings*. T. 617. 2002, p. 477-496. DOI : [10.1063/1.1477067](https://doi.org/10.1063/1.1477067). arXiv : [physics/0110093](https://arxiv.org/abs/physics/0110093).
- [77] A. MOORADIAN et G. B. WRIGHT. “Observation of the Interaction of Plasmons with Longitudinal Optical Phonons in GaAs”. In : *Physical Review Letters* 16.22 (30 mai 1966), p. 999-1001. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.16.999](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.16.999).
- [78] Martin MOURIGAL et al. “Fractional Spinon Excitations in the Quantum Heisenberg Antiferromagnetic Chain”. In : *Nature Physics* 9.7 (juil. 2013), p. 435-441. ISSN : 1745-2473, 1745-2481. DOI : [10.1038/nphys2652](https://doi.org/10.1038/nphys2652).
- [79] David MSIKA et al. “Experimental Study of Spinon-Phonon Coupling in Spin-Chain Cuprates”. In : *Physical Review B* 107.10 (20 mar. 2023), p. 104420. DOI : [10.1103/PhysRevB.107.104420](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.104420).
- [80] Gerhard MÜLLER et al. “Quantum Spin Dynamics of the Antiferromagnetic Linear Chain in Zero and Nonzero Magnetic Field”. In : *Physical Review B* 24.3 (1<sup>er</sup> août 1981), p. 1429-1467. ISSN : 0163-1829. DOI : [10.1103/PhysRevB.24.1429](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.1429).
- [81] Carl NORDLING et Jonny ÖSTERMAN. *Physics Handbook for Science and Engineering*. 8. ed. Lund : Studentlitteratur, 2013. 503 p. ISBN : 978-91-44-04453-8.
- [82] NUCLEAR DATA SERVICES, IAEA. *Fission Cross-Section of <sup>235</sup>U*. URL : [https://www-nds.iaea.org/standards/Data/standards-235U\\_xs-data.txt](https://www-nds.iaea.org/standards/Data/standards-235U_xs-data.txt).
- [83] E. ORIGNAC, R. CHITRA et R. CITRO. “Thermal Transport in One-Dimensional Spin Gap Systems”. In : *Physical Review B* 67.13 (28 avr. 2003), p. 134426. DOI : [10.1103/PhysRevB.67.134426](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.134426).

- [84] L. PATINO-LOPEZ et al. “Harmonic Regime Analysis and Inverse Method Applied to The Simultaneous Determination of Thermoelectric Properties”. In : *2006 25th International Conference on Thermoelectrics*. 2006 25th International Conference on Thermoelectrics. Août 2006, p. 311-317. DOI : [10.1109/ICT.2006.331214](https://doi.org/10.1109/ICT.2006.331214).
- [85] Eva PAVARINI et Institute for ADVANCED SIMULATION, éd. *Correlated Electrons : From Models to Materials ; Lecture Notes of the Autumn School 2012 at Forschungszentrum Jülich 3-7 September 2012*. Schriften Des Forschungszentrums Jülich Reihe Modeling and Simulation 2. Jülich : Forschungszentrum Jülich, 2012. ISBN : 978-3-89336-796-2.
- [86] Yoann PEPPERSTRAETE. “Étude par spectroscopie infrarouge de films minces d’oxydes fonctionnels intégrés sur silicium : apport des modélisations ab initio”. Thèse de doct. Université Paris-Saclay, 21 juin 2019.
- [87] John P. PERDEW et Yue WANG. “Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy”. In : *Physical Review B* 45.23 (15 juin 1992), p. 13244-13249. DOI : [10.1103/PhysRevB.45.13244](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244).
- [88] S. PETIT et F. DAMAY. “SpinWave, a Software Dedicated to Spin Wave Simulations”. In : *Neutron News* 27.4 (oct. 2016), p. 27-28. ISSN : 1044-8632, 1931-7352. DOI : [10.1080/10448632.2016.1233020](https://doi.org/10.1080/10448632.2016.1233020).
- [89] S. PETIT et al. “Spin Phonon Coupling in Hexagonal Multiferroic YMnO<sub>3</sub>”. In : *Physical Review Letters* 99.26 (28 déc. 2007), p. 266604. DOI : [10.1103/PhysRevLett.99.266604](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.266604).
- [90] W. G. PFANN. “Principles of Zone-Melting”. In : *Journal of Metals* 4.7 (1<sup>er</sup> juil. 1952), p. 747-753. ISSN : 1543-1851. DOI : [10.1007/BF03398137](https://doi.org/10.1007/BF03398137).
- [91] Zoran S POPOVIC et Filip R VUKAJLOVIC. “Coulomb Correlated Band Structure Of One-Dimensional SrCuO<sub>2</sub>”. In : *Solid State Communications* 106.7 (1<sup>er</sup> mai 1998), p. 6. ISSN : 0038-1098. DOI : [10.1016/S0038-1098\(98\)00089-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00089-1).
- [92] Zoran S POPOVIC et al. “Polarized Far-Infrared and Raman Spectra of SrCuO<sub>2</sub> Single Crystals”. In : *Physica C : Superconductivity* 351.4 (avr. 2001), p. 386-394. ISSN : 09214534. DOI : [10.1016/S0921-4534\(00\)01636-1](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(00)01636-1).
- [93] Narayan PRASAI. “Spin-Phonon Coupling and Magnetic Heat Transport in Low-Dimensional Quantum Antiferromagnets”. University of Miami, 30 avr. 2015.
- [94] Stephan PREIBISCH, Stephan SAALFELD et Pavel TOMANCAK. “Globally Optimal Stitching of Tiled 3D Microscopic Image Acquisitions”. In : *Bioinformatics* 25.11 (1<sup>er</sup> juin 2009), p. 1463-1465. ISSN : 1367-4803. DOI : [10.1093/bioinformatics/btp184](https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btp184).

- [95] François PUEL, Stéphane VEESLER et Denis MANGIN. *Nucléation, Cristallisation, - Aspects théoriques*. Techniques de l'Ingénieur. 2005. URL : <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/cristallisation-j2710/nucleation-j2710niv10002.html>.
- [96] Patrick RIBEIRO. “One-Dimensional Quantum Magnets in Cuprates : Single Crystal Growth and Magnetic Heat Transport Studies”. Thèse de doct. Dresden, 2007.
- [97] B. ROESSLI et P. BÖNI. “Polarized Neutron Scattering”. 11 déc. 2000.
- [98] Robert S. ROTH et al. “Phase Equilibria in the Systems CaO–CuO and CaO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 74.9 (1991), p. 2148-2151. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.1991.tb08274.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb08274.x).
- [99] V. ROUNDY et D. L. MILLS. “Thermal Conductivity of Paramagnetic Salts at Low Temperatures”. In : *Physical Review B* 1.9 (1<sup>er</sup> mai 1970), p. 3703-3712. DOI : [10.1103/PhysRevB.1.3703](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.3703).
- [100] V.V. RYZHKOV et al. “Thermoelectric Properties Determination of Multilayered Semiconductor Materials at Harmonic Single-Frequency Excitation of Temperature Field”. In : *Materials Today : Proceedings*. T. 5. 4. 2018, p. 10371-10379. DOI : [10.1016/j.matpr.2017.12.285](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.285).
- [101] Romuald SAINT-MARTIN. “Croissance cristalline, structure et propriétés de transport thermique des cuprates unidimensionnels Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, SrCuO<sub>2</sub> et La<sub>5</sub>Ca<sub>9</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>”. Thèse de doct. Orsay, France : Docteur de l'Université Paris Sud Spécialité : Chimie, 2012. 201 p.
- [102] Kazumitsu SAKAI et Andreas KLUMPER. “Non-Dissipative Thermal Transport and Magnetothermal Effect for the Spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg Chain”. In : *Journal of the Physical Society of Japan* 74 (Suppl jan. 2005), p. 196-199. ISSN : 0031-9015, 1347-4073. DOI : [10.1143/JPSJS.74S.196](https://doi.org/10.1143/JPSJS.74S.196). arXiv : [cond-mat/0410192](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0410192).
- [103] John SALVATIER, Thomas V. WIECKI et Christopher FONNESBECK. “Probabilistic Programming in Python Using PyMC3”. In : *PeerJ Computer Science* 2 (6 avr. 2016), e55. ISSN : 2376-5992. DOI : [10.7717/peerj-cs.55](https://doi.org/10.7717/peerj-cs.55).
- [104] S. K. SATIJA et al. “Neutron Scattering Study of Spin Waves in One-Dimensional Antiferromagnet KCuF<sub>3</sub>”. In : *Physical Review B* 21.5 (1<sup>er</sup> mar. 1980), p. 2001-2007. DOI : [10.1103/PhysRevB.21.2001](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.2001).

- [105] Johannes E. SCHINDELIN et al. “Fiji : An Open-Source Platform for Biological-Image Analysis”. In : *Nature Methods* (2012). DOI : [10.1038/nmeth.2019](https://doi.org/10.1038/nmeth.2019).
- [106] J. SCHLAPPA et al. “Spin-Orbital Separation in the Quasi-One-Dimensional Mott Insulator  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ”. In : *Nature* 485.7396 (mai 2012), p. 82-85. ISSN : 0028-0836, 1476-4687. DOI : [10.1038/nature10974](https://doi.org/10.1038/nature10974).
- [107] Olaf Jochen SCHUMANN. *Structural investigations on layered manganites and ruthenates*. Physical science. Berlin : Mensch & Buch, 2010. 142 p. ISBN : 978-3-86664-848-7.
- [108] C. SEKAR et al. “Single-Crystal Growth of Pure and Zn-doped  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  by TSFZ Method”. In : *Journal of Crystal Growth*. Proceedings of the 14th International Conference on Crystal Growth and the 12th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy 275.1 (15 fév. 2005), e1961-e1965. ISSN : 0022-0248. DOI : [10.1016/j.jcrysgro.2004.11.285](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.285).
- [109] Maksym SERBYN et Patrick A. LEE. “Spinon-Phonon Interaction in Algebraic Spin Liquids”. In : *Physical Review B* 87.17 (22 mai 2013). ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.87.174424](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.174424).
- [110] Wahyu SETYAWAN et Stefano CURTAROLO. “High-Throughput Electronic Band Structure Calculations : Challenges and Tools”. In : *Computational Materials Science* 49.2 (août 2010), p. 299-312. ISSN : 09270256. DOI : [10.1016/j.commatsci.2010.05.010](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010).
- [111] Takuma SHIGA et al. “Microscopic Mechanism of Low Thermal Conductivity in Lead Telluride”. In : *Physical Review B* 85.15 (10 avr. 2012), p. 155203. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.85.155203](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155203).
- [112] E. SHIMSHONI, N. ANDREI et A. ROSCH. “Thermal Conductivity of Spin- $\frac{1}{2}$  Chains”. In : *Physical Review B* 68.10 (2 sept. 2003). ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.68.104401](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.104401).
- [113] G SHIRANE, S. M SHAPIRO et John M TRANQUADA. *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer : Basic Techniques*. Cambridge : Cambridge University Press, 2002. ISBN : 978-0-521-02589-8.
- [114] G. SIMUTIS et al. “Spin Pseudogap in Ni-Doped  $\text{SrCuO}_2$ ”. In : *Physical Review Letters* 111.6 (9 août 2013). ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.111.067204](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.067204).

- [115] A. V. SOLOGUBENKO et al. “Heat Transport by Lattice and Spin Excitations in the Spin-Chain Compounds  $\text{SrCuO}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ”. In : *Physical Review B* 64.5 (6 juil. 2001). ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.64.054412](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.054412).
- [116] A. V. SOLOGUBENKO et al. “Thermal Conductivity and Specific Heat of the Linear Chain Cuprate  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  : Evidence for Thermal Transport via Spinons”. In : *Physical Review B* 62.10 (1<sup>er</sup> sept. 2000), R6108-R6111. DOI : [10.1103/PhysRevB.62.R6108](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.R6108).
- [117] G. L. SQUIRES. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Third edition. Cambridge : Cambridge University Press, 2012. 260 p. ISBN : 978-1-107-64406-9.
- [118] G. R. STEWART. “Measurement of Low-temperature Specific Heat”. In : *Review of Scientific Instruments* 54.1 (jan. 1983), p. 1-11. ISSN : 0034-6748, 1089-7623. DOI : [10.1063/1.1137207](https://doi.org/10.1063/1.1137207).
- [119] E. THIÉBAUT et al. “Non-Linear Impedance Spectroscopy for Complete Thermoelectric Characterization : Beyond the zT Estimation”. In : *Journal of Applied Physics* 124.23 (19 déc. 2018), p. 235106. ISSN : 0021-8979. DOI : [10.1063/1.5063419](https://doi.org/10.1063/1.5063419).
- [120] Atsushi TOGO et Isao TANAKA. “First Principles Phonon Calculations in Materials Science”. In : *Scripta Materialia* 108 (nov. 2015), p. 1-5. ISSN : 13596462. DOI : [10.1016/j.scriptamat.2015.07.021](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021).
- [121] Roberto TROTTA. “Bayes in the Sky : Bayesian Inference and Model Selection in Cosmology”. In : *Contemporary Physics* 49.2 (1<sup>er</sup> mar. 2008), p. 71-104. ISSN : 0010-7514. DOI : [10.1080/00107510802066753](https://doi.org/10.1080/00107510802066753).
- [122] Chi-Fo TSANG, James K. MEEN et Don ELTHON. “Phase Equilibria of the Calcium Oxide-Copper Oxide System in Oxygen at 1 Atm”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 78.7 (juil. 1995), p. 1863-1868. ISSN : 00027820, 15512916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.1995.tb08901.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08901.x).
- [123] David VANDERBILT. “Optimally Smooth Norm-Conserving Pseudopotentials”. In : *Physical Review B* 32.12 (15 déc. 1985), p. 8412-8415. DOI : [10.1103/PhysRevB.32.8412](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.8412).
- [124] Aki VEHTARI et al. “Rank-Normalization, Folding, and Localization : An Improved  $\hat{R}$  for Assessing Convergence of MCMC (with Discussion)”. In : *Bayesian Analysis* 16.2 (juin 2021), p. 667-718. ISSN : 1936-0975, 1931-6690. DOI : [10.1214/20-BA1221](https://doi.org/10.1214/20-BA1221).
- [125] M VERNEUIL. “Mémoire sur la reproduction artificielle du rubis par fusion”. issue. 1904.

- [126] J. WADA et al. “Preparation of Single Crystal of  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  by TSFZ Method”. In : *Physica C : Superconductivity* 244.3 (20 mar. 1995), p. 193-197. ISSN : 0921-4534. DOI : [10.1016/0921-4534\(95\)00066-6](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00066-6).
- [127] D. WALTON, J. E. RIVES et Q. KHALID. “Thermal Transport By Coupled Magnons and Phonons in Yttrium Iron Garnet at Low Temperatures”. In : *Physical Review B* 8.3 (1<sup>er</sup> août 1973), p. 1210-1216. ISSN : 0556-2805. DOI : [10.1103/PhysRevB.8.1210](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.1210).
- [128] Werner WEBER. “Electron-Phonon Interaction in the New Superconductors  $\text{La}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ ”. In : *Physical Review Letters* 58.13 (30 mar. 1987), p. 1371-1374. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.58.1371](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.1371).
- [129] M. T. WELLER et D. R. LINES. “Structure and Oxidation State Relationships in Ternary Copper Oxides”. In : *Journal of Solid State Chemistry* 82.1 (1<sup>er</sup> sept. 1989), p. 21-29. ISSN : 0022-4596. DOI : [10.1016/0022-4596\(89\)90217-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90217-X).
- [130] Winnie WONG-NG, Lawrence P COOK et William GREENWOOD. “Melting of  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  at Oxygen Pressures of 0.0075, 0.021 and 0.1 MPa”. In : *Physica C : Superconductivity* 299.1-2 (avr. 1998), p. 9-14. ISSN : 09214534. DOI : [10.1016/S0921-4534\(98\)00045-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(98)00045-8).
- [131] Wenju WU et George H. NANCOLLAS. “A New Understanding of the Relationship Between Solubility and Particle Size”. In : *Journal of Solution Chemistry* 27.6 (1<sup>er</sup> juin 1998), p. 521-531. ISSN : 1572-8927. DOI : [10.1023/A:1022678505433](https://doi.org/10.1023/A:1022678505433).
- [132] Kazuyoshi YAMADA et al. “Antiferromagnetic Long Range Order of the  $S = \frac{1}{2}$  Linear Chain Cuprate  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ”. In : *Physica C : Superconductivity* 253.1 (20 oct. 1995), p. 135-138. ISSN : 0921-4534. DOI : [10.1016/0921-4534\(95\)00503-X](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00503-X).
- [133] M. YOSHIDA et al. “Optical Phonons of  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$  with the Cu-O Chain Structure”. In : *Physical Review B* 44.21 (1<sup>er</sup> déc. 1991), p. 11997-12002. DOI : [10.1103/PhysRevB.44.11997](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.11997).
- [134] I. A. ZALIZNYAK et al. “Spinons in the Strongly Correlated Copper Oxide Chains in  $\text{SrCuO}_2$ ”. In : *Physical Review Letters* 93.8 (août 2004). ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/physrevlett.93.087202](https://doi.org/10.1103/physrevlett.93.087202).
- [135] D. ZHAO et al. “Measurement Techniques for Thermal Conductivity and Interfacial Thermal Conductance of Bulk and Thin Film Materials”. In : *Journal of Electronic Packaging, Transactions of the ASME* 138.4 (2016). DOI : [10.1115/1.4034605](https://doi.org/10.1115/1.4034605).



- [136] G. A. ZLATEVA et al. “Phonons in  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  ( $x=0, 0.2$  and  $0.4$ ) : Raman and Infrared Spectroscopy, and Lattice Dynamics Calculation”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 4.44 (nov. 1992), p. 8543-8550. ISSN : 0953-8984. DOI : [10.1088/0953-8984/4/44/015](https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/44/015).
- [137] X. ZOTOS, F. NAEF et P. PRELOVSEK. “Transport and Conservation Laws”. In : *Physical Review B* 55.17 (mai 1997), p. 11029-11032. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.55.11029](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.11029).