



HAL
open science

**Résonance paramagnétique électronique de
BaCu₂Ge₂O₇: matériau modèle pour l'étude des chaînes
de spins quantiques avec interaction
Dzyaloshinskii-Moriya**

Sylvain Bertaina

► **To cite this version:**

Sylvain Bertaina. Résonance paramagnétique électronique de BaCu₂Ge₂O₇: matériau modèle pour l'étude des chaînes de spins quantiques avec interaction Dzyaloshinskii-Moriya. Matière Condensée [cond-mat]. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2005. Français. NNT : . tel-00010915

HAL Id: tel-00010915

<https://theses.hal.science/tel-00010915>

Submitted on 8 Nov 2005

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.

UNIVERSITE AIX-MARSEILLE III

N° attribué par la bibliothèque
2005AIX30014

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE
 $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$:
MATERIAU MODELE POUR L'ETUDE DES CHAÎNES
DE SPINS QUANTIQUES AVEC INTERACTION
DZYALOSHINSKII-MORIYA.

Thèse présentée par

Sylvain BERTAINA

Le 05 juillet 2005

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE Paul CEZANNE (Aix-Marseille III)

Faculté des Sciences et Techniques

Spécialité : Physique de la matière condensée

Ecole Doctorale : Physique et sciences des matériaux

Directeur de thèse : Anatoli STEPANOV

Composition du jury :

Bernard BARBARA (président)

Serge GAMBARELLI

Bruno GUIGLIARELLI (rapporteur)

Vladislav KATAEV (rapporteur)

Philippe MONOD

Anatoli STEPANOV

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Anatoli Stepanov pour m'avoir encadré tout au long de cette thèse, pour sa patience, sa disponibilité et sa pédagogie. La confiance qu'il m'a accordé et ses connaissances (sans limite ?) qu'il a partagé m'ont été extrêmement bénéfique. Il a su me communiquer sa passion pour la recherche et sans doute que si je ne l'avais pas connu je serais tombé du côté obscur de la science.

Je remercie Michel Lanoo, directeur du L2MP, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je tiens également à remercier les membres du jury : Bernard Barbara du laboratoire Louis Néel pour m'avoir fait l'honneur d'être le président de ce jury, Philippe Monod pour nos très intéressantes discussions, Serge Gambarelli du CEA ainsi que les deux rapporteurs de ma thèse, Bruno Guigliarelli du laboratoire BIP pour ses remarques constructives et pour m'avoir accueilli plusieurs fois dans son laboratoire et permit de mener de nombreuses expériences et enfin Vladislav Kataev de l'IFW pour son invitation dans cette magnifique ville de Dresde et qui malgré la barrière de la langue s'est montré très intéressé par le contenu de ma thèse.

Je remercie également les membres de mon équipe André Ghorayeb pour ses conseils avisés et pour son aide durant mes trois années de monitorat, Pascal Sati ma tête de turc et aide camp, Roland Hayn qui, en trois ans a réussi à m'apprendre une phrase en allemand, Sonya Regnier et Jannie Marfaing, ainsi que les "théoriciens d'en haut sur la montagne" : Anne-Marie (et notre excursion sur les plages du Croisic), Laurent (le linuxien fou), Stephen et Gilbert.

Comme les meilleurs moments ont lieu à la sacro-sainte pause déjeuner, je remercie Jérôme (l'indice parachute), Nathalie (nos parties artistiques de ping-pong resteront dans les annales), Gérard (la mascotte du labo maintenant expatrié en Bretagne), Mathieu (notre Corse préféré), Fabrice, Cédric, petit Mathieu, Christian, Jean-Jacques, Younal, Carine, Magali. Merci aussi à mes compagnons d'échappée Christian et Christophe, aux anglais Pierre et Patrick, à Christophe "Yoda" Guichet pour nos discussions cinématographiques et nos nuits blanches d'avant première, Roland, André (et ses blagues douteuses), Fabien le Geek, Michel, Alex. Et bien sûr les ADMinistration girls Cathy, Ghislaine, Christiane,

Virginie et la chef du gang Evelyne qui me doivent toujours un show pompom girl.

Table des matières

Introduction	1
1 Le composé $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	3
1.1 Structure cristallographique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	3
1.2 Structure magnétique	6
1.2.1 Tenseur g des ions Cu^{2+}	6
1.2.2 L'interaction d'échange	7
1.2.3 L'interaction Dzyaloshinskii Moriya	7
1.3 $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$: meilleur composé à chaînes de spins quantiques ?	9
1.4 Conclusion	9
Bibliographie	11
2 Techniques expérimentales	13
2.1 Elaboration des monocristaux	13
2.1.1 Croissance du monocristal	13
2.2 Caractérisation des matériaux	16
2.2.1 Laüe en rétrodiffusion	16
2.2.2 Diffraction X	16
2.3 Les spectromètres RSE	16
2.3.1 Les spectromètres en bande X et Q	17
2.3.2 Le spectromètre à haute fréquence	21
2.4 Le magnétomètre à SQUID	22
3 Théorie de la RPE	25
3.1 Principe de la RPE	25
3.1.1 Système de plusieurs spins en interaction : approche énergétique	27
3.2 La réponse linéaire	28
3.3 Approches usuelles du calcul de $\langle S^x(t)S^x \rangle$	31

3.3.1	Calcul de $\langle S^x(t)S^x \rangle$ en présence d'anisotropie : Théorie de Kubo et Tomita	31
3.3.2	Système magnétique de basse dimension : Hypothèse de diffusion de spin	39
3.4	La RPE à basse température : les phénomènes critiques	46
3.4.1	Changement de comportement de la fonction mémoire	46
3.4.2	Les comportements critiques	46
3.5	La RPE dans les chaînes de spins quantiques $S = 1/2$	51
3.5.1	La théorie des ondes de spins	52
3.5.2	La théorie d'Oshikawa et Affleck	60
3.6	La susceptibilité magnétique des chaînes AFM de spins $S=1/2$	63
3.6.1	La susceptibilité des chaînes uniformes de spins $S = 1/2$	63
3.6.2	La susceptibilité des chaînes $S = 1/2$ en présence de champ alterné.	63
3.6.3	La présence du ferromagnétisme faible.	64
3.7	Conclusion	65
	Bibliographie	66
4	Mesure des états statiques par magnétométrie	71
4.1	Etude préliminaire à l'aide de la symétrie	71
4.2	Etude par magnétométrie	74
4.2.1	Etude en champ variable.	74
4.2.2	Etude en température	76
4.2.3	Evolution du paramètre d'ordre	80
4.3	Conclusion	80
	Bibliographie	82
5	Résonance antiferromagnétique	83
5.1	La théorie de la résonance antiferromagnétique	83
5.1.1	Anisotropie axiale	84
5.1.2	Anisotropie antisymétrique	89
5.2	La résonance antiferromagnétique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	97
5.3	Le modèle théorique	101
5.3.1	Etude qualitative des résultats : exposition du modèle	101
5.3.2	Hamiltonien phénoménologique du modèle	103
5.3.3	Calcul des modes de résonance	107
5.3.4	Dépendance fréquence-champ	108

5.4	Comparaison théorie-expérience	110
5.4.1	Lien entre notre approche phénoménologique et le calcul des ondes de spins	114
5.4.2	Effet des fluctuations du point zéro	115
5.5	Conclusion	115
	Bibliographie	117
6	La résonance paramagnétique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	119
6.1	Etude en bande X et Q	119
6.1.1	L'ajustement numérique	119
6.1.2	Mesures de la résonance paramagnétique électronique	124
6.1.3	La largeur de raie en bande X	127
6.1.4	La largeur de raie en bande Q	143
6.1.5	Le champ de résonance et le facteur g	148
6.1.6	Dispersion	152
6.1.7	L'intensité RPE	154
6.2	RPE haute fréquence	158
6.2.1	Evolution de $\Delta H(T, \nu)$ en absence de \mathbf{h}_{st}	160
6.2.2	Evolution de $\Delta H(T, \nu)$ en présence de \mathbf{h}_{st}	161
6.3	Conclusion	164
	Bibliographie	165
	Conclusion	167
A	Éléments de la théorie de la réponse linéaire	169
A.1	Calcul de l'aimantation	169
A.2	La susceptibilité généralisée en termes de fonction de Green	170
A.3	Calcul de $\langle S^x(t)S^x \rangle$ en absence d'anisotropie	172
B	Revue des propriétés de quelques matériaux modèles	175
B.1	Les systèmes 1d	175
B.2	Les systèmes 2d	175
C	Structure électronique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	177

Introduction

En science, la phrase la plus excitante que l'on peut entendre, celle qui annonce des nouvelles découvertes, ce n'est pas "Eureka" mais c'est "drôle". **Isaac Asimov**

La physique des matériaux de basse dimension et à faible valeur de spin est d'une richesse remarquable. Depuis le calcul de Bethe sur l'état fondamental des chaînes antiferromagnétiques de spins $S = 1/2$, il y a 70 ans, les études de tels systèmes ont été très actives. Les fluctuations quantiques sont ici si fortes qu'elles détruisent toutes tentatives de mise en ordre à longue distance (ordre de Néel). De plus l'état fondamental (singulet) est instable sous l'effet d'une perturbation brisant l'uniformité de la chaîne, créant ainsi un gap dans le spectre d'énergie. Dender *et al.* ont récemment observé ce gap à l'aide de mesures de diffusion de neutrons et ont supposé qu'un champ magnétique alterné (h_{st}) induit par le champ magnétique uniforme par l'intermédiaire de l'interaction Dzyaloshinskii Moriya est à l'origine de ce gap.

Pour sonder les excitations de basse énergie dans les solides, la résonance paramagnétique électronique (RPE) est un outil très puissant. Toutefois l'absence d'une théorie sur la RPE des chaînes de spins quantiques a été jusqu'à très récemment un frein quant à la compréhension de ces phénomènes. Ce n'est qu'en 1999 qu'Oshikawa et Affleck ont développé une théorie de la RPE des chaînes antiferromagnétiques de spins $S = 1/2$ basée sur la théorie des champs et la bosonisation. Leurs résultats principaux est qu'en absence de champ alterné, la largeur de raie RPE est linéaire en température et tend vers 0 à température nulle. Au contraire, quand $h_{st} \neq 0$, la largeur de raie suit un comportement en h_{st}^2/T^2 .

Le but de cette thèse est de confronter les résultats théoriques avec des mesures effectuées sur le matériau quasi-1D de spin 1/2 : $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Comme nous le verrons par la suite, ce matériau est à l'heure actuelle le meilleur composé à chaînes de spins quantiques et possédant l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya. Des monocristaux d'une grande qualité nous ont été fournis par l'équipe de K. Uchinokura de l'université de Tokyo, qui fut le

seul groupe à obtenir des cristaux d'une qualité suffisante pour une étude RPE.

Dans un premier temps (chapitre 1) nous présenterons le composé $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ en exposant sa structure cristallographique et magnétique ainsi que les interactions présentes dans ce matériau.

Dans le chapitre 2 nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées (magnétométrie SQUID, résonance para- et antiferromagnétique) ainsi que le principe d'élaboration et de caractérisation des cristaux.

Le chapitre 3 expose les principales approches de la théorie de la RPE depuis 60 ans en s'attardant sur les systèmes de spins classiques et montre ainsi le contraste avec les résultats pour des chaînes de spins quantiques.

Nous avons commencé l'étude de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ avec des mesures de magnétométrie et de susceptibilité statique (chapitre 4). L'évolution en température et en champ magnétique de l'aimantation nous a permis de connaître l'état fondamental de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et de créer l'hamiltonien d'étude.

Le chapitre 5 présente nos mesures de résonance antiferromagnétique. A l'aide des mesures statiques (chap. 4) nous avons pu construire un modèle basé sur deux contributions de champ alterné et ainsi expliqué les résultats obtenus.

Nos mesures de RPE sont présentées au chapitre 6. Dans ce chapitre nous montrons l'évolution en température de la largeur de raie, de l'intensité, de la dispersion et du facteur g mesuré en bande X ainsi que des mesures à hautes fréquences.

Enfin une conclusion générale résumera les principaux résultats ainsi que les perspectives d'études.

Chapitre 1

Le composé $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

1.1 Structure cristallographique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

Le composé $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ cristallise dans une structure orthorhombique du groupe d'espace P_{nma} (D_{16}^{2h}) (Fig. 1.1). Ses paramètres de maille sont $a=7.028\text{\AA}$, $b=13.403\text{\AA}$ et $c=7.044\text{\AA}$ [1]. Des mesures plus récentes effectuées par Patrice Millet ont montré que l'écart entre a et c est encore plus faible ($\sim 10^{-3}\text{\AA}$) et qu'il n'est pas possible de les distinguer par les valeurs de leurs paramètres de maille.

La cellule cristallographique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ contient quatre formules chimiques (Fig. 1.2) soit huit sites de Cu^{2+} par maille. Le magnétisme provient des ions Cu^{2+} dont la couche de valence $3d^9$ possède un trou de spin $1/2$. Sa structure peut être décrite par un ensemble de quatre chaînes de plaquettes de CuO_4 se partageant un oxygène et s'étendant suivant l'axe c du cristal. Deux ions Cu^{2+} consécutifs sont en positions non équivalentes

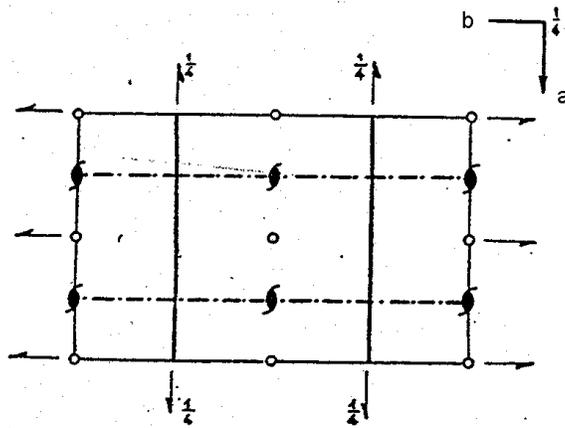


FIG. 1.1 : Diagramme du groupe d'espace P_{nma} . L'axe des chaînes est orthogonal au plan et passe par les axes hélicoïdaux.

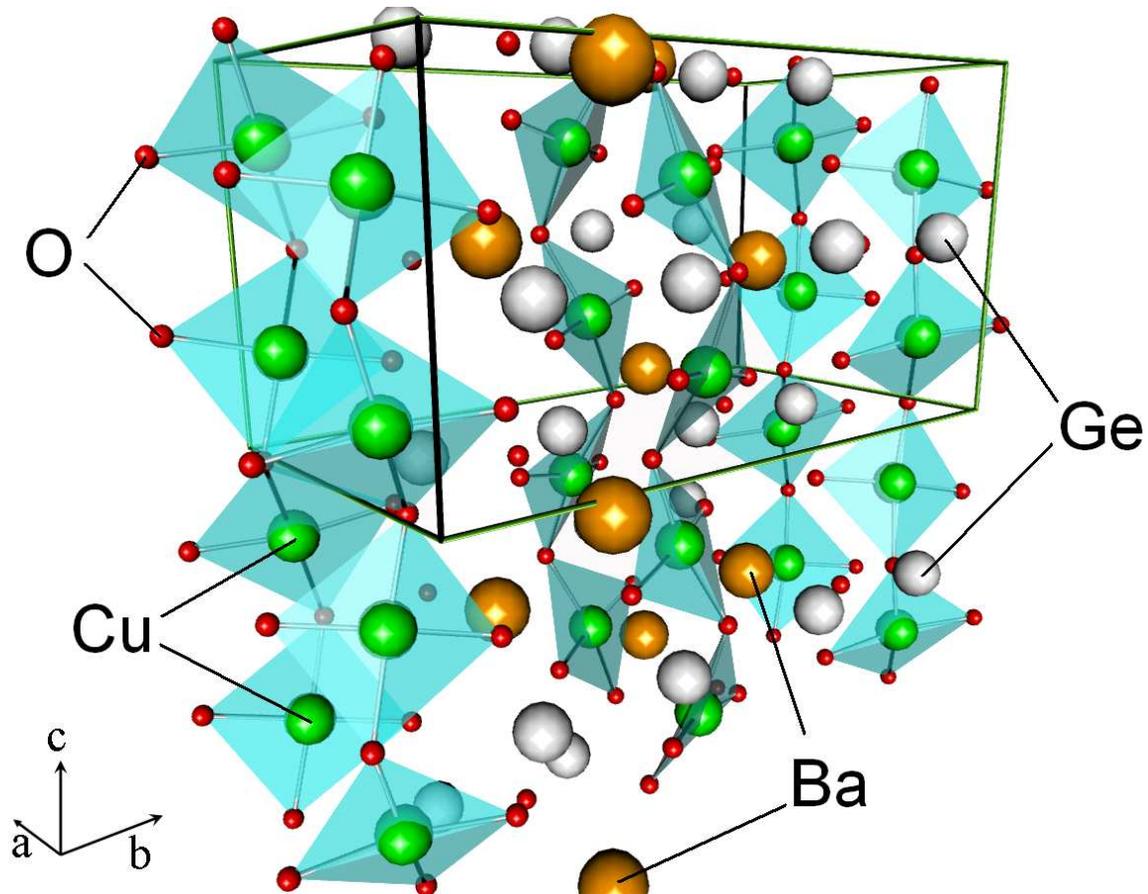


FIG. 1.2 : Structure cristalline de $BaCu_2Ge_2O_7$. Les chaînes de plaquettes de CuO_4 s'étendent suivant l'axe c .

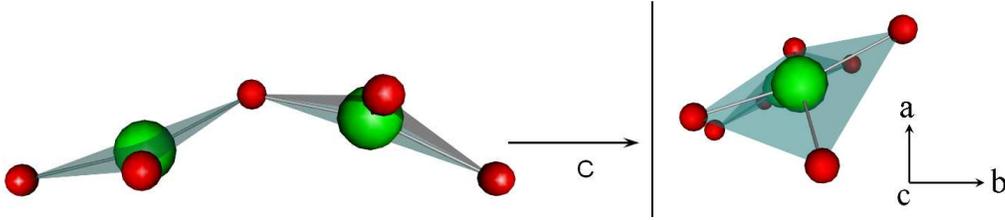


FIG. 1.3 : Représentation de deux plaquettes de CuO_4 partageant un oxygène. A gauche, vue de profil, l'angle $\text{Cu-O-Cu}=132^\circ$. L'axe c est l'axe de la chaîne. A droite, vue suivant la chaîne, les plaquettes forment un angle d'environ 25° avec l'axe b du cristal.

et on passe de l'un à l'autre par une rotation de π autour de l'axe de la chaîne puis une translation de $c/2$. L'angle, que forment deux plaquettes, est $\widehat{\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}} = 132^\circ$, si bien que la chaîne est formée de plaquettes arrangées en zig-zag.

A l'aide des positions atomiques obtenues par Oliveira[1], il est possible de reconstruire le cristal et d'obtenir les distances interatomiques et l'orientation des liaisons.

	x	y	z
Ba	-0.020	0.25	0.9499
Cu	0.217	0.006	0.799
Ge	-0.006	0.132	0.4718
O	0.099	0.25	0.484
O	-0.193	0.141	0.643
O	-0.077	0.116	0.230
O	0.189	0.049	0.54

La distance entre deux Cu proches voisins dans les directions a , b et c est 3.58\AA , 6.85\AA et 3.56\AA respectivement, ce qui est relativement grand pour établir un échange suffisamment fort. Toutefois deux Cu successifs sont reliés, dans la direction c , par un oxygène qui établit de ce fait un super-échange J_c entre ces deux Cu. De plus, des calculs numériques (Annexe C) montrent que la basse symétrie des plaquettes lève totalement la dégénérescence orbitale du Cu. L'orbitale de plus faible énergie a ses lobes dans la direction c des chaînes.

D'un point de vue purement structural et théorique, le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ a donc toutes les conditions pour être un bon composé 1D.

1.2 Structure magnétique

1.2.1 Tenseur g des ions Cu^{2+}

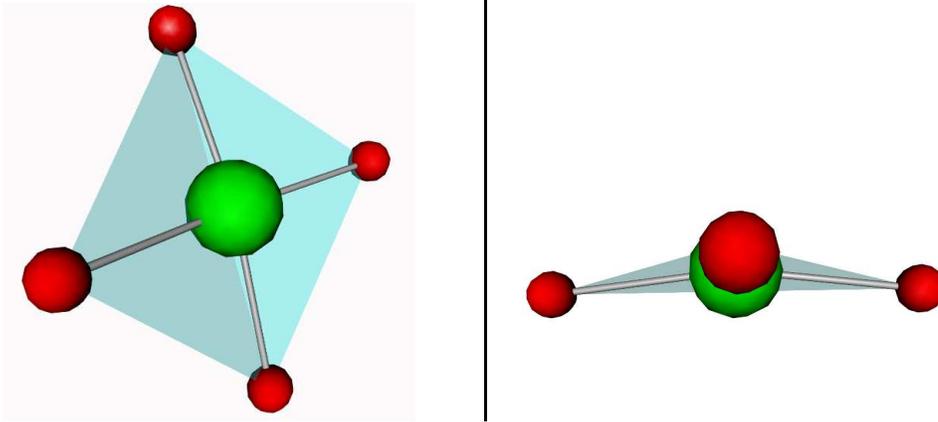


FIG. 1.4 : Représentation d'une plaquette de CuO_4 .

Les mesures du facteur g seront exposées dans la suite de cette thèse, mais une première analyse va nous apporter beaucoup d'informations. En effet, s'il est impossible de distinguer a et c du point de vue structural, il en est tout autre du point de vue magnétique. Dans les plaquettes d'oxyde de cuivre le tenseur g est fortement anisotrope et il nous permettra de facilement identifier a et c .

Du fait de l'absence de centre d'inversion, le groupement CuO_4 dans $BaCu_2Ge_2O_7$ ne forme pas rigoureusement une plaquette, les atomes d'oxygène ne sont pas co-planaires (Fig. 1.3 et 1.4) : deux O sont légèrement au dessus du plan et les deux autres légèrement en dessous. De plus, la distance Cu-O n'est pas exactement la même pour toutes les liaisons (elle varie entre 1.92\AA et 1.97\AA). Cependant ces variations sont faibles et la symétrie locale de la plaquette peut être prise comme orthorhombique voire tétragonale.

L'anisotropie du facteur g est un effet relativiste qui provient du couplage spin orbite (dans le cuivre la constante de ce couplage est très forte) et qui dépend fortement du champ cristallin entourant le site Cu [2]. Par ailleurs, en utilisant la théorie du champ cristallin, on montre que le facteur g perpendiculaire au plan d'une plaquette idéale est d'environ $g_{\perp} \simeq 2.3$ et celui dans le plan $g_{\parallel} \simeq 2.05$.

Les axes des plaquettes ne coïncident pas avec ceux du cristal. L'axe perpendiculaire à la plaquette fait un angle d'environ 25° avec a . Toutefois cet angle est suffisamment petit et on en conclut que $g_a > g_b$ et g_c .

Tenseur g alterné

Comme on peut le voir sur la figure 1.3 les axes principaux des plaquettes ne coïncident pas avec ceux du cristal. Une conséquence est que le tenseur g de la plaquette n'est pas diagonal dans le repère de la chaîne et comme l'orientation des plaquettes entre deux sites de Cu successifs est alternée, il en est de même pour le tenseur g , ce qui entraîne l'apparition de termes non diagonaux de signe alterné.

1.2.2 L'interaction d'échange

Il existe dans la littérature très peu d'études sur le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Outre l'analyse chimique et structurale d'Oliveira, il n'existe aucun article majeur traitant de ce composé. En revanche, les études d'un composé isostructural, le $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ont été bien plus développées [3, 4, 5, 6]. Le $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ possède la même structure que le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (voir Fig. 1.2). Ses paramètres de maille sont $a=6.862\text{Å}$, $b=13.178\text{Å}$ et $c=6.897\text{Å}$ [7]. L'angle entre les plaquettes est ici de 124° .

Des mesures de susceptibilité magnétique (Fig. 1.5) ajustées par une courbe de Bonner-Fisher[8] ont montré que le $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est une chaîne antiferromagnétique de Heisenberg avec un couplage d'échange $J = 280K$. Cette interaction est décrite par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{ex} = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \quad J > 0 \quad (1.1)$$

Sa température de Néel est $T_N = 9.2K$. Les mesures par diffusion de neutrons [7] ont permis de mettre en évidence une réduction du moment magnétique ($m = 0.32\mu_B$) due aux fluctuations du point zéro. Le $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est donc un bon candidat pour l'étude des chaînes de spins quantiques. Cependant le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ qui est de la même famille possède des propriétés 1D bien supérieures. Le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ présente un couplage $J = 540K$ bien plus grand que le $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et une température de Néel $T_N = 8.6K$ plus faible ce qui laisse présager un comportement 1D très prononcé.

1.2.3 L'interaction Dzyaloshinskii Moriya

L'observation de ferromagnétisme faible dans $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (Fig. 1.5) est une conséquence de la présence de l'interaction Dzyaloshinskii Moriya (DM)[9, 10], qui est un échange antisymétrique et s'écrit de façon générale :

$$\mathcal{H}_{DM} = \vec{D} \cdot \sum_i \vec{S}_i \wedge \vec{S}_{i+1} \quad (1.2)$$

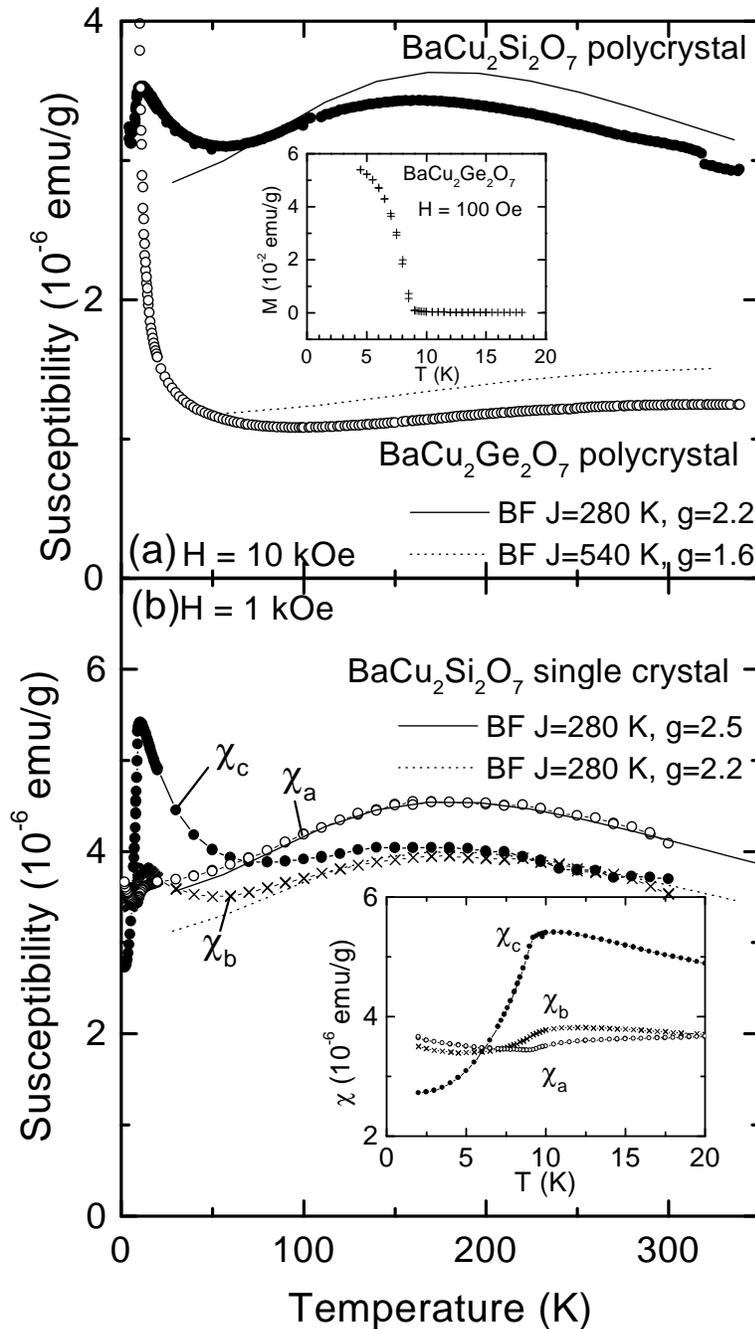


FIG. 1.5 : (a) Susceptibilité magnétique d'échantillons polycristallins de $BaCu_2Ge_2O_7$ et $BaCu_2Si_2O_7$ mesurée à $H = 10$ kOe. Les traits pleins et en pointillés sont des ajustements de la courbe de Bonner-Fisher. (b) Susceptibilité magnétique d'un monocristal de $BaCu_2Si_2O_7$ mesurée à $H = 1$ kOe suivant les axes principaux du cristal.

Pour minimiser l'énergie d'un système classique, cette interaction tend à mettre deux spins voisins orthogonaux alors que l'interaction de Heisenberg cherche à les mettre antiparal-

lèles. Ces deux interactions vont entrer en compétition et les deux spins formeront un angle θ qui dépend des valeurs relatives de J et D . On peut montrer [11] que l'interaction DM provient du calcul perturbatif de l'échange entre l'état fondamental d'un spin et l'état excité de son voisin et dépend donc du couplage spin-orbite λ . L'existence de l'interaction DM est également très restreinte par la symétrie du cristal. La plus restrictive est que si le lien entre deux spins contient un centre d'inversion ou une translation alors $\vec{D} = 0$ [9, 10]. Dans le $BaCu_2Ge_2O_7$, deux sites de Cu successifs sont en positions non équivalentes ce qui permet la présence de l'interaction DM entre ces deux sites.

1.3 $BaCu_2Ge_2O_7$: meilleur composé à chaînes de spins quantiques ?

Le choix de $BaCu_2Ge_2O_7$ pour mener notre étude des chaînes de spins quantiques avec interaction DM n'est pas dû au hasard et est la conséquence d'une longue réflexion et de l'analyse des propriétés de plusieurs autres candidats. La première condition que doit satisfaire un composé quasi-1D est de posséder un couplage interchaîne J' très faible devant J . Si théoriquement cette condition est suffisante pour avoir un bon composé à chaînes de spins, il en est tout autre du point de vue expérimental. En effet, les corrélations n'ont un effet que lorsque $T < J$ (ex : $T_{max} = 0.63J$). Si J est trop faible la gamme de température où le caractère unidimensionnel se manifeste est trop petite pour être observable. C'est le cas par exemple de $CuSO_5 \cdot 5H_2O$ où $J'/J \simeq 10^{-4}$ ce qui est particulièrement faible mais avec $J = 3K$ il serait impossible d'observer des effets 1D. A l'opposé, le Sr_2CuO_3 possède un échange intrachaîne très grand $J \simeq 2000K$ [12] avec J'/J très faible. Mais d'une part, ce composé ne possède pas d'interaction DM et d'autre part ne donne aucun signal RPE visible [13]. D'autres composés métallo-organiques comme Cu-benzoate [14] ou le Cu-PM [15] possèdent l'interaction DM avec un échange $\sim 30K$ qui est une valeur limite pour observer les effets 1D dans de bonnes conditions. $BaCu_2Ge_2O_7$ enfin possède l'interaction DM, un fort couplage intrachaîne de 540K et une température de Néel très faible $T_N = 8.6K$.

1.4 Conclusion

Nous venons de voir la complexité de la structure de $BaCu_2Ge_2O_7$. La basse symétrie locale rend la description de ce composé très difficile. Toutefois, cette même symétrie permet l'existence de l'interaction DM. Les valeurs de J et de T_N ainsi que la présence de l'interaction DM font de $BaCu_2Ge_2O_7$ le meilleur composé pour l'étude des chaînes de

spins quantiques avec interaction DM.

Bibliographie

- [1] J. A. S. Oliveira, PhD thesis, Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg, 1993.
- [2] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of transition ions*, Dover Publication, inc. (New York, 1986).
- [3] A. Zheludev, M. Kenzelmann, S. Raymond, E. Ressouche, T. Masuda, K. Kakurai, S. Maslov, I. Tsukada, K. Uchinokura, and A. Wildes, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4799 (2000).
- [4] I. Tsukada, J. Takeya, T. Masuda, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 127203 (2001).
- [5] A. Zheludev, M. Kenzelmann, S. Raymond, T. Masuda, K. Uchinokura, and S.-H. Lee, *Phys. Rev. B* **65**, 014402 (2002).
- [6] R. Hayn, V. A. Pashchenko, A. Stepanov, T. Masuda, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **66**, 184414 (2002).
- [7] I. Tsukada, Y. Sasago, K. Uchinokura, A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane, K. Kakurai, and E. Ressouche, *Phys. Rev. B* **60**, 6601 (1999).
- [8] J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).
- [9] I. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [10] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [11] K. Yosida, *Theory of Magnetism*, 2001.
- [12] N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3212 (1996).
- [13] H. Ohta, N. Yamauchi, M. Motokawa, M. Azuma, and M. Takano, *J. Phys. Soc. Japan* **61**, 3370 (1992).
- [14] D. C. Dender, P. R. Hammar, D. H. Reich, C. Broholm, and G. Aeppli, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1750 (1997).
- [15] S. A. Zvyagin, A. K. Kolezhuk, J. Krzystek, and R. Feyerherm, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 027201 (2004).

Chapitre 2

Techniques expérimentales

A cause du couplage spin-orbite très important les cuprates possèdent une anisotropie magnétique très forte. L'un des buts de ma thèse étant l'étude de cette anisotropie, il nous était indispensable de travailler sur des monocristaux de grande qualité. Sur ces cristaux nous avons entrepris des études de résonance paramagnétique électronique, de magnéto-métrie et de résonance antiferromagnétique (RAFM).

Dans ce chapitre nous développerons les méthodes d'élaboration et de caractérisation des cristaux ainsi que les différents appareils de mesure utilisés lors de cette thèse.

2.1 Elaboration des monocristaux

Les monocristaux de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ont été élaborés au Department of Applied Physics de l'université de Tokyo au Japon par K. Uchinokura et T. Masuda. Les échantillons polycristallins ont été préparés par une méthode classique de réaction en phase solide en utilisant des fines poudres de BaCO_3 , CuO et GeO_2 ou SiO_2 comme matériaux de départ. Compactées et chauffées pendant quatre semaines, on obtient un barreau fritté polycristallin.

2.1.1 Croissance du monocristal

La croissance des monocristaux est obtenue par la méthode de "fusion de zone" dans un four à image. Le four est constitué de deux demi miroirs ellipsoïdaux dont les seconds foyers coïncident. Dans les premiers foyers sont placés des lampes halogènes. La puissance lumineuse émise dans ces premiers foyers converge vers le second foyer où l'on place les échantillons à chauffer. Cette technique permet d'obtenir une forte température ($>1000^\circ\text{C}$) sur une petite zone ($\approx 1 \text{ cm}^3$).

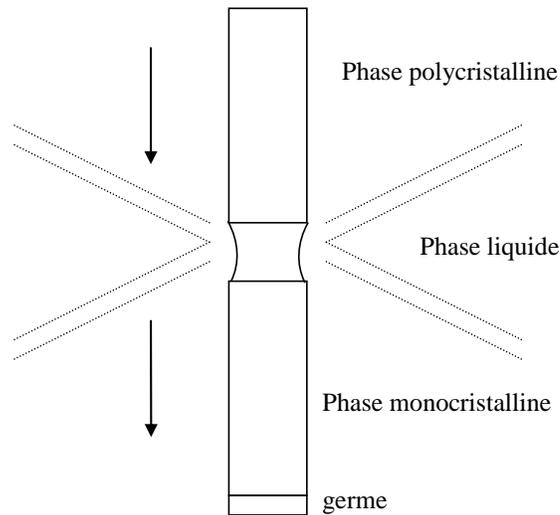


FIG. 2.1 : *Schéma de principe de la méthode de fusion de zone : l'échantillon se déplace de haut en bas, les pointillés représentent le flux lumineux chauffant l'échantillon.*

La méthode de fusion de zone est employée dans l'industrie des semi-conducteurs pour obtenir des monocristaux d'une grande pureté. Elle consiste à chauffer jusqu'à la fusion une petite zone de l'échantillon et à déplacer cette zone liquide sur toute la longueur du cristal. En refroidissant, cette zone se solidifie en alimentant un petit germe monocristallin préalablement fixé à une extrémité du barreau fritté. Ce germe grossit tout en restant monocristallin. A la fin on obtient un monocristal de taille macroscopique. Mais de la théorie à la réalité il existe un large fossé que seul le savoir faire du chimiste peut combler. Sur des systèmes quaternaires comme le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, le diagramme de phase est tellement complexe qu'un petit écart de stoechiométrie, de pression ou de température même local peut entraîner la création de phases non désirées. Au final les échantillons se sont révélés d'un bleu foncé profond prouvant ainsi l'excellente qualité des cristaux.

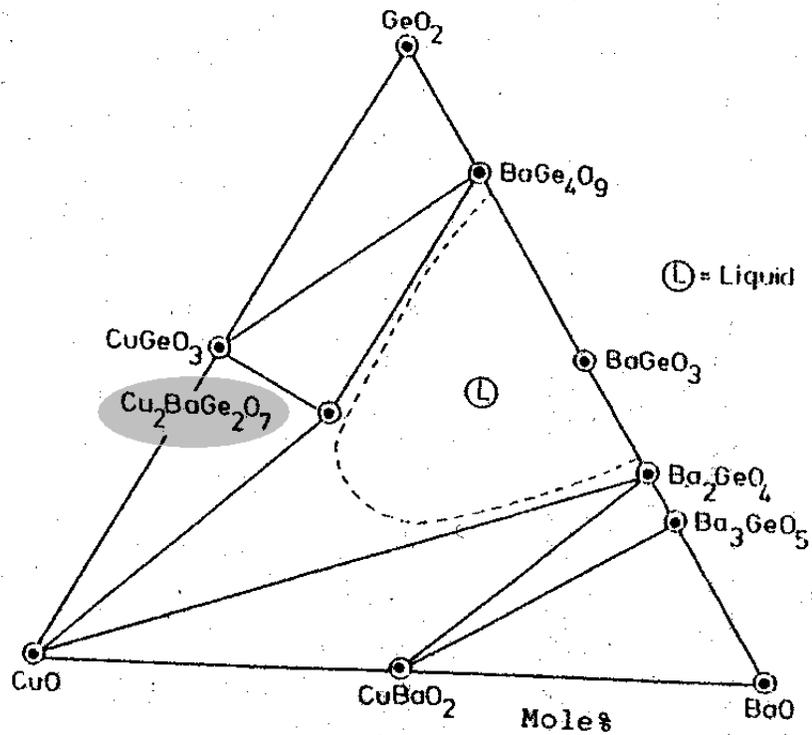


FIG. 2.2 : Diagramme de phase du système CuO-BaO-GeO_2 sous 1 bar et 990°C .

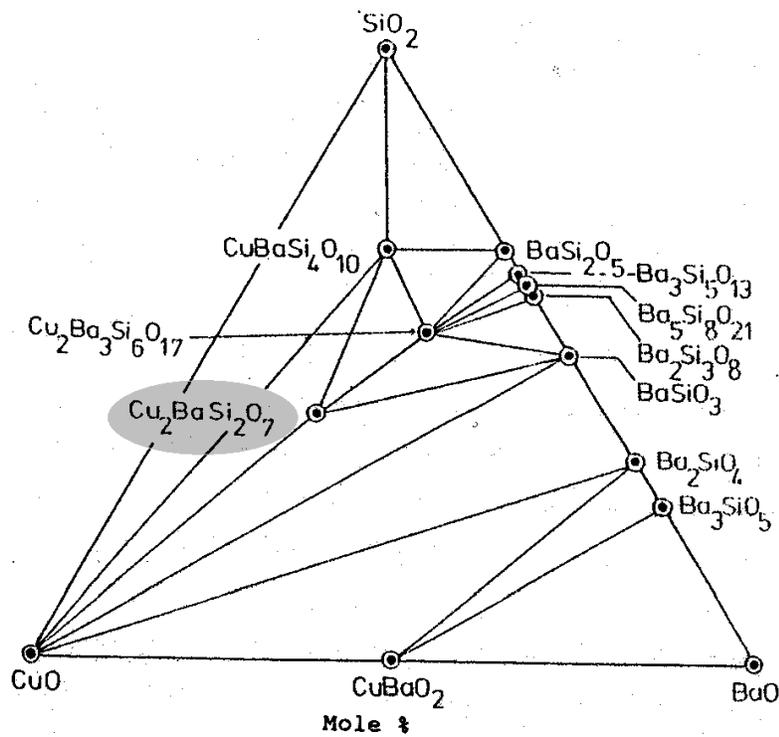


FIG. 2.3 : Diagramme de phase du système CuO-BaO-SiO_2 à pression atmosphérique et 990°C .

2.2 Caractérisation des matériaux

2.2.1 Laüe en rétrodiffusion

Afin d'orienter le monocristal, nous avons effectué des clichés de diffraction X par la méthode de Laüe en diffusion arrière. Nous avons pu ainsi identifier et orienter l'axe b du cristal. Toutefois la différence trop faible de paramètre de maille entre l'axe a et c ne nous a pas permis de différencier ces deux axes.

2.2.2 Diffraction X

Des mesures supplémentaires plus précises ont été effectuées au laboratoire CEMES¹ de Toulouse par P. Millet. Ces mesures ont montré que les échantillons n'étaient pas mâclés. Les paramètres de maille obtenus par ces mesures n'ont pas permis de rigoureusement identifier l'axe a de l'axe c :

	BaCu ₂ Ge ₂ O ₇
a ou c	7.0213 Å
b	13.4125 Å
c ou a	7.0198 Å

La différence structurale des axes a et c est trop faible pour être rigoureusement identifiable. Toutefois d'un point de vue magnétique ces deux axes sont très différents, notamment l'anisotropie du facteur g et les premières mesures magnétiques permettront de clairement différencier ces deux axes.

2.3 Les spectromètres RSE

Pour étudier la résonance du spin électronique, nous avons utilisé trois spectromètres dont le principe de fonctionnement sera développé dans les sections qui suivent. Deux d'entre eux sont des spectromètres commerciaux (Bruker) fonctionnant à fréquence fixe (Bande X et Q). Le dernier est un video spectromètre construit au Physikalishes Institut de Frankfort fonctionnant également à fréquence fixe mais possédant plusieurs sources micro-ondes entre 24GHz et 134GHz.

¹Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales

2.3.1 Les spectromètres en bande X et Q

Une grande partie des spectres RPE a été réalisée sur deux spectromètres conventionnels de marque Bruker.

L'un d'entre eux (Bruker EMX) est au Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence. Comme la plupart des spectromètres RPE il fonctionne à fréquence fixe (comprise entre 9.4 et 10GHz) et peut balayer en champ magnétique de façon continue entre -1.2T et 1.2T (la variation de ce champ est suffisamment lente pour que le système à étudier le considère comme statique entre chaque point de mesure). L'échantillon est plongé au centre d'une cavité rectangulaire ce qui permet d'augmenter considérablement la sensibilité. Nous avons utilisé deux cavités : une cavité permettant d'obtenir un mode perpendiculaire (TE_{102}) dont la fréquence de résonance en présence d'un cryostat est 9.6GHz. L'amplitude de modulation maximale des bobines de cette cavité est de 1mT. L'autre cavité possède également un mode perpendiculaire (TE_{102}) dont la fréquence de résonance est de 9.4GHz et l'amplitude de modulation peut atteindre 3mT. Au centre des cavités la composante électrique e_μ de l'onde hyperfréquence est nulle et sa composante magnétique h_μ est maximale.

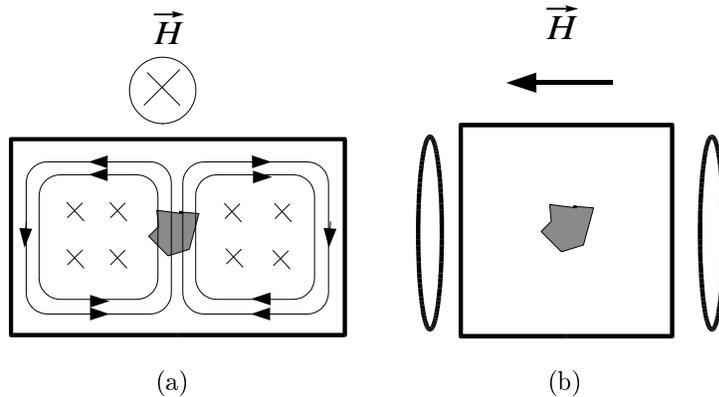


FIG. 2.4 : Géométrie de la cavité rectangulaire en bande X. Les flèches représentent les lignes de champ magnétique et les croix les lignes de champ électrique. En (b) les ellipses représentent les bobines de modulation. \vec{H} est horizontal dans le référentiel du laboratoire.

Le cryostat est un tube en quartz qui entre dans la cavité et entoure l'échantillon. A l'aide d'un contrôleur de type ITC nous pouvons mesurer les spectres sur une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 4.2K.

Le second spectromètre se trouve au laboratoire Bioénergie et Ingénierie des Protéines de Marseille et comme précédemment il fonctionne à fréquence fixe (34GHz). Les bobines

permettent de créer un champ magnétique de 2T mais contrairement au spectromètre précédent il est impossible de balayer en champ négatif, de plus on ne peut faire varier continûment le champ que sur une plage d'au maximum 1.6T. La cavité employée est cette fois-ci cylindrique et possède des bobines de modulation pouvant atteindre les 2mT. La cavité est entièrement plongée dans le cryostat ce qui permet une plus grand stabilité de température et un facteur de qualité qui augmente lorsque la température diminue.

Ces deux spectromètres fonctionnent sur le même principe :

Un source micro-onde, stable et monochromatique (diode Gunn) émet un onde hyperfréquence qui est transmise par un guide d'onde jusqu'à une cavité résonante dont la géométrie est adaptée à la longueur d'onde (monomode).

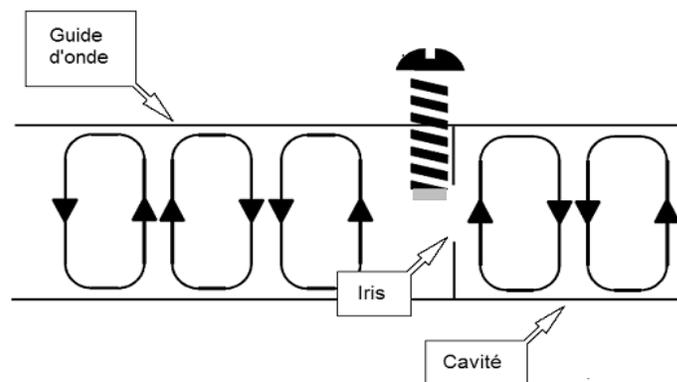


FIG. 2.5 : Schéma de couplage entre le guide d'onde et la cavité.

Le guide d'onde et la cavité sont couplés par l'intermédiaire d'un iris qui sert d'adaptateur d'impédance (Fig. 2.5). Lorsque le couplage est dit "critique", il n'y a plus d'onde réfléchie et l'onde électromagnétique (OEM) dans le guide excite une onde stationnaire dans la cavité. Sur le spectromètre en bande X le couplage est assuré par des servo-moteurs rendant le couplage très fin alors qu'en bande Q le couplage est effectué manuellement le rendant beaucoup plus approximatif et induisant de ce fait une déviation de la ligne de base.

L'échantillon à étudier est placé au centre de la cavité où la partie électrique de l'OEM est nulle et l'amplitude de sa partie magnétique est maximale.

La cavité peut être décrite comme un circuit RLC dont la fréquence de résonance et l'impédance sont :

$$\omega_r = \frac{1}{\sqrt{L_0 C}} \quad (2.1)$$

$$Z(\omega) = R + iL_0 \left(\frac{\omega^2 - \omega_r^2}{\omega} \right) \quad (2.2)$$

Lorsque le couplage entre la cavité et le guide d'onde est critique ($\omega = \omega_r$), la cavité emmagasine de l'énergie et un équilibre électromagnétique s'établit.

Au moment où la résonance de spins électroniques a lieu, l'échantillon absorbe une partie de l'énergie accumulée dans la cavité et l'équilibre électromagnétique est rompu. L'échantillon à étudier modifie l'inductance de la cavité :

$$L = L_0 + L_{ech} = L_0(1 + 4\pi\eta\chi) \quad (2.3)$$

où η est le taux de remplissage de l'échantillon dans la cavité ($0 < \eta < 1$) et $1 + 4\pi\chi$ sa perméabilité magnétique. L'impédance (2.2) devient :

$$Z(\omega) = R + iL_0 \left(\frac{\omega^2 - \omega_r^2}{\omega} \right) + iL_0 4\pi\eta\chi \quad (2.4)$$

et dans la représentation complexe de χ :

$$Z(\omega) = R + 4\pi\eta\omega L_0\chi'' + i \left[4\pi\eta\omega L_0\chi' + L_0 \left(\frac{\omega^2 - \omega_r^2}{\omega} \right) \right] \quad (2.5)$$

A la résonance on voit bien qu'un terme résistif proportionnel à χ'' s'ajoute à l'impédance et qu'un terme réactif proportionnel à χ' modifie la fréquence propre de la cavité.

Le rôle de l'Automatic Frequency Control. Le shift causé par χ' a pour conséquence l'apparition d'un déphasage φ de l'onde hyperfréquence par rapport à la référence du détecteur synchrone. Le signal enregistré est donc la combinaison d'un signal en phase (l'absorption $\chi''(\omega)$) et d'un signal en quadrature de phase (la dispersion $\chi'(\omega)$). Afin de supprimer cet effet les deux spectromètres sont équipés d'un système d'asservissement de la source micro-onde (Automatic Frequency Control) dont la fréquence suivra la fréquence propre de la cavité pendant tout le temps de la mesure. Ainsi le signal observé sera uniquement dû à l'absorption $\chi''(\omega)$.

La mesure du signal se fait par le biais d'un détecteur synchrone (*Lock in*). Deux bobines de modulation fournissent un champ alternatif ($\nu_{mod} = 100kHz$) de faible amplitude (h_{mod} = quelques mT) qui vient s'ajouter au champ statique H . La fréquence ν_{mod} sert également de fréquence de référence au détecteur synchrone qui mesure la variation $\Delta A = 2a_{mod}$ de l'amplitude de l'absorption causée par la modulation du champ statique. Ces modulations d'amplitude sont suffisamment petites pour que le signal enregistré soit la dérivée de l'absorption par rapport au champ (Fig. 2.6) :

$$\frac{\Delta A}{\Delta H} = \frac{a_{mod}}{h_{mod}} = \frac{dA}{dH} \quad (2.6)$$

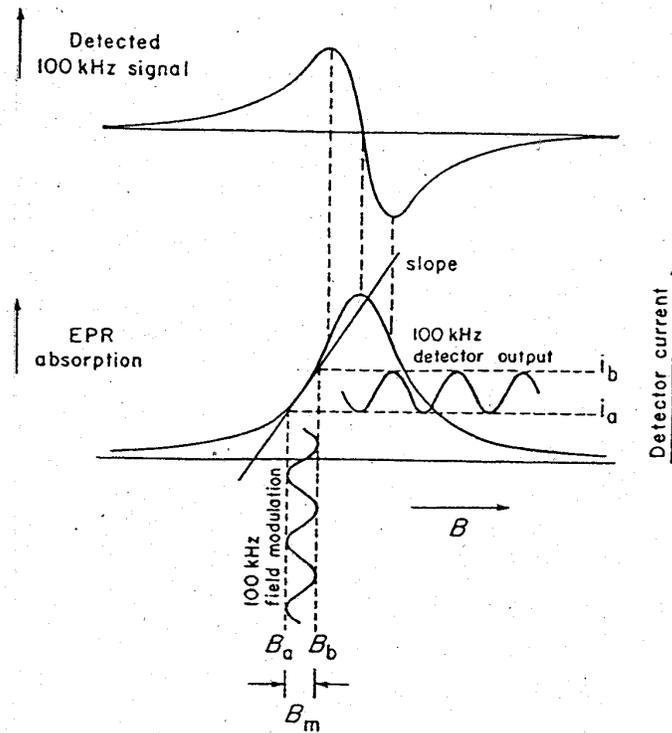


FIG. 2.6 : *Effet d'un champ de modulation de faible amplitude. Le champ magnétique statique est modulé entre les limites B_a et B_b . Le courant détecté varie alors entre les limites i_a et i_b .*

L'une des pièces maîtresses de ce dispositif est le pont de détection (Fig. 2.7) : la source micro-onde (A) émet des ondes électromagnétiques très intenses qui passent par un atténuateur variable (B) qui bloque une partie de ces OEM. Un circulateur (C) permet d'envoyer les micro-ondes dans la cavité (D) qui, lors de la résonance, en réfléchit une partie qui, grâce au circulateur, ne retourne pas vers la source mais vers une diode de détection (E) (diode Schottky) préalablement polarisée par le bras de référence (F) pour permettre un fonctionnement dans un régime linéaire.

L'échantillon à étudier est monté sur un support en plexiglass et collé par de la graisse à vide de marque Apiezon N, tous deux ne donnant aucun signal mesurable. Pour étudier l'anisotropie, nous avons utilisé un goniomètre permettant une rotation autour d'un axe vertical. Sur le spectromètre en bande X, ce goniomètre est automatique, précis au quart de degré, alors qu'en bande Q, nous l'avons construit spécialement pour nos mesures (précision de $\pm 2^\circ$). Dans tous les cas un flux d'azote est injecté dans le guide d'onde et la cavité pour éviter d'observer la résonance de l'oxygène.

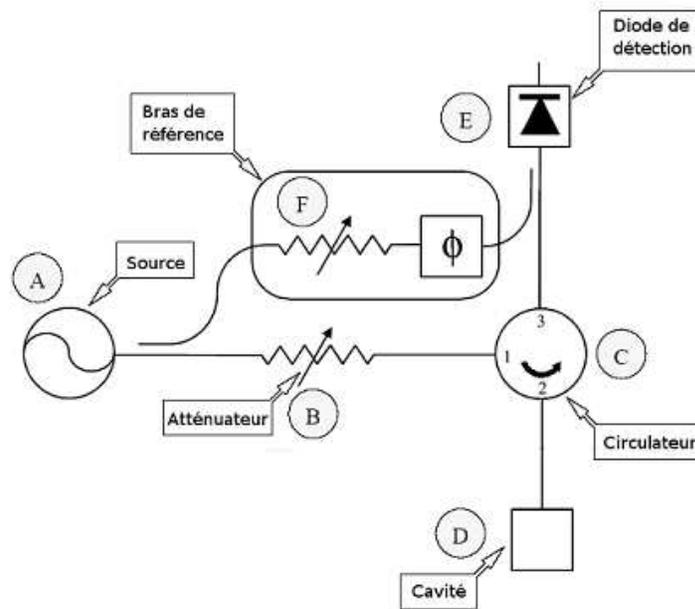


FIG. 2.7 : Schéma du pont de détection des spectromètres conventionnels.

2.3.2 Le spectromètre à haute fréquence

Nous avons réalisé des expériences essentielles de RPE et de RAFM sur un spectromètre à haute fréquence. Ce dispositif a été construit au Physikalishes Institut de Frankfurt².

Ce spectromètre travaille à fréquence fixe à l'aide de plusieurs diodes Gunn sur une plage de fréquences allant de 20GHz à 134GHz (sur un nombre fini de fréquences) et de multiplicateurs de fréquence permettant d'atteindre 500GHz. Un guide d'onde cylindrique (multimode) envoie les micro-ondes sur l'échantillon à étudier. Le cristal est placé dans un porte-échantillon construit de telle sorte qu'il est possible de l'orienter par rapport au champ magnétique depuis l'extérieur. Ce porte-échantillon est placé dans un anti-cryostat lui même plongé dans une bobine supraconductrice baignant dans de l'hélium liquide. Cette bobine permet de créer un champ magnétique pouvant atteindre 10T, toutefois elle possède une grande inertie, si bien qu'un balayage total prend plus d'une heure. Un système de pompage de l'hélium permet d'atteindre une température de 1.5K très stable. Le spectromètre fonctionne en transmission et la détection ne se fait plus par modulation du champ magnétique mais par un *chopper* qui coupe par intermittence (dont la fréquence sert de référence au détecteur synchrone) l'arrivée des micro-ondes. De ce fait,

²Physikalishes Institut, Johann Wolfgang Goethe Universität, FOR412, Postfach 111932, 60054 Frankfurt am Main, Allemagne

nous mesurons directement l'intensité transmise et non sa dérivée. La détection, proprement dite, est cette fois-ci assurée par un bolomètre InSb qui transforme l'échauffement dû aux micro-ondes reçues en courant électrique. Contrairement aux spectromètres en bande X et Q, il n'y a pas d'asservissement des fréquences, si bien que le signal observé est une combinaison d'absorption χ'' (transmission) et de dispersion χ' .

2.4 Le magnétomètre à SQUID

Les mesures d'aimantation ont été menées sur un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) du CRTBT³ de Grenoble. Ce magnétomètre est construit autour de plusieurs parties en supraconducteur :

- Un aimant à supraconducteur pouvant générer un champ de 7T.
- Une bobine de détection (Fig. 2.9). L'échantillon est déplacé dans l'axe de cette bobine qui transforme l'aimantation de l'échantillon en courant induit.
- Un SQUID connecté à la bobine de détection qui mesure le micro-courant induit par l'échantillon.
- Un bouclier à supraconducteur qui écranthe le champ magnétique et protège le SQUID de toute forme de perturbation.

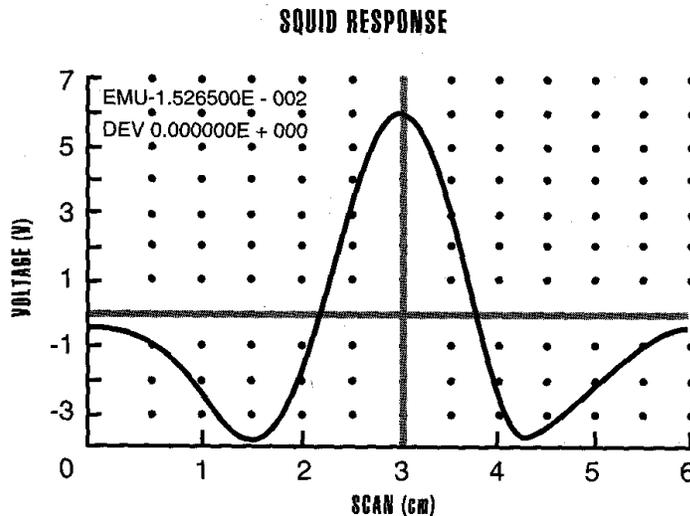


FIG. 2.8 : Réponse du SQUID à un dipôle magnétique déplacé dans l'axe du gradiomètre.

Le courant induit par le déplacement de l'échantillon dans les bobines de détection est mesuré par le SQUID. La configuration de la bobine (quatre spires) crée un signal du

³Centre de Recherche sur les Très Basses Températures.

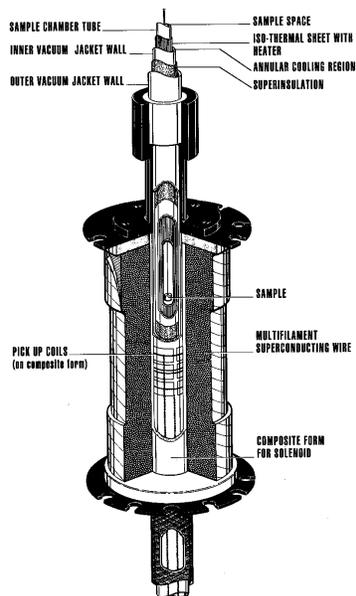
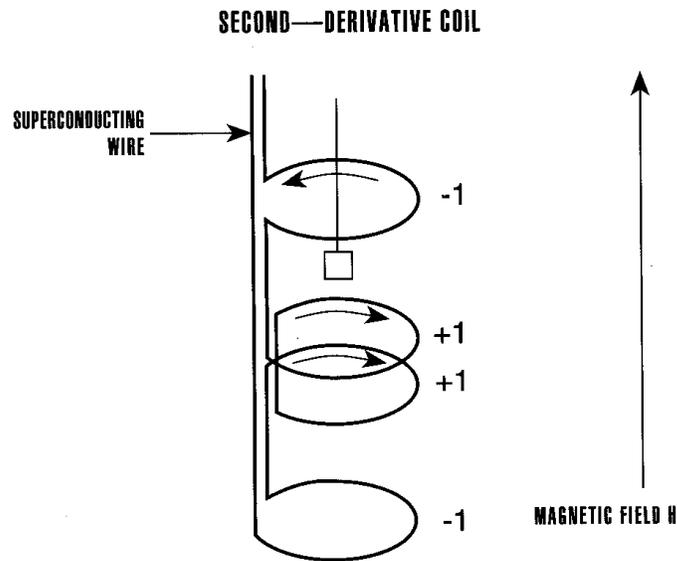


FIG. 2.9 : Schéma du gradiomètre second-ordre et son emplacement.

second ordre (Fig. 2.8).

Le SQUID est le système le plus sensible pour mesurer les champs magnétiques. La sensibilité de l'appareil peut atteindre $10^{-7}emu$ ($emu=gauss.cm^3$).

Chapitre 3

Théorie de la RPE

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est un outil très puissant permettant de sonder la dynamique des corrélations électroniques dans la matière.

Pour tirer toutes les informations du signal RPE, encore faut-il posséder des modèles suffisamment exhaustifs et corrects. Ainsi, depuis 60 ans, le traitement des signaux RPE constitue un véritable challenge pour les théoriciens.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'exposer les principales approches de la théorie de la RPE en commençant par rappeler le phénomène de résonance magnétique en le développant à l'aide d'une approche phénoménologique puis énergétique. Nous présenterons ensuite une revue bibliographique détaillée de la RPE des systèmes classiques pour enfin montrer le contraste évident avec la nouvelle théorie de la RPE des systèmes quantiques proposée par Oshikawa et Affleck.

3.1 Principe de la RPE

Considérons, en premier lieu, un moment magnétique \vec{M} se trouvant dans un espace isotrope. Quand on applique un champ magnétique statique \vec{H} , \vec{M} s'oriente suivant ce champ et précesse autour de lui avec une fréquence $\omega_0 \sim H$ appelée fréquence de Larmor [1]. Ce système est schématisé en Fig.3.1 et peut être décrit comme un oscillateur harmonique. Si on lui applique une force de fréquence ω_0 (provenant d'une onde électromagnétique) dans le plan perpendiculaire à \vec{H} , il entre en résonance en absorbant de l'énergie. Ce phénomène est appelé résonance magnétique ou, dans le cas où le moment magnétique provient du spin de l'électron, résonance de spin électronique.

Pour comprendre l'origine microscopique de la RPE, étudions le cas d'un spin isolé $S = 1/2$. En absence de champ magnétique, les niveaux énergétiques de ce spin sont

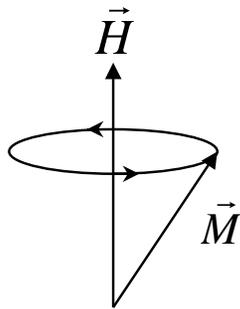


FIG. 3.1 : *Dynamique d'un moment magnétique \vec{M} en présence d'un champ magnétique \vec{H}*

doublement dégénérés (dégénérescence de Kramers [2]) mais lorsque ce spin est soumis à un champ magnétique statique $\vec{H} = H_0\vec{z}$, l'hamiltonien de Zeeman qui en résulte¹ :

$$\mathcal{H}_z = g\mu_B H_0 S_z \quad (3.1)$$

va séparer les niveaux d'une énergie $g\mu_B H_0^2$. Une transition peut alors avoir lieu par l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega_0 = g\mu_B H_0$. L'onde électromagnétique qui induit

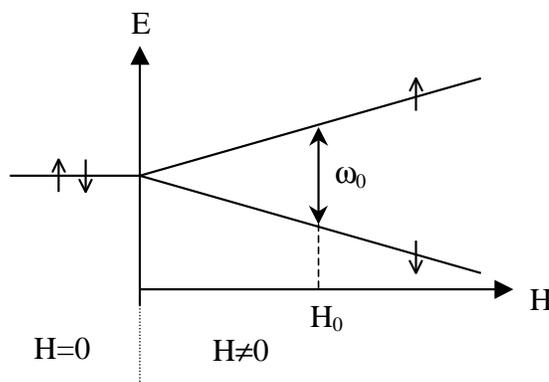


FIG. 3.2 : *Diagramme d'énergie d'un spin $S = 1/2$ en présence ou non d'un champ magnétique H*

cette transition est de faible amplitude et son hamiltonien $\mathcal{H}_1(t) = g\mu_B\vec{h}\cdot\vec{S}\cos\omega t$ peut donc être traité comme une perturbation dépendante du temps ; de ce fait la probabilité

¹pour simplifier les calculs, le facteur g sera pris isotrope

²La levée de dégénérescence est une conséquence directe du théorème de Kramers sur l'invariance par renversement du temps [3]

de transition de $| - 1/2 \rangle$ à $| + 1/2 \rangle$ est donnée par la règle d'or de Fermi [4] :

$$\mathcal{P}_{|- \rangle \rightarrow |+ \rangle} \sim \left| \langle + | \vec{S} \cdot \vec{h} | - \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_0) \quad (3.2)$$

or

$$\vec{S} \cdot \vec{h} = S_x h_x + S_y h_y + S_z h_z \quad (3.3)$$

et en substituant chaque membre de (3.3) dans (3.2) on obtient :

$$\begin{cases} |\langle + | S_z h_z | - \rangle| \sim |\langle + | - \rangle| = 0 \\ |\langle + | S_x h_x | - \rangle| \sim h_x \langle + | S^+ + S^- | - \rangle \sim h_x |\langle + | + \rangle| = h_x \end{cases} \quad (3.4)$$

La probabilité de transition est donc nulle quand \vec{h} est parallèle à \vec{H} et est maximale quand \vec{h} est dans le plan perpendiculaire à \vec{H} ³. Le spectre RPE d'un tel système⁴ est donc constitué d'un pic de Dirac δ en $\omega = \omega_0$.

3.1.1 Système de plusieurs spins en interaction : approche énergétique

Dans les systèmes réels, et notamment les oxydes de métaux de transition qui appartiennent à la famille qui nous intéresse, les spins ne sont pas isolés les uns des autres. Ils sont couplés par des interactions telles que l'échange [2, 5] ou les interactions entre les dipôles magnétiques. Nous allons donc voir à présent, l'effet de ces interactions sur le diagramme d'énergie Fig. 3.2 à l'aide d'un système de 2 spins $S = 1/2$ couplés (le cas de N spins ne sera qu'une généralisation).

Interaction d'échange

L'hamiltonien qui décrit l'échange antiferromagnétique entre deux spins est celui de Heisenberg :

$$\mathcal{H}_{ex} = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad J > 0 \quad (3.5)$$

L'état fondamental est un *Singulet* $S_{tot} = 0$

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \downarrow \rangle - | \downarrow \uparrow \rangle) \quad (3.6)$$

³C'est pour cette raison que dans les spectromètres conventionnels le champ micro-onde $\vec{h}(t)$ est polarisé perpendiculairement au champ statique \vec{H}

⁴Le spectre RPE est lié à la quantité d'énergie absorbée pendant la résonance, il est donc directement dépendant de $\mathcal{P}_{|- \rangle \rightarrow |+ \rangle}$

et l'état excité est un *Triplet* $S_{tot} = 1$

$$\chi_t = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle & \text{quand } S^z = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & \text{quand } S^z = 0 \\ |\downarrow\downarrow\rangle & \text{quand } S^z = -1 \end{cases} \quad (3.7)$$

Lorsqu'on applique à ce système un champ magnétique statique \vec{H} , les états $S^z = 0$ ne sont pas affectés et les états $S^z = \pm 1$ ont leur énergie modifiée de $\pm g\mu_B H_0$ et en respectant les règles de transitions : $\Delta S_{tot} = 0$ et $\Delta S^z = \pm 1$ on s'aperçoit que les seules transitions permises ont lieu pour $\omega = \omega_0$, c'est-à-dire que le spectre RPE est comme précédemment un pic de Dirac δ en $H = H_0$ (Fig. 3.3(a)).

Si l'échange n'est pas isotrope (ie. présence d'anisotropie de type dipôle-dipôle) les niveaux $S^z = \pm 1$ sont décalés ce qui entraîne la création de deux pics de résonance (Fig. 3.3(b)).

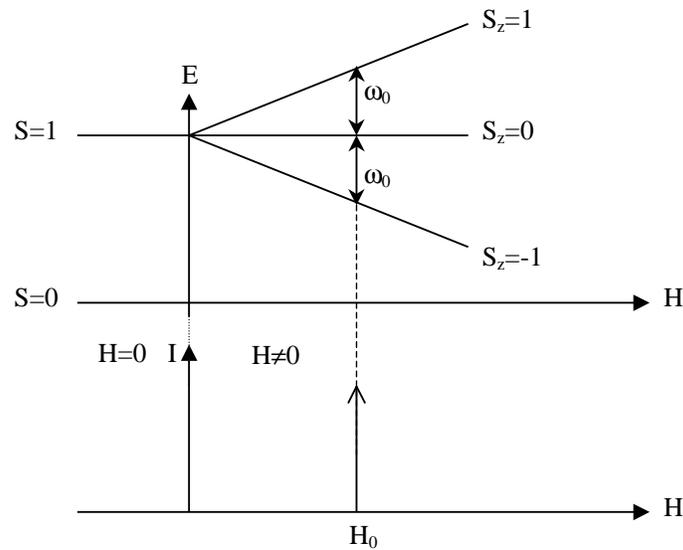
Généralisation pour un système de N spins

Appliquer le raisonnement précédent sur des systèmes de plusieurs spins en interaction peut s'avérer désastreux. Cependant dans des cas simples il est possible de comprendre "avec les mains" les phénomènes physiques qui se produisent. Si l'on prend un système de N spins couplés par échange isotrope, l'augmentation du nombre de spins aura pour effet d'accroître le nombre d'états accessibles ($S_{tot} = 2, 3, 4, 5 \dots$). En absence de champ magnétique on a $NS + 1$ niveaux qui sont $2S_{tot} + 1$ fois dégénérés, mais en présence de \vec{H} , les niveaux se séparent et gagnent une énergie $g\mu_B S^z H_0$. De ce fait, les niveaux successifs sont séparés de $g\mu_B H_0$ et les transitions autorisées $\Delta S^z = \pm 1$ auront lieu uniquement pour $\hbar\omega = g\mu_B H_0$. Le spectre RPE d'un système de N spins régi par l'hamiltonien de Heisenberg isotrope est donc un pic de Dirac en $\omega = \omega_0$.

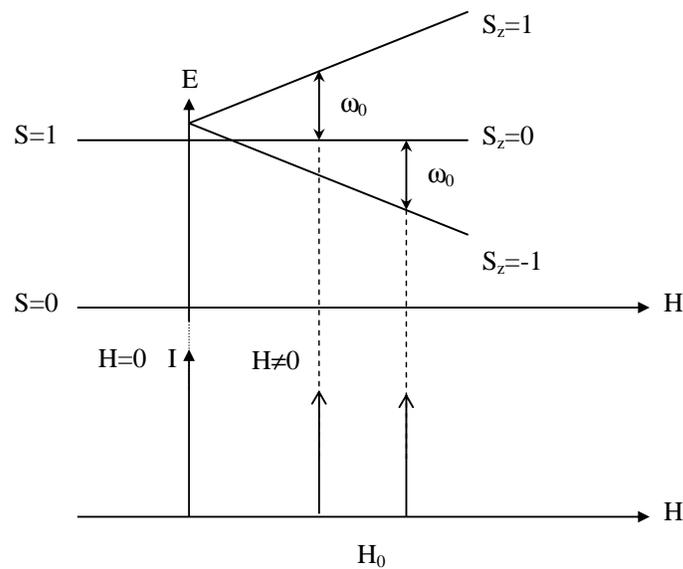
En présence d'anisotropie, certains niveaux sont décalés, ce qui entraîne l'apparition de plusieurs pics autour de $H = H_0$. Tous ces pics servent d'enveloppe à la raie RPE en lui créant une largeur.

3.2 La réponse linéaire

Lors d'une expérience de résonance paramagnétique électronique, l'échantillon à étudier est placé dans un champ magnétique statique \vec{H} . Le système qui se forme alors est



(a) 2 spins couplés par échange isotrope



(b) 2 spins couplés par échange anisotrope

FIG. 3.3 : Diagramme d'énergie et spectre RPE d'un système de deux spins $S = 1/2$ couplés par échange : (a) isotrope, (b) anisotrope.

en équilibre thermodynamique et est décrit par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H} + \mathcal{H}_Z \quad (3.8)$$

avec $\mathcal{H}_Z = g\mu_B H_0 S^z$ l'hamiltonien de Zeeman et \mathcal{H} l'hamiltonien qui décrit l'échantillon en absence de \vec{H} . L'expérience de RPE consiste à étudier le comportement de ce

système (son évolution) quand il est perturbé par un petit champ magnétique oscillant $\tilde{h}(t) = h \cos \omega t$ de très faible amplitude (provenant d'une onde électromagnétique) et dont l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_1(t) = g\mu_B h_\alpha S^\alpha \cos \omega t \quad \alpha = x, y, z \quad (3.9)$$

est très petit devant les hamiltoniens décrivant le système.

Dans tout ce qui va suivre nous nous placerons dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire [3]. Sous l'effet du champ magnétique micro-onde $\tilde{h}(t)$, le système va réagir en absorbant une partie de la puissance de l'onde :

$$\mathcal{P} = \tilde{h}(t) \frac{d}{dt} \langle S(t) \rangle \quad (3.10)$$

où $\langle S(t) \rangle$ est la valeur moyenne hors équilibre de l'aimantation ⁵ :

$$\langle S(t) \rangle = h(\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t) \quad (3.11)$$

où $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée. (3.10) et (3.11) nous donnent ainsi :

$$\mathcal{P} = h^2 \omega \cos \omega t (-\chi'(\omega) \sin \omega t + \chi''(\omega) \cos \omega t) \quad (3.12)$$

On moyenne sur une période, et on obtient l'énergie absorbée $\mathcal{I}(\omega)$:

$$\mathcal{I}(\omega) = \overline{\mathcal{P}} = \frac{1}{2} h^2 \omega \chi''(\omega) \quad (3.13)$$

L'énergie absorbée par le système est donc directement reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée. En utilisant les résultats de l'annexe A2 et en passant à la limite classique on obtient :

$$\frac{\chi''(\omega)}{\omega} = \frac{1}{2kT} C(\omega) \quad (3.14)$$

avec

$$C(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle S^x(t) S^x \rangle \quad (3.15)$$

La mesure de l'énergie absorbée par l'échantillon nous donne donc directement la mesure de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $\langle S^x(t) S^x \rangle$. La connaissance

⁵Voir annexe A

de $\langle S^x(t)S^x \rangle$ nous permet de reconstruire le signal RPE :

$$\frac{\mathcal{I}(\omega)}{\omega^2} \sim \frac{\chi''(\omega)}{\omega} \sim \langle S^x(t)S^x \rangle_\omega. \quad (3.16)$$

Toutefois le calcul de cette fonction de corrélation est loin d'être évident et constitue la difficulté majeure du problème.

3.3 Approches usuelles du calcul de $\langle S^x(t)S^x \rangle$

3.3.1 Calcul de $\langle S^x(t)S^x \rangle$ en présence d'anisotropie : Théorie de Kubo et Tomita

Le calcul de $\langle S^x(t)S^x \rangle$ en absence d'anisotropie est donné en annexe A.

En présence d'anisotropie \mathcal{H}' , les calculs en A.3 ne sont plus valables puisque les composantes du spin total ne vont pas commuter avec \mathcal{H}' . L'équation d'évolution de S^+ (A.27) devient :

$$\dot{S}^+ = i\omega_0 S^+ + [S^+, \mathcal{H}'] \quad (3.17)$$

L'interprétation physique d'un tel résultat est que le torque total \dot{S}^+ est constitué d'un torque en phase non perturbé $i\omega_0 S^+$ et d'un torque perturbatif $[S^+, \mathcal{H}']$. La résolution exacte de (3.17) est impossible mais le caractère perturbatif de $[S^+, \mathcal{H}']$ permet, moyennant quelques approximations, d'obtenir un calcul approché de la fonction de corrélation $G(t)$, où $G(t) = \langle S^x(t)S^x \rangle$.

En 1954, Kubo et Tomita [6] développent une approche perturbative du calcul de $G(t)$ en s'inspirant dans une large mesure des travaux d'Anderson et Weiss [7].

Dans cet article, Anderson et Weiss montrent que la dynamique de l'anisotropie est régie par l'interaction d'échange isotrope \mathcal{H}_{ex} :

$$i\hbar \dot{\mathcal{H}}' = [\mathcal{H}_T, \mathcal{H}'] = [\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}' + \mathcal{H}_Z, \mathcal{H}'] \quad (3.18)$$

$$= [\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_Z, \mathcal{H}'] \quad (3.19)$$

$$\simeq [\mathcal{H}_{ex}, \mathcal{H}'] \quad (3.20)$$

car $\mathcal{H}_Z \ll \mathcal{H}_{ex}$.

De l'équation de mouvement (3.20) on trouve la dépendance temporelle de \mathcal{H}' :

$$\mathcal{H}'(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{ex}t}\mathcal{H}'e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{ex}t} \quad (3.21)$$

Le spin total, qui précesse avec une fréquence $\omega_0 = (g\mu_B/\hbar)H_0$, voit donc l'anisotropie comme une petite force qui le perturbe de très nombreuses fois pendant une précession ($(\omega_{ex}/\omega_0) \gg 1$). De ce constat, Anderson et Weiss supposent que \mathcal{H}' doit agir sur le système comme une force stochastique. Cette assertion va servir de point de départ à la théorie de Kubo et Tomita. En effet, étudier l'influence de cette anisotropie sur le torque de spin total \dot{S}^+ est analogue à l'étude du mouvement brownien du torque $i\omega_0\dot{S}^+$ sous l'influence du torque stochastique $[S^+, \mathcal{H}']$. Kubo et Tomita ont donc utilisé toutes les mathématiques développées pour l'étude du mouvement brownien [3] en l'appliquant aux systèmes magnétiques. Cependant, pour pouvoir utiliser le formalisme du mouvement brownien, Kubo et Tomita ont dû imposer que les spins du réseau n'avaient pas de corrélation statique. Pour ce faire, ils ont développé leurs calculs dans la limite haute température $kT \gg JS(S+1)$ où le comportement purement paramagnétique est assuré (tous les spins du réseau sont décorrélés).

L'équation (3.17) peut s'écrire sous la forme :

$$\dot{S}^+(t) = i\omega(t)S^+(t) \quad (3.22)$$

avec :

$$\begin{cases} \omega(t) = \omega_0 + \omega_1(t) \\ \omega_1(t)S^+ = [\mathcal{H}', S^+] \end{cases} \quad (3.23)$$

La solution de l'équation différentielle (3.22) est :

$$S^+(t) = S^+(0)e^{i\int_0^t \omega(t')dt'} \quad (3.24)$$

La fonction de corrélation $G(t)$ devient alors :

$$G(t) = \langle S^+(t)S^- \rangle = \left\langle S^+ S^- e^{i\int_0^t \omega(t')dt'} \right\rangle \quad (3.25)$$

$$= \langle S^+ S^- \rangle e^{-i\omega_0 t} \Phi(t) \quad (3.26)$$

où

$$\Phi(t) = e^{-i\int_0^t \omega_1(t')dt'} \quad (3.27)$$

Jusqu'ici, la fonction (3.27) est très générale et ne fait intervenir aucune supposition. Si maintenant on ajoute l'hypothèse de stochasticité, c'est-à-dire que le torque $[S^+, \mathcal{H}']$ est

un processus aléatoire gaussien et qu'on effectue un traitement perturbatif de $\Phi(t)$, on peut montrer qu'à température infinie le terme du premier ordre $\Phi^{(1)}(t)$ est nul et que le terme d'ordre 2 s'écrit [8, 9, 10]⁶ :

$$\Phi_{+-}(t) = 1 + \Phi_{+-}^{(2)}(t) + \dots = 1 - \int_0^t (t - \tau) \Psi_{+-}(\tau) d\tau + \dots \quad (3.28)$$

avec

$$\Psi_{+-}(t) = \frac{\langle [\mathcal{H}', S^+](t)[S^-, \mathcal{H}'] \rangle}{\langle S^+ S^- \rangle} \quad (3.29)$$

qui est appelé Fonction Mémoire de Kubo ou fonction de corrélation du torque de spin total. Pour des raisons d'écriture nous noterons par la suite $\Psi(t) = \Psi_{+-}(t)$ ⁷. Notons que $\Psi(t)$ est une fonction de corrélation à quatre spins alors que $G(t)$ est une fonction de corrélation à deux spins. La connaissance de $\Psi(t)$ nous est indispensable mais reste néanmoins un problème majeur. Kubo et Tomita supposent également que le développement limité (3.29) est celui d'une exponentielle et posent :

$$\Phi_{+-}(t) = e^{\Phi_{+-}^{(2)}(t)}. \quad (3.30)$$

Avant d'étudier plus précisément la fonction mémoire (3.29), intéressons-nous à deux cas extrêmes concernant sa forme :

1. $\Psi(t)$ décroît très vite avec le temps et est assimilée à un pic de Dirac $\delta(t)$

$$\Psi(t) \equiv a\Psi(0)\delta(t) \quad (3.31)$$

$$\Rightarrow \Phi_{+-}^{(2)}(t) = - \int_0^t (t - \tau) \Psi(\tau) d\tau = -a\Psi(0)t \quad (3.32)$$

$$\Rightarrow \Phi_{+-}(t) = e^{-a\Psi(0)t} \quad (3.33)$$

Sa transformée de Fourier qui est proportionnelle au signal RPE est donc une lorentzienne de demi largeur à mi-hauteur $\Gamma = -a\Psi(0)$.

2. $\Psi(t)$ décroît très lentement et est considérée comme une constante sur le domaine d'intégration

$$\Psi(t) \equiv a\Psi(0) \quad (3.34)$$

$$\Rightarrow \Phi_{+-}(t) = e^{-\frac{a\Psi(0)}{2}t^2} \quad (3.35)$$

⁶les détails du calcul sont longs mais peuvent être trouvés dans de nombreux ouvrages de mécanique statistique

⁷Il faudra tout de même se souvenir que $\Psi(t)$ fait intervenir les opérateurs S^+ et S^- et non les opérateurs S^x et S^y

Sa transformée de Fourier est une gaussienne.

Etude de la fonction mémoire de Kubo $\Psi(t)$

Nous avons vu que $\Psi(t)$ provient de la présence d'anisotropie dans le système. Dans la suite de ce paragraphe nous nous intéresserons uniquement au cas où \mathcal{H}' provient d'une anisotropie symétrique de type dipôle-dipôle. Le cas de l'anisotropie d'échange antisymétrique de Dzyaloshinsky-Moriya sera abordé plus loin.

Prenons une anisotropie axiale portée par un vecteur unitaire \vec{v} faisant un angle θ avec le champ magnétique statique \vec{H} . Une telle anisotropie peut se décomposer en plusieurs termes [11] :

$$\mathcal{H}' = \sum_{m=-2}^2 \mathcal{H}'_m \quad (3.36)$$

Chacun des termes \mathcal{H}'_m est composé d'un terme géométrique ne dépendant que de θ et d'opérateurs S_i^+ , S_i^- et S_i^z . $\mathcal{H}'_{m=0}$ est appelé partie séculaire de l'anisotropie car elle conserve S^z et $\mathcal{H}'_{m \neq 0}$ sont les termes non séculaires.

A l'aide de (3.36) on peut réécrire $\Psi(t)$ comme :

$$\Psi(t, \theta) = \sum_{m=-2}^2 \frac{\langle [\mathcal{H}'_m, S^+](t) [S^-, \mathcal{H}'_m] \rangle}{\langle S^+ S^- \rangle} \quad (3.37)$$

qui peut s'écrire :

$$\Psi(t, \theta) = \sum_{m=-2}^2 \Psi_m(t) F_m(\theta) e^{im\omega_0 t} \quad (3.38)$$

Si les termes $F_m(\theta)$ sont aisément calculables, il n'en va pas de même des termes $\Psi_m(t)$ qui décrivent la dynamique de la fonction mémoire.

Nous avons vu précédemment que toute l'approche de Kubo et Tomita supposait un régime haute température (en toute rigueur la température est infinie) et considérait ainsi le torque total (3.17) comme une particule brownienne heurtée par une petite force stochastique avec une fréquence proportionnelle à $1/J$. De ce constat Kubo et Tomita postulent une forme gaussienne ⁸ pour la fonction mémoire (identique pour tout m), avec un temps caractéristique $1/J$: c'est l'hypothèse de *rétrécissement d'échange* ou *exchange narrowing*

$$\boxed{\Psi_m(t) = \Psi(0) e^{-J^2 t^2}} \quad \forall m \quad (3.39)$$

⁸cette hypothèse provient également du calcul perturbatif à l'ordre 2 $\Psi(t)$

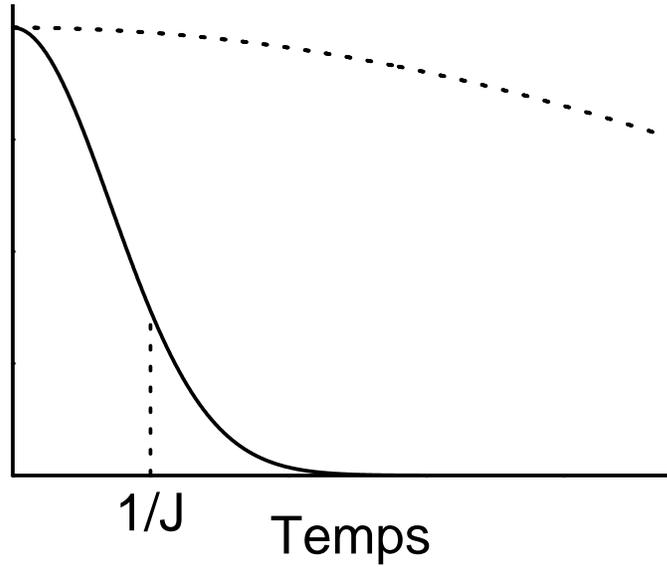


FIG. 3.4 : *Forme de $\Psi(t)$ dans l'hypothèse de "l'Exchange Narrowing" de Kubo (3.39) (en trait plein) et allure de la fonction $\cos \omega_0 t$ (en pointillé) avec $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}_Z$*

En substituant (3.39) dans (3.38) on obtient pour la fonction mémoire :

$$\Psi(t, \theta) = \sum_{m=-2}^2 F_m(\theta) \Psi(0) e^{im\omega_0 t} e^{-J^2 t^2} \quad (3.40)$$

et comme $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}_Z$, le produit $e^{im\omega_0 t} e^{-J^2 t^2} \sim e^{-J^2 t^2}$ (Fig. 3.4) :

$$\Psi(t, \theta) = \Psi(0) e^{-J^2 t^2} \sum_{m=-2}^2 F_m(\theta) \quad (3.41)$$

Pour des comportements au temps long devant $1/J$, c'est à dire pour des fréquences suffisamment proches de la fréquence de résonance, le calcul de la fonction $\Phi_{+-}(t)$ conduit à :

$$\Phi_{+-}^{(2)}(t, \theta) = -t \int_0^\infty \Psi(\tau, \theta) d\tau \quad (3.42)$$

$$= -t \sum_{m=-2}^2 F_m(\theta) \Psi(0) \int_0^\infty e^{-J^2 \tau^2} d\tau \quad (3.43)$$

$$= -\frac{\alpha t}{J} \quad \text{avec} \quad \alpha = \sqrt{\pi} \sum_{m=-2}^2 F_m(\theta) \Psi(0) \quad (3.44)$$

$$\Rightarrow \Phi_{+-}(t, \theta) = e^{-\frac{\alpha t}{J}} \quad (3.45)$$

La fonction de corrélation $G(t)$ définie en (3.26) devient :

$$G(t) = \langle S^+(t)S^- \rangle = \langle S^+S^- \rangle e^{-i\omega_0 t} e^{-\frac{\alpha t}{J}} \quad (3.46)$$

Le signal RPE qui est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $\langle S^x(t)S^x \rangle$ (3.16) est donc :

$$\langle S^x(t)S^x \rangle_\omega = \mathcal{TF} \left(\langle S^+S^- \rangle e^{-i\omega_0 t} e^{-\frac{\alpha t}{J}} + c.c. \right) \quad (3.47)$$

$$= \langle S^+S^- \rangle \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega - \omega_0)t} e^{-\frac{\alpha t}{J}} dt + c.c. \quad (3.48)$$

Le spectre RPE d'un tel système est donc constitué de deux lorentziennes centrées en $\omega = \pm\omega_0$ et de demi largeur à mi-hauteur Γ :

$$\boxed{\frac{\mathcal{I}(\omega)}{\omega^2} \sim \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\omega + \omega_0)^2 + \Gamma^2}} \quad (3.49)$$

avec

$$\Gamma = \Gamma(\theta) \approx \frac{\Psi(0)}{J} A(\theta) \quad (3.50)$$

Evaluation de la largeur de raie

La largeur de raie Γ est une grandeur physique extrêmement importante car elle contient une grande partie de l'information sur la dynamique des spins. En effet les équations (3.42), (3.45) et (3.47) montrent que :

$$\Gamma = \text{Re} \int_0^\infty \Psi(t) dt \quad (3.51)$$

ce qui, dans l'hypothèse du rétrécissement d'échange (3.39), nous donne la valeur (3.50) de la largeur de raie. Or, si on se reporte à la définition (3.29) de la fonction mémoire :

$$\Psi(0) = \frac{\text{Tr} |[S^-, \mathcal{H}']|^2}{\text{Tr} |S^-|^2} \quad (3.52)$$

et comme S^- commute avec \mathcal{H}_{ex} , $\Psi(0)$ n'est autre que le moment d'ordre 2 : M_2 de la raie d'absorption RPE [11].

La largeur de raie est donc liée à l'anisotropie qui, par l'intermédiaire du moment d'ordre deux, va tendre à élargir la raie, et à l'échange J qui tend à la rétrécir.

En évaluant $\Psi(0)$ on obtient :

$$\boxed{\Gamma \sim \frac{d^2}{J}} \quad (3.53)$$

Notons que dans l'approche de Kubo et Tomita, la largeur de raie est indépendante de ω ainsi que de la température T .

La dépendance angulaire de Γ est également une donnée importante car elle est contrôlée en partie par $\Psi(t)$ (3.38) et dépend des termes séculaire ($m = 0$) et non séculaires ($m \neq 0$). Dans l'hypothèse du rétrécissement d'échange et à température infinie on montre que [11] :

$$A(\theta) = \sum_{m=-2}^2 F_m(\theta) \sim 1 + \cos^2 \theta \quad (3.54)$$

Soit

$$\boxed{\Gamma(\theta) \sim \frac{d^2}{J}(1 + \cos^2 \theta)} \quad (3.55)$$

influence de la fréquence : effet 10/3

Pour simplifier les calculs et arriver à l'équation (3.41) nous avons supposé que $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}_Z$ ce qui n'est pas toujours vérifié, notamment dans les systèmes dilués. Reprenons la fonction mémoire (3.40) et introduisons-la sans plus de suppositions dans le traitement (3.42) à (3.47). Nous obtenons pour la largeur de raie [12, 13] :

$$\Gamma = \text{Re} \sum_m F_m(\theta) \Psi(0) \int_0^\infty e^{im\omega_0 t} e^{-J^2 t^2} \quad (3.56)$$

ainsi que l'apparition d'un décalage de la résonance :

$$\delta = \text{Im} \sum_m F_m(\theta) \Psi(0) \int_0^\infty e^{im\omega_0 t} e^{-J^2 t^2}. \quad (3.57)$$

L'intégrale présente dans l'équation (3.56) s'assimile à la valeur de la transformée de Fourier de la gaussienne $e^{-J^2 t^2}$ pour $\omega = m\omega_0$. La largeur de raie est la somme des valeurs de Ψ prise dans l'espace des fréquences et pour $\omega = m\omega_0$ (voir Fig. 3.5) :

$$\Gamma(\omega, \theta) = \sum_{m=-2}^2 \tilde{\Psi}(m\omega_0, \theta). \quad (3.58)$$

Sur la figure 3.5 nous voyons que pour des fréquences faibles ($\mathcal{H}_Z \ll \mathcal{H}_{ex}$) la largeur de raie est indépendante de ω (comme prédit par (3.53)) mais devient une fonction de la fréquence de résonance pour de forts champs magnétiques ($\mathcal{H}_Z \simeq \mathcal{H}_{ex}$).

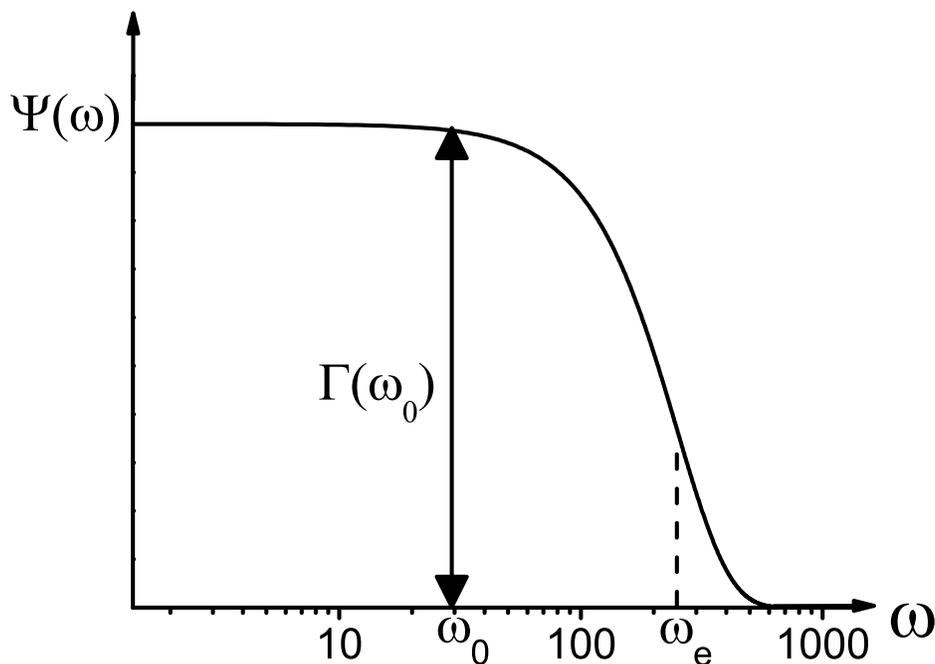


FIG. 3.5 : *Forme de $\tilde{\Psi}(\omega)$ dans l'hypothèse du rétrécissement d'échange. La valeur de la courbe en ω_0 correspond à la largeur de raie pour cette fréquence de résonance. ω_e est proportionnel à l'intégrale d'échange J .*

Dans le cas où l'échange n'est plus l'interaction la plus forte, la raie principale ne contient plus les termes non séculaires et seul le terme séculaire ($m = 0$) intervient. Le rapport entre la largeur de raie due à tous les termes de l'anisotropie et celle due au terme séculaire seulement vaut $10/3$, d'où le nom de cet effet.

La mise en évidence de ce phénomène a été faite sur le $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et sur le $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [13, 14, 15] (Fig. 3.6) pour lesquelles les intégrales d'échange valent respectivement $J/k = 0.240K$ et $J/k = 0.197K$, qui sont des valeurs facilement atteignables par le champ magnétique statique.⁹ L'approche de Kubo et Tomita a eu à l'époque un impact majeur sur la compréhension des mesures RPE qui avaient été faites sur de nombreux matériaux. La forme lorentzienne (3.49) avait déjà été observée dans la plupart des sels ioniques comme le $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [16], tout comme la dépendance angulaire en $1 + \cos^2 \theta$.

Mais plus que le résultat, c'est l'approche pionnière de Kubo et Tomita qui fut un suc-

⁹on rappelle que pour $g = 2$, 1 Tesla \approx 1.34 Kelvin

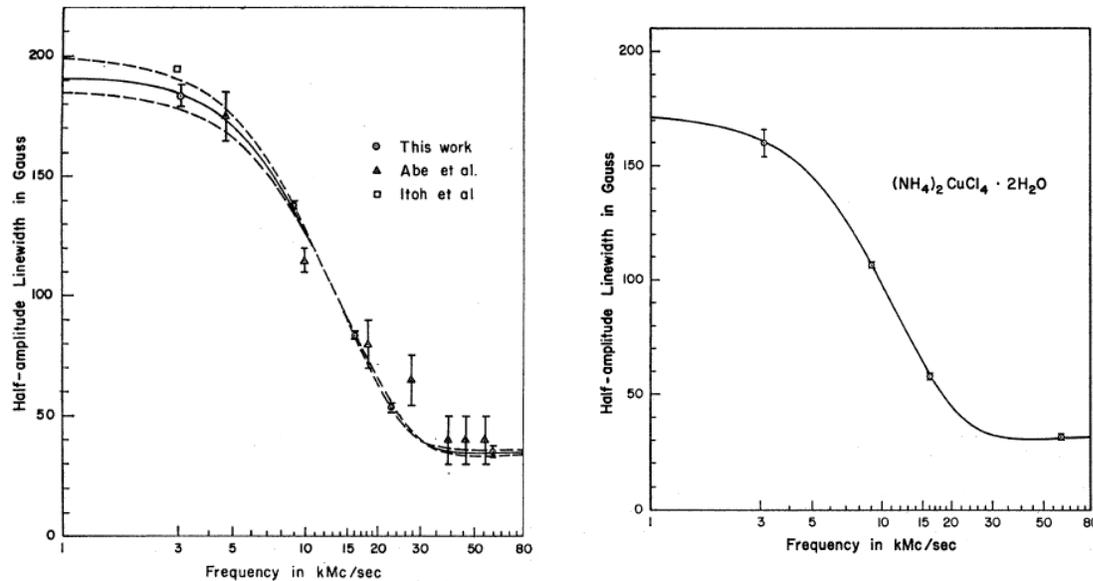


FIG. 3.6 : Variation de la largeur de raie en fonction de la fréquence, à gauche pour le $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ et à droite pour le $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$. Dans les deux cas le champ magnétique statique est suivant c et la courbe théorique provient du modèle de Kubo et Tomita (3.56).

cès. Leurs méthodes de calcul de la fonction d'autocorrélation ont créé les fondations de toutes les descriptions des divers spectres RPE mesurés pendant des décennies. Toutefois l'approche de Kubo et Tomita n'est pas sans défaut. Les hypothèses et approximations qui ont été faites tout au long de ce chapitre restent les points faibles de leur théorie :

1. Le système est dans un régime haute température ($kT \gg J$). Cette hypothèse est fondamentale pour pouvoir utiliser le modèle du mouvement brownien.
2. L'anisotropie est très petite devant l'échange isotrope. Cette hypothèse permet d'effectuer le traitement perturbatif de la fonction d'autocorrélation (3.28).
3. La fonction mémoire $\Psi(t)$ est une gaussienne de temps caractéristique $1/J$.

3.3.2 Système magnétique de basse dimension :

Hypothèse de diffusion de spin

L'apparition dans les années 70 de nouveaux matériaux de basse dimension tels que le TMMC ¹⁰[17, 18] et le CMC ¹¹[19, 20] (chaînes magnétiques de spin $S = 5/2$), ou le K_2MnF_4 [21] et $BaMnF_4$ [20] (plan de spin $S = 5/2$) a mis en défaut les résultats de Kubo et Tomita. Malgré le fait que le régime haute température soit assuré par des mesures à

¹⁰tetramethylammonium-manganese-trichloride - $(CH_3)_4NMnCl_3$

¹¹ $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$

300K alors que pour le TMMC $J/k = 6.7K$ [22, 23, 24] et pour le CMC $J/k = 3.0K$ [25, 26, 27] et que l'anisotropie ait une symétrie axiale [28], de nombreuses disparités existent entre les résultats observés et les prédictions de Kubo et Tomita :

- la raie n'est pas lorentzienne (3.49) (Fig.3.8) [29].
- la largeur à mi-hauteur de la raie est plus importante que celle prédite par la théorie de l'échange narrowing [30, 31].
- la dépendance angulaire de la largeur de raie (3.54) n'est pas vérifiée (Fig.3.9) [30]
- l'apparition de raies satellites [32]

L'hypothèse du rétrécissement d'échange de Kubo et Tomita provient du calcul perturbatif à l'ordre 2 de la fonction mémoire :

$$\Psi(t) = \Psi(0)(1 + \Psi^{(2)}(t) + \dots) = \Psi(0)(1 - J^2 t^2 + \dots) \simeq \Psi(0)e^{-J^2 t^2}. \quad (3.59)$$

Si ce calcul est juste pour des temps courts : $t < 1/J$, il n'en va pas de même pour des temps plus longs où les termes d'ordres supérieurs interviennent.

Calcul de la largeur de raie RPE dans l'hypothèse de diffusion de spin

Réécrivons tout d'abord $\Psi(t)$ dans l'espace des impulsions :

$$\Psi(t) \sim \sum_{q_1 q_2 q_3 q_4} \langle S_{q_1}^\alpha(t) S_{q_2}^\beta S_{q_3}^\gamma(t) S_{q_4}^\delta \rangle \quad (3.60)$$

avec $\alpha, \beta, \gamma, \delta = +, -, z$ et

$$S_q^\alpha = \sum_i S_i^\alpha e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (3.61)$$

La théorie de P.M. Richards est basée sur un découplage RPA (Random Phase Approximation) isotrope [33] de cette fonction de corrélation à 4 spins :

$$\langle S_{q_1}^\alpha(t) S_{q_2}^\beta S_{q_3}^\gamma(t) S_{q_4}^\delta \rangle \sim \langle S_q^z(t) S_{-q}^z \rangle^2 \quad (3.62)$$

On se ramène donc à l'étude d'une fonction de corrélation à 2 spins. Richards suppose alors que la dynamique de cette fonction de corrélation est gouvernée à haute température et pour des temps longs par un phénomène de diffusion [34, 35] et pose :

$$\langle S_q^z(t) S_{-q}^z \rangle = \langle S_q^z S_{-q}^z \rangle e^{-Dq^2|t|} \quad (3.63)$$

où D est le coefficient de diffusion. Pour des comportements aux temps longs la distribution $e^{-Dq^2|t|}$ devient très étroite et la densité de modes est concentrée autour de $q = 0$. En

sommant sur tous ces modes q la fonction mémoire devient :

$$\Psi(t) \sim t^{-d/2} \quad (3.64)$$

où d est la dimension du système. Pour $d = 3$, $\Psi(t)$ s'amortit rapidement en $t^{-3/2}$, l'influence du comportement au temps long de $\Psi(t)$ sera donc assez faible et on pourra se ramener à la théorie de Kubo-Tomita. Pour des dimensions plus faibles, $d = 2$ ($\Psi_{2d}(t) \sim t^{-1}$) et plus particulièrement $d = 1$ ($\Psi_{1d}(t) \sim t^{-1/2}$), les fonctions mémoires divergent et leur influence sera donc très grande. (Dans la suite, on se limitera à la description du cas $d = 1$).

La fonction mémoire totale est donc constituée d'une contribution au temps court (hypothèse du rétrécissement d'échange) et d'une contribution diffusive (Fig. 3.7). Ce

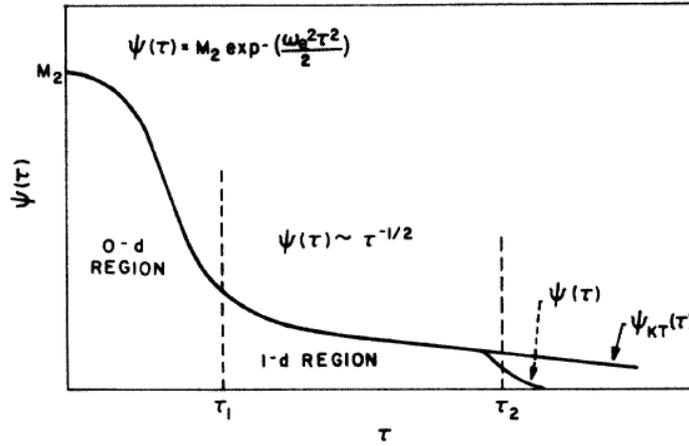


FIG. 3.7 : représentation schématique de la fonction mémoire $\Psi(t)$ pour un système 1d.

comportement aux temps longs a des conséquences très importantes sur le signal RPE.

Dépendance angulaire Reprenons l'équation (3.38) mais en utilisant la forme de la figure 3.7 pour $\Psi(t)$. Pour $m \neq 0$ les termes $e^{im\omega_0 t}$ oscillent et, du fait du comportement aux temps longs, leurs valeurs moyennes s'amortissent très vite. Le terme séculaire $m = 0$ devient dominant et impose donc sa dépendance angulaire (figure 3.8¹²) :

$$F_{m=0}(\theta) \sim (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \quad (3.65)$$

La forme (3.65) est directement liée à la présence du régime diffusif. Plus généralement, l'observation d'une telle dépendance angulaire dans la largeur de raie est la signature d'un

¹²DMMC : $(CH_3)_2NH_2MnCl_3$: système analogue au TMMC

comportement au temps long de la fonction mémoire.

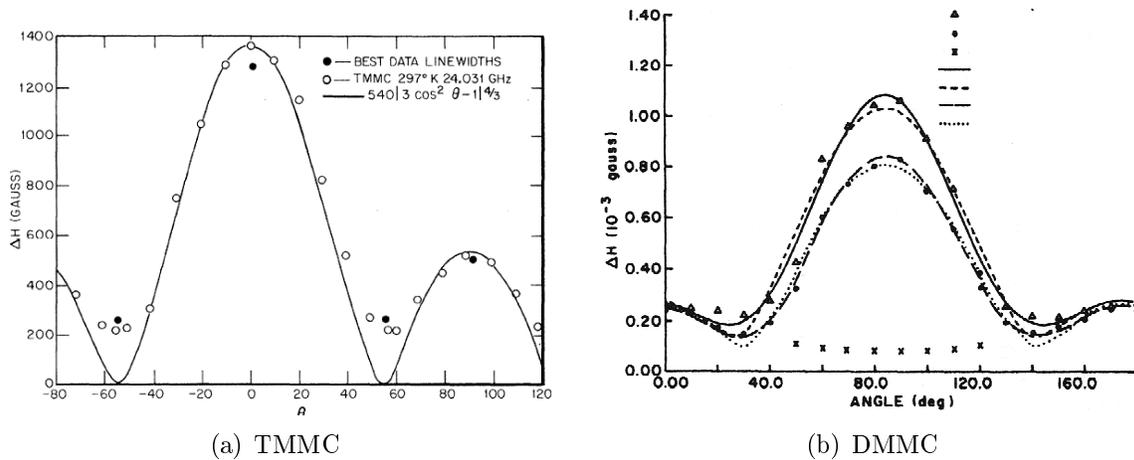


FIG. 3.8 : Variation angulaire de la largeur de raie mesurée par RPE : (a) pour le TMMC en bande K (24 GHz) et à $T=297K$. θ est l'angle que fait le champ magnétique avec l'axe de la chaîne [30]. (b) pour le DMMC à $T=297K$ et $T=77K$ [36]

Un calcul plus rigoureux de la fonction de relaxation [37] dans le régime de diffusion donne :

$$\Phi(t) = \exp \left[-A_1(3 \cos^2 \theta - 1)^2 t^{\frac{3}{2}} - A_2 F_m(\theta) t \right] \quad (3.66)$$

avec $A_1 \gg A_2$, ce qui nous donne pour la largeur de raie ¹³ :

$$\Gamma(\theta) \sim |3 \cos^2(\theta) - 1|^{4/3} \quad (3.67)$$

On remarque l'apparition d'un angle particulier $\theta_c = 54.7^\circ$ appelé dans la littérature *angle magique* pour lequel le terme séculaire de l'anisotropie est nul. La fonction de relaxation s'écrit :

$$\Phi(t) = \exp [-A_2 F_m(\theta_c) t] \quad (3.68)$$

et sa transformée de Fourier est une lorentzienne. Lorsqu'on s'éloigne de l'angle θ_c , la partie séculaire devient très vite dominante et la raie RPE n'est alors plus une lorentzienne (figure 3.9).

Influence de la fréquence

Nous avons vu précédemment que la largeur de raie est la somme des valeurs de la transformée de Fourier de la fonction mémoire en $\omega = m\omega_0$ (3.56). En utilisant la fonction

¹³un calcul identique pour $d = 2$ nous donne $\Phi(t) = \exp [-B_1(3 \cos^2 \theta - 1)^2 t \ln t - B_2 F_m(\theta) t]$ et $\Gamma(\theta) \sim |3 \cos^2(\theta) - 1|^2$

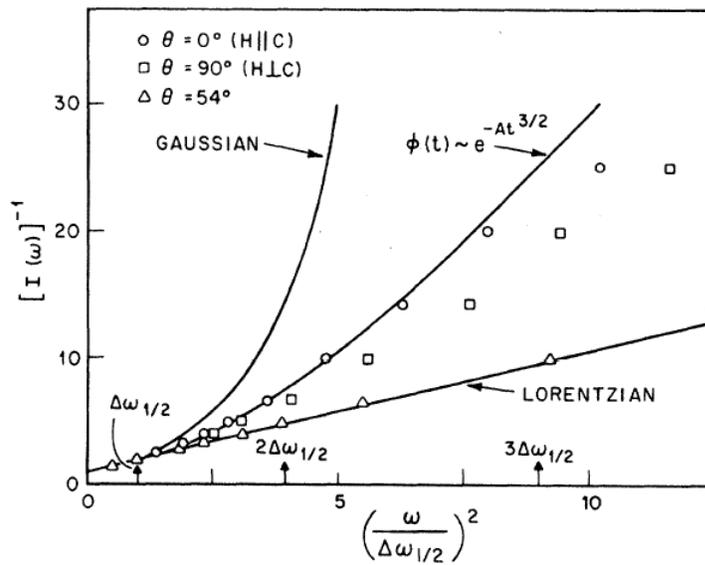


FIG. 3.9 : Inverse du profil de raie RPE de TMMC en fonction du carré de la fréquence[30]

mémoire dans l'hypothèse de diffusion de spin de P.M. Richards (Fig. 3.7), nous obtenons pour sa transformée de Fourier la courbe présentée en figure 3.10.

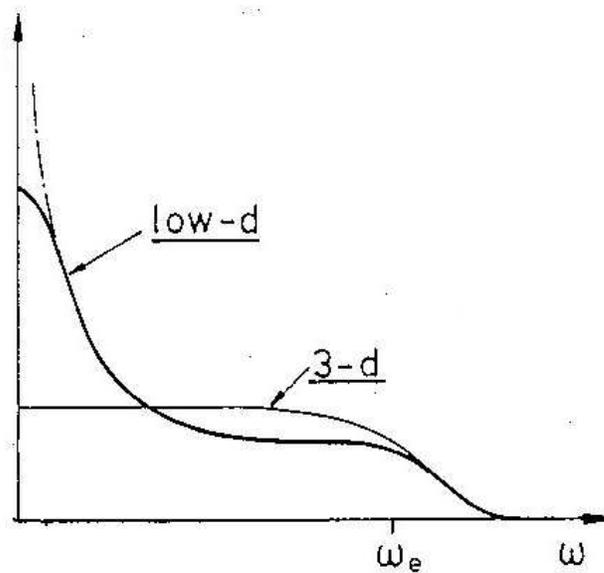


FIG. 3.10 : Représentation de la fonction mémoire $\tilde{\Psi}(\omega)$ dans l'hypothèse de Kubo et Tomita (cas 3-d) et dans l'hypothèse de la diffusion de spin.

Contrairement à l'hypothèse de l'échange narrowing, où la fonction mémoire est constante pour toutes les fréquences suffisamment faibles devant ω_e (Fig. 3.5), dans l'hy-

pothèse de diffusion de spin, le comportement aux temps longs en $t^{-\frac{1}{2}}$ crée une dépendance aux faibles fréquences pour $\tilde{\Psi}(\omega)$ en $\omega^{-\frac{1}{2}}$ [38]. Dès lors un problème se pose. La contribution séculaire de l'anisotropie ($m = 0$) est indépendante de la fréquence de résonance et vaut $\tilde{\Psi}(\omega = 0)$. Or $\tilde{\Psi}(\omega)$ diverge quand $\omega \rightarrow 0$ bien que la largeur de raie observée expérimentalement soit finie. Pour tenir compte du problème, l'existence d'un *cut-off* (notée τ_2 sur la figure 3.7) a donc été postulée. Une explication microscopique a par la suite été donnée par Boucher *et al.* [29] où il montre que ce *cut-off* a pour origine essentielle l'interaction d'échange inter-chaîne J' et l'anisotropie intra-chaîne. De l'équation (3.66), nous voyons bien que si $\theta \neq \theta_c$, la partie séculaire de l'anisotropie masque l'influence de la partie non séculaire et la largeur de raie Γ peut alors s'identifier à $\tilde{\Psi}(0, \theta)$.

A l'aide de la figure 3.10 on remarque que $\tilde{\Psi}_{1d}(\omega = 0) > \tilde{\Psi}_{3d}(\omega = 0)$. Ceci explique pourquoi la largeur de raie observée expérimentalement était plus importante que dans la prédiction de Kubo et Tomita.

Plaçons-nous maintenant dans le cas où $\theta = \theta_c$. La partie séculaire devient nulle et nous pouvons alors étudier l'effet de la partie non séculaire sur la raie RPE. La fonction mémoire variant en $\omega^{-\frac{1}{2}}$, la largeur de raie Γ (3.56) et le *shift* dynamique δ (3.57) ont la même dépendance. Un tel comportement a été observé sur le TMMC par Lagendijk et Siegel [39] puis par Anders et Volotski [37] (Fig. 3.11).

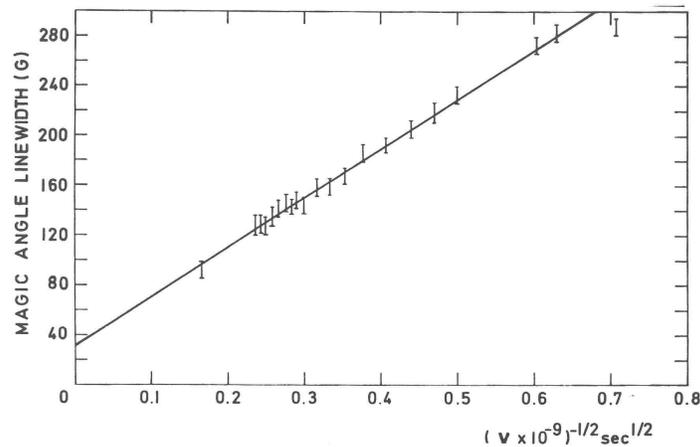


FIG. 3.11 : Largeur pic à pic de la raie RPE dans le TMMC à $\theta = \theta_c$ en fonction de l'inverse de la fréquence micro-onde à $T=300K$ [39].

Origine des raies satellites

L'apparition de raies satellites, c'est-à-dire de transition en plus de la transition à ω_0 était bien connue et expliquée dans les sels paramagnétiques dilués (tel que $\mathcal{H}' \gg \mathcal{H}_{ex}$)

comme le sel de Mohr¹⁴. Toutefois dans les systèmes où $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}'$ un tel phénomène n'avait jusqu'alors jamais été observé. Or dans le TMMC, un pic apparaît en $\omega = 2\omega_0$ appelé dans la littérature transition à demi-champ. Pour comprendre l'origine de ces transitions, reprenons la forme générale de la fonction mémoire (3.38) :

$$\Psi(t, \theta) = \sum_{m=-2}^2 \Psi_m(t) F_m(\theta) e^{im\omega_0 t}$$

Lorsque $\Psi_m(t)$ suit un comportement aux temps courts (3.39) (cas d=3) les termes $e^{im\omega_0 t}$ n'ont pas le temps d'osciller et sont assimilés à 1. Au contraire, si $\Psi_m(t)$ possède un comportement aux temps longs, les parties non séculaires ($m \neq 0$) de $\Psi(t, \theta)$ oscillent et peuvent donc rentrer en résonance. Les raies satellites sont en fait les modes de résonance de la fonction mémoire. Elles sont de faible amplitude par rapport à la résonance de Larmor, si bien que pour pouvoir les observer il faut se placer en configuration de relaxation (champ magnétique parallèle au champ micro-onde) où le terme séculaire de l'anisotropie n'intervient pas et seuls les termes non séculaires ont une influence (Fig. 3.12).

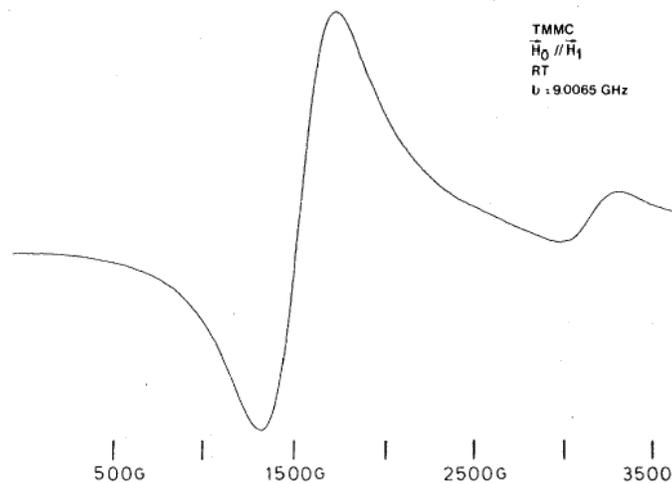


FIG. 3.12 : Spectre RPE de TMMC à $T=300K$ et en configuration $\vec{h}_\mu || \vec{H}$. L'angle entre H et l'axe de la chaîne est de 90° . La raie "satellite" est à $1600G$ et un résidu de la raie de Larmor est visible à $3200G$. [40]

¹⁴ $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

3.4 La RPE à basse température : les phénomènes critiques

Nous venons de voir qu'à haute température, la description des spectres RPE pour les systèmes de spins classiques et pour une dimension quelconque est bien expliquée. Mais une nouvelle difficulté apparaît lorsqu'on cherche à expliquer le comportement en température de la largeur de raie.

3.4.1 Changement de comportement de la fonction mémoire

Quand la température est élevée, c'est-à-dire quand $kT \gg S(S+1)J$, les théories de rétrécissement d'échange (KT) ou de diffusion de spin (P.M. Richards) sont valides et la largeur de raie RPE (Γ) est indépendante de T . En revanche, quand T diminue suffisamment, les hypothèses à la base de ces théories et notamment la décorrélation spatiale des spins, ne sont plus valides.

Si aucune théorie n'a permis de véritablement expliquer le comportement de Γ en température (pour $T \gg T_N$), de nombreuses expériences ont fourni des renseignements précieux. L'une des plus intéressantes est sans nul doute la diminution progressive du comportement au temps long de la fonction mémoire. Ce phénomène s'observe avec le changement de la dépendance angulaire de Γ . En effet, un comportement au temps long de la fonction mémoire $\Psi(t)$ a pour effet une dépendance angulaire de Γ en $(3 \cos^2 \theta - 1)^n$ ($n = 4/3$ pour $d = 1$ et $n = 2$ pour $d = 2$, voir (3.67)) alors que pour $\Psi(t)$ dans l'hypothèse de rétrécissement d'échange (comportement au temps court) $\Gamma \sim \cos^2 \theta + 1$ (voir (3.55)).

La figure 3.13 montre le comportement angulaire de Γ pour le composé à chaîne de spins CMC. A température ambiante (RT) la courbe possède un minimum vers l'angle magique $\theta_c = 54.7^\circ$ qui, lorsque la température diminue, se déplace progressivement jusqu'à 90° . Ceci signifie que le comportement au temps long de $\Psi(t)$ perd de son influence.

Le même phénomène se produit pour les composés 2d comme le BaMnF_4 (Fig. 3.14). Sur la figure 3.13(a) on reconnaît la forme caractéristique du régime diffusif qui disparaît (Fig. 3.13(b)) à basse température.

3.4.2 Les comportements critiques

Lorsque la température décroît et se situe dans une gamme d'énergie dont l'ordre de grandeur est J , les spins se corrélient entre proches voisins formant des îlots de spins corrélés que l'on peut décrire comme un ordre à courte distance. Ces îlots grossissent avec la diminution de la température et percolent quand $T = T_N$ pour former un ordre à

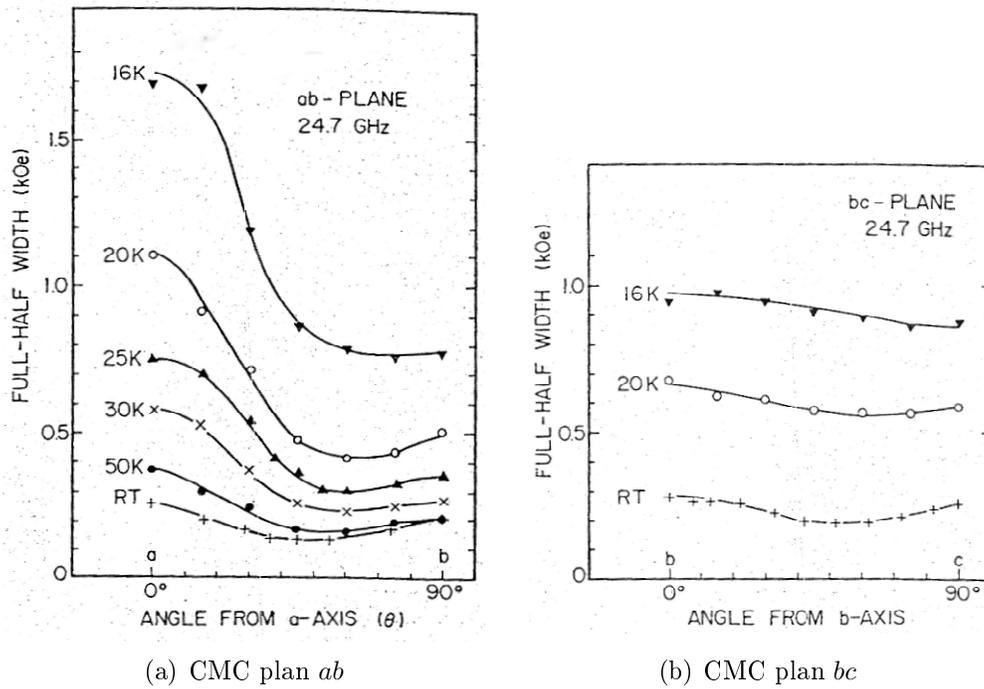


FIG. 3.13 : Variation angulaire de la largeur de raie de CMC mesurée par RPE en bande K (24 GHz) pour différentes valeurs de la température. En (a) mesuré dans le plan ab et en (b) dans le plan bc [41].

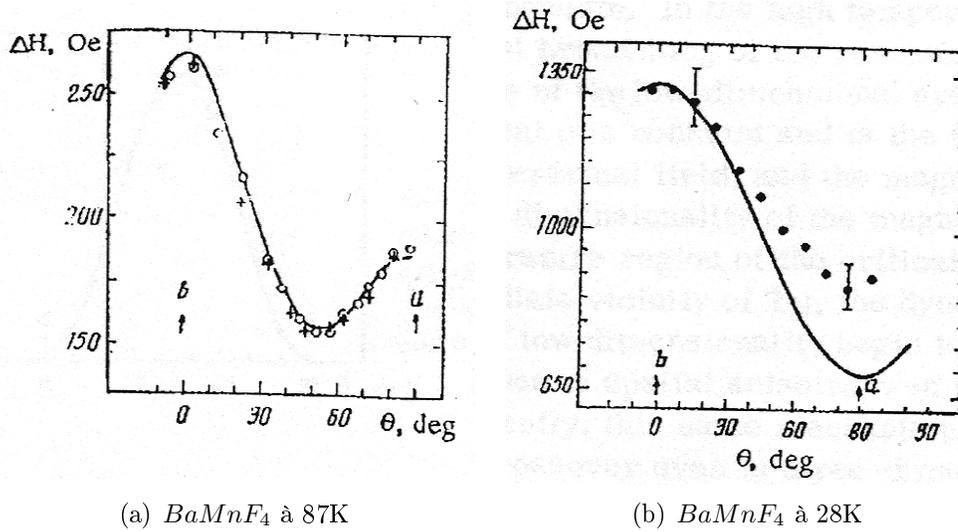


FIG. 3.14 : Variation angulaire de la largeur de raie de $BaMnF_4$ mesurée par RPE à 34.6 GHz dans le plan ab à 87K(a) et 28K(b) [20].

longue distance (ordre antiferromagnétique de Néel). L'étude de ces phénomènes critiques à basse température a constitué un gros pan de la physique théorique et expérimentale des 60 dernières années.

Le point de départ de ces études est sans conteste la théorie des transitions de phase de Landau [3]. Le modèle de Landau s'appuie sur l'observation du changement de sy-

métrie lors de certaines transitions de phase (2° ordre). Il suppose donc que l'énergie est une fonctionnelle d'un paramètre "d'ordre" (aimantation, polarisation électrique ...) qui apparaît ou disparaît lors de la transition (à $T = T_N$). Du fait de la brisure de symétrie à T_N , les propriétés du système (susceptibilité, largeur de raie, aimantation ...) ont donc un comportement bien spécifique autour de ce point critique. Ces comportements analytiques sont décrits à l'aide d'exposants critiques :

$$\begin{aligned}\chi &\propto (T - T_N)^{-\gamma} & T > T_N \\ &\propto (T_N - T)^{-\gamma'} & T < T_N \\ m &\propto (T_N - T)^{-\beta} & T < T_N \\ \Delta H &\propto (T - T_N)^{-p} & T > T_N\end{aligned}$$

Toutefois, le modèle de Landau ne prend pas en compte les fluctuations du paramètre d'ordre autour du point critique. Ce sont Ornstein et Zernike [42, 43] qui, par la suite, ont introduit dans l'énergie libre de Landau un terme prenant en compte les variations spatiale du paramètre d'ordre :

$$|\nabla m(r)|^2$$

Ce nouveau terme a permis de décrire la fonction de corrélation :

$$\langle S_q S_{-q} \rangle = \frac{kT}{q^2 + \kappa(T)^2} \quad (3.69)$$

où κ est l'inverse de la longueur de corrélation $\xi(T) \propto (T - T_N)^{-\nu}$.

Toute la difficulté consiste à *calculer* ces exposants critiques. Le développement des calculs microscopiques a permis de montrer que ces exposants critiques sont fortement dépendants de la dimension ($d = 1, 2, 3$) et du modèle choisi (Heisenberg, Ising, XY ...).

Expérimentalement, de nombreuses études ont été menées pour *mesurer* ces exposants critiques. Ces études ont permis par exemple de mettre en évidence l'effet de la dimension. Concernant le comportement de l'aimantation ou de la susceptibilité pour des systèmes 2d antiferromagnétiques, on notera les études par diffusion de neutrons de Shirane *et al.* sur K_2NiF_4 [44, 45, 46], K_2MnF_4 [47, 46], $Rb_2Mn_{0.5}Ni_{0.5}F_4$ [46, 48].

Ce qui nous intéresse plus particulièrement c'est le comportement de la largeur de raie RPE.

Sur la figure 3.15 est reporté un exemple de l'évolution en température de la largeur de raie du régime haute température jusqu'à la transition de phase pour le TMMC [31]. Remarquons qu'avant que le régime critique n'apparaisse, la largeur de raie a tendance

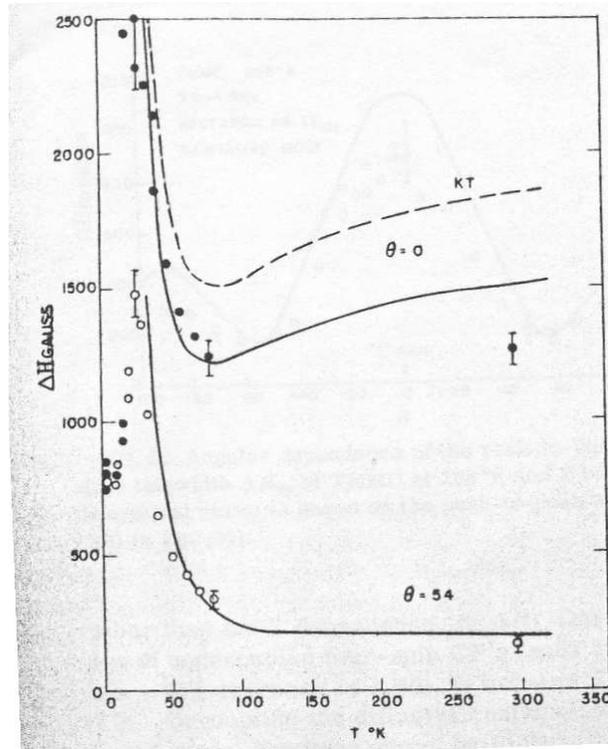


FIG. 3.15 : Evolution de la largeur de raie RPE de TMMC en band K [31].

à légèrement diminuer avec la température. Par ailleurs des calculs développés par Soos *et al.* [49] et basés sur la théorie de Kubo-Tomita ont montré que l'interaction DM est également responsable d'une décroissance de $\Delta H_{1/2}(T)$ avec la température.

Sur la figure 3.16, nous avons reporté plusieurs mesures de la largeur de raie RPE de divers matériaux de spins élevés ($S = 5/2$) et dont les interactions magnétiques ont des dimensions différentes : MnF_2 ($d=3$) [50], K_2MnF_4 ($d=2$) [21], Rb_2MnF_4 ($d=2$) [21] et CMC ($d=1$) [41][20]. Pour pouvoir les comparer, nous avons normalisé la largeur de raie par la largeur à température infinie et nous avons pris la température réduite $t = (T - T_N)/T_N$. On remarque que le comportement critique de la largeur de raie est très dépendant de la dimension du système. Pour les systèmes $d = 3$, l'effet des corrélations ne se fait ressentir qu'en dessous de $t = 0.25$, alors que pour $d = 2$ elles apparaissent vers $t = 0.5$ et pour $d = 1$ quand $t > 2$.

La dimension possède donc un rôle prépondérant sur le comportement critique de la largeur de raie et donc sur les corrélations à basse température.

Pour comprendre le comportement critique des matériaux 2d antiferromagnétique, P.M. Richards [51] a calculé les exposants critiques p et p' de la largeur de raie RPE $\Gamma_{RPE} \propto (T/T_N - 1)^{-p}$ et RMN $\Gamma_{RMN} \propto (T/T_N - 1)^{-p'}$ à l'aide d'une approche basée sur les équations dynamiques de Kawasaki [52]. Les largeurs de raie RMN et RPE sont

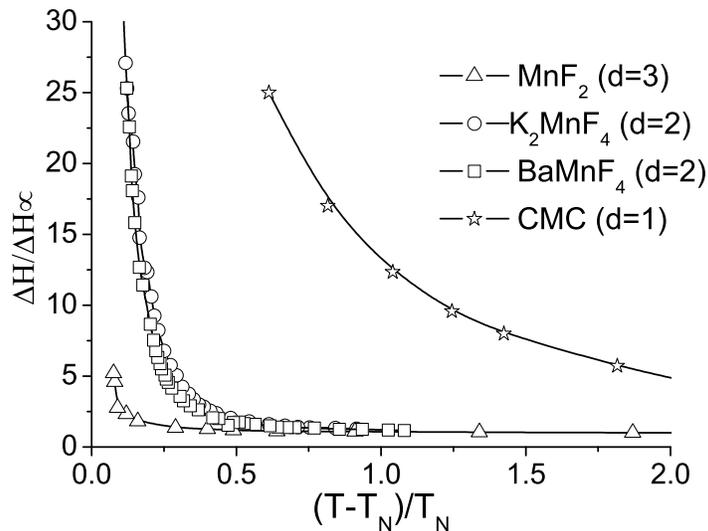


FIG. 3.16 : Comportement des largeurs de raie RPE réduites en fonction de la température réduite pour le MnF_2 ($d=3$) [50], K_2MnF_4 ($d=2$) [21], Rb_2MnF_4 ($d=2$) [21] et CMC ($d=1$) [41, 20].

données par :

$$\Gamma_{RMN} \propto \sum_q \frac{\langle S_q^z S_{-q}^z \rangle}{\Gamma_q} \quad (3.70)$$

$$\Gamma_{RPE} \propto \frac{1}{\chi_0 T} \sum_q F_q \frac{\langle S_q^z S_{-q}^z \rangle^2}{\Gamma_q} \quad (3.71)$$

où Γ_q est le taux d'amortissement de la fonction de corrélation temporelle $\langle S_q^z(t) S_{-q}^z \rangle$, χ_0 est la susceptibilité statique uniforme et F_q est le facteur de structure de l'interaction dipolaire. L'équation (3.71) suppose un découplage RPA isotrope de la fonction de corrélation à 4 spins.

P.M. Richards suppose également que les corrélations statiques obéissent à l'approximation de Fisher-Burford [53] :

$$\langle S_q^z S_{-q}^z \rangle = \frac{B(\kappa^2 + \phi^2 q^{*2})^{\eta/2}}{\kappa^2 + q^{*2}} \quad (3.72)$$

où η est un exposant critique introduit par Fisher et Burford dans l'amortissement spatial de la fonction de corrélation : $1/r^{d-2+\eta}$ et qui est relié aux exposants γ de la susceptibilité et ν de la longueur de corrélation par la loi d'échelle : $(2 - \eta)\nu = \gamma$. Plus physiquement η décrit l'écart avec l'approximation du champ moyen d'Ornstein et Zernike (OZ) où $\eta = 0$. B et ϕ sont des paramètres dépendant faiblement de T au voisinage de T_N et $q^* = |q_0 - q|$ avec $q_0 = (\pi/a, \pi/a)$ est le vecteur sur la zone de Brillouin qui caractérise l'ordre

antiferromagnétique. Quand T diminue, le système s'ordonne localement pour donner un ordre antiferromagnétique à longue distance à T_N . On peut donc supposer que les sommes sur tous les q des équations (3.71) et (3.70) sont dominées par les modes autour de $q^* = 0$.

P.M. Richards obtient alors dans la limite $q^* \simeq 0$:

$$\Gamma_{RMN} \propto \kappa^{\eta-1} \quad (3.73)$$

$$\Gamma_{RPE} \propto \kappa^{2\eta-3} \quad (3.74)$$

soit, avec $\kappa \propto (T/T_N - 1)^\nu$,

$$\Gamma_{RMN} \propto \left(\frac{T - T_N}{T_N} \right)^{\nu(\eta-1)} \quad (3.75)$$

$$\Gamma_{RPE} \propto \left(\frac{T - T_N}{T_N} \right)^{\nu(2\eta-3)} \quad (3.76)$$

Notons que dans la théorie d'OZ, à 3 dimensions et pour $\eta = 0$: $\Gamma_{RMN} \propto \kappa^{-1/2}$ et $\Gamma_{RPE} \propto \kappa^{-5/2}$. Par identification, on trouve pour les exposants critiques $p = (3 - 2\eta)\nu$ (RPE) et $p' = (1 - \eta)\nu$ (RMN).

Afin de comparer avec les données expérimentales, P.M. Richards utilise des mesures de diffusion de neutrons pour obtenir l'exposant ν : $\nu = 0.57$ [45] pour K_2NiF_4 et $\nu = 0.50$ pour K_2MnF_4 .

Pour $T/T_N - 1 \geq 0.05$ (dans ce cas on prend $\eta = 0$ [45]) on obtient la valeur théorique de $p_{RMN} = 0.57$ ce qui est en accord avec la valeur expérimentale $p_{RMN} = 0.54$ [54], mais quand T se rapproche de T_N (ici on prend $\eta = 0.4$ [45]) la nouvelle valeur théorique $p_{RMN} = 0.34$ s'écarte des données expérimentales. Pour expliquer ce résultat P.M. Richards indique que l'hypothèse d'isotropie des corrélations n'est peut-être plus vérifiée au voisinage de T_N . D'autre part la valeur calculée pour $p_{RPE} = 1.5$ est en désaccord avec la valeur expérimentale : $p_{RPE} = 2.5$ [21]. Cette fois-ci l'explication viendrait du découplage RPA isotrope qui n'est plus une bonne approximation.

3.5 La RPE dans les chaînes de spins quantiques $S = 1/2$.

Les descriptions usuelles des raies RPE vues jusqu'à présent sont toutes basées sur une approche phénoménologique du magnétisme. Pour comprendre toute la difficulté du problème et montrer pourquoi l'utilisation de telles approches est caduque quant à la

description des chaînes de spins quantiques, il est important de décrire le comportement magnétique de façon microscopique.

On sait depuis de nombreuses années déjà, que l'état fondamental dans les chaînes $S = 1/2$ n'est pas décrit par l'état de Néel, c'est-à-dire un ordre de spins alternés à longue distance. En effet, dès 1931, Bethe [55] calcule de façon exacte l'état fondamental des chaînes de spins quantiques. Il montre que le fondamental est un état singulet $\mathbf{S} = 0$ dont l'énergie est $E_g = -0.25NJ(4 \ln 2 - 1) \simeq -0.443NJ$, qui est plus faible que celle calculée par Néel dans l'approximation du champ moyen : $E_g = -0.25NJ$. En d'autres termes, l'ordre antiferromagnétique à longue distance supposé par Néel ne peut pas décrire le fondamental des chaînes de spins quantiques. De plus il montre que la fonction d'onde décrivant l'état fondamental est une superposition de toutes les configurations possibles¹⁵. Un tel état est appelé liquide de liaison de valence résonante (RVB).

3.5.1 La théorie des ondes de spins

Le cas des spins *classiques*

La première description microscopique des systèmes magnétiques a été développée dans les années 50 par Anderson [56] et Kubo [57] en partant de l'hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathcal{H}_{ex} = |J| \sum_{\langle i,j \rangle} \left(S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \right) \quad (3.77)$$

Le traitement est analogue à celui de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique : on part d'un état fondamental (ici l'état de Néel) et on écarte légèrement le système de cet état en modifiant l'état de quelques spins. On définit ainsi les opérateurs de déviation de spins : $\hat{n}_i = S - S_i^z$ et $\hat{n}_j = -S + S_j^z$ de chaque sous-réseau de l'état de Néel.

Kubo utilise les transformations d'Holstein et Primakoff [58] pour pouvoir décrire l'hamiltonien (3.77) en termes de bosons, et obtient ainsi un hamiltonien diagonal :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} JzNS(S+1) + JSz \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{1 - \gamma_{\mathbf{k}}^2} (\alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} + \beta_{\mathbf{k}}^+ \beta_{\mathbf{k}} + 1) \quad (3.78)$$

$\alpha_{\mathbf{k}}^+$ et $\alpha_{\mathbf{k}}$ ¹⁶ sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un magnon de vecteur d'onde \mathbf{k} . Les magnons sont des quasi-particules qui décrivent une onde de spin

¹⁵on peut facilement s'en convaincre en prenant 2 spins 1/2 couplés par échange dont le fondamental est $1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$

¹⁶idem pour $\beta_{\mathbf{k}}^+$ et $\beta_{\mathbf{k}}$

linéaire. L'énergie de l'état fondamental E_g s'en déduit facilement :

$$E_g = -\frac{1}{2}JzNS^2 \left(1 + \frac{1}{S} (1 - I_d) \right) \quad (3.79)$$

où I_d contient les informations sur la dimension du système

$$I_d = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{1 - \gamma_{\mathbf{k}}^2} \quad (3.80)$$

On remarque immédiatement l'effet des fluctuations quantiques. Dans le cas classique ($S = \infty$) l'énergie du fondamental correspond bien à l'état de Néel. Mais quand on prend en compte le spin, dont l'origine est purement quantique, le terme de droite induit une diminution de l'énergie qui est d'autant plus grande que le spin est faible. Dans le cas d'un chaîne de spins $S = 1/2$ on trouve $E_g = -0.431NJ$ ce qui est très proche de l'énergie trouvée par Bethe. L'équation (3.78) donne également la relation de dispersion des magnons qui, pour la chaîne décrite par (3.77); s'écrit :

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = J|\sin \mathbf{k}|. \quad (3.81)$$

A l'aide d'une expérience de diffusion inélastique de neutrons il est alors possible de sonder le spectre de dispersion et d'extraire directement la valeur de l'intégrale d'échange (Fig. 3.17).

La théorie que nous venons de voir ne considère que l'interaction d'Heisenberg qui est totalement isotrope. Si nous reprenons les calculs précédents en y incluant les anisotropies symétriques (anisotropie d'échange...) et antisymétriques (interaction DM...) on peut montrer (voir chap. 5) que, d'une part, l'anisotropie crée un gap en champ nul et, d'autre part, que ce gap varie en $H^{1/2}$ dû au champ alterné induit par l'interaction DM.

Le cas du spin $S=1/2$: effet des fluctuations quantiques

Mais là où l'on observe un effet radical des fluctuations quantiques, c'est dans l'estimation de l'aimantation de chaque sous-réseau :

$$\langle S_{sr}^z \rangle = \sum_i \langle S_i^z \rangle \quad (3.82)$$

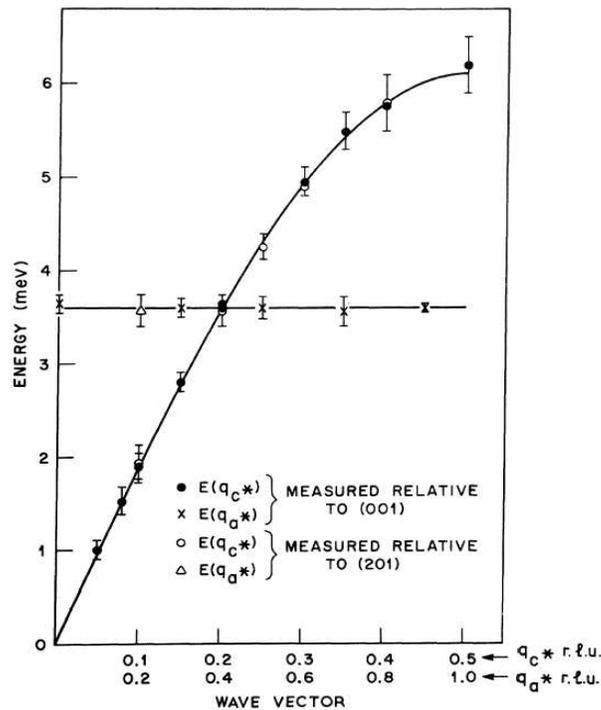


FIG. 3.17 : *Spectre de dispersion de TMMC à 4.4K mesuré par diffusion de neutrons suivant l'axe c de la chaîne et suivant a. La courbe d'ajustement est décrite par l'équation (3.81).*

Dans la théorie de Néel, les spins de chaque sous-réseau sont parallèles et donc $\langle S_{sr}^z \rangle = 0.5NS$. Dans la théorie des ondes de spins les fluctuations quantiques diminuent l'aimantation de chaque sous-réseau. Cette diminution est d'autant plus grande que la dimension et la valeur du spin sont faibles. Dans le cas de la chaîne $S = 1/2$, on obtient une divergence de l'aimantation des sous réseaux, ce qui est bien sûr incohérent. En fait dans ce cas les fluctuations sont telles qu'elles détruisent l'ordre à longue distance de Néel. L'hypothèse de départ, à savoir que l'état de Néel décrit l'état fondamental de notre système, est erronée. D'autre part, dans son traitement, Kubo linéarise l'hamiltonien (3.77) car il suppose qu'à basse température les ondes de spins sont de faible amplitude et sont suffisamment peu nombreuses pour interagir entre elles ($f(S) = 1$). Cette hypothèse est sans doute vraie pour les systèmes de haute dimension et de spin classique, mais dans une chaîne ($d = 1$) les ondes vont nécessairement se heurter, et pour un spin $S = 1/2$ la création d'un magnon nécessite l'inversion d'un spin ce qui n'est pas un "faible" déplacement (contrairement à un spin $S = 5/2$).

Les chaînes de spins quantiques restent donc un cas à part dans l'étude du magnétisme des matériaux et les travaux pour comprendre leur comportement sont devenus depuis

Bethe un challenge pour les théoriciens et les expérimentateurs. En particulier, la non linéarité de l'hamiltonien est un obstacle très difficile à surmonter et il faudra un énorme développement des mathématiques (théorie des champs, sine-Gordon ...) pour pouvoir l'étudier.

Mais avec l'avènement de l'informatique et l'augmentation croissante des puissances de calcul, de nombreux modèles ont vu le jour. L'un des premiers est le calcul effectué par des Cloizeaux et Pearson (dCP) [59] et basé sur le modèle de Bethe et Hulthén. Ils trouvent que le spectre de dispersion est décrit par :

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = J\frac{\pi}{2}|\sin \mathbf{k}| \quad (3.83)$$

ce qui, à un facteur $\pi/2$ près, a été trouvé pour les magnons (3.81)(Fig. 3.18). On pourrait croire que l'écart avec la théorie des ondes de spins ne provient que d'une renormalisation due aux fluctuations quantiques. Toutefois la physique qui est derrière ces deux résultats est bien différente. L'équation (3.83) représente les états excités $S = 1$ (trois fois dégénérés) séparés du fondamental $S = 0$, non dégénéré et ne brisant pas la symétrie alors que (3.81) représente un état excité deux fois dégénéré séparé de l'état de Néel (deux sous-réseaux) qui brise la symétrie.

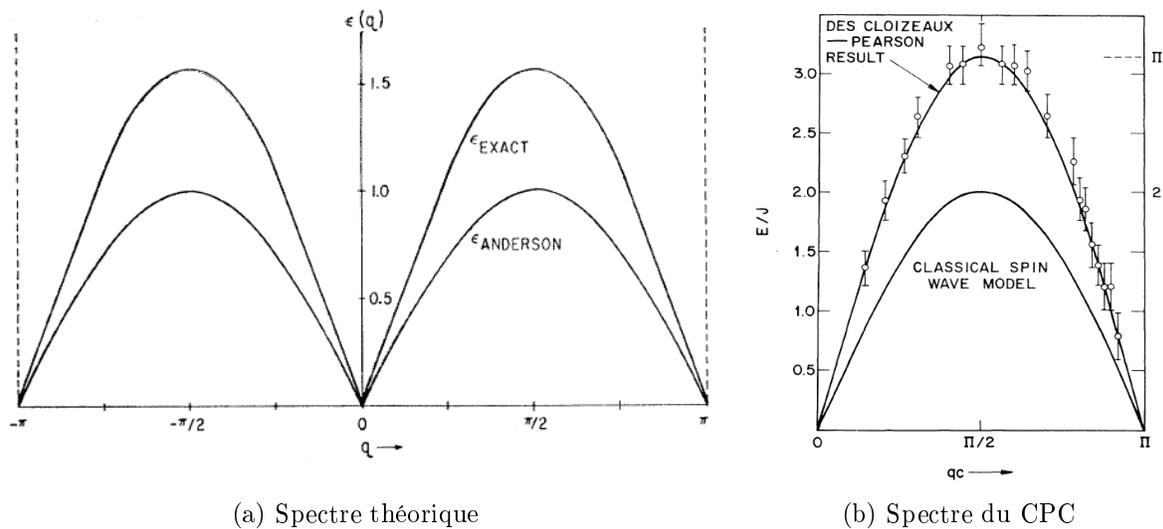


FIG. 3.18 : Dispersion des modes d'excitation : d'après les calculs de des Cloizeaux et Pearson (a) et mesuré par neutrons[60] (b).

Le continuum de spinons

Par la suite, de nombreuses études [61][62] ont montré que le spectre de dispersion des chaînes de spins quantiques est en réalité constitué d'un continuum de modes de spins

$S = 1$ dont la limite inférieure est donnée par l'équation de des Cloizeaux et Pearson (3.83) et la limite supérieure par (Fig. 3.19) :

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = J\pi \left| \sin \frac{\mathbf{k}}{2} \right| \quad (3.84)$$

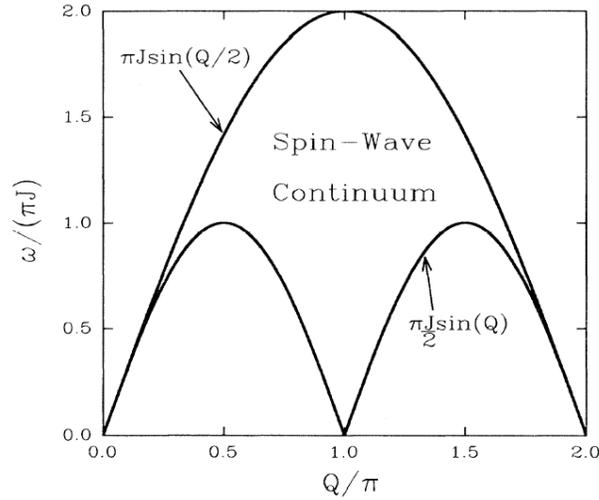


FIG. 3.19 : Spectre du continuum d'onde de spins.

Ces études ont été confortées par des mesures de diffusion inélastique de neutrons [60] [63] sur le CPC¹⁷ qui montrèrent une asymétrie dans les balayages de diffusion (Fig. 3.20).

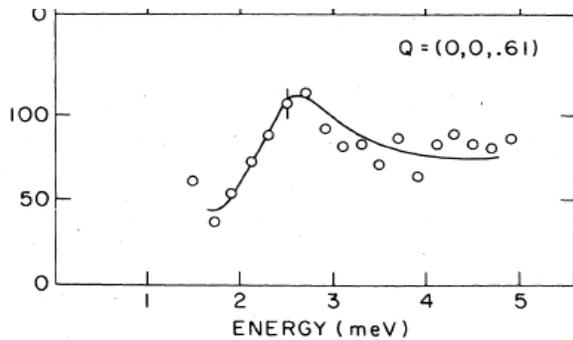


FIG. 3.20 : Diffusion inélastique de neutrons du CPC à $T=1.2K$. [60]

Il fut montré plus tard par Faddeev et Takhtajan [64] que les excitations qui constituent ce continuum sont en fait des paires de quasi-particules de spins $S = 1/2$ appelées spinons. A la même période Müller *et al.* [65] étudient la dynamique des chaînes de spins quantiques

¹⁷CuCl₂·2N(C₅D₅)

et calculent le facteur de structure dynamique à $T = 0$:

$$\mathcal{S}^{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\sqrt{\omega^2 - (\omega_{\mathbf{k}}^b)^2}} \Theta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}^b) \Theta(\omega_{\mathbf{k}}^h - \omega) \quad (3.85)$$

où Θ est la distribution de Heavyside et $\omega_{\mathbf{k}}^h$, $\omega_{\mathbf{k}}^b$ sont les limites haute et basse du continuum de spinons aux vecteurs d'onde \mathbf{k} . Müller *et al.* calculent également la dépendance en champ magnétique du facteur de structure dynamique et montrent l'existence de modes mous incommensurables (pour \mathcal{S}_{\parallel}) à $\tilde{q} = \pi \pm \delta\tilde{q}(H)$ où $\delta\tilde{q}(H) \sim H$.

En 1986 Schulz [66] calcule, à l'aide de la théorie des champs, $\mathcal{S}^{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, \omega)$ pour des températures finies. Dans la limite $T = 0$ il retrouve l'équation (3.85) montrant ainsi la cohérence avec le calcul de Müller *et al.*

Avec les améliorations des techniques de diffusion de neutrons, leurs résultats permirent de quantifier les profils de balayages mesurés et ainsi d'identifier la présence d'un continuum de spinons dans les chaînes de spins quantiques. Nagler *et al.* [67] et Tennant *et al.* [68] sont les premiers à véritablement identifier et quantifier le continuum de spinons (Fig. 3.21).

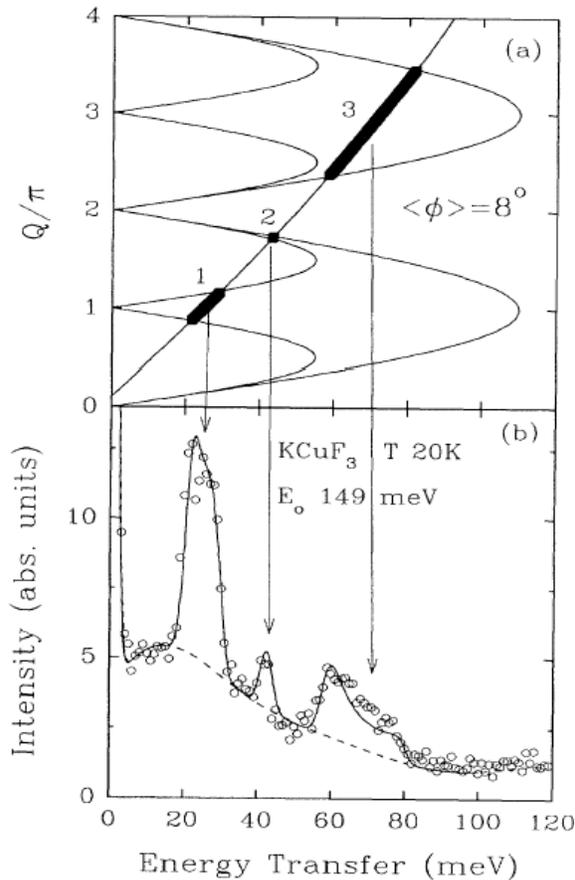


FIG. 3.21 : Spectre de diffusion de neutrons (b) suivant la trajectoire (a) coupant le continuum de spinons (traits gras) [68]. le trait en pointillé représente le fond non magnétique, le trait plein est calculé à partir de la théorie du continuum de spinons.

En 1997, Dender *et al.* [69] sont les premiers à observer, dans le Cu-Benzoate¹⁸, les fluctuations incommensurables prévues par Müller *et al.* (Fig.3.23). Mais ils observèrent également l'apparition inattendue d'un gap en $q = \pi$ et $q = (1 \pm 0.12)\pi$ induit par le champ magnétique (Fig.3.22). Des mesures par chaleur spécifique ont permis d'estimer la dépendance en champ de ce gap à $\Delta \sim H^{0.65}$. Dender *et al.* supposent que ce gap est lié à la présence d'un champ alterné induit créé par la faible symétrie locale ou par l'interaction DM.

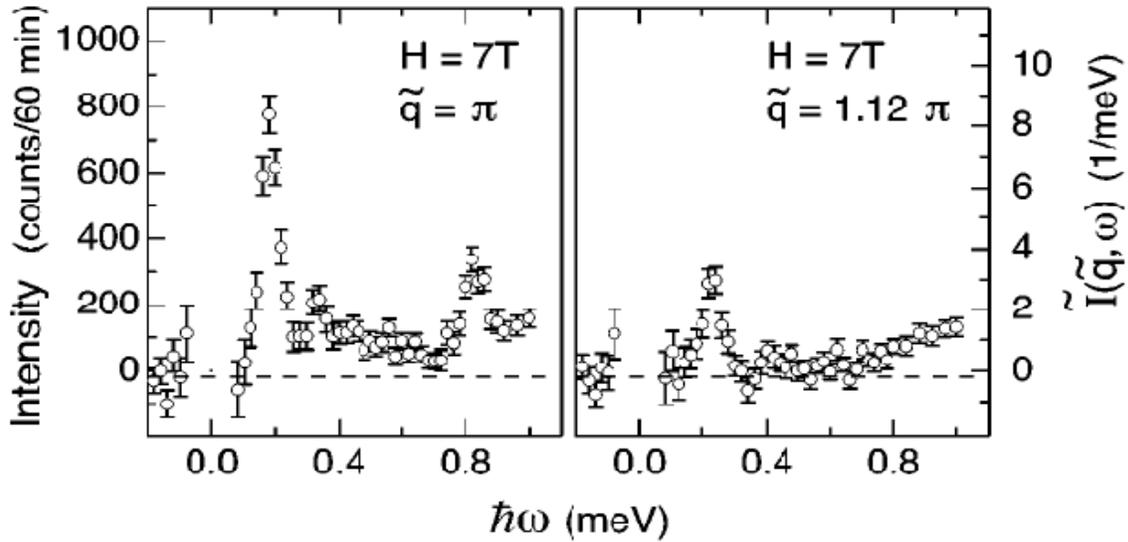
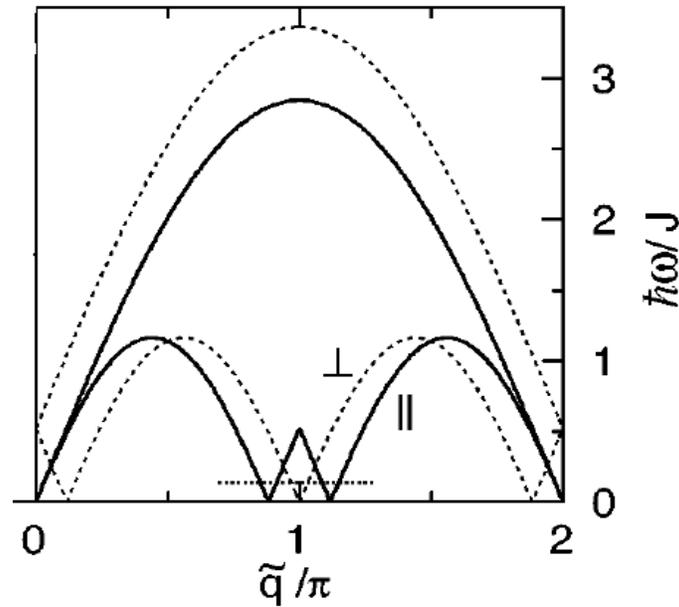
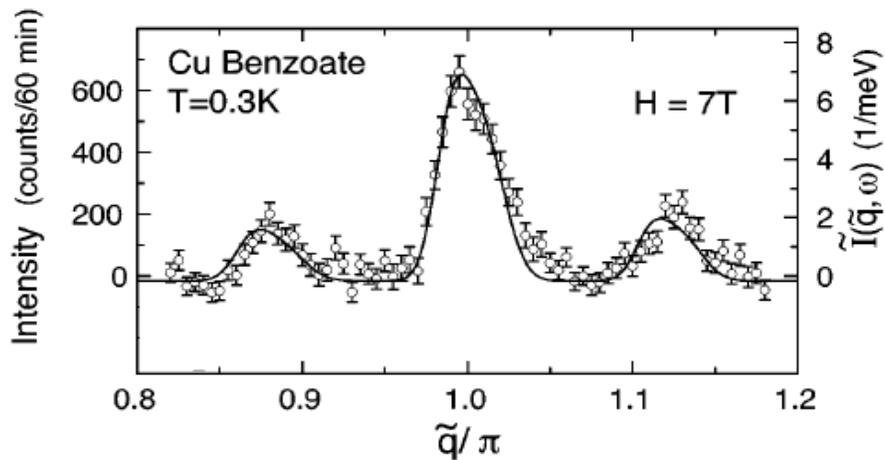


FIG. 3.22 : Balayage de diffusion inélastique du Cu-benzoate à $H=7T$ mesurés à q constant (π et 1.12π)[69].

¹⁸Cu(C₆D₅COO)₂·3D₂O



(a) Spectre théorique



(b) Balayage à E constant

FIG. 3.23 : (a) Spectre du continuum de spinons d'après [65]. Le trait en pointillé horizontal est la trajectoire du balayage. (b) Balayage de diffusion inélastique à $E = 0.21\text{meV}$ du Cu-Benzoate $T=0.3\text{K}$ et $H=7\text{T}$. Le pic central ($q = \pi$) est le mode \perp et les raies satellites ($\tilde{q} = (1 \pm 0.12)\pi$) sont les modes \parallel .

3.5.2 La théorie d'Oshikawa et Affleck

Calcul du gap

L'explication de la présence des gaps en $q = \pi$ et $q = (1 \pm 0.12)\pi$ provient d'Oshikawa et Affleck (OA) [70, 71]. Leur théorie est basée sur la présence d'un champ alterné effectif h_{st} orthogonal au champ magnétique uniforme. L'existence de ce champ alterné est rendue possible par la faible symétrie locale ou l'interaction DM. Ils utilisent comme point de départ l'hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}_{eff} = \sum_i \left[J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} - H S_i^z - h_{st} (-1)^i S_i^x \right] \quad (3.86)$$

Leur théorie utilise un gros travail de calcul en théorie des champs dont nous n'allons donner que les principaux axes. En supposant dans un premier temps le champ magnétique nul ($H = 0$ et $h_{st} = 0$) l'hamiltonien (3.86) se ramène à celui de Heisenberg. (3.86) s'écrit alors, en termes de bosons libres, sous la forme d'une densité de lagrangien :

$$\mathcal{L}_0 = \frac{1}{2} [(\partial_{vt}\phi)^2 - (\partial_x\phi)^2] \quad (3.87)$$

A basse énergie ils approximent les opérateurs de spins par :

$$S_i^z \approx \frac{1}{2\pi R} \partial_x \phi + C_s^z (-1)^i \cos \frac{\phi}{R} \quad (3.88)$$

$$S_i^- \approx C_u^- e^{-i2\pi R \bar{\phi}} \cos \frac{\phi}{R} + C_s^- (-1)^i e^{-i2\pi R \bar{\phi}} \quad (3.89)$$

L'application d'un champ H non nul (tout en gardant $h_{st} = 0$) ajoute à (3.86) un nouveau terme qui, après bosonisation, s'écrit :

$$\mathcal{L}_H = \frac{H}{\sqrt{2\pi}} \partial_x \phi \quad (3.90)$$

Toutefois ce terme peut être éliminé grâce au changement de jauge :

$$\phi \longrightarrow \phi + \frac{H}{\sqrt{2\pi}} x \quad (3.91)$$

Le lagrangien (3.87) est donc inchangé par l'application d'un champ magnétique mais par la transformation (3.91) les opérateurs (3.88) et (3.89) sont modifiés. Ainsi les fonctions de Green à basse énergie qui en résultent sont décalées : les modes mous de G^{zz} sont à $k = 0$ et $k = \pi \pm \delta(H)$ et ceux de G^\pm à $k = \delta(H)$ et $k = \pi$ où $\delta \sim H$. On retrouve donc bien le résultat de Müller *et al.* (Fig. 3.23(a)).

En appliquant un champ h_{st} non nul, on ajoute au lagrangien (3.87), un nouveau terme :

$$\mathcal{L}_h = h_{st}C \cos(2\pi R\tilde{\phi}) \quad (3.92)$$

Le lagrangien total s'écrit :

$$\mathcal{L}_T = \frac{1}{2} [(\partial_{vt}\phi)^2 - (\partial_x\phi)^2] + h_{st}C \cos(2\pi R\tilde{\phi}) \quad (3.93)$$

On reconnaît la forme d'un lagrangien dans le modèle de sinus-Gordon quantique [72] où la non linéarité provient du champ alterné h_{st} . Ce modèle est bien connu et prévoit que les excitations élémentaires sont des solitons, anti-solitons et leurs états liés appelés *breathers*. Le calcul de leurs masses conduit Oshikawa et Affleck à la dépendance en champ du gap Δ :

$$\Delta \sim h_{st}^{2/3} \sim H^{2/3} \quad (3.94)$$

L'exposant 2/3 est en accord avec la valeur mesurée par Dender *et al.* de 0.65. Il est important de souligner que la théorie classique des ondes de spins conduit à un gap dans la phase de Néel en $\Delta \sim H^{1/2}$.

La théorie de la RPE d'OA

Forts de leurs résultats, Oshikawa et Affleck [73, 74] utilisent les mêmes techniques de théorie des champs pour calculer le spectre RPE des chaînes antiferromagnétiques de spins quantiques à basse température ($T < J$). Ils étudient plus particulièrement deux cas : l'effet de la présence d'un champ alterné induit h_{st} et l'effet de l'anisotropie d'échange δ .

Ils utilisent la même méthode de théorie des champs et de bosonisation que nous avons vue précédemment et introduisent les opérateurs de courant de spins :

$$\begin{aligned} J_G^z &= \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \partial_- \phi & J_D^z &= -\frac{1}{\sqrt{8\pi}} \partial_+ \phi \\ J_G^- &\propto e^{i\sqrt{8\pi}\phi_G} & J_D^- &\propto e^{-i\sqrt{8\pi}\phi_D} \end{aligned} \quad (3.95)$$

J_G et J_D sont les courants gauche et droite, $\partial_{\pm} \equiv \partial_t \pm \partial_x$. A l'aide de ces transformations, le calcul de la fonction de corrélation du spin total se ramène aux calculs des fonctions de corrélations de courant de spins. Leur théorie part du principe que les anisotropies (h et δ) brisent faiblement la symétrie SU(2) de l'hamiltonien de Heisenberg. Ils utilisent donc un calcul perturbatif pour obtenir le signal RPE.

Signal RPE en présence de l'anisotropie d'échange seule δ . On a vu (3.13) que l'intensité du signal RPE est reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée et donc à la fonction de Green du spin total : \mathcal{G}_{S+S-} (Annexe A.2).

Oshikawa et Affleck montrent que l'anisotropie d'échange prise comme une perturbation dans un champ magnétique uniforme parallèle à l'axe d'anisotropie s'écrit sous la forme du lagrangien :

$$\mathcal{L}_a = -\lambda J_D^z J_G^z - \frac{\lambda H}{\sqrt{2}}(J_D^z + J_G^z) - \frac{\lambda H^2}{2} \quad (3.96)$$

où $\lambda \propto \delta/J$. Ainsi, à l'aide de plusieurs méthodes (renormalisation, fonction de Green de Matsubara, self énergie, approche de Mori-Kawasaki) ils calculent l'intensité du signal RPE et obtiennent une dépendance linéaire en température pour la largeur de raie :

$$\Gamma = 4\pi^3 \lambda^2 T \quad (3.97)$$

Si le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe d'anisotropie le lagrangien (3.96) est légèrement modifié et la largeur de raie devient :

$$\Gamma = 2\pi^3 \lambda^2 T \quad (3.98)$$

A l'aide d'un calcul plus approfondi (prise en compte d'effets "marginaux" de l'opérateur isotrope), ils obtiennent une correction logarithmique.

Finalement la largeur de raie RPE pour un champ magnétique parallèle à l'axe d'anisotropie est :

$$\Gamma = \frac{4}{\pi^3} \left(\frac{\delta}{J} \right)^2 \left(\ln \frac{J}{\max(T, H)} \right)^2 T \quad (3.99)$$

Signal RPE en présence d'un champ alterné induit h_{st} . On a déjà vu que la présence d'un champ alterné induit h_{st} conduit à l'ajout d'un lagrangien non linéaire (3.92). A l'aide des mêmes méthodes perturbatives, OA calculent le signal RPE et obtiennent une dépendance de la largeur de raie totalement différente du cas précédent. D'une part, Γ diverge avec la température, et d'autre part la largeur de raie est dépendante de h et donc du champ magnétique uniforme :

$$\Gamma = 0.685701 \frac{J h_{st}^2}{T^2} \ln \frac{J}{T} \quad (3.100)$$

Toutefois, ce résultat n'est valable que dans une certaine gamme de température. En

effet leur calcul perturbatif suppose que h_{st} est faible devant toutes les autres énergies. Or, quand la température est suffisamment basse, h_{st} n'est plus une perturbation et les calculs précédents sont erronés. OA montrent que pour $T \ll \Delta$ la longueur de corrélation est suffisamment grande pour pouvoir utiliser les résultats du modèle de sine-Gordon¹⁹ [70]. Dans ce régime, les excitations magnétiques sont dominées par des quasi-particules : les solitons, anti-solitons et leur états liés les *breathers*. La largeur de raie est ici causée par le temps de vie des breathers qui est limité par des chocs entre particules créées thermiquement. La largeur de raie doit donc suivre la fonction $\exp[-\Delta/T]$.

3.6 La susceptibilité magnétique des chaînes AFM de spins $S=1/2$.

Dans nos travaux sur le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, nous avons été amenés à étudier la susceptibilité statique de ce matériau. Toutefois le comportement de $\chi(T)$ est très particulier et nous devons expliquer sa dépendance en température très caractéristique.

3.6.1 La susceptibilité des chaînes uniformes de spins $S = 1/2$.

En 1964, Bonner et Fisher (BF) [75] calculent la dépendance en température des chaînes linéaires antiferromagnétiques de spins quantiques. Ils montrent que contrairement au cas $d = 3$ où $\chi(T)$ est maximum à T_N , dans les systèmes $d = 1$ la susceptibilité est maximale à $T_{max} = 0.63J$ et possède une forme très caractéristique (Fig. 3.24). Toutefois leur calcul n'est plus valable à très basse température.

Plus tard, Eggert, Affleck et Takahashi (EAT) [76] ont calculé la susceptibilité à très basse température en utilisant l'ansatz de Bethe et la théorie des champs. Ils trouvèrent que $\chi(T)$ possède un point d'inflexion autour de $T = 0.25J$. Ce dernier résultat n'a été observé que dans des chaînes où J est très grand comme le Sr_2CuO_3 [77].

3.6.2 La susceptibilité des chaînes $S = 1/2$ en présence de champ alterné.

Nous avons vu précédemment, que la présence d'un champ alterné induit h_{st} a un rôle majeur sur le spectre RPE. De même h_{st} a une influence importante sur $\chi(T)$. Oshikawa et Affleck [71] ont montré qu'en présence de h_{st} , une susceptibilité *alternée* (correspondant

¹⁹une grande longueur de corrélation permet de se placer dans l'approximation de la limite continue du model de sine-Gordon

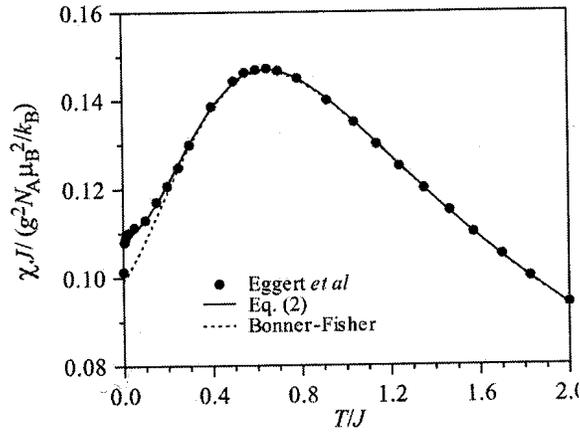


FIG. 3.24 : *Dépendance en température de la susceptibilité d'une chaîne uniforme anti-ferromagnétique de Heisenberg ($S=1/2$) calculée par Eggert et al. [76] (cercles pleins) et par Bonner-Fisher [75] (pointillés).*

à la réaction du système à un champ alterné) $\chi_s(T)$ s'ajoute à la susceptibilité uniforme.

$$\chi(T) = \chi_u(T) + c^2 \chi_s(T) \quad (3.101)$$

où $\chi_u(T)$ est la susceptibilité BF, $c = h_{st}/H = D/J$ et $\chi_s(T) \sim 1/T$. Cette susceptibilité a été observée dans le Cu-PM [78].

3.6.3 La présence du ferromagnétisme faible.

La présence de h_{st} est en partie due à l'interaction DM. Or dans certaines conditions de symétrie cette interaction peut également causer l'existence de ferromagnétisme faible.

Moriya [79] a étudié comment $\chi(T)$ se comporte au voisinage de T_N dans les systèmes antiferromagnétiques et a montré que dans certaines directions la susceptibilité statique diverge en :

$$\chi_{WF}(T) \sim \frac{T_N}{T - T_N}. \quad (3.102)$$

Remarquons que cette divergence possède le même exposant critique qu'en §3.6.2 mais que l'origine physique est différente. Certes, l'interaction DM est à l'origine de $\chi_s(T)$ et $\chi_{WF}(T)$, mais $\chi_{WF}(T)$ est causée par des fluctuations d'origine classique (approche vers le point de transition de phase ordonnée) alors que $\chi_s(T)$ est due aux fluctuations quantiques présentes dans les chaînes de spin 1/2 à l'approche de $T = 0$.

En regardant le comportement de $\chi(T)$ sur des échantillons polycristallins de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Fig.1.5), on remarque que dans le cas de $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, qui possède l'interaction DM mais n'a pas de ferromagnétisme faible, on observe un début de diver-

gence certainement dû à χ_s . Mais pour le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, le ferromagnétisme faible cause une divergence de $\chi(T)$ à l'approche de T_N . Sans nul doute que $\chi_s(T)$ existe aussi dans $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, mais il est difficile de distinguer le rôle de ces deux composantes sur la susceptibilité totale du fait d'un exposant critique identique.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les travaux majeurs traitant de la théorie de la RPE. Nous avons montré que l'étude pionnière de Kubo et Tomita a permis de décrire convenablement la RPE à haute température des systèmes AFM 3d de spins classiques (hypothèse de rétrécissement d'échange). L'utilisation de cette approche par P.M. Richards a permis de comprendre le comportement de la RPE des chaînes de spins classiques (comportement au temps long de la fonction mémoire). Cependant, ces théories ne s'appliquent qu'à haute température et pour des systèmes de spin élevé. A contrario, la récente théorie d'Oshikawa et Affleck décrit le comportement singulier des chaînes de spin $S = 1/2$ en présence de l'interaction DM.

Bibliographie

- [1] B. Cagnac and J. C. Pebay-Peyroula, *Physique atomique Tome 1*, Dunod Paris, 1975.
- [2] P. Fazekas, *Series in Modern Condensed Matter Physics - Vol.5 : Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*, World Scientific, Singapore (1999).
- [3] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Physics*, Physics, Pergamon Press, (New York, 1965).
- [4] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique, tome 1*, Hermann, 1997.
- [5] P. W. Anderson, Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
- [6] R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 (1954).
- [7] P. W. Anderson and P. R. Weiss, Rev. Mod. Phys. **25**(1), 269 (1953).
- [8] I. Karatzas, *The Brownian motion and Stochastic Calculus*, Springer Verlag (1997).
- [9] D. S. Lemons and P. Langevin, *An Introduction to Stochastic Processes in Physics : Containing on the Theory of Brownian Motion*, Johns Hopkins Univ Pr, (June 2002).
- [10] J. M. Harrison, *Brownian Motion and Stochastic Flow Systems*, Wiley, New York (1985).
- [11] G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance*, W.A. Benjamin INC, New York (1962).
- [12] R. N. Rogers, , and F. C. P. M. Richards, Phys. Rev. Lett. **19**, 1016 (1967).
- [13] A. J. Henderson and R. N. Rogers, Phys. Rev. **152**, 218 (1966).
- [14] H. Abe, K. Ono, I. Hayashi, J. Shimada, and K. Iwanaga, J. Phys. Soc. Japan **9**, 814 (1954).
- [15] J. Itho, M. Fujimoto, and H. Ibamoto, Phys. Rev. **83**, 852 (1951).
- [16] R. D. Arnold and A. F. Kip, Phys. Rev. **75**, 1199 (1949).
- [17] C. Dupas and J. P. Renard, Solid State Commun. **20**, 581 (1976).
- [18] J. P. Groen, T. O. Klaassen, and N. J. Poulis, Phys. Letters A **62**, 453 (1977).

- [19] G. J. Butterworth and J. A. Woollam, Phys. Letters A **29**, 259 (1969).
- [20] A. G. Anders and S. V. Volotskii, Sov. J. Low Temp. Phys. **8**, 485 (1982).
- [21] H. W. de Wijn, L. R. Walker, J. L. Davis, and H. J. Guggenheim, Solid State Communications **11**, 803 (1972).
- [22] R. Dingle, M. E. Lines, and S. L. Holt, Phys. Rev. **187**, 643 (1969).
- [23] R. J. Birgeneau, R. Dingle, M. T. Hutchings, G. Shirane, and S. L. Holt, Phys. Rev. Lett. **26**, 718 (1971).
- [24] W. J. M. de Jonge, C. H. W. Swuste, K. Kopinga, and K. Tageda, Phys. Rev. B **12**, 5858 (1975).
- [25] R. D. Spence, W. J. M. de Jonge, and K. V. S. R. Rao, J. Chem. Phys. **51**, 4694 (1969).
- [26] T. Smith and S. A. Friedberg, Phys. Rev. **176**, 660 (1968).
- [27] K. Kopinga, T. de Neef, and W. J. M. de Jonge, Phys. Rev. B **11**, 2364 (1975).
- [28] L. R. Walker, R. E. Dietz, K. Andres, and S. Darack, Solid State Commun. **11**, 593 (1972).
- [29] J. P. Boucher, M. A. Bakheit, M. Nechtschein, M. villa, G. Bonera, and F. Borsa, Phys. Rev. B **13**, 4098 (1976).
- [30] R. E. Dietz, F. R. Merritt, R. Dingle, M. Hill, D. Hone, B. G. Silbernagel, and P. M. Richards, Phys. Rev. Lett. **26**, 1187 (1971).
- [31] T. T. P. Cheung, Z. G. Soos, R. E. Dietz, and F. R. Merritt, Phys. Rev. B **17**, 1266 (1978).
- [32] A. Langendijk and D. Schoemaker, Phys. Rev. B **16**, 47 (1977).
- [33] P. M. Richards and M. B. Salamon, Phys. Rev. B **9**, 32 (1974).
- [34] N. Bloembergen, Physica **15**, 386 (1949).
- [35] L. V. Hove, Phys. Rev. **95**, 1374 (1954).
- [36] R. E. Caputo and R. D. Willet, Phys. Rev. B **13**, 3956 (1976).
- [37] A. G. Anders and S. V. Volotskii, Sov. Phys. JETP **63**, 625 (1986).
- [38] H. Benner and J. P. Boucher, *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds p.323-378*, Kluwer Academic Publishers (1990).
- [39] A. Lagendijk and E. Siegel, Solid State Communications **20**, 709 (1976).
- [40] A. Lagendijk and D. Schoemaker, Phys. Rev. B **16**, 47 (1977).
- [41] Y. Tazuke and K. Nagata, J. Phys. Soc. Jpn. **38**, 1003 (1975).

- [42] L. S. Ornstein and F. Zernike, *Z. Physik* **19**, 134 (1918).
- [43] L. S. Ornstein and F. Zernike, *Z. Physik* **27**, 944 (1926).
- [44] J. Skalyo, G. Shirane, R. J. Birgeneau, and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1394 (1969).
- [45] R. J. Birgeneau, J. Skalyo, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **3**, 1736 (1971).
- [46] R. J. Birgeneau, J. Als-Nielsen, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **16**, 280 (1977).
- [47] R. J. Birgeneau, H. J. Guggenheim, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **8**, 304 (1973).
- [48] J. Als-Nielsen, R. J. Birgeneau, H. J. Guggenheim, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **12**, 4963 (1975).
- [49] Z. G. Soos, K. T. McGregor, T. T. P. Cheung, and A. J. Siverstein, *Phys. Rev. B* **16**, 3036 (1977).
- [50] M. S. Seehra and T. G. Castner, *Solid State Communications* **8**, 787 (1970).
- [51] P. M. Richards, *Solid State Communications* **13**, 253 (1973).
- [52] K. Kawasaki, *Progr. Theoret. Phys.* **29**, 285 (1968).
- [53] M. E. Fisher and R. J. Burford, *Phys. Rev.* **156**, 583 (1967).
- [54] E. P. Maarschall, A. C. Botterman, S. Vega, and A. R. Miedema, *Physica* **41**, 473 (1969).
- [55] H. A. Bethe, *Z. Physik* **21**, 205 (1931).
- [56] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **86**, 694 (1952).
- [57] R. Kubo, *Phys. Rev.* **87**, 568 (1952).
- [58] T. Holstein and H. Primakoff, *Phys. Rev.* **58**, 1098 (1940).
- [59] J. des Cloizeaux and J. Pearson, *Phys. Rev.* **128**, 2131 (1962).
- [60] Y. E. ang G. Shirane, B. Birgeneau, P. Richards, and S. Holt, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 170 (1974).
- [61] T. Yamada, *Prog. Theor. Phys.* **41**, 4 (1969).
- [62] J. C. Bonner and B. Sutherland, *AIP Conf.* **24**, 355 (1975).
- [63] U. Heilmann, G. Shirane, Y. Endoh, B. J. Birgeneau, and S. L. Holt, *Phys. Rev. B* **18**, 3530 (1978).
- [64] L. D. Faddeev and L. A. Takhtajan, *Phys. Lett. A* **85**, 375 (1981).
- [65] G. Müller, H. Thomas, H. Beck, and J. C. Bonner, *Phys. Rev. B* **24**, 1429 (1981).
- [66] H. J. Schulz, *Phys. Rev. B* **34**, 6372 (1986).

- [67] S. E. Nagler, D. A. Tennant, R. A. Cowley, T. G. Perring, and S. K. Satija, Phys. Rev. B **44**, 12361 (1991).
- [68] D. A. Tennant, T. G. Perring, R. A. Cowley, and S. E. Nagler, Phys. Rev. Lett. **70**, 4003 (1993).
- [69] D. C. Dender, P. R. Hammar, D. H. Reich, C. Broholm, and G. Aeppli, Phys. Rev. Lett. **79**, 1750 (1997).
- [70] M. Oshikawa and I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **79**, 2883 (1997).
- [71] I. Affleck and M. Oshikawa, Phys. Rev. B **60**, 1038 (1999).
- [72] A. M. Tsvelik, *Quantum Field Theory in Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, 1995.
- [73] M. Oshikawa and I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **82**, 5136 (1999).
- [74] M. Oshikawa and I. Affleck, Phys. Rev. B **65**, 134410 (2002).
- [75] J. C. Bonner and M. E. Fisher, Phys. Rev. **135**, A640 (1964).
- [76] S. Eggert, I. Affleck, and M. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **73**, 332 (1994).
- [77] N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **76**, 3212 (1996).
- [78] R. Feyerherm, J; Phys. : Condens. Matter **12**, 8495 (2000).
- [79] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).

Chapitre 4

Mesure des états statiques par magnétométrie

Les mesures d'aimantation sont capitales pour obtenir les états fondamentaux de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Dans ce chapitre nous étudierons tout d'abord l'effet de la symétrie du cristal sur l'aimantation. Ensuite nous exposerons nos mesures de magnétométrie afin d'en tirer des données importantes.

4.1 Etude préliminaire à l'aide de la symétrie

La symétrie globale ou locale du cristal nous apporte des renseignements précieux sur les états fondamentaux. Dans une étude par symétrie, il est plus judicieux d'utiliser la représentation irréductible :

$$\vec{m} = \frac{\vec{M}_1 + \vec{M}_2}{2M_0}, \quad \vec{l} = \frac{\vec{M}_1 - \vec{M}_2}{2M_0} \quad (4.1)$$

Dans leurs articles, Dzyaloshinskii[1] et Moriya[2] montrent que le vecteur caractéristique de l'interaction DM (\vec{D}) est très dépendant de la symétrie locale du cristal. Les éléments de symétrie qui lient deux ions proches voisins imposent des règles à \vec{D} . Ces règles sont récapitulées dans le tableau de la figure 4.1. A et B sont deux ions et C est un point médian à ces deux ions.

Dans le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, selon les règles de Moriya, l'absence d'un centre d'inversion entre deux cuivres successifs de la chaîne autorise la présence de l'interaction DM. De plus la figure 1.1 montre qu'un axe hélicoïdal d'ordre 2 passe par l'axe de la chaîne et oblige \vec{D} à être dans le plan ab ($\vec{D} \perp c$).

La maille cristallographique contient 4 chaînes qui sont construites à partir des élé-

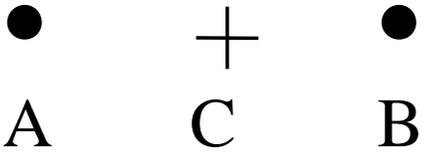
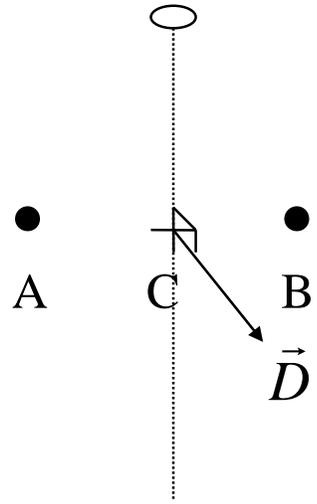
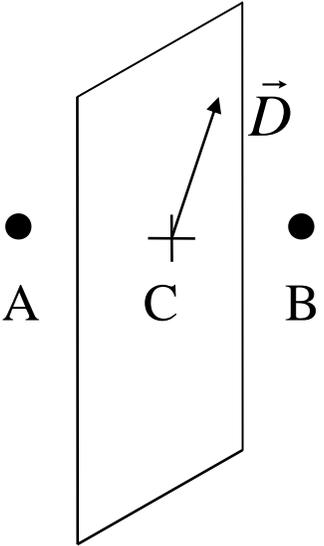
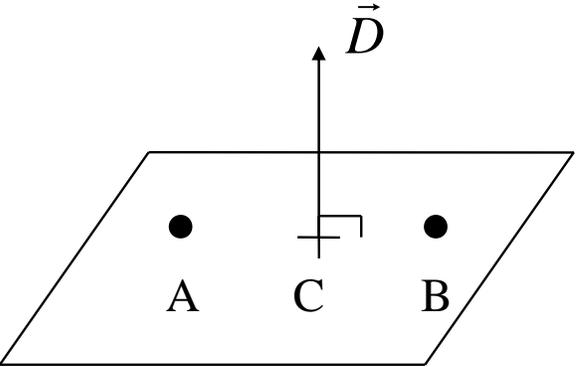
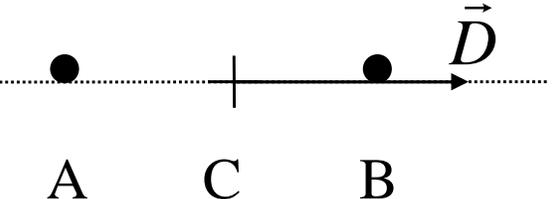
 <p>Quand un centre d'inversion est confondu avec C, $\vec{D} = 0$</p>	 <p>Quand un axe de rotation d'ordre 2 perpendiculaire à AB passe par C, $\vec{D} \perp$ à l'axe</p>
 <p>Quand un miroir plan perpendiculaire à AB passe par C, $\vec{D} \parallel$ au miroir ou $\vec{D} \perp$ AB</p>	 <p>Quand un miroir plan inclut A et B, $\vec{D} \parallel$ au miroir</p>
 <p>Quand un axe de rotation d'ordre $n \geq 2$ passant par AB, $\vec{D} \parallel$ AB</p>	

FIG. 4.1 : Règles de Moriya [2]. La symétrie locale impose l'existence et l'orientation de \vec{D} .

ments de symétrie du groupe P_{nma} (Fig. 1.1). De la même manière \vec{D} obéit à ces règles. Sans restriction, nous pouvons fixer \vec{D} dans le plan ab et faisant un angle α_D avec l'axe a du cristal. Sachant que \vec{D} est un vecteur axial, en passant du site 1 (resp. 4) à 2 (resp. 3) le miroir plan transforme $D_x \rightarrow -D_x$ et $D_y \rightarrow D_y$. De même, en passant du site 1 (resp. 2) à 4 (resp. 3) le centre d'inversion transforme $D_x \rightarrow -D_x$ et $D_y \rightarrow -D_y$. Nous pouvons ainsi déterminer tous les \vec{D} dans la maille. Ceux ci sont représentés sur la figure 4.2.

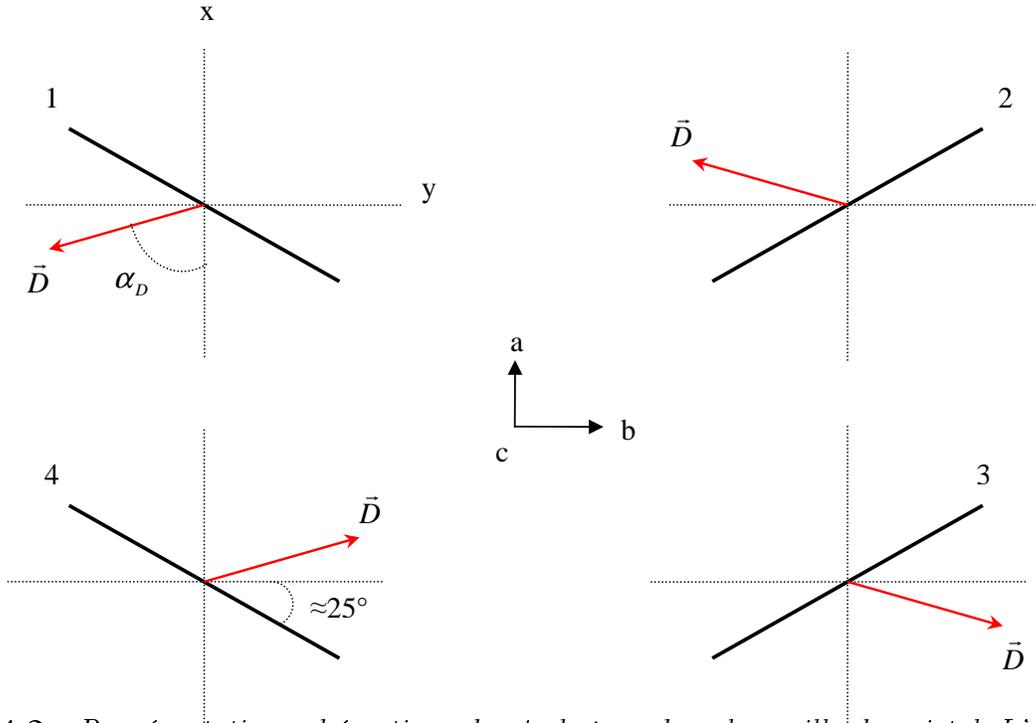


FIG. 4.2 : Représentation schématique des 4 chaînes dans la maille du cristal. L'axe des chaînes est orthogonale au plan ab . Les traits pleins sont les plaquettes de CuO_4 . L'angle de 25° entre les plaquettes et les axes du cristal est déterminé par une analyse géométrique de la position des atomes dans la maille.

L'élément de symétrie de la chaîne le plus important est l'axe d'ordre 2 passant par c . Cet élément transforme m et l comme décrit dans le tableau 4.1.

m_x	-
m_y	-
m_z	+
l_x	+
l_y	+
l_z	-

TAB. 4.1 : Transformation de m et l par un axe d'ordre 2 passant par c .

On peut montrer [3] que \vec{m} et \vec{l} sont perpendiculaires à \vec{D} . Dans notre représentation

irréductible, le moment de ferromagnétisme faible $\vec{M}_{WF} = \vec{m}$. Le tableau 4.1 montre que seule deux configurations sont possibles :

- $(m_x, m_y, l_z) : l \parallel c$ et m est dans le plan ab
- $(m_z, l_x, l_y) : m \parallel c$ et l est dans le plan ab

En prenant la maille dans son ensemble, plusieurs configurations des \vec{M}_{iWF} de chaque chaîne sont possibles. Mais nous savons également [4] que $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ est un ferromagnétique faible [1] dans sa phase ordonnée. Or une condition nécessaire pour observer du ferromagnétisme faible est que la maille cristallographique et la maille magnétique soient identiques [3]. On peut donc en conclure que le couplage inter-chaînes est ferromagnétique dans les deux directions a et b ($J_a < 0$ et $J_b < 0$)¹.

Il en ressort que seules trois configurations des \vec{M}_{iWF} sont capables de créer un \vec{M}_{WF} macroscopique (Fig. 4.3).

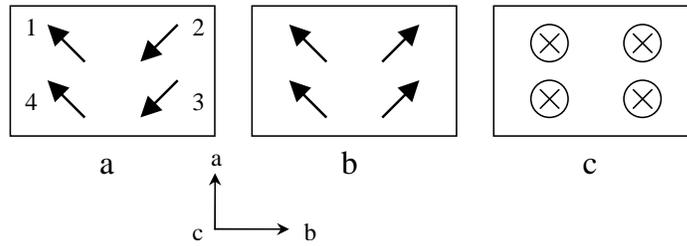


FIG. 4.3 : Représentation schématique de la configuration des vecteurs de ferromagnétisme faible \vec{m} de chaque chaîne pouvant donner lieu à un \vec{M}_{WF} macroscopique. (a) et (b) sont les configurations où m est dans le plan ab et (c) est la configuration où $m \parallel c$.

4.2 Etude par magnétométrie

Les mesures d'aimantation ont en grande partie été menées au CRTBT avec la collaboration d'André Sulpice. De nombreuses séries de mesures ont été nécessaires afin d'obtenir des résultats convaincants.

4.2.1 Etude en champ variable.

La figure 4.4 montre l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué sur chaque axe. Sur cette figure on remarque tout d'abord la présence d'une

¹A l'inverse, le $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ qui possède la même structure que $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ n'est pas un ferromagnétique faible car un des couplages inter-chaînes est antiferromagnétique [5]

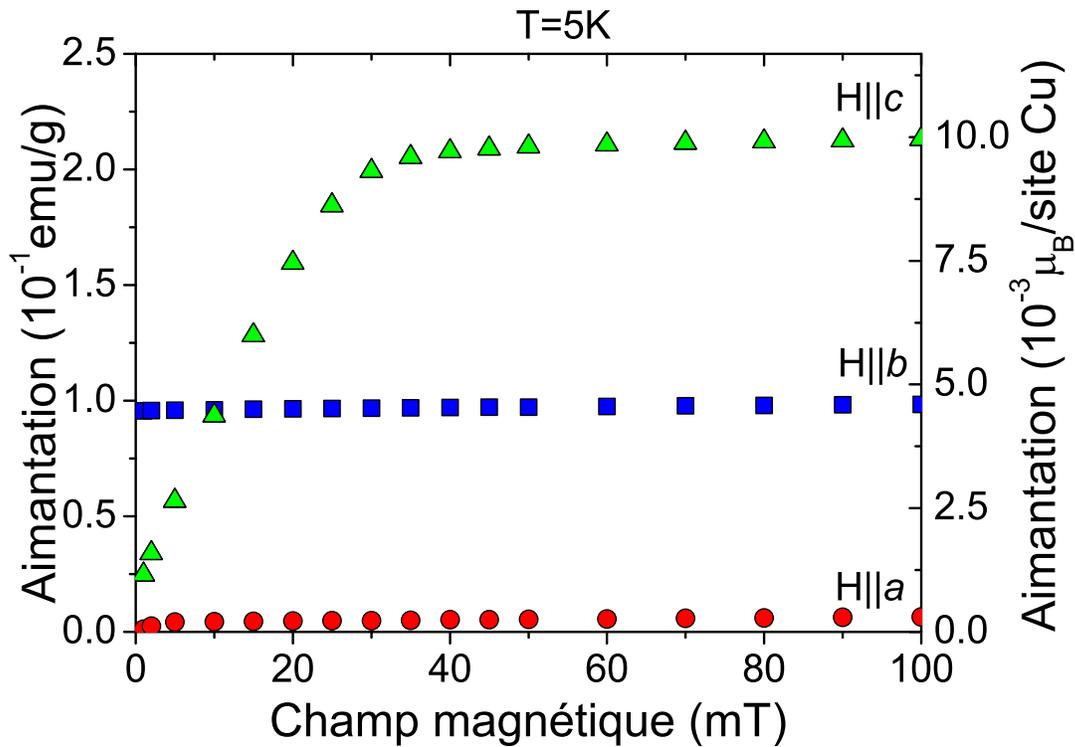


FIG. 4.4 : Dépendance en champ de l'aimantation massique et en magnéton de Bohr par site de Cu pour les axes principaux, entre 0T et 0.1T et $T=5K$. Une aimantation spontanée apparaît pour $H||b$ et une aimantation induite se crée et augmente rapidement pour $H||c$ pour atteindre un regime saturé à $H>35mT$.

aimantation spontanée suivant b . Ce résultat montre que c'est la configuration 4.3a qui est observée.

Ensuite on voit que pour $H||c$ une aimantation apparaît rapidement et atteint un palier vers $H=35mT$. Ceci s'explique par le fait que l'anisotropie qui couche les \vec{M}_{iWF} dans le plan ab est assez faible et en appliquant un champ suivant c il est possible de tourner les moments magnétiques. De plus pour $H>35mT$ tous les \vec{M}_{iWF} sont orientés suivant c (phase c sur la figure 4.3) et donc $\|\vec{M}_{WF}\| = \sum_i \|\vec{M}_{iWF}\|$. Or quand $H=0$, les \vec{M}_{iWF} forment un angle avec b et on observe que la projection de ces moments sur b $\|\vec{M}_{WF}\| = \sum_i \|\vec{M}_{iWF}\| \cos \alpha_D$. Ainsi nous pouvons retrouver l'angle que fait \vec{D} avec les axes du cristal en regardant le rapport des aimantations pour $H||b$ et $H||c(H > 35mT)$. Moyennant quelques approximations sur le facteur g on trouve $\alpha_D \simeq 60^\circ$.

La valeur du champ critique, $H_{CR}=35mT$, est une donnée importante. Elle correspond au champ pour lequel une transition magnétique a lieu. Cinader [6] montre que dans les systèmes AFM avec l'interaction DM, cette transition a lieu quand le champ magnétique

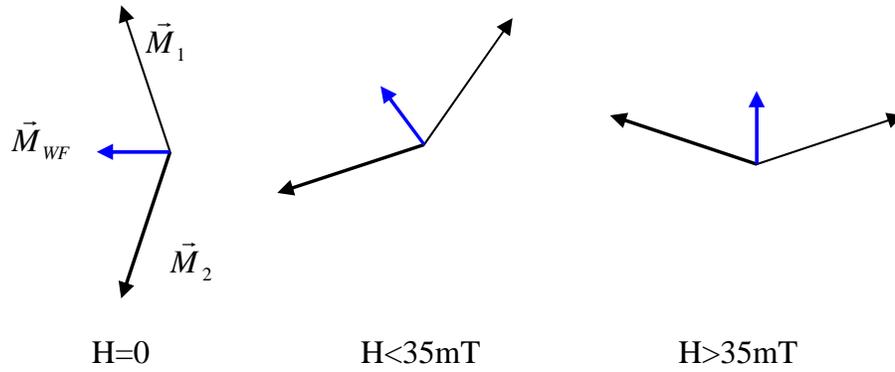


FIG. 4.5 : Représentation d'un moment \vec{M}_{iWF} quand on applique $H\|c$

compense le champ effectif créé par les anisotropies :

$$H_{CR} = H_0 \simeq \frac{H_{AE}^2}{H_D} \quad (4.2)$$

Lorsque $H = H_{CR}$, le système ne voit plus d'anisotropie suivant cette direction et le mode antiferromagnétique (ω_{AF}) devient sans gap ($\omega_{AF}(H = H_{CR}) = 0$).

En toute rigueur, l'aimantation en figure 4.4 pour $H\|c$ devrait être une droite de forte pente pour $H < H_{CR}$. Une mauvaise orientation de seulement 1° ou 2° peut expliquer le léger décalage avec le comportement théorique.

Au dessus de 35mT pour $H\|c$ ou quel que soit le champ suivant a ou b , H essaie de plier les moments en s'opposant à l'échange J qui veut les garder colinéaires. L'aimantation est donc très peu dépendante de H et on observe de ce fait une très faible pente [3] :

$$M = \frac{H + H_D}{2H_E} \quad (4.3)$$

Enfin, le fait que l'aimantation spontanée soit suivant b et que $\vec{D} \perp c$ prouve que l'axe de facile aimantation est l'axe c .

4.2.2 Etude en température

Sur la figure 4.6 sont reportées l'évolution en température de l'aimantation et celle de la susceptibilité statique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ pour $T > T_N$ et à $H = 0.1T$.

Les courbes en pointillé représentent des ajustements numériques par des fonctions de

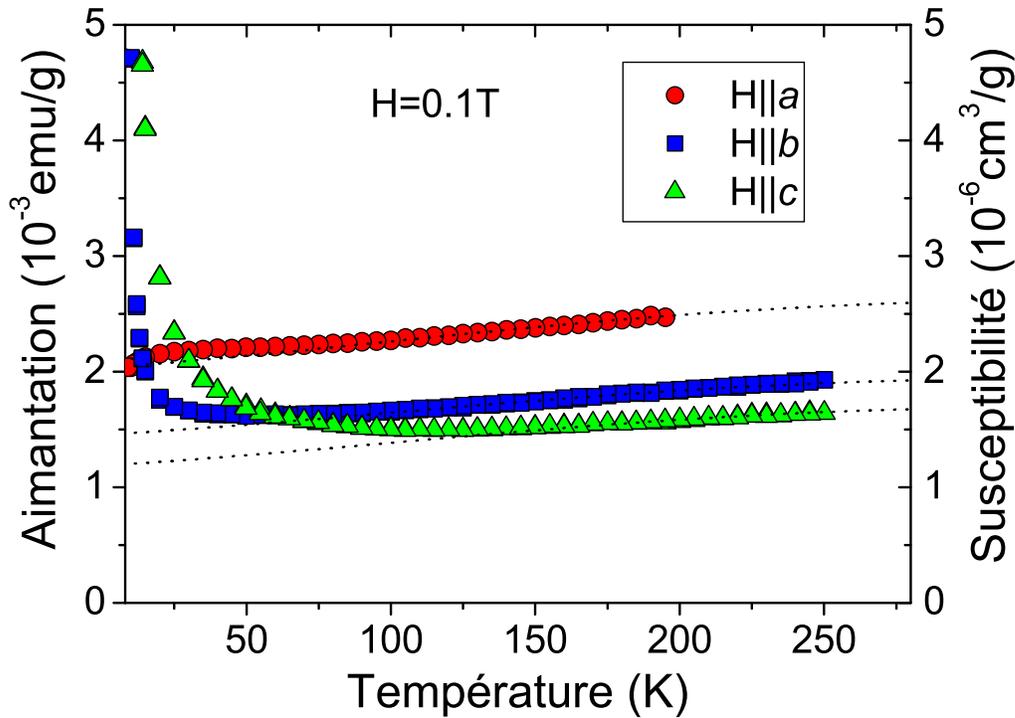


FIG. 4.6 : *Dépendance en température de l'aimantation et de la susceptibilité au dessus de 8K pour les trois axes principaux et $H=0.1T$. Les pointillés représentent la courbe de Bonner-Fisher pour les trois orientations.*

Bonner-Fisher [7] pour une chaîne de spins $S=1/2$:

$$\chi_{BF}(T) = p \frac{\mathcal{N} g^2 \mu_B^2}{kT} \left[\frac{0.25 + 0.14995X^{-1} + 0.30094X^{-2}}{1 + 1.98620X^{-1} + 0.68854X^{-2} + 6.0626X^{-3}} \right] \quad (4.4)$$

avec $X = 2kT/J$, $J = 540K$, $g_a = 2.22$, $g_b = 2.08$, $g_c = 2.07$, \mathcal{N} le nombre d'Avogadro . p est une constante de renormalisation qui, dans notre cas, est mesurée à 0.9 pour les trois axes. En unité CGS $\chi_{BF}(T)$ est en cm^3/mol de cuivre.

Pour $H||a$, la susceptibilité suit la courbe de BF jusqu'à T_N , mais pour $H||b$ et $H||c$ une divergence apparaît à basse température.

Susceptibilité statique pour $H||a$.

En regardant de plus près la courbe de susceptibilité pour $H||a$ ($\chi^a(T)$), on remarque un point d'inflexion autour de 100K et que la $\chi^a(T)$ s'éloigne de la courbe de Bonner-Fisher. Nous avons donc ajusté la susceptibilité à l'aide de la courbe d'Eggert-Affleck-Takahashi (EAT) [8].

$$\chi_{EAT}(T) = \frac{\mathcal{N}g^2\mu_B^2}{4kT} p' F(X) \quad (4.5)$$

avec

$$F(X) = \frac{1 - 0.0538X^{-1} + 0.0974X^{-2} + 0.01446X^{-3} + 0.00139X^{-4} + 0.000114X^{-5}}{1 + 0.4462X^{-1} + 0.3205X^{-2} + 0.1330X^{-3} + 0.0371X^{-4} + 0.0028X^{-5} + 0.00026X^{-6}}$$

et $X = kT/J$.

Finalement la courbe d'ajustement est :

$$\chi(T) = \chi_0 + \chi_{EAT}(T) \quad (4.6)$$

Les paramètres : $J = 540K$ et $g_a = 2.23$ sont fixés. p' est un paramètre de renormalisation et χ_0 est une susceptibilité indépendante de la température qui englobe la susceptibilité diamagnétique χ_{dia} (dans le $BaCu_2Ge_2O_7$ $\chi_{dia} = -0.292 \cdot 10^{-6} cm^3/g$) et la susceptibilité paramagnétique de Van Vleck (χ_{VV}) [9].

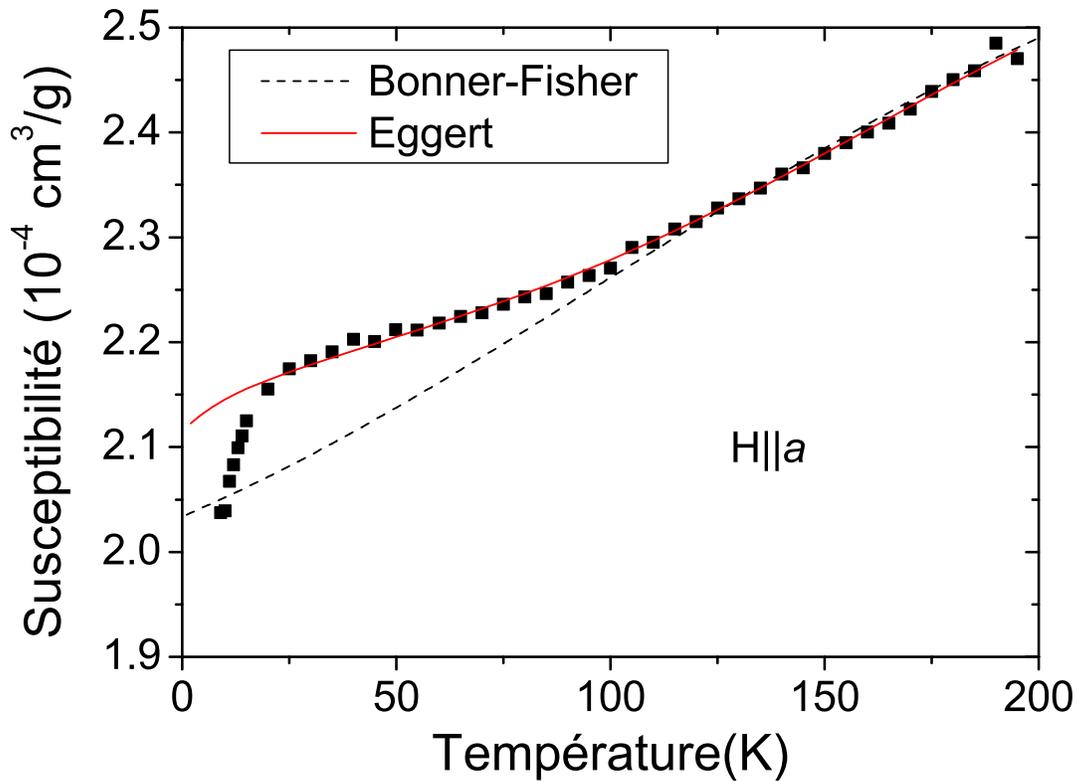


FIG. 4.7 : Dépendance en température de la susceptibilité au dessus de 8K pour $H||a$ et $H=0.1T$. Les pointillés représentent la courbe de Bonner Fisher [7] et le trait plein la courbe d'Eggert et al. [8].

La courbe d'ajustement que nous venons de définir n'est valable que pour $kT > 0.05J$

(soit ici 27K) et ne prend pas en compte la correction logarithmique à très basse température.

On remarque tout d'abord un bon accord entre nos mesures et la courbe d'Eggert *et al.* Le facteur de renormalisation qui sert généralement à corriger la courbe de BF ou de EAT dans le cas d'une chaîne non idéale est très proche de 1 ($p' = 0.97$) ce qui confirme que les chaînes de spins de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ sont très découplées.

On obtient également $\chi_0 = 0.7 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$, ce qui, en tenant compte de χ_{dia} , donne $\chi_{VV} = 0.99 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$.

La susceptibilité statique pour $\mathbf{H}||b$ et $\mathbf{H}||c$.

Les courbes d'aimantation à $H = 0.1T$ de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ lorsque $\mathbf{H}||b$ et $\mathbf{H}||c$ diffèrent dramatiquement du cas $\mathbf{H}||a$. Alors que $\chi^a(T)$ suit le comportement de la susceptibilité d'une chaîne uniforme de spins quantiques à toutes températures, $\chi^b(T)$ et $\chi^c(T)$ décrivent la susceptibilité de BF à haute température, mais s'en écartent en dessous de 100K pour $\chi^c(T)$ et en dessous de 60K pour $\chi^b(T)$. En dessous de ces températures les susceptibilités divergent à l'approche de T_N .

Nous avons vu au §3.6 que cette divergence de la susceptibilité a deux origines. L'une provient de h_{st} qui ajoute une susceptibilité "alternée" ($\chi_s(T)$) à la susceptibilité physique [10]. $\chi_s(T)$ a une origine purement quantique et diverge à l'approche de $T = 0$. L'autre provient du ferromagnétisme faible [11, 2], est d'origine classique et diverge à l'approche de T_N . Ces deux contributions divergent avec le même exposant critique 1, ce qui les rend difficiles à identifier l'un de l'autre. Toutefois, nous avons vu (§3.6.3) que les fluctuations dues au ferromagnétisme faible n'ont une influence que pour $T < T_N(1 + (D/J)^2)$ ce qui, dans le cas de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, est inférieur à 1K autour de T_N . De plus le poids relatif de ces deux sources de susceptibilité est très différent. Affleck [10] estime la susceptibilité alternée à :

$$\chi_s(T) = \frac{C_s}{T} \quad (4.7)$$

$$C_s \approx \frac{D^2}{J^2} C_u \quad (4.8)$$

où C_u est la constante de Curie. D'autre part Aristov et Maleyev [12] estiment le poids relatif entre la susceptibilité de Moriya et celle d'Affleck et montrent que :

$$C_{Moriya} = \frac{T_N}{J} C_s \quad (4.9)$$

Immédiatement on voit que $C_{Moriya} \ll C_s$. Près de T_N , la susceptibilité due au ferro-

magnétisme faible diverge et est dominante, mais très vite, à plus haute température la susceptibilité due à h_{st} est bien plus importante que la susceptibilité de Moriya.

4.2.3 Evolution du paramètre d'ordre

Sur la figure 4.8 est reportée l'évolution en température de l'aimantation de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ entre 2K et 16K, pour les trois orientations des axes du cristal. Bien que nous observons l'aimantation, à l'aide de l'interaction DM, nous voyons indirectement l'évolution en température du paramètre d'ordre l .

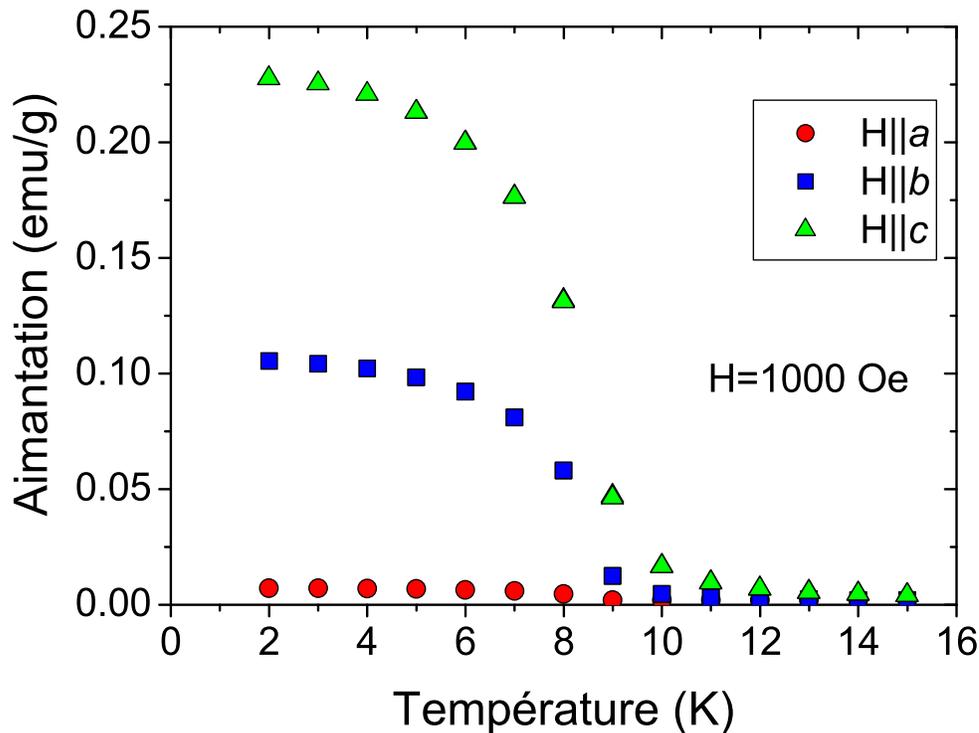


FIG. 4.8 : Dépendance en température de l'aimantation entre 2K et 16K pour les trois axes principaux et $H=1000$ Oe.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution de l'aimantation et de la susceptibilité statique en fonction de la température et du champ appliqué. Ces mesures nous ont permis de connaître l'état fondamental de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et notamment les axes de facile aimantation et la position du vecteur caractéristique de l'interaction DM (\vec{D}). L'évolution en température de la susceptibilité statique est caractéristique des chaînes de spins $S = 1/2$

et l'accord entre les mesures et la susceptibilité d'Eggert *et al.* montre que les chaînes sont très peu couplées entre elles. Enfin l'observation de la divergence de $\chi(T)$ a basse température est une conséquence de l'existence de l'interaction DM.

Bibliographie

- [1] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- [2] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [3] E. A. Turov, *Physical properties of magnetically ordered crystals*, Academic Press Inc (1965).
- [4] I. Tsukada, J. Takeya, T. Masuda, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B **62**, R6061 (2000).
- [5] I. Tsukada, Y. Sasago, K. Uchinokura, A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane, K. Kakurai, and E. Ressouche, Phys. Rev. B **60**, 6601 (1999).
- [6] G. Cinader, Phys. Rev. **155**, 453 (1967).
- [7] J. C. Bonner and M. E. Fisher, Phys. Rev. **135**, A640 (1964).
- [8] S. Eggert, I. Affleck, and M. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **73**, 332 (1994).
- [9] L. P. Levy, *Magnétisme et supraconductivité*, CNRS Editions, 1997.
- [10] I. Affleck and M. Oshikawa, Phys. Rev. B **60**, 1038 (1999).
- [11] T. Moriya and co auteurs, *Magnetism*, Academic press Inc, 1963.
- [12] D. N. Aristov and S. V. Maleyev, Phys. Rev. B **62**, R751 (2000).

Chapitre 5

Résonance antiferromagnétique

La résonance antiferromagnétique (RAFM) est une technique expérimentale qui permet de mesurer les modes d'oscillations des moments magnétiques d'un matériau dans sa phase condensée (ordre antiferromagnétique [1]). Si d'un point de vue phénoménologique, la résonance antiferromagnétique est identique à la RPE (voir chapitre §3.1), la différence fondamentale provient du fait qu'en RPE les moments magnétiques précessent autour du champ magnétique appliqué alors qu'en RAFM ils précessent autour d'un champ effectif.

Il peut être paradoxal d'étudier la RAFM alors que nous avons vu que dans une chaîne de spins, il n'y avait pas d'ordre à longue distance c'est à dire pas de phase ordonnée. Toutefois, les chaînes idéales n'existent pas et le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ne fait pas exception. Le couplage inter-chaînes, aussi faible soit-il, est suffisant pour créer un ordre à longue distance à basse température.

La RAFM est un outil très puissant qui permet d'effectuer des mesures de certaines propriétés (e.g. l'anisotropie) qui ne seraient pas ou que difficilement mesurables par d'autres techniques.

Dans ce chapitre nous rappellerons ce qu'est la résonance antiferromagnétique en développant les calculs pour des cas simples §5.1 qui nous serviront pour l'élaboration d'un modèle §5.3 décrivant les résultats obtenus sur le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ §5.2.

5.1 La théorie de la résonance antiferromagnétique

La théorie de la résonance antiferromagnétique est basée sur une approche *classique* du magnétisme. On considère la dynamique du moment magnétique de chaque sous-réseau plongé dans un champ moléculaire [2, 3].

Le calcul des modes de résonance est basé sur un hamiltonien phénoménologique de Landau [4]. Cette méthode a l'avantage d'être très liée à la symétrie du cristal, ce qui a permis à Dzyloshinskii d'expliquer la nature physique du ferromagnétisme faible [5]. Pour déterminer le spectre d'énergie d'une substance magnétique, nous devons supposer que les oscillations sont de faible amplitude et ainsi utiliser l'approximation des ondes de spins [6], ce qui permet d'arrêter le développement de l'hamiltonien de Landau à l'ordre 2 en paramètre d'ordre m et l .

Les techniques de calcul employées ont été inspirées de deux ouvrages majeurs traitant de la théorie RAFM [7, 8].

5.1.1 Anisotropie axiale

Commençons par l'étude du cas le plus simple : deux moments magnétiques \vec{M}_1 et \vec{M}_2 couplés par échange antiferromagnétique et soumis à une anisotropie symétrique uniaxiale (suivant z). Plutôt que de faire tous nos calculs avec \vec{M}_1 et \vec{M}_2 , il est plus judicieux d'utiliser la représentation irréductible :

$$\vec{m} = \frac{\vec{M}_1 + \vec{M}_2}{2M_0}, \quad \vec{l} = \frac{\vec{M}_1 - \vec{M}_2}{2M_0} \quad (5.1)$$

$$\vec{m} \cdot \vec{l} = 0, \quad m^2 + l^2 = 1 \quad (5.2)$$

\vec{m} et \vec{l} sont appelés respectivement vecteur ferro- et vecteur antiferromagnétique (Fig.

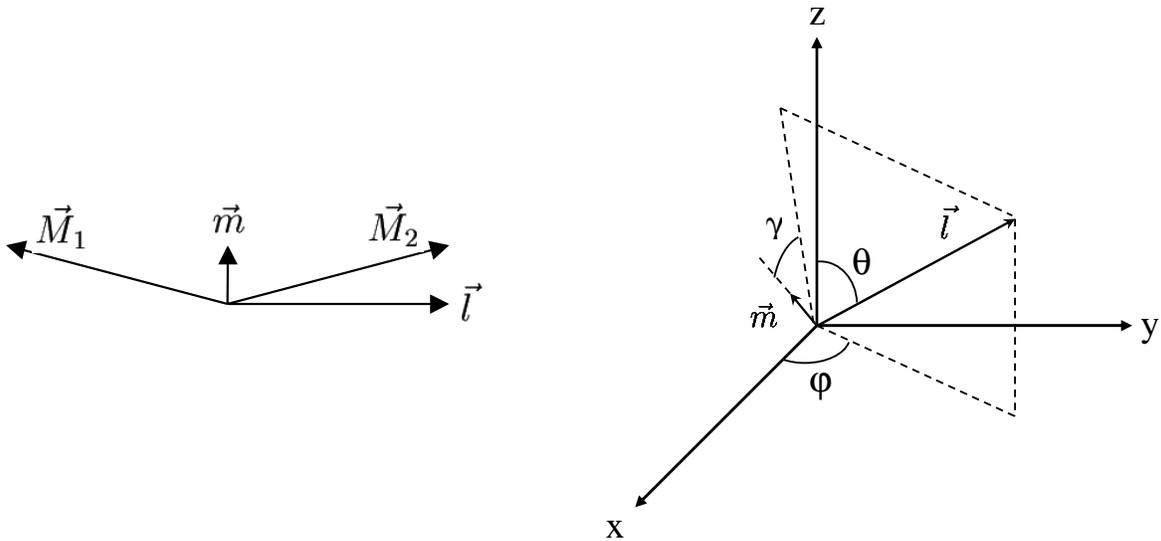


FIG. 5.1 : Représentation irréductible des deux sous-réseaux M_1 et M_2 .

5.1). Ils caractérisent la colinéarité ou l'anticolinéarité de \vec{M}_1 et \vec{M}_2 , en d'autres termes, \vec{m} correspond au centre de la zone de brillouin ($q = 0$) et \vec{l} au bord de zone ($q = \pi$).

Dans cette représentation, l'hamiltonien magnétique s'écrit :

$$\mathcal{H} = \frac{\lambda}{2}m^2 + \frac{a}{2}(m_z^2 + l_z^2) - \vec{h} \cdot \vec{m} \quad (5.3)$$

où λ^1 représente l'échange, a l'anisotropie et h le champ magnétique.

État fondamental

Dans ce paragraphe, nous supposons le champ magnétique statique orienté uniquement suivant z , mais nous donnerons également les résultats pour un champ perpendiculaire à z .

La première étape consiste à trouver l'état fondamental du système en minimisant (5.3). Pour ce faire réécrivons l'énergie sous la forme [7] :

$$\mathcal{H} = \frac{\lambda}{2}m^2 + \frac{a}{2}(m^2 \cos^2 \gamma \sin^2 \theta + (1 - m^2) \cos^2 \theta) - h_z m \cos \gamma \sin \theta \quad (5.4)$$

et dérivons-la pas rapport à m , θ et γ :

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m} = m(\lambda + a(\cos^2 \gamma \sin^2 \theta - \cos^2 \theta)) - h \sin \theta \cos \gamma = 0 \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \theta} = a \cos \theta \sin \theta (m^2 (\cos^2 \gamma + 1) - 1) - hm \cos \theta \cos \gamma = 0 \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \gamma} = m \sin \gamma (h \sin \theta - am \cos^2 \gamma) = 0 \end{cases} \quad (5.5)$$

En champ magnétique nul, les solutions qui satisfont (5.5) sont :

$$m = 0, \theta = 0, l = 1 \Rightarrow E = \frac{a}{2} \quad (1)$$

$$m = 0, \theta = \frac{\pi}{2}, l = 1 \Rightarrow E = 0 \quad (2)$$

L'état fondamental va donc dépendre du signe de a . Pour $a < 0$, l'état (1) possède la plus petite énergie, l'anisotropie est de type "axe facile" car elle aligne les moments suivant z ($\vec{l} \parallel z$). Pour $a > 0$, en revanche, c'est l'état (2) qui est le minimum d'énergie, l'anisotropie est de type "plan facile" car les moments sont plaqués dans le plan perpendiculaire à z ($\vec{l} \perp z$) et d'orientation dégénérée dans ce plan.

¹ $\lambda = 4JM_0$ et $h = 2M_0H$

En présence du champ h , l'état fondamental va se modifier. En reprenant les calculs précédents on obtient trois phases possibles :

$$m = 0, \theta = 0 \Rightarrow E = \frac{a}{2} \quad (1)$$

$$m = \frac{h}{\lambda + a}, \theta = \frac{\pi}{2}, \gamma = 0 \Rightarrow E = \frac{-h^2}{2(\lambda + a)} \quad (2)$$

$$m = 1, \gamma = 0 \Rightarrow E = \frac{(\lambda + a)}{2} - h \quad (3)$$

L'état (3) correspond à une phase saturée, c'est-à-dire que tous les spins sont alignés suivant le champ magnétique ($l = 0$). Cet état n'étant accessible qu'à fort champ (plus grand que l'échange), nous ne nous en occuperons pas ici.

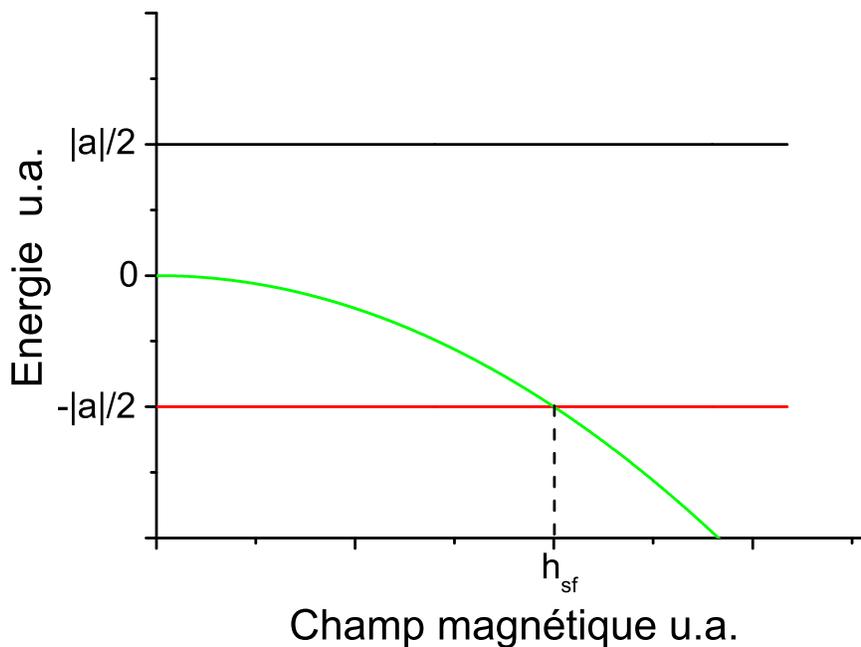


FIG. 5.2 : Énergie d'un système uniaxial en présence d'un champ magnétique.

A partir de la figure 5.2 on voit que si $a > 0$ ("plan facile"), quelque soit h , la phase correspondante à la solution (2) est l'état fondamental. En revanche si $a < 0$ ("axe facile"), pour des faibles valeurs de h , l'état collinéaire (1) est le fondamental jusqu'à ce que le champ atteigne une valeur critique $h_{SF} \simeq \sqrt{\lambda|a|}$ où le système opère une transition dite *spin flop* (transition du premier ordre) qui fait passer l'aimantation m d'une valeur nulle à une valeur finie (Fig. 5.3).

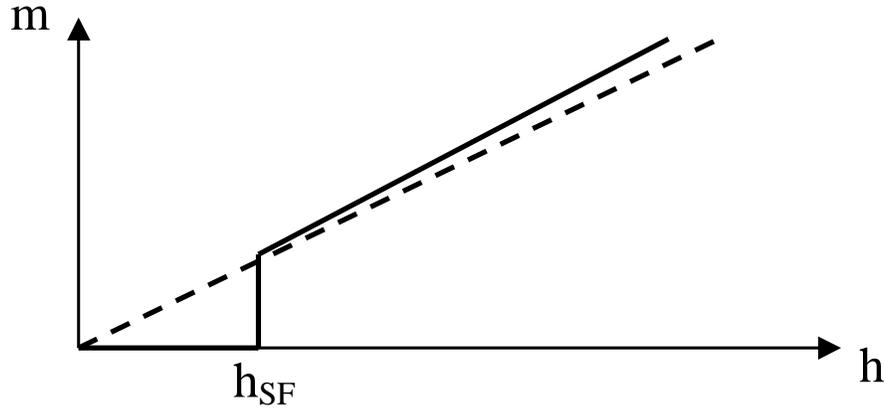


FIG. 5.3 : Courbe d'aimantation pour un champ magnétique statique $h\|z$: en pointillé pour $a > 0$ et en trait plein pour $a < 0$

Pour un champ magnétique perpendiculaire à z les phases possibles sont :

$$\begin{aligned}
 a < 0 : \quad m &= \frac{h}{\lambda + |a|}, \quad \theta = 0, \quad \gamma = \frac{\pi}{2} \\
 a > 0 : \quad m &= \frac{h}{\lambda}, \quad \theta = \frac{\pi}{2}, \quad \gamma = \frac{\pi}{2}
 \end{aligned}$$

Modes de résonance

La détermination du spectre des fréquences est basée sur une approche de linéarisation des équations de mouvement de m et l . Dans cette approximation, les solutions des équations dynamiques sont du type :

$$\begin{aligned}
 m(t) &= m + \delta m(t) \\
 \delta m(t) &\ll m \\
 \delta m(t) &\sim e^{i\omega t}
 \end{aligned}$$

A partir de cette hypothèse, nous allons utiliser la relation de dérivation des opérateurs à l'aide de l'hamiltonien (5.3) :

$$\dot{\mathcal{A}} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \mathcal{A}] \quad (5.6)$$

pour calculer les six équations couplées :

$$[\mathcal{H}; m_x] = i\omega m_x = a(m_y m_z + l_y l_z) - h_z m_y + h_y m_z \quad (5.7)$$

$$[\mathcal{H}, m_y] = i\omega m_y = a(-m_x m_z - l_x l_z) + h_z m_x \quad (5.8)$$

$$[\mathcal{H}, m_z] = i\omega m_z = -h_y m_x \quad (5.9)$$

$$[\mathcal{H}, l_x] = i\omega l_x = (\lambda + a)m_z l_y - (\lambda - a)m_y l_z - h_z l_y + h_y l_z \quad (5.10)$$

$$[\mathcal{H}, l_y] = i\omega l_y = -(\lambda + a)m_z l_x + (\lambda - a)m_x l_z + h_z l_x \quad (5.11)$$

$$[\mathcal{H}, l_z] = i\omega l_z = \lambda(m_y l_x - m_x l_y) - h_y l_x \quad (5.12)$$

Il nous faut maintenant linéariser ces équations à l'aide des états fondamentaux trouvés précédemment. Le produit de deux coordonnées m_α et m_β se décompose comme :

$$\begin{aligned} m_\alpha m_\beta &= (\bar{m}_\alpha + \tilde{m}_\alpha(t))(\bar{m}_\beta + \tilde{m}_\beta(t)) \\ &= \bar{m}_\alpha \bar{m}_\beta + \bar{m}_\beta \tilde{m}_\alpha(t) + \bar{m}_\alpha \tilde{m}_\beta(t) + \tilde{m}_\alpha(t) \tilde{m}_\beta(t) \end{aligned}$$

Le premier terme est nul (ou s'annule avec d'autres termes de l'équation) et le dernier terme est à l'ordre deux et sera donc négligé.

Nous n'allons nous intéresser ici qu'au cas $a > 0$ ("plan facile") et champ magnétique suivant z mais nous donnerons les résultats des trois autres cas à la fin. Nous avons vu que l'état fondamental pour ce cas est :

$$m_z = m = \frac{h}{\lambda + a}, \quad l = l_\perp \simeq 1 \quad (5.13)$$

l peut avoir toutes les orientations dans le plan perpendiculaire à z . Toutefois nous allons arbitrairement choisir l'axe y comme axe d'orientation de l . La linéarisation des équations (5.7) à (5.12) conduit à :

$$i\omega \tilde{m}_x = (am - h)\tilde{m}_y + a\tilde{l}_z \quad (5.14)$$

$$i\omega \tilde{m}_y = -(am - h)\tilde{m}_x \quad (5.15)$$

$$i\omega \tilde{m}_z = 0 \quad (5.16)$$

$$i\omega \tilde{l}_x = (\lambda + a)\tilde{m}_z + ((\lambda + a)m - h)\tilde{l}_y \quad (5.17)$$

$$i\omega \tilde{l}_y = -((\lambda + a)m - h)\tilde{l}_x \quad (5.18)$$

$$i\omega \tilde{l}_z = \lambda \tilde{m}_x \quad (5.19)$$

Les équations sont alors découplées en deux blocs : $\tilde{m}_x, \tilde{m}_y, \tilde{l}_z$ et $\tilde{m}_z, \tilde{l}_x, \tilde{l}_y$. Trouver les modes propres de résonance, revient à calculer les valeurs de ω pour lesquelles les déterminants des matrices \mathcal{M}_F et \mathcal{M}_{AF} sont nulles :

$$\mathcal{M}_F = \begin{pmatrix} -i\omega & am - h & a \\ -(am - h) & -i\omega & 0 \\ \lambda & 0 & -i\omega \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

$$\mathcal{M}_{AF} = \begin{pmatrix} -i\omega & 0 & 0 \\ \lambda + a & -i\omega & (\lambda + a)m - h \\ 0 & -(\lambda + a)m + h & -i\omega \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

\mathcal{M}_F est représenté dans l'espace vectoriel $(\tilde{m}_x, \tilde{m}_y, \tilde{l}_z)$ et \mathcal{M}_{AF} dans $(\tilde{m}_z, \tilde{l}_x, \tilde{l}_y)$

$$\det \mathcal{M}_F = 0 \Rightarrow \omega_F^2 \simeq \lambda a + h^2 \quad (5.22)$$

$$\det \mathcal{M}_{AF} = 0 \Rightarrow \omega_{AF}^2 = 0 \quad (5.23)$$

Le mode ω_F est donc quadratique avec un gap $\Delta = \sqrt{\lambda a}$ qui a comme origine l'anisotropie. Le mode ω_{AF} est, quant à lui, nul quelle que soit la valeur du champ magnétique h_z . Ceci est dû au fait que l'orientation de \vec{l} est dégénérée dans le plan (xy) .

En absence d'anisotropie, le système est totalement symétrique et les modes de résonance sont des modes mous (Goldstone) donc sans gap. La présence d'une anisotropie suivant z brise la symétrie par rapport à cet axe ce qui crée un mode à gap. Cependant l'anisotropie uniaxe garde la symétrie dans le plan perpendiculaire à z ce qui préserve le deuxième mode sans gap. On peut donc aisément comprendre qu'en présence d'une anisotropie biaxiale (symétrie orthorhombique) ce second mode soit aussi gappé.

5.1.2 Anisotropie antisymétrique

Dans le paragraphe précédent nous avons vu l'effet de l'anisotropie symétrique sur le spectre antiferromagnétique. Voyons maintenant le rôle d'un autre type d'anisotropie : l'anisotropie antisymétrique qui couple m avec l . Ce terme antisymétrique possède deux origines microscopiques : l'anisotropie ionique et l'interaction de *Dzyaloshinskii-Moriya* (DM). Or dans les systèmes de spin $S = 1/2$, il n'y a pas d'anisotropie ionique et on peut donc restreindre l'étude au cas de l'interaction DM seule. Dans la représentation m et l ,

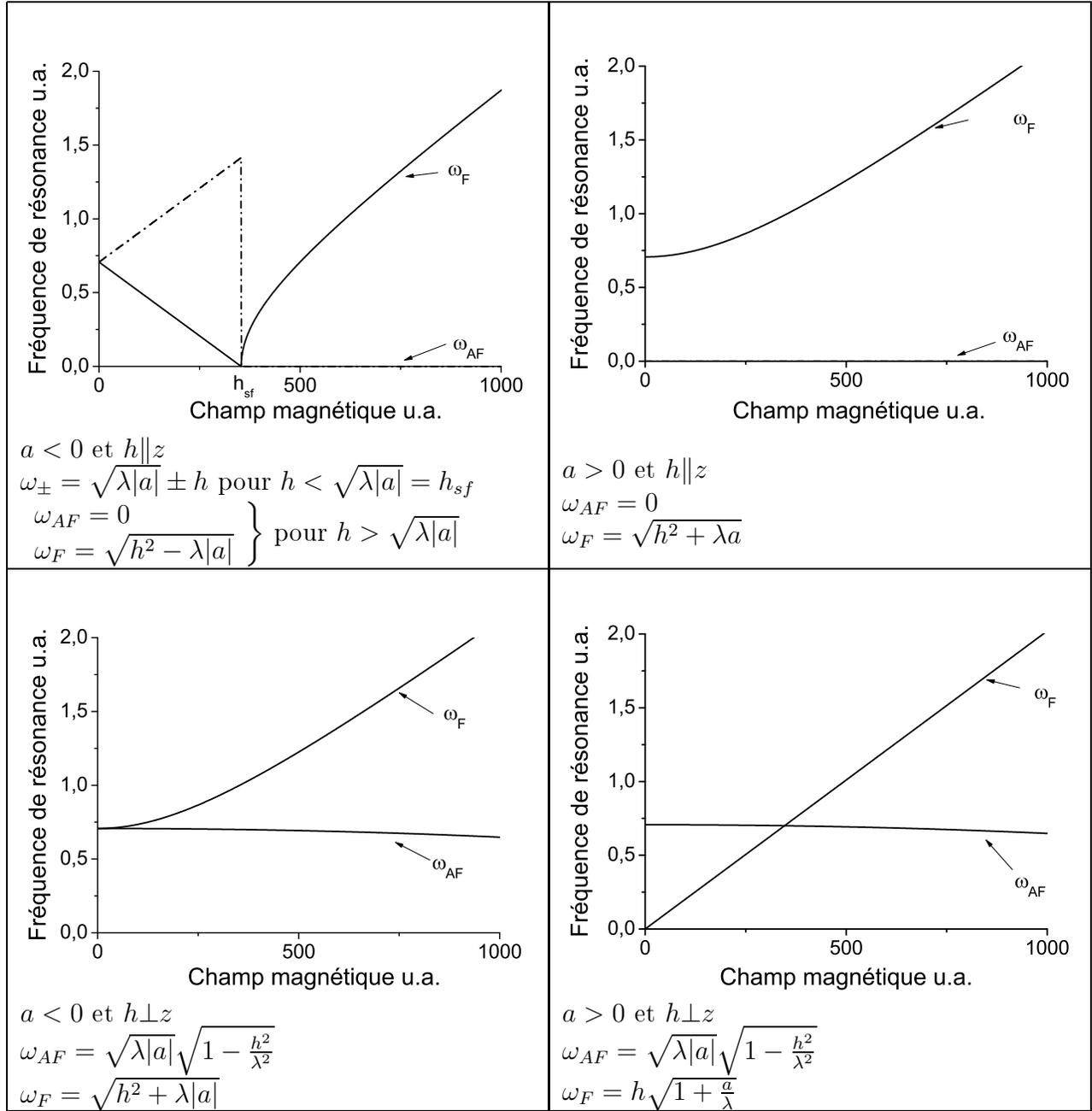


FIG. 5.4 : Spectres des résonances antiferromagnétiques pour un système uniaxial avec une anisotropie axe facile ($a < 0$) et plan facile ($a > 0$) et pour un champ magnétique suivant z et perpendiculaire à z

le terme DM exposé en (1.2) devient² :

$$\vec{D} \cdot (\vec{M}_1 \wedge \vec{M}_2) \longrightarrow \vec{d} \cdot (\vec{m} \wedge \vec{l}) \quad (5.24)$$

Dans la suite, nous supposerons que \vec{d} est orienté suivant z :

$$d_z (\vec{m} \wedge \vec{l})_z \quad (5.25)$$

État fondamental

Regardons comment va agir cette anisotropie sur l'état fondamental du système étudié précédemment

$$\mathcal{H} = \frac{\lambda}{2} m^2 + \frac{a}{2} (m_z^2 + l_z^2) - d(m_x l_y - m_y l_x) - \vec{h} \cdot \vec{m} \quad (5.26)$$

Soit en fonction de m , θ et γ :

$$E = \frac{\lambda}{2} m^2 + \frac{a}{2} (m^2 \cos^2 \gamma \sin^2 \theta + (1 - m^2) \cos^2 \theta) - dm \sqrt{1 - m^2} \sin \theta \sin \gamma - h_z m \cos \gamma \sin \theta - h_{\perp} m \sin \gamma \quad (5.27)$$

Comme précédemment, le calcul de l'état fondamental se fait en minimisant l'énergie par m , θ et γ (voir (5.5)).

En champ magnétique nul, deux états sont possibles :

$$m = 0, \sin \theta = 0, l = 1 \Rightarrow E = \frac{a}{2} \quad (1)$$

$$m \simeq \frac{d}{\lambda}, \cos \theta = 0, \cos \gamma = 0, \forall \varphi \Rightarrow E = -\frac{d^2}{2\lambda} \quad (2)$$

L'interaction de DM seule ($a = 0$) agit donc sur le système comme une anisotropie de type "plan facile" à ceci près qu'elle dévie les moments magnétiques de leur position collinéaire ce qui crée un petit moment magnétique résultant m (état 2). En présence d'anisotropie symétrique ($a \neq 0$), l'état fondamental dépend des valeurs relatives de a et d qui correspondent également aux conditions de stabilité des modes de résonance (5.48) :

- si $d^2 + \lambda a < 0$, l'état collinéaire compensé (1) est le fondamental, \vec{l} est suivant z et il n'y a pas de moment m .

² $\vec{d} = 2\vec{D}M_0$

- si $d^2 + \lambda a > 0$ les moments magnétiques sont dans le plan xy et forment un moment m dans ce plan (2).

Dans la suite nous nous intéresserons uniquement au cas où $d^2 + \lambda a > 0$.

En présence d'un champ magnétique h_\perp perpendiculaire à z , un moment magnétique induit par ce champ s'ajoute au moment spontané dû à l'interaction DM :

$$m_\perp \simeq \frac{d + h_\perp}{\lambda} \quad (5.28)$$

Si ce champ est suivant z (h_z), un moment magnétique indépendant de d apparaît :

$$m_z \simeq \frac{h_z}{\lambda} \quad (5.29)$$

Le champ alterné dû à l'interaction DM. De façon analogue au champ uniforme qui se couple avec m , on peut définir un champ alterné effectif qui agit sur le moment alterné l .

Prenons par exemple le terme $d_z m_x l_y$. Le moment alterné l_y voit un champ effectif alterné $h_{st}^{eff} = d_z m_x$. Avec $m_x = (d_z + h_x)/\lambda$, on a :

$$h_{st}^{eff} = \frac{d_z^2}{\lambda} + \frac{d_z h_x}{\lambda} \quad (5.30)$$

ainsi par l'intermédiaire de l'interaction DM (d_z), un champ magnétique uniforme (h_x) induit un champ alterné $h_{st} = d_z h_x / \lambda$ (appelé *staggered field* dans la littérature). Dans le cas général, on peut montrer que [9] :

$$\vec{h}_{st} = [\vec{d} \wedge \vec{m}] / \lambda \quad \text{avec} \quad \vec{m} = \chi \vec{h} \quad (5.31)$$

Immédiatement, on voit de cette équation que \vec{h}_{st} est orthogonal à \vec{h} .

Comme nous le verrons dans la suite, h_{st} modifie grandement la forme des spectres antiferromagnétiques (Fig.5.5).

Modes de résonance

Pour déterminer le spectre antiferromagnétique, reprenons le schéma de calcul précédent avec l'hamiltonien (5.3). Nous obtenons les six équations couplées (on prend $h_\perp = h_y$ et $\lambda \gg a$) :

$$i\omega m_x = a(m_y m_z + l_y l_z) + d(m_x l_z - m_z l_x) - h_z m_y + h_y m_z \quad (5.32)$$

$$i\omega m_y = -a(m_x m_z + l_x l_z) - d(m_z l_y - m_y l_z) + h_z m_x \quad (5.33)$$

$$i\omega m_z = -h_y m_x \quad (5.34)$$

$$i\omega l_x = \lambda(m_z l_y - m_y l_z) + d(m_x m_z - l_x l_z) - h_z l_y + h_y l_z \quad (5.35)$$

$$i\omega l_y = -\lambda(m_z l_x - m_x l_y) - d(l_y l_z - m_y m_z) + h_z l_x \quad (5.36)$$

$$i\omega l_z = \lambda(m_y l_x - m_x l_y) - d(m_x^2 - l_y^2 - l_x^2 + m_y^2) - h_y l_x \quad (5.37)$$

La linéarisation s'effectue en utilisant l'état fondamental trouvé en (5.28) et (5.29) :

$$\bar{m}_y = \frac{d + h_y}{\lambda}, \quad \bar{m}_z = \frac{h_z}{\lambda}, \quad l_x = -l \simeq 1$$

$$i\omega \tilde{m}_x = (a\bar{m}_y + d + h_y)\tilde{m}_z + d\bar{m}_z \tilde{l}_x - h_z \tilde{m}_y \quad (5.38)$$

$$i\omega \tilde{m}_y = (-a\bar{m}_z + h_z)\tilde{m}_x + (a + d\bar{m}_y)\tilde{l}_z - d\bar{m}_z \tilde{l}_y \quad (5.39)$$

$$i\omega \tilde{m}_z = -h_y \tilde{m}_x \quad (5.40)$$

$$i\omega \tilde{l}_x = (\lambda\bar{m}_z - h_z)\tilde{l}_y + d\bar{m}_z \tilde{m}_x + (-\lambda\bar{m}_y + d + h_y)\tilde{l}_z \quad (5.41)$$

$$i\omega \tilde{l}_y = d\bar{m}_z \tilde{m}_y + (\lambda + d\bar{m}_y)\tilde{m}_z + (-\lambda\bar{m}_z + h_z)\tilde{l}_x \quad (5.42)$$

$$i\omega \tilde{l}_z = -(\lambda + 2d)\tilde{m}_y + (\lambda\bar{m}_y - 2d - h_y)\tilde{l}_x \quad (5.43)$$

Champ perpendiculaire. Commençons par l'étude du cas où le champ magnétique est perpendiculaire à z : $h_z = 0$, $m_z = 0$, $h_y = h$, $m_y = m = \frac{h+d}{\lambda}$. Le système d'équation (5.38) à (5.43) se simplifie et se découple en deux systèmes d'équations linéaires :

$$\begin{cases} i\omega \tilde{m}_x = (am + d + h)\tilde{m}_z \\ i\omega \tilde{m}_z = -h\tilde{m}_x \\ i\omega \tilde{l}_y = (\lambda + d)\tilde{m}_z \end{cases} \quad (5.44)$$

$$\begin{cases} i\omega \tilde{m}_y = (a + dm)\tilde{l}_z \\ i\omega \tilde{l}_x = (-\lambda m + d + h)\tilde{l}_z \\ i\omega \tilde{l}_z = (\lambda m - 2d - h)\tilde{l}_x - (\lambda + 2dm)\tilde{m}_y \end{cases} \quad (5.45)$$

Les modes de résonance sont les solutions de $\det \mathcal{M}_F = 0$ et $\det \mathcal{M}_{AF} = 0$ avec :

$$\mathcal{M}_{AF} = \begin{pmatrix} -i\omega & 0 & (a + dm) \\ 0 & -i\omega & (-\lambda m + d + h) \\ -(\lambda + 2dm) & (\lambda m - 2d - h) & -i\omega \end{pmatrix} \quad (5.46)$$

$$\mathcal{M}_F = \begin{pmatrix} -i\omega & (am + d + h) & 0 \\ -h & -i\omega & 0 \\ 0 & (\lambda + d) & -i\omega \end{pmatrix} \quad (5.47)$$

Ce qui conduit à :

$$\boxed{\begin{aligned} \omega_F &= \sqrt{h^2 + hd} \\ \omega_{AF} &= \sqrt{(\lambda a + d^2) + hd} \end{aligned}} \quad (5.48)$$

Nous pouvons comparer ces résultats aux spectres trouvés précédemment pour le cas d'une anisotropie plan facile avec $h \perp z^3$.

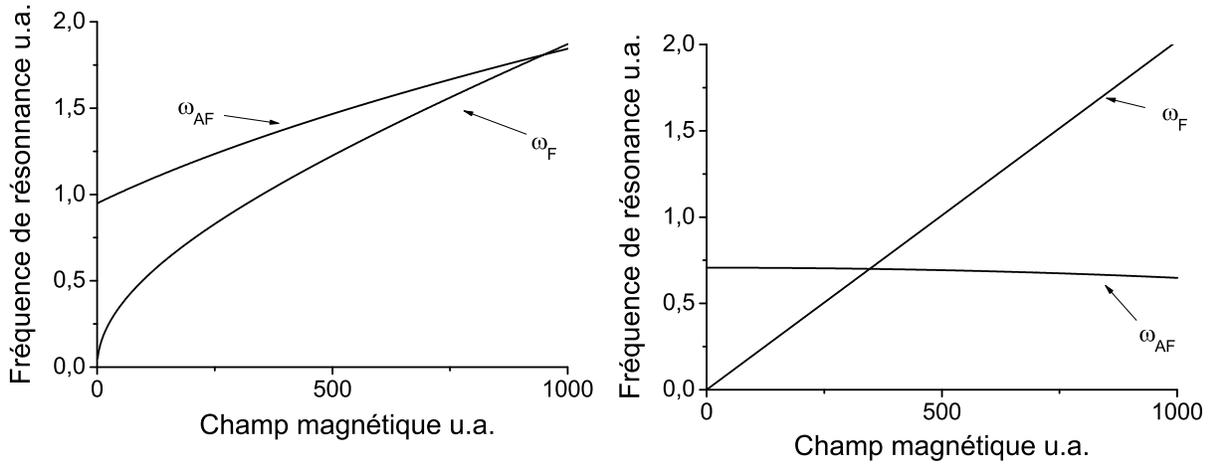


FIG. 5.5 : Spectres de résonances antiferromagnétiques pour $h \perp z$: à gauche dans le cas interaction DM + anisotropie, à droite pour le cas d'une anisotropie de type "plan facile" seule.

Le mode ω_F n'est perturbé qu'à faible champ mais sa forme est très caractéristique de l'interaction DM. Le mode ω_{AF} est, quant à lui, bien plus modifié. Relativement plat et donc indépendant de h quand $d = 0$, il est maintenant fortement lié au champ magnétique. Ceci est dû au fait que d couple h au moment alterné l ce qui induit un champ magnétique alterné h_{st} (5.25).

³Notons que si $d = 0$ on retrouve bien les résultats d'un système plan facile avec $h \perp z$

Autre source de champ alterné. Une autre source de champ alterné induit provient de la basse symétrie locale. Pour s'en convaincre, reprenons la structure du $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Dans une maille élémentaire, chaque chaîne est composée de deux sites non équivalents que l'on peut représenter par la figure 5.6. Les tenseurs g ne sont pas diagonaux dans le repère de la chaîne.

Lorsqu'on applique un champ magnétique \vec{H} le long de l'axe de la chaîne (c), il induit des

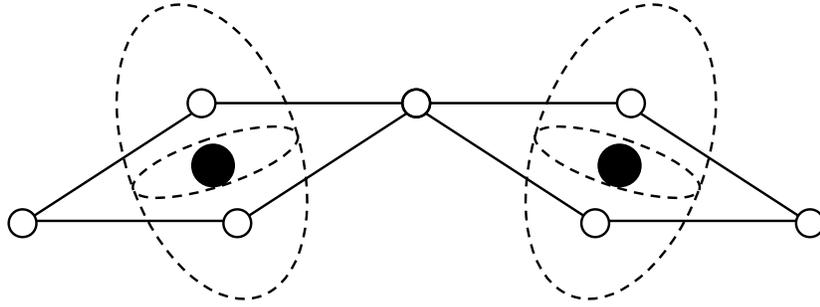


FIG. 5.6 : Représentation schématique de la maille élémentaire d'une chaîne de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Les cercles blancs et noirs représentent l'oxygène et le cuivre. Les ellipsoïdes en pointillés sont les tenseurs g de chaque plaquette.

moments magnétiques $\delta\vec{M}$ (conséquence de l'interaction Zeeman). Dans le cas présent, l'orientation du tenseur g local dans le repère de la chaîne fait qu'il possède des termes non diagonaux. Les moments induits $\delta\vec{M}$ ne sont plus parallèles au champ \vec{H} ce qui se manifeste par l'apparition d'un moment perpendiculaire à \vec{H} . Par symétrie on voit que ces moments perpendiculaires sont alternés entre chaque site voisin. Cette alternance du

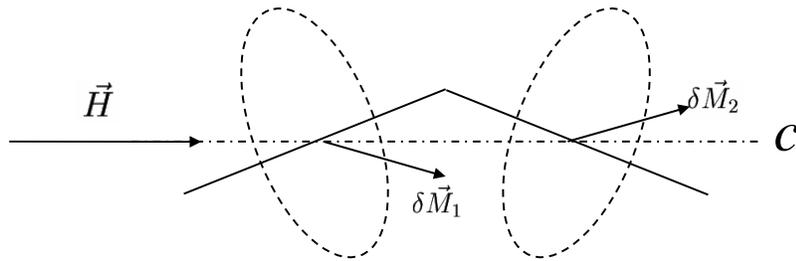


FIG. 5.7 : Orientation des moments magnétiques induits par le champ \vec{H} .

tenseur g se caractérise par l'apparition dans l'hamiltonien d'un nouveau terme [7] :

$$\tau h_x l_y \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{g_{xy}}{g_{yy}} \quad (5.49)$$

Comme nous l'avons vu pour le cas de l'interaction DM, l_y voit τh_x comme un champ alterné h_{st} qui se couple avec lui :

$$h_{st} = \tau h_y$$

Plus généralement on peut montrer que :

$$\vec{h}_{st} = [\tau] \vec{h} \quad (5.50)$$

Si l'effet de (5.49) est négligeable sur l'état fondamental, il en est tout autre sur le spectre dynamique. En reprenant les calculs précédents on montre que :

$$\omega_F = \sqrt{h^2 + (d + \tau\lambda)h} = \sqrt{h^2 + h_{st}\lambda h} \quad (5.51)$$

$$\omega_{AF} = \sqrt{(\lambda a + d^2) + (d + \tau\lambda)h} = \sqrt{(\lambda a + d^2) + h_{st}\lambda h} \quad (5.52)$$

τ a donc pour conséquence de renormaliser $d \rightarrow \tilde{d} = d + \tau\lambda$, mais n'a pas d'influence sur le gap.

Clairement, il existe deux sources pouvant créer un champ alterné \vec{h}_{st} : l'interaction DM (5.24) et la basse symétrie locale (5.50) :

$$\vec{h}_{st} = [\vec{d} \wedge \vec{m}] / \lambda + \tau \vec{h} \quad (5.53)$$

Champ parallèle. Voyons maintenant le cas où le champ magnétique est parallèle à z : $h_z = h$, $m_z = \frac{h}{\lambda}$, $h_y = 0$, $m_y = \frac{d}{\lambda}$. Immédiatement, on remarque qu'un problème se pose : l'aimantation n'est plus orientée suivant un axe cristallographique mais suivant une combinaison de deux directions (m_y et m_z) ce qui brise la symétrie globale du cristal. Contrairement aux cas précédents, le système des six équations (5.38) à (5.43) ne peut plus se découpler en deux systèmes de trois équations. Le calcul des modes propres est donc plus difficile car il nécessite le calcul du déterminant d'une matrice 6x6. Bien que fastidieux, ce calcul ne présente aucune difficulté majeure. On peut cependant contourner ce problème en posant $\lambda \gg d \gg a$ ce qui permet de découpler à nouveau le système et conduit à :

$$\omega_F = \sqrt{(d^2 + \lambda a) + h^2} \quad (5.54)$$

$$\omega_{AF} = 0 \quad (5.55)$$

Ces valeurs sont à comparer à celles trouvées dans le cas d'une anisotropie de type

"plan facile" (5.22) et (5.23). Dans cette configuration ($\vec{h}||\vec{d}$) le terme $\vec{d}h$ vu en (5.48) est nul et n'a donc aucune influence sur les modes de résonance. L'interaction DM n'a aucune influence sur la dépendance fréquence-champ des modes. De tels résultats sont compréhensibles. En effet, nous avons vu que l'interaction DM joue un rôle équivalent à une anisotropie plan facile à ceci près qu'elle peut créer un champ alterné induit. Or ce phénomène n'est possible que si \vec{h} forme un angle avec l'axe d'anisotropie z , ce qui n'est pas le cas dans notre configuration actuelle. Dans le cas d'une anisotropie biaxiale le mode ω_{AF} possède un gap (Fig. 5.8).

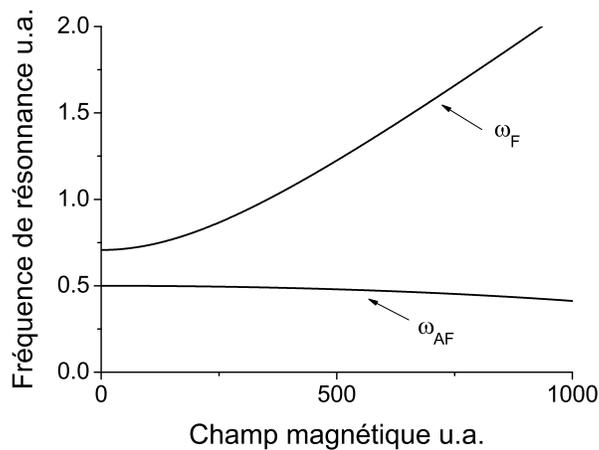


FIG. 5.8 : Spectres de résonance antiferromagnétique pour $h||z$ dans une anisotropie biaxiale

5.2 La résonance antiferromagnétique de BaCu₂Ge₂O₇

Nous venons de voir en quoi la résonance antiferromagnétique nous était indispensable pour mesurer certaines propriétés intrinsèques de notre composé. Nous avons effectué les mesures de résonance antiferromagnétique au *Physikalisches Institut von Frankfurt* à l'aide du spectromètre décrit au chapitre 2. La température de Néel de BaCu₂Ge₂O₇ est $T_N = 8.6K$ mais la théorie de résonance antiferromagnétique suppose une température nulle. Il faut donc mettre l'échantillon sous une température la plus basse possible. Pour ce faire, nous avons utilisé un système de pompage sur l'hélium liquide qui a abaissé son point d'ébullition à 1.5K. Par ailleurs cette température est restée extrêmement stable tout au long des mesures.

Dans un souci de rigueur, nous avons réalisé nos mesures sur deux échantillons de masses

et formes différentes : G1F et G2F, chaque spectre contient deux fois les signaux RAFM, l'un correspond à l'augmentation du champ magnétique et l'autre à sa diminution et les pools de mesures se sont faits sur plusieurs mois d'intervalle.

Pour réaliser les courbes de dépendance fréquence-champ sur le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ nous avons à notre disposition plusieurs sources de micro-onde nous permettant d'avoir différentes fréquences discrètes entre 20GHz et 134GHz.

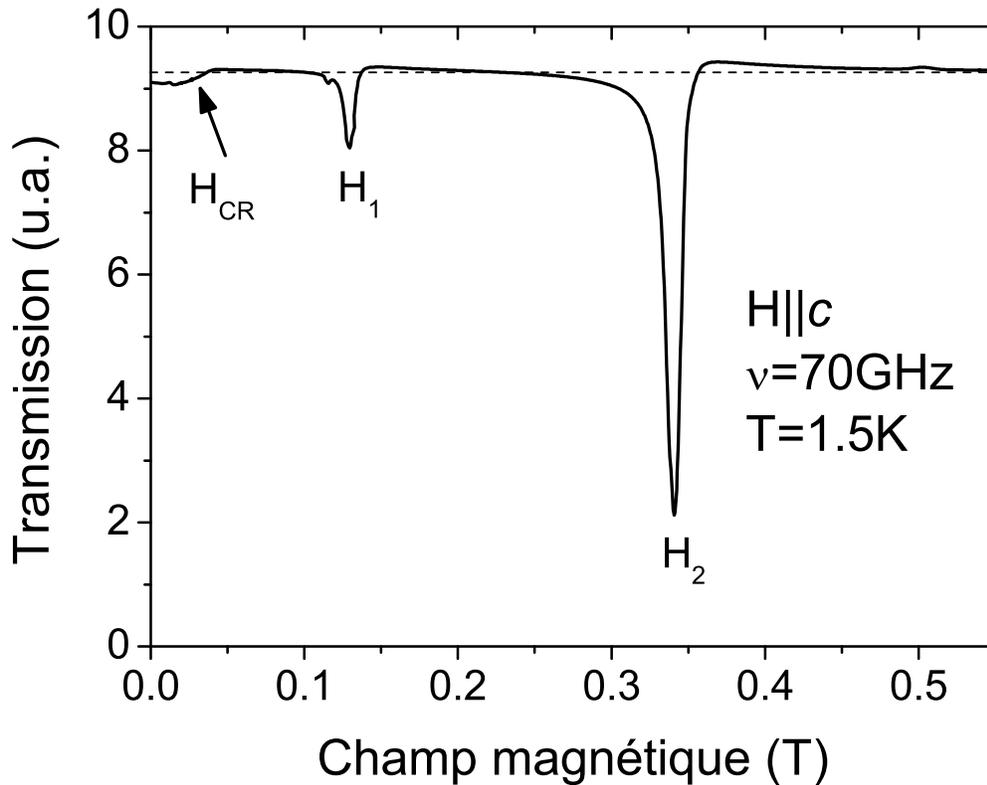


FIG. 5.9 : Spectre RAFM en transmission de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ à $T = 1.5\text{K}$ et $\nu = 70\text{GHz}$. $H||c$

Un exemple de spectre RAFM à $T = 1.5\text{K}$, pour un champ magnétique statique suivant l'axe c du cristal et pour une fréquence micro-onde de 70GHz est représenté sur la figure 5.9. On observe trois signaux notés H_{CR} , H_1 et H_2 , mais généralement seulement deux au maximum sont susceptibles d'être des résonances antiferromagnétiques.

Regardons de plus près cette variation de transmission en H_{CR} . Elle est indépendante de la fréquence (nous l'avons observée sur d'autres spectres où nous utilisons une source micro-onde différente) et s'établit pour un champ de $30 \pm 10\text{mT}$. De plus elle n'est visible

que lorsque H est suivant c . Ce signal correspond en fait à la réaction du système de mesure quand le moment magnétique passe d'une orientation perpendiculaire à c à une orientation parallèle à celui-ci (voir §4.2).

Remarquons également la présence de dispersion dans le signal de la figure 5.9 (forme asymétrique) ce qui crée un léger décalage de la résonance et donc une erreur sur sa mesure. Cependant cette erreur reste suffisamment faible et est incluse dans la taille des points de mesure (carré et cercle).

Pour chaque fréquence de source micro-onde, les valeurs de champ magnétique pour lesquelles a lieu une résonance sont représentées sur les figures 5.10, 5.11 et 5.12. Les cercles et les carrés pleins représentent chacun un des modes de résonance ω_1 et ω_2 . Les lignes en pointillé ne sont que des guides pour l'oeil.

La figure 5.10 nous montre la dépendance fréquence-champ des modes de résonance quand le champ magnétique est appliqué suivant l'axe a du cristal. Les courbes que décrivent ces points sont similaires aux modes de résonance quand $H \parallel \vec{d}$ voir figure (5.8). La présence de deux gaps en champ nul caractérise un système d'anisotropie biaxiale. Les figures 5.11 et 5.12 illustrent la dépendance fréquence-champ des modes RAFM quand le champ est suivant b et c respectivement. La forme des courbes est très caractéristique et suggère la présence d'un champ alterné h_{st} (voir figure 5.5).

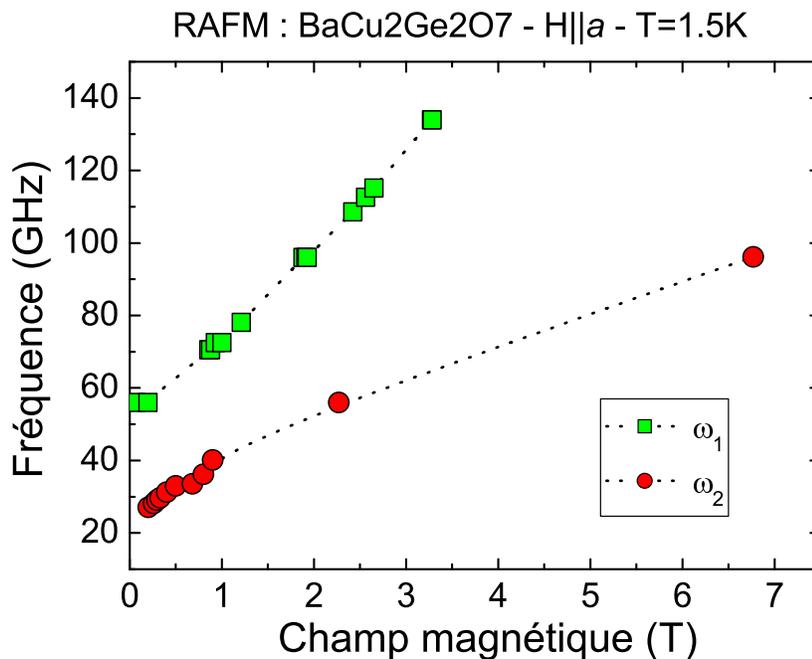


FIG. 5.10 : Dépendance fréquence-champ des résonances antiferromagnétiques de BaCu₂Ge₂O₇ à T=1.5K. H||a

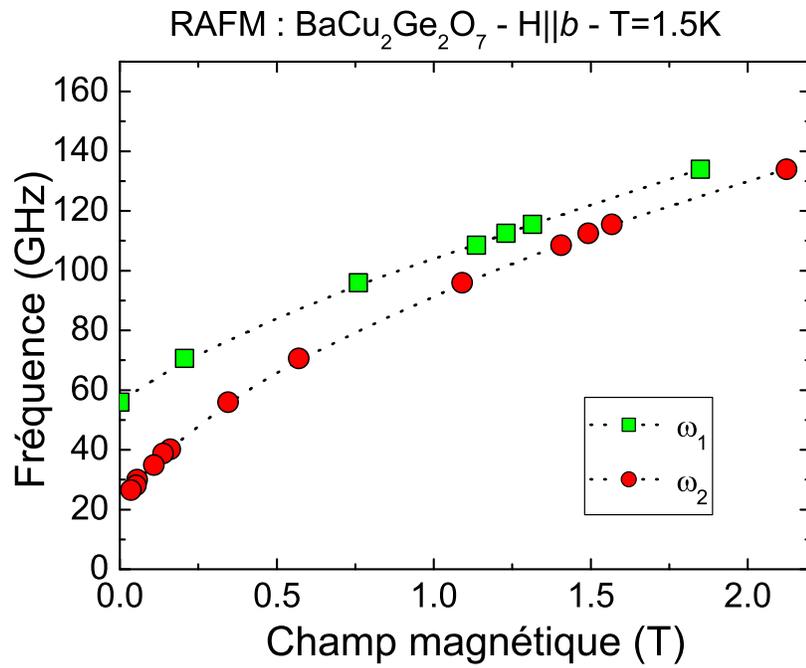


FIG. 5.11 : Dépendance fréquence-champ des résonances antiferromagnétiques de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ à $T=1.5\text{K}$. $H||b$.

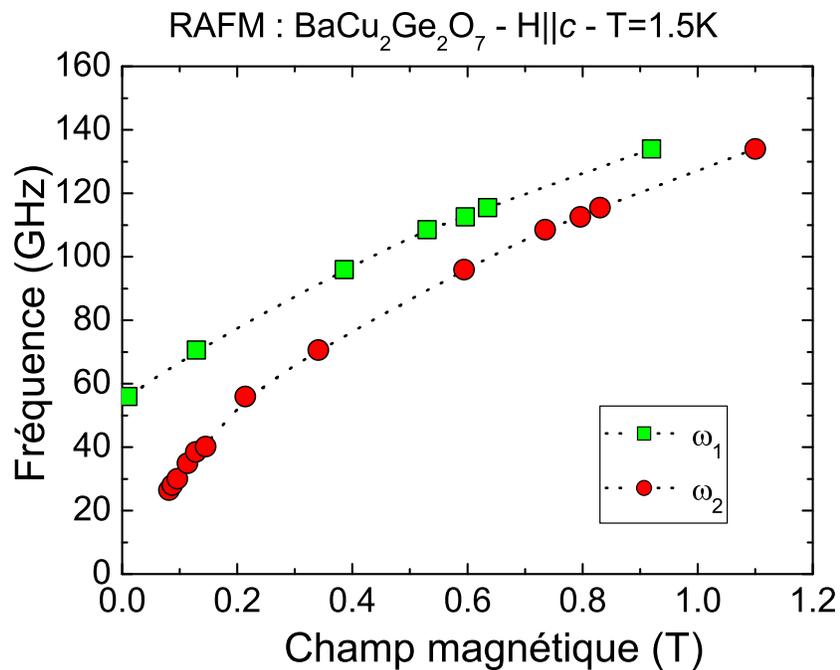


FIG. 5.12 : Dépendance fréquence-champ des résonances antiferromagnétiques de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ à $T=1.5\text{K}$. $H||c$.

5.3 Le modèle théorique

Afin de tirer toutes les informations des spectres de résonances antiferromagnétiques il nous faut un modèle suffisamment rigoureux pour nous permettre de simuler les courbes 5.10, 5.11 et 5.12.

Nous avons vu au § 5.1 que la théorie de la RAFM utilise une approche phénoménologique dont l'hamiltonien est très dépendant de la symétrie du cristal. Le groupe d'espace de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ est orthorhombique P_{nma} (D_{16}^{2H}) et sa maille magnétique contient quatre ions Cu^{2+} . L'approche usuelle consisterait à calculer l'énergie du système de quatre sous-réseaux dans une symétrie orthorhombique. Toutefois, nous avons vu que les chaînes de spins sont très peu couplées entre elles. Nous ne nous intéresserons donc qu'à l'étude d'une seule chaîne de deux sous-réseaux : M_1 et M_2 , mais dans ce cas la symétrie à considérer n'est plus celle du cristal (orthorhombique) mais celle de la chaîne.

Pour un tel système, nous allons utiliser les représentations irréductibles m et l (5.1). A partir du tableau 4.1 nous pouvons construire l'hamiltonien magnétique. La combinaison des termes doit cependant respecter quelques règles : l'énergie étant invariante avec l'application des éléments de symétrie, le produit des éléments du tableau 4.1 doit être positif. De plus l'invariance par renversement du temps [10] oblige l'hamiltonien à ne posséder que des produits d'un nombre pair d'éléments.

Malgré ces règles de symétrie, l'hamiltonien contient encore un très grand nombre de termes, mais en utilisant l'approximation décrite dans la partie §5.1, nous n'allons conserver que les termes à l'ordre 2 en aimantation.

On remarque que deux types de termes peuvent apparaître dans l'hamiltonien : les termes symétriques⁴ ($m_\alpha m_\beta$ et $l_\alpha l_\beta$), et les termes antisymétriques ($m_\alpha l_\beta$).

5.3.1 Etude qualitative des résultats : exposition du modèle

Avant de s'intéresser à une étude quantitative du problème, il nous faut comprendre quels phénomènes conduisent à l'obtention des courbes des figures 5.10, 5.11 et 5.12. Ces figures nous montrent la dépendance fréquence-champ de la résonance antiferromagnétique pour un champ statique suivant a , b et c respectivement. Les courbes pour les axes b et c ont une forme caractéristique de la forte présence d'un champ alterné induit (Fig. 5.5) alors que la figure 5.10(H|| a) ressemble à celui montré en figure 5.8.

Les considérations de symétrie effectuées au chapitre 4 nous ont montré que le vecteur \vec{d} (l'une des sources de la présence de champ alterné h_{st}) se trouve dans le plan perpendiculaire à c et on a vu (5.24) que h_{st} existe lorsque \vec{h} forme un angle avec \vec{d} . Les courbes

⁴ α et β peuvent être égaux

Fig. 5.10 et Fig. 5.11 pourraient s'expliquer si \vec{d} est parallèle à l'axe a du cristal : Lorsque \vec{h} est suivant b , il est perpendiculaire à \vec{d} et crée ainsi un grand h_{st} , et quand il est parallèle à a , il n'induit pas de h_{st} .

Toutefois, cette hypothèse est contradictoire avec les résultats de susceptibilité statique où nous avons montré que \vec{d} forme un angle d'environ 60° avec a . Mais dans ce cas, on observerait h_{st} à la fois suivant b et suivant a .

Comment pouvons-nous relier les résultats statiques du chapitre 4 et les résultats dynamiques ?

La solution va venir de la présence d'une autre source de champ h_{st} : la basse symétrie locale des plaquettes.

La chaîne possède deux sites de cuivre en positions non équivalentes, donc localement, les ions de cuivre ont deux facteurs g dont les signes peuvent changer (Fig. 5.7). On a vu (5.50) que par effet Zeeman, l'application d'un champ magnétique suivant certaines directions peut créer un champ alterné induit. On définit donc un vecteur $\vec{\tau}$ tel que $||\vec{\tau}|| = \tau\lambda$ (5.50) qui possède le même rôle que \vec{d} dans les fréquences de résonance (5.51)(5.52). En revanche, en analysant les formules de l'état fondamental [7] on voit que $\vec{\tau}$ n'intervient pas dans les mesures statiques.

Tout comme \vec{d} , $\vec{\tau}$ est orthogonal à c , leurs repères respectifs ont donc l'axe z en commun. Cependant, le fait que nous soyons dans une symétrie monoclinique laisse x et y libres et, a priori, ils ne sont pas communs pour \vec{d} et $\vec{\tau}$ (contrairement aux symétries d'ordre supérieur qui fixent les axes).

C'est précisément ce dernier point qui va nous permettre d'expliquer les résultats obtenus.

$\vec{\tau}$ et compensation de h_{st}

Sur la figure 5.13 nous avons représenté une configuration possible permettant d'expliquer les mesures RA FM. Le vecteur résultant \vec{d}_{eff} est maintenant suivant a , donc quand on applique un champ magnétique suivant cet axe, aucun champ h_{st} n'apparaît : on obtient ainsi une compensation du champ alterné causé par \vec{d} par le champ alterné induit par le tenseur g . D'autre part, lorsque le champ est suivant b , \vec{d}_{eff} induit un champ h_{st} proportionnel à la projection de \vec{d} et $\vec{\tau}$. Pour finir, si \vec{h} est suivant c , \vec{d} et $\vec{\tau}$ lui sont perpendiculaires et agissent donc dans leur totalité pour créer un champ h_{st} qui sera ainsi plus grand que celui créé quand $H||b$.

Ces résultats semblent cohérents avec les mesures de RA FM. Nous pouvons même aller plus loin en expliquant la légère remontée du mode AFM de la figure 5.10 ($H||a$)

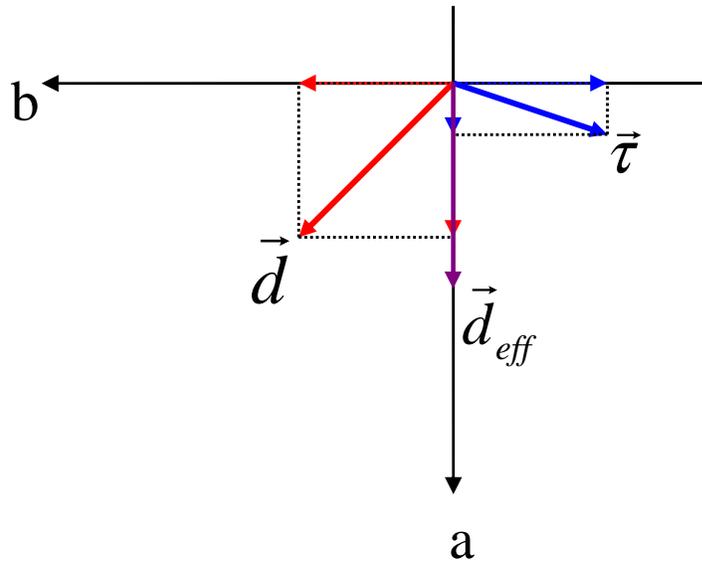


FIG. 5.13 : Représentation de \vec{d}_{eff} et de ses deux composantes \vec{D} et $\vec{\tau}$ dans le repère du cristal.

par la présence d'un petit champ h_{st} . En effet, rien n'oblige une compensation *totale* de h_{st} suivant a . Il est possible que \vec{d}_{eff} forme un angle très faible par rapport à a . Nous verrons dans le paragraphe suivant que cet angle a très peu d'influence sur les valeurs de h_{st} suivant b et c .

Ceci explique également pourquoi, malgré tous nos efforts, aucune orientation ne nous a donné un diagramme fréquence-champ correspondant à $h_{st} = 0$ (Fig. 5.8).

5.3.2 Hamiltonien phénoménologique du modèle

Avant de calculer les modes propres de résonance, il nous faut déterminer l'hamiltonien que nous allons utiliser. Pour cela nous utilisons le tableau 4.1 et nous traiterons séparément dans la suite les termes antisymétriques, symétriques et Zeeman.

Les termes antisymétriques

Les termes antisymétriques sont ceux qui couplent m avec l donc d'après le tableau 4.1 :

$$d_1 m_x l_z + d_2 m_y l_z + d_3 m_z l_x + d_4 m_z l_y \quad (5.56)$$

NB : Dans la symétrie monoclinique de la chaîne, seul l'axe c (portant l'élément de symétrie $\tilde{2}^z$) est défini.

En absence d'anisotropie ionique, on peut réécrire (5.56) comme :

$$d_1(m_x l_z - m_z l_x) + d_2(m_y l_z - m_z l_y) \quad (5.57)$$

d_1 et d_2 sont les composantes d'un vecteur \vec{d} se trouvant dans le plan perpendiculaire à la chaîne. Pour simplifier ces termes nous allons donc choisir comme axe x l'axe portant \vec{d} . Dans ce repère (5.57) devient

$$\boxed{d(m_y l_z - m_z l_y)} \quad (5.58)$$

Ce nouveau repère (x, y, z) sera utilisé par la suite pour définir l'hamiltonien total.

Les termes symétriques

Comme précédemment, les termes symétriques s'obtiennent à partir du tableau 4.1 :

$$m_x^2, m_y^2, m_z^2, l_x^2, l_y^2, l_z^2, m_x m_y, l_x l_y .$$

En premier lieu, on regroupe les éléments isotropes pour former le terme d'échange :

$$\boxed{\frac{\lambda}{2} m^2} \quad (5.59)$$

Restent les termes anisotropes. Pour simplifier le calcul, nous allons supposer que dans une phase antiferromagnétique, l'anisotropie a plus d'emprise sur le moment l ($\simeq 1$) que sur m (beaucoup plus petit que le vecteur antiferromagnétique). C'est pourquoi, nous n'allons garder que les termes faisant intervenir l_α :

$$\boxed{\frac{a}{2} l_x^2 + \frac{b}{2} l_z^2 + c l_x l_y} \quad (5.60)$$

Les termes Zeeman

Lorsqu'on applique un champ magnétique uniforme ($\vec{H}(q = 0)$), il ne peut a priori agir que sur les termes d'aimantation uniformes m :

$$E_Z = \vec{h} \cdot \vec{m} \quad (5.61)$$

Cependant, la faible symétrie locale des chaînes engendre un terme τ qui crée un canal de couplage entre le champ uniforme h et l'aimantation alternée l . Tout se passe comme si \vec{l} voyait un champ magnétique alterné $\tau \vec{h}$.

Pour construire l'hamiltonien phénoménologique de Zeeman, il nous faut donc connaître le tenseur $[g]$:

$$\mathcal{H}_Z = \sum_i \vec{H}[g]\vec{M}_i \quad (5.62)$$

Calcul du tenseur $[g]$ Pour calculer $[g]$ dans le repère de la chaîne, nous allons partir de sa valeur dans le repère d'une plaquette. Nous supposons que la plaquette est idéale c'est-à-dire que le cuivre et les quatre oxygènes qui l'entourent sont co-planaires :

$$[g^p] = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.63)$$

Pour passer du repère de la plaquette à celui de la chaîne, on effectue une rotation de θ autour de l'axe y :

$$[g^c] = \begin{pmatrix} g_{xx}C_\theta^2 + g_{zz}S_\theta^2 & 0 & \Delta g_{xz}C_\theta S_\theta \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ \Delta g_{xz}C_\theta S_\theta & 0 & g_{xx}S_\theta^2 + g_{zz}C_\theta^2 \end{pmatrix} \quad (5.64)$$

avec $C_\theta = \cos \theta$, $S_\theta = \sin \theta$ et $\Delta g_{xz} = g_{xx} - g_{yy}$.

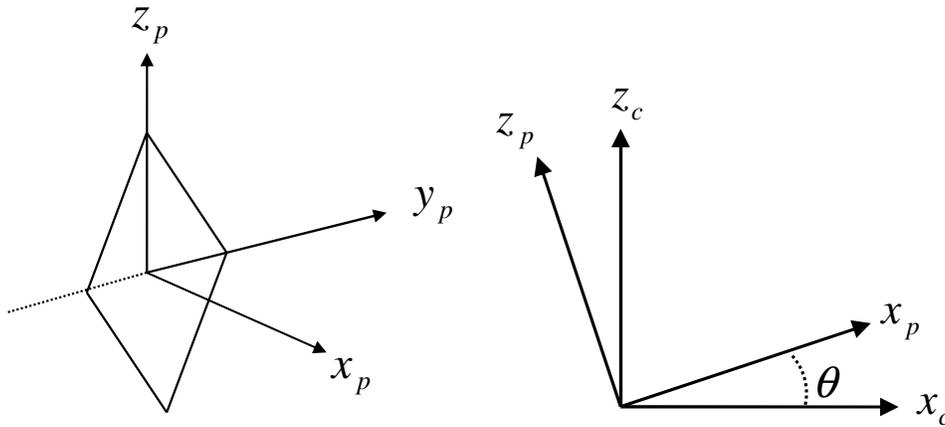


FIG. 5.14 : Représentation du repère de la plaquette

Comme on peut le voir sur la figure 5.6, il existe deux sites de cuivre non équivalents et pour passer de l'un à l'autre, on effectue une rotation de π autour de l'axe z de la chaîne.

Finalement on obtient un $[g]$ qui prend en compte les deux sites :

$$[g^c]_{\pm} = \begin{pmatrix} g_{xx}C_{\theta}^2 + g_{zz}S_{\theta}^2 & 0 & \pm\Delta g_{xz}C_{\theta}S_{\theta} \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ \pm\Delta g_{xz}C_{\theta}S_{\theta} & 0 & g_{xx}S_{\theta}^2 + g_{zz}C_{\theta}^2 \end{pmatrix} \quad (5.65)$$

Mais du fait de la symétrie monoclinique, le repère du facteur g que nous obtenons 5.65 et celui que nous avons choisi en (5.58) sont indépendants. Soit ϕ l'angle entre l'axe x' du tenseur 5.65 et l'axe x défini dans § 5.3.2. Dans le repère (x, y, z) g devient :

$$[g'] = \begin{pmatrix} g_{xx}^c C_{\phi}^2 + g_{yy} S_{\phi}^2 & \Delta g_{xy}^c S_{\phi} C_{\phi} & \pm g_{xz}^c C_{\phi} \\ \Delta g_{xy}^c S_{\phi} C_{\phi} & g_{xx}^c S_{\phi}^2 + g_{yy} C_{\phi}^2 & \pm g_{xz}^c S_{\phi} \\ \pm g_{xz}^c C_{\phi} & \pm g_{xz}^c S_{\phi} & g_{zz}^c \end{pmatrix} \quad (5.66)$$

avec

$$\begin{aligned} g_{xx}^c &= g_{xx}C_{\theta}^2 + g_{zz}S_{\theta}^2 \\ \Delta g_{xy}^c &= g_{xx}^c - g_{yy} \\ g_{xz}^c &= \Delta g_{xz}C_{\theta}S_{\theta} \\ g_{zz}^c &= g_{xx}S_{\theta}^2 + g_{zz}C_{\theta}^2 \end{aligned}$$

Le facteur g peut donc se décomposer comme :

$$g' = g^u + g^s \quad (5.67)$$

avec g^u la partie uniforme du facteur g' et g^s qui contient les termes de signe alterné. En substituant (5.66) dans (5.62) et en passant à la représentation phénoménologique, on obtient :

$$\mathcal{E}_Z = h_x(m_x + \epsilon m_y + \tau_1 l_z) + h_y(m_y + \epsilon m_x + \tau_2 l_z) + h_z(m_z + \tau_1 l_x + \tau_2 l_y) \quad (5.68)$$

avec $\epsilon = \Delta g_{xy}^c S_{\phi} C_{\phi} / g'_{xx}$, $\tau_1 = \tau C_{\phi}$, $\tau_2 = \tau S_{\phi}$, $\tau = g_{xz}^c / g'_{xx}$. On suppose également que $\epsilon \ll 1$ et on obtient le terme d'énergie de Zeeman que nous utiliserons dans la suite :

$$\mathcal{E}_Z = h_x(m_x + \tau_1 l_z) + h_y(m_y + \tau_2 l_z) + h_z(m_z + \tau_1 l_x + \tau_2 l_y) \quad (5.69)$$

5.3.3 Calcul des modes de résonance

Dans les lignes qui suivent nous allons calculer les modes de résonance du système décrit par l'hamiltonien obtenu plus haut :

$$\mathcal{H} = \frac{\lambda}{2}m^2 + d(m_y l_z - m_z l_y) + \frac{a}{2}l_x^2 + \frac{b}{2}l_z^2 + cl_x l_y - \mathcal{E}_Z \quad (5.70)$$

En utilisant la même approche qu'en § 5.1, on calcule le système d'équations couplées :

$$i\omega m_x = bl_y l_z - cl_x l_z - h_x \tau_1 l_y + h_y(m_z - \tau_2 l_y) - h_z(m_y - \tau_2 l_z) \quad (5.71)$$

$$i\omega m_y = d(m_x l_y - m_y l_x) + (a - b)l_x l_z + cl_y l_z \quad (5.72)$$

$$-h_x(m_z - \tau_1 l_x) + h_y \tau_2 l_x + h_z(m_x + \tau_1 l_z)$$

$$i\omega m_z = d(m_x l_z - m_z l_x) - al_x l_y + c(l_x^2 - l_y^2) + h_x m_y - h_y m_x + h_z(\tau_1 l_y - \tau_2 l_x) \quad (5.73)$$

$$i\omega l_x = \lambda(m_z l_y - m_y l_z) - cm_z l_x + d(m_y^2 + m_z^2 - l_z^2 - l_y^2) \quad (5.74)$$

$$-h_x \tau_1 m_y - h_y(\tau_2 m_y - l_z) + h_z(\tau_2 m_z - l_y)$$

$$i\omega l_y = \lambda(m_x l_z - m_z l_x) + d(l_x l_y - m_x m_y) + cm_z l_y \quad (5.75)$$

$$+h_x(\tau_1 m_x - l_z) + h_y \tau_2 m_x - h_z(\tau_1 m_z - l_x)$$

$$i\omega l_z = \lambda(m_y l_x - m_x l_y) + d(l_x l_z - m_x m_z) + c(m_x l_x - m_y l_y) \quad (5.76)$$

$$+h_x l_y - h_y l_x + h_z(\tau_1 m_y - \tau_2 m_x)$$

Pour linéariser ces équations nous avons besoin des états fondamentaux qui sont obtenus à partir de quelques considérations symétriques et des résultats extraits des mesures statiques :

- Pour $h \perp c \Rightarrow \bar{m}_x = \frac{h_x}{\lambda}$, $\bar{m}_y = \frac{h_y + d}{\lambda}$ et $\bar{l}_z = -l \simeq -1$
- Pour $h \parallel c \Rightarrow \bar{m}_z = \frac{h_z + d}{\lambda}$, $\bar{l}_x = l \cos \gamma$ et $\bar{l}_y = l \sin \gamma$ pour $h > h_{cr}$

Calcul du gap

Le gap représente les fréquences absorbées par le système en absence de champ magnétique ($h_x = h_y = h_z = 0$). Les solutions du système d'équations (5.71) à (5.77) après

linéarisation conduit au calcul du déterminant de :

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} -i\omega & 0 & 0 & c & -b & 0 \\ 0 & -i\omega & 0 & -\frac{d^2}{\lambda} - a + b & -c & 0 \\ -d & 0 & -i\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda + \frac{2d^2}{\lambda} & 0 & -i\omega & 0 & d \\ -\lambda - \frac{d^2}{\lambda} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{cd}{\lambda} & -i\omega \end{pmatrix} \quad (5.77)$$

En calculant les solutions non triviales de $\det(\mathcal{M}) = 0$ et par l'approximation : $\lambda \gg d \gg a, b, c$, on obtient les deux gaps :

$$\omega_1^2 = \frac{d^2 + \lambda(a - 2b - \sqrt{d^4 + 2d^2\lambda a + \lambda^2 a^2 + 4\lambda^2 c^2})}{2} = \Delta_1^2 \quad (5.78)$$

$$\omega_2^2 = \frac{d^2 + \lambda(a - 2b + \sqrt{d^4 + 2d^2\lambda a + \lambda^2 a^2 + 4\lambda^2 c^2})}{2} = \Delta_2^2 \quad (5.79)$$

Remarquons que lorsque $b = c = 0$ on retrouve bien les résultats de (5.51) et (5.52).

5.3.4 Dépendance fréquence-champ

h||c. Commençons par l'étude des modes de résonance AFM quand le champ magnétique statique est parallèle à c (cet axe est à la fois commun à la chaîne et au cristal). A partir des équations non linéaires (5.71) à (5.77) on pose $h_x = h_y = 0$ et on utilise la linéarisation vue précédemment (on suppose $h > h_{cr}$). On obtient ainsi deux matrices indépendantes :

$$\mathcal{M}_1 = \begin{pmatrix} -i\omega & -h_z & cl_y - al_x + \tau_2 h_z \\ dl_y + h_z & -i\omega - dl_x & al_y + (b - c)l_x + \tau_1 h_z \\ al_x - dm - \tau_2 h_z - \lambda l_y & -al_y + (\lambda - b)l_x + \tau_1 h_z & -i\omega + dl_x \end{pmatrix} \quad (5.80)$$

et

$$\mathcal{M}_2 = \begin{pmatrix} -i\omega - dl_x & 2al_x - bl_y - dm - h_z \tau_2 & -2al_y - bl_x + h_z \tau_1 \\ -al_x + 2dm + h_z \tau_2 + \lambda l_y & -i\omega - am & -h_z - 2dl_y + \lambda m \\ al_y - (\lambda - b)l_x - h_z \tau_1 & dl_y - (\lambda - b)m + h_z & -i\omega + dl_x + am \end{pmatrix} \quad (5.81)$$

avec $m = (d + h)/\lambda$, $l_x = l \cos \gamma$, $l_y = l \sin \gamma$ et $h > h_{cr}$.

Le calcul de $\det \mathcal{M} = 0$ conduit à une équation du type

$$iA\omega^3 + iB\omega + C = 0 \quad (5.82)$$

qui n'a de réalité physique que lorsque $C = 0$. Cette dernière condition va imposer une certaine valeur pour γ qui correspondra à l'état fondamental. Pour simplifier les calculs et comme \vec{D} est dominant on supposera $\gamma \simeq \pi/2$. Avec ces approximations et en se souvenant que $\lambda \gg d$ et que τ_1 et $\tau_2 \sim 0.1$, les deux modes de résonance se réduisent à :

$$\boxed{\omega_1^2 \simeq h_z^2 + (d + \lambda\tau_2)h_z + \Delta_1^2} \quad (5.83)$$

$$\boxed{\omega_2^2 \simeq (d + \lambda\tau_2)h_z - \Delta_2^2} \quad (5.84)$$

$$\boxed{h > h_{cr}} \quad (5.85)$$

$\mathbf{h} \perp \mathbf{c}$ Les mesures sur les autres axes ont été faites dans le repère du cristal (a, b, c) qui est différent de celui de la chaîne. On peut toutefois passer de l'un à l'autre par une simple rotation de η autour de c^5 . Ainsi, quand on applique un champ \vec{H} suivant a ou b du cristal la chaîne le voit comme si c'était :

- $\vec{H} \parallel a : h_a \rightarrow h_x = h_a \cos \eta$ et $h_y = -h_a \sin \eta$
- $\vec{H} \parallel b : h_b \rightarrow h_x = h_b \sin \eta$ et $h_y = h_b \cos \eta$

Si la méthode est la même que pour le cas $h \parallel c$, la difficulté de calcul est tout autre. En effet, ici les deux modes de résonance restent couplés et il est impossible de séparer les calculs. Il faut donc calculer le déterminant d'une matrice 6×6 et résoudre une équation du 6^e degré. Cependant, bien que très lourd, le calcul reste résoluble exactement.

Moyennant les approximations usuelles (voir calcul $h \parallel c$), les deux modes que nous trouvons sont :

$$\vec{H} \parallel a \Rightarrow \omega_1^2 \simeq h_a^2 + \tilde{d}_a h_a + \Delta_1^2 \quad (5.86)$$

$$\omega_2^2 \simeq \tilde{d}_a h_a + \Delta_2^2 \quad (5.87)$$

$$\text{avec } \tilde{d}_a \simeq d \sin \eta + \tau \sin(\eta + \phi) \lambda \quad (5.88)$$

et

⁵Les mesures de susceptibilité statique ont montré que $\eta = 60^\circ$

$$\vec{H} \parallel b \Rightarrow \omega_1^2 \simeq h_b^2 + \tilde{d}_b h_b + \Delta_1^2 \quad (5.89)$$

$$\omega_2^2 \simeq \tilde{d}_b h_b + \Delta_2^2 \quad (5.90)$$

$$\text{avec } \tilde{d}_b \simeq d \cos \eta + \tau \cos(\eta + \phi) \lambda \quad (5.91)$$

Ce qu'il faut remarquer, c'est qu'en fonction des angles η (orientation du champ magnétique) et ϕ (orientation du tenseur g dans le repère de la chaîne), il est possible que les deux sources de champ alterné induit se compensent l'une envers l'autre ou au contraire s'ajoutent.

5.4 Comparaison théorie-expérience

Nous pouvons maintenant utiliser les courbes théoriques sur les mesures de RAFM vu au § 5.2. Cet ajustement va permettre, d'une part, de voir si notre modèle est cohérent avec les données expérimentales et, d'autre part, si effectivement ce modèle décrit les mesures RAFM, d'en extraire numériquement certaines propriétés du matériau.

Sur les figures 5.15, 5.16 et 5.17 nous avons utilisé les équations calculées précédemment : (5.83), (5.84), (5.86), (5.87), (5.89) et (5.90). Afin d'obtenir des résultats numériques dans les bonnes dimensions, nous avons converti ces équations de la façon suivante :

$$\omega_1 = 14.009g \sqrt{\pm \left(\frac{\Delta_1}{14.009g} \right)^2 + HH_D + H^2} \quad (5.92)$$

et

$$\omega_2 = 14.009g \sqrt{\pm \left(\frac{\Delta_2}{14.009g} \right)^2 + HH_D} \quad (5.93)$$

Avec $2H_D = d_{eff} \sim h_{st}$ et H en tesla et ω en GHz.

Sur la figure 5.15 nous utilisons l'équation (5.92) pour décrire les modes représentés par des carrés et (5.93) pour ceux représentés par des cercles. De cette façon nous obtenons pour les valeurs des deux gaps : 24.8GHz et 56GHz, et pour la valeur H_D : $H_D^a = 1.3T$.

Nous répétons l'opération pour les axes b et c , à ceci près que cette fois-ci c'est (5.93) qui décrit les modes représentés par un carré et (5.92) ceux représentés par un cercle.

Pour l'axe b nous obtenons bien évidemment les mêmes gaps : 24.8GHz et 56GHz et pour la valeur H_D : $H_D^b = 9.18T$.

Pour l'axe c il est important d'imposer un signe négatif devant la partie du gap de

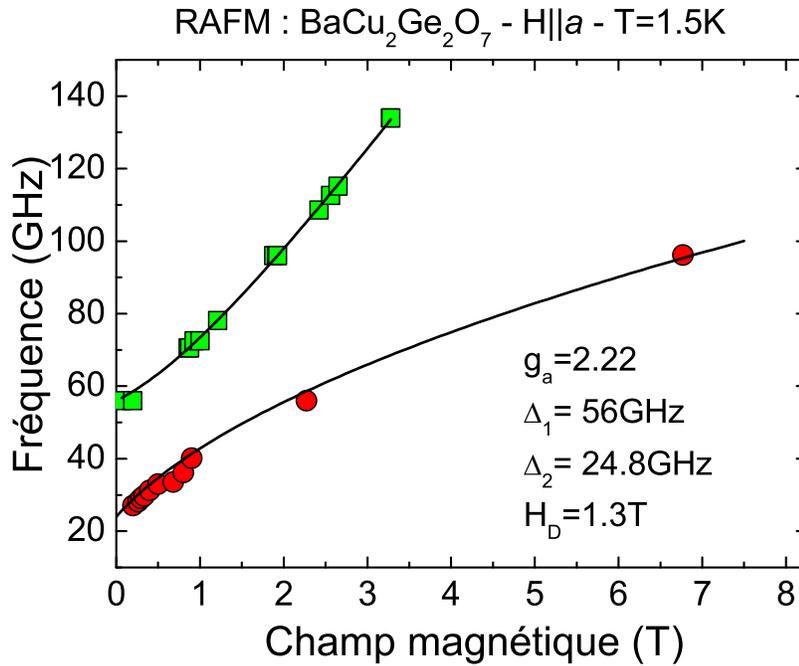


FIG. 5.15 : *Dépendance fréquence-champ des résonances antiferromagnétiques à 1.5K, H||a. Les carrés et les cercles correspondent aux 2 modes de résonance. Les courbes en trait plein sont les ajustements des équations (5.92) et (5.93).*

l'équation (5.92). En effet, dans la figure 5.17, on voit que les modes cherchent non pas à atteindre 24.8GHz mais -24.8GHz. Bien entendu le vrai gap est positif et quand la courbe atteint 0GHz un transition de phase a lieu (Le champ magnétique pour lequel cette transition a lieu correspond au champ critique H_{CR} vu dans la chapitre 4) et la branche décrivant le mode remonte vers 24.8GHz. Ce phénomène est confirmé par une mesure effectuée sur le spectromètre en bande X (9.3GHz) qui, bien que n'étant pas conçu pour les mesures de RAFM, a pu néanmoins détecter les modes des deux phases (Fig.5.17). L'ajustement donne ici un champ H_D de $H_D^c = 18.8\text{T}$.

Intéressons-nous aux valeurs de H_D . On remarque immédiatement la forte dépendance de H_D à l'orientation du champ magnétique statique H . En effet H_D^c est plus de deux fois supérieur à H_D^b et près de 15 fois plus grand que H_D^a . Toutefois de tels résultats relatifs ne sont pas surprenants au vu de notre modèle exposé en § 5.3.1. Nous avons vu que la valeur du champ alterné induit h_{st} dépend de l'angle entre le champ magnétique appliqué et les vecteurs définissant les sources de champ alterné (\vec{d} ou $\vec{\tau}$)(5.24) : si l'angle est nul $h_{st} = 0$ et si l'angle vaut $\pi/2$ il sera maximal. Donc d'après les résultats obtenus, lorsque H||a, la composante de h_{st} due à \vec{d} et celle due à $\vec{\tau}$ se compensent alors que lorsque H||b ces deux composantes s'ajoutent l'une à l'autre. Enfin quand H||c, \vec{d} et $\vec{\tau}$ sont orthogonaux à

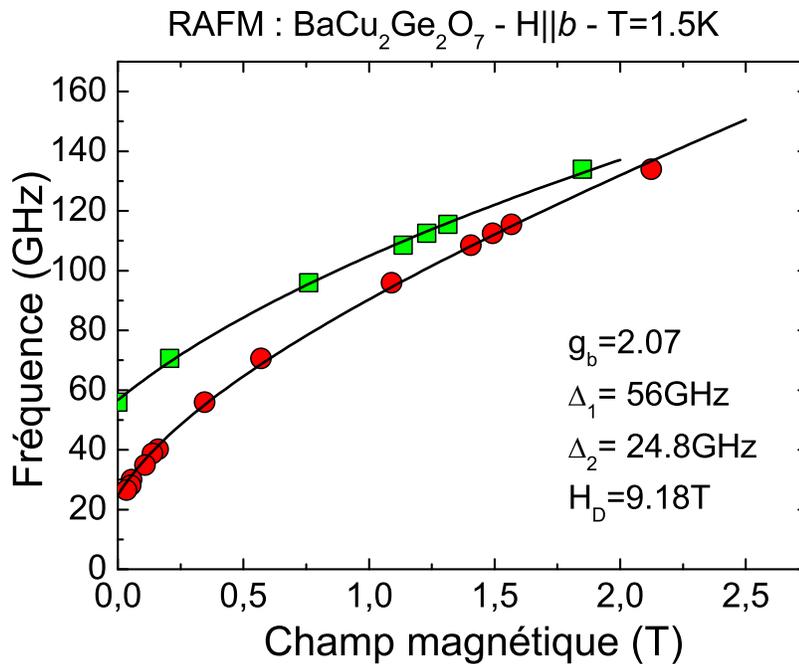


FIG. 5.16 : *Dépendance fréquence-champ des résonances antiferromagnétiques à 1.5K, H||b. Les carrés et les cercles correspondent aux 2 modes de résonance. Les courbes en trait plein sont les ajustements des équations (5.92) et (5.93).*

H et agissent donc de façon maximale et de concert.

Les résultats que nous avons obtenus sont donc en accord avec notre modèle.

La compensation de Aharony Une autre donnée intéressante de cette étude provient des gaps car ils tiennent compte des anisotropies présentes dans le système. Aharony *et al.* [11] expliquent que dans un système présentant une anisotropie uniaxiale et l'interaction DM dans la direction d'anisotropie, ces deux composantes se compensent de façon totale et on retrouve un système isotrope.

Pour observer effectivement cette compensation, il faut que les deux gaps Δ_1 et Δ_2 soient nuls. A partir des équations (5.78) et (5.79), la compensation ne peut avoir lieu que lorsque :

$$\begin{cases} d^2 + \lambda a - 2\lambda b & = 0 \\ d^4 + 2d^2\lambda a + \lambda^2 a^2 + 4\lambda^2 c^2 & = 0 \end{cases} \quad (5.94)$$

Moriya [12] a montré que l'interaction DM découle de l'échange, avec un ordre de gran-

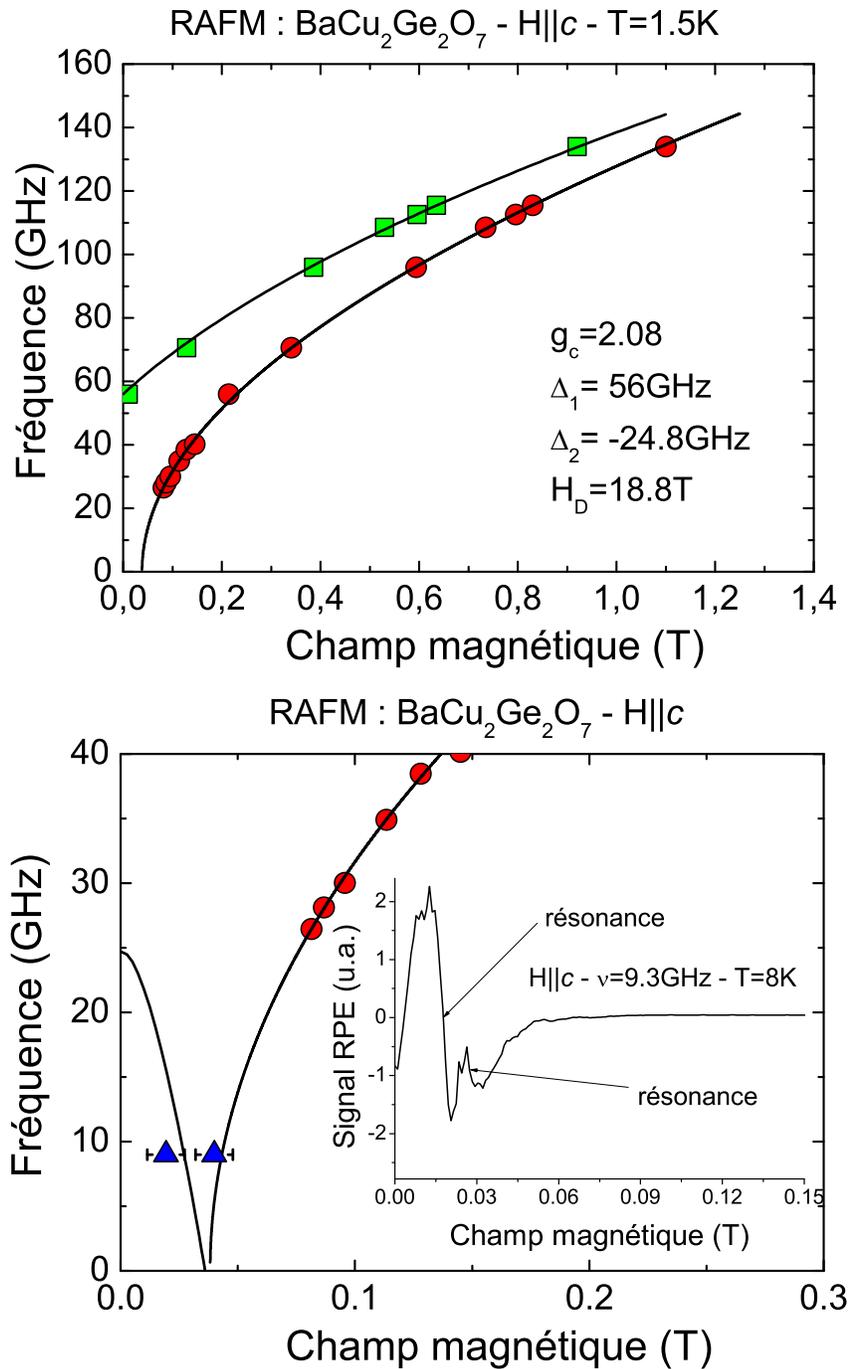


FIG. 5.17 : Dépendance fréquence-champ des résonances antiferromagnétiques à 1.5K $H||c$. Les carrés et les cercles correspondent aux 2 modes de résonance. Les courbes en trait plein sont les ajustements des équations (5.92) et (5.93). La figure du bas est un agrandissement de la zone à faible champ. Les triangles à 9.3GHz correspondent aux modes de résonance avant et après la transition. L'insert représente le spectre de résonance mesuré à cette fréquence, à 8K .

deur : $D = (\Delta g/g)J$. On pose donc $d = \alpha\lambda$ et on obtient :

$$\alpha^2\lambda^2 + \lambda a - 2\lambda b = 0 \Rightarrow b = \frac{\alpha^2\lambda^2 + a}{2} \quad (5.95)$$

et

$$\alpha^4\lambda^2 + 2\alpha^2\lambda a + a^2 + 4c^2 = 0 \Rightarrow 4c^2 = -\alpha^4\lambda^2 - 2\alpha^2\lambda a - a^2 \quad (5.96)$$

Pour cette dernière équation, il faut donc que le membre de droite soit positif ou nul. Une analyse du polynôme nous montre que cette condition n'est vérifiée que lorsque $a = -\alpha^2\lambda$ et dans ce cas $c = 0$ et $b = 0$. Or si c et b sont nuls, l'hamiltonien ne représente plus une symétrie monoclinique, mais une symétrie tétragonale.

La compensation de Aharony ne peut donc avoir lieu que dans les systèmes de haute symétrie, supérieure ou égale à la symétrie tétragonale.

Le fait que nous ayons mesuré deux gaps prouve qu'une anisotropie existe toujours dans le matériau : la compensation totale de Aharony n'est donc pas vérifiée.

La théorie d'Aharony n'est pourtant pas sans intérêt. Si la compensation totale exacte n'est pas réaliste, une compensation partielle est quant à elle permise et observée. Expérimentalement nous avons trouvé des gaps de 24.8GHz et 56GHz, ce qui correspond à un champ de 1 à 2 teslas. Or l'interaction DM effective est estimée d'après l'expérience à une dizaine de teslas. Il y a donc bien une compensation de l'anisotropie antisymétrique (DM) par les anisotropies symétriques.

5.4.1 Lien entre notre approche phénoménologique et le calcul des ondes de spins

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'interaction DM et la basse symétrie locale, sous certaines conditions d'orientation de \vec{H} , sont à l'origine d'un champ alterné dans le matériau. Mais pour pouvoir quantifier ce champ h_{st} il faut connaître la relation qui lie H_D et h_{st} . Dans leur article [9], Oshikawa et Affleck ont calculé la valeur de h_{st} dans le cas de la théorie des ondes de spins et trouvent la relation :

$$h_{st} = \frac{\vec{D}}{2J} g^u \wedge H + g^s H \quad (5.97)$$

Dans notre modèle, $d_{eff} = d + \tau\lambda \longrightarrow H_D = DM_0 + 2J\tau M_0$. On en conclut donc que $HH_D = 2JM_0h_{st} = 4JSh_{st}$ ou en posant $h_{st} = CH$

$$\boxed{H_D = 4JSC} \quad (5.98)$$

5.4.2 Effet des fluctuations du point zéro

La théorie de la RAFM ne prend pas en compte les effets quantiques. La mise en ordre antiferromagnétique de Néel est un phénomène 3D qui suppose que les spins soient figés, or la théorie des ondes de spins [6] montre que des fluctuations liées à la dimension du système et la valeur du spin réduisent l'aimantation du sous-réseau : $\bar{S} < S$. Dans la théorie de la RAFM le moment magnétique $M_0 = 1$ mais, si on ajoute l'effet des fluctuations du point zéro, le moment effectif est renormalisé et l'équation (5.98) devient :

$$H_D = 4J\bar{S}C \quad (5.99)$$

Pour obtenir la valeur de C , qui caractérise la présence de champ alterné, nous avons besoin de la valeur moyenne de l'aimantation \bar{S} . En absence de mesure expérimentale, \bar{S} peut être obtenu à l'aide de la récente théorie de Irkhin et Katanin [13]. En utilisant une méthode de théorie des champs, ils donnent une formule corrigeant le calcul de Schulz [14] :

$$T_N = kJ'z_{\perp}\widetilde{\chi}_0L(\Lambda J/T_N) \quad (5.100)$$

$$L(\Lambda J/T_N) = B \left[\ln \frac{\Lambda J}{T} + \frac{1}{2} \ln \ln \frac{\Lambda J}{T} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.101)$$

avec $k=0.70$, $z_{\perp}=4$ (nombre de voisins), $\widetilde{\chi}_0=2.1884$, $\Lambda =5.8$, $B=0.15$.

Pour le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ avec $J=540\text{K}$, $T_N=8.6\text{K}$ nous obtenons $J'=3.6\text{K}$ et avec la formule de Schulz :

$$\bar{S} = 1.017\sqrt{\frac{J'}{J}} \quad (5.102)$$

le moment magnétique effectif est $\bar{S} = 0.083$. A partir de l'équation (5.99) et des valeurs de H_D extraites des mesures de RAFM on obtient finalement $C = 0.0097$ pour $H||a$, $C = 0.069$ pour $H||b$ et $C = 0.141$ pour $H||c$.

5.5 Conclusion

Nous avons montré que la symétrie locale (monoclinique) avait un rôle dominant et permettait d'expliquer des phénomènes que la symétrie cristalline (orthorhombique) était incapable de justifier. Notre modèle nous a permis d'expliquer la quasi-absence de champ alterné quand $H||a$ et également pourquoi H_D^b était deux fois plus faible que H_D^c . Nous avons ainsi pu associer nos mesures de susceptibilité statique avec nos mesures dynamiques. La mesure des gaps a permis de mettre en évidence une faible valeur de l'aniso-

tropie due a une compensation de \vec{D} par l'anisotropie symétrique. Mais cette compensation n'est pas totale contrairement à l'hypothèse d'Aharony. Nous avons montré qu'une telle compensation n'était pas possible dans les systèmes monocliniques ou orthorhombiques.

Bibliographie

- [1] L. Néel, Ann. Phys. **3** (1948).
- [2] N. S. Akulov, Z. Physik **54** (1928).
- [3] J. H. V. Vleck, J. Chem. Phys. **9** (1941).
- [4] L. D. Landau, ZhETF **7** (1937).
- [5] I. E. Dzyaloshinskii, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- [6] P. W. Anderson, Phys. Rev. **86**, 694 (1952).
- [7] E. A. Turov, *Physical properties of magnetically ordered crystals*, Academic Press Inc (1965).
- [8] Gurievich, *Antiferromagnetic resonance*, Moscow press (in russian).
- [9] I. Affleck and M. Oshikawa, Phys. Rev. B **60**, 1038 (1999).
- [10] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Physics*, Physics, (Pergamon Press, New York 1965).
- [11] L. Shekhtman, O. Entin-Wohlman, and A. Aharony, Phys. Rev. Lett. **69**, 836 (1992).
- [12] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [13] V. Y. Irkhin and A. A. Katanin, Phys. Rev. B **61**, 6757 (2000).
- [14] H. J. Schulz, Phys. Rev. Lett. **77**, 2790 (1996).

Chapitre 6

La résonance paramagnétique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

Dans le but de confronter les prédictions d'Oshikawa et Affleck [1] sur le signal RPE, nous nous sommes intéressés aux comportements du signal de résonance paramagnétique électronique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

Dans ce chapitre nous présentons une étude détaillée de la résonance paramagnétique électronique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ effectuée sur plusieurs fréquences, températures et orientations des axes du cristal.

6.1 Etude en bande X et Q

Nous présentons dans cette partie une étude de RPE en bandes X (9.63GHz et 9.4GHz) et Q (34GHz). Les détails techniques de ces spectromètres sont présentés au chapitre 2. Afin de nous assurer une bonne reproductibilité des résultats, nous avons effectué nos mesures sur plusieurs échantillons et sur des périodes différentes. Un exemple de spectre en bande X à $T=200\text{K}$ est présenté en figure 6.1.

6.1.1 L'ajustement numérique

Afin d'extraire le maximum de données exploitables des mesures RPE, il nous est nécessaire de procéder à un ajustement numérique des spectres. Encore faut-il le définir et l'utiliser convenablement.

Le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ n'est constitué que d'une espèce magnétique (Cu^{2+}), de spin $S = 1/2$. Nous pouvons donc supposer que la raie RPE ne comporte l'information que d'un seul signal magnétique et non la superposition de plusieurs espèces ou transitions. L'exemple

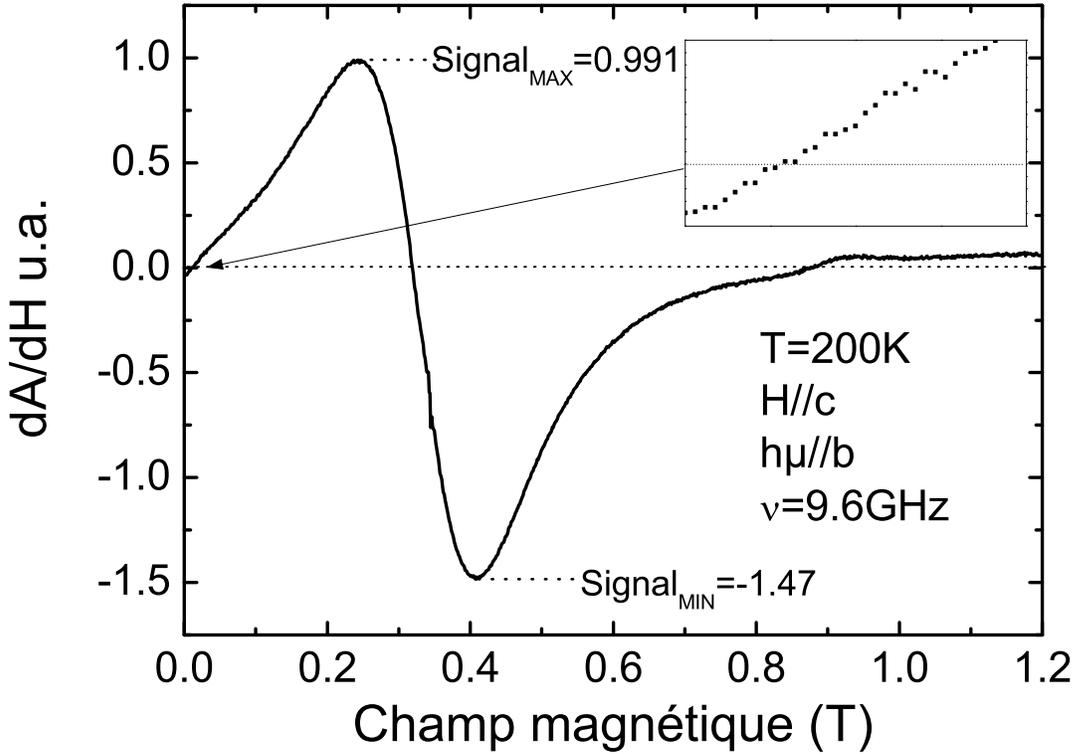


FIG. 6.1 : Spectre RPE mesuré à 9.63GHz. Le champ magnétique statique est dirigé suivant c et le champ magnétique de l'onde électromagnétique est suivant b . L'encart représente un zoom du spectre près de l'origine des axes.

de spectre de la figure 6.1 nous montre que la raie est très large (de l'ordre du champ de résonance) il est donc certain que le mode en champ négatif influe sur le mode en champ positif. En effet au centre de la cavité la partie magnétique de l'onde électromagnétique est polarisée rectilignement. On peut donc la décomposer en deux polarisations circulaires l'une agissant avec la résonance en champ négatif et l'autre avec le champ positif. Quand les raies sont fines ces deux modes sont trop éloignés pour interagir mais si Γ devient trop grand elles se déforment l'une l'autre. La figure 6.2 montre l'effet d'une telle augmentation de la largeur de raie sur une double lorentzienne et sa dérivée :

$$Abs = \frac{\Gamma}{(H + H_{res})^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(H - H_{res})^2 + \Gamma^2} \quad (6.1)$$

Dans les trois cas la résonance est prise à $H=400$ u.a.. Pour une faible largeur de raie les deux modes sont indépendants mais quand Γ devient grand, d'une part les raies ne sont plus symétriques et d'autre part on observe un décalage de la position de résonance. Bien entendu ce shift est d'origine topologique et n'a aucun sens physique, il est donc faux de prendre pour la valeur du champ de résonance l'intersection de la dérivée du signal

d'absorption avec l'axe des abscisses. Notons également que dans une lorentzienne unique, la demi-largeur à mi-hauteur Γ et la largeur pic à pic sont reliées par : $2\Gamma = \sqrt{3}\Delta H_{pp}$. Or ce n'est plus le cas à présent que la lorentzienne en champ négatif modifie celle en champ positif. Il est donc sans intérêt d'étudier le comportement de ΔH_{pp} puisque celui ci n'est plus relié par une constante à la largeur de raie Γ . On comprend qu'il est indispensable d'utiliser un ajustement numérique pour extraire des données utiles.

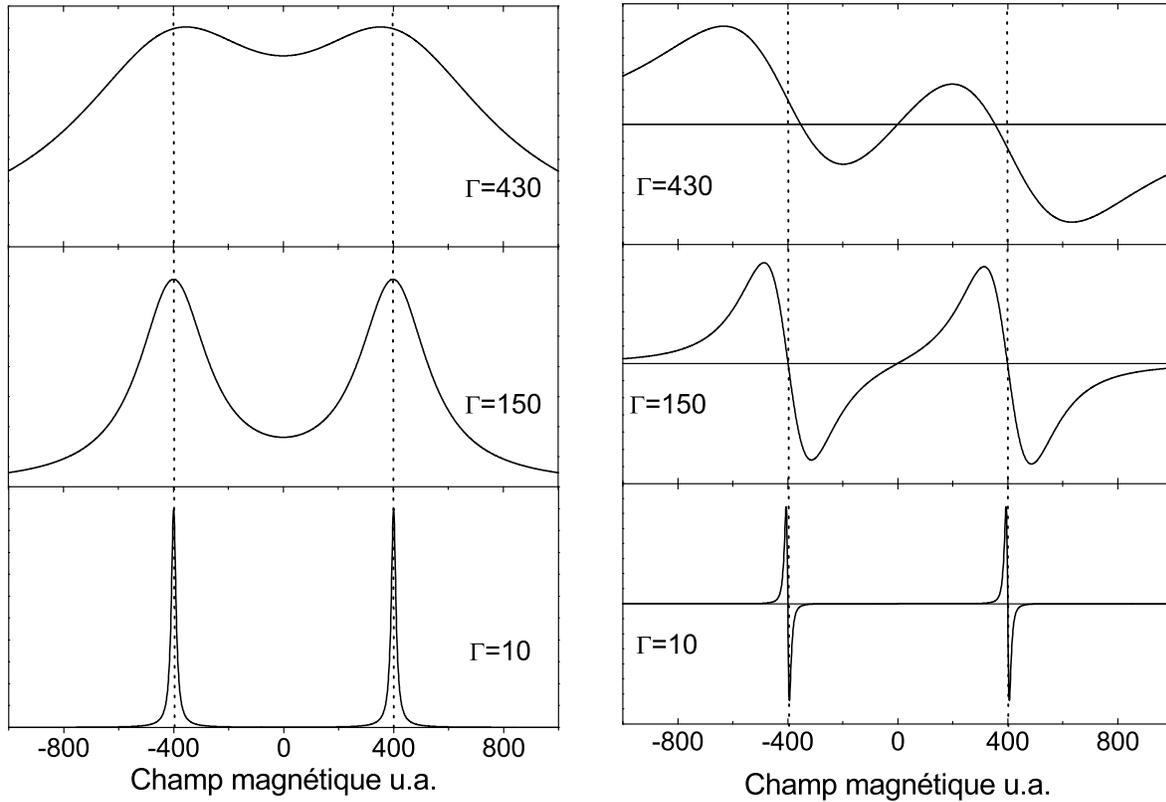
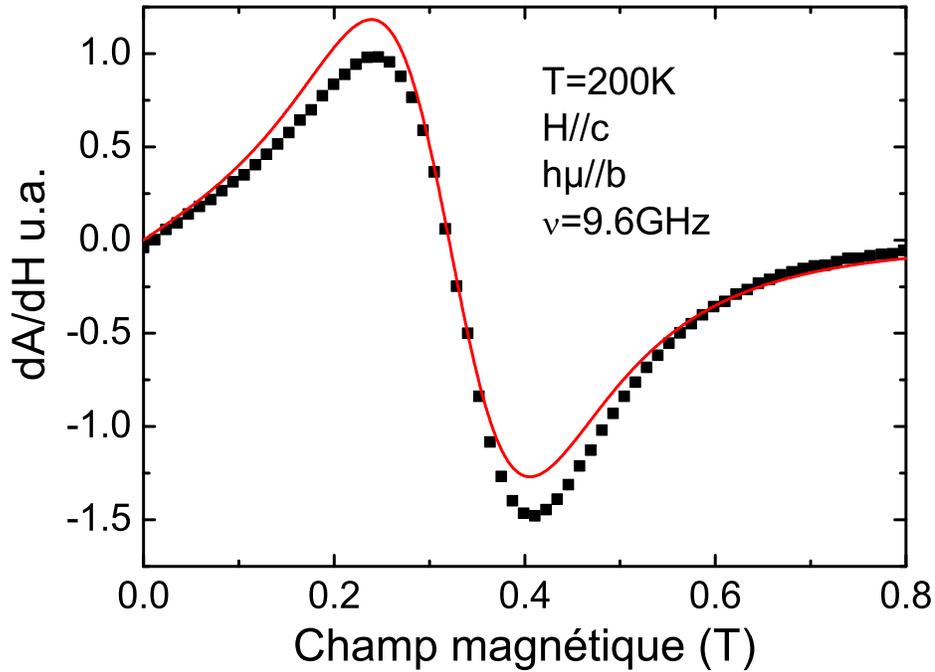
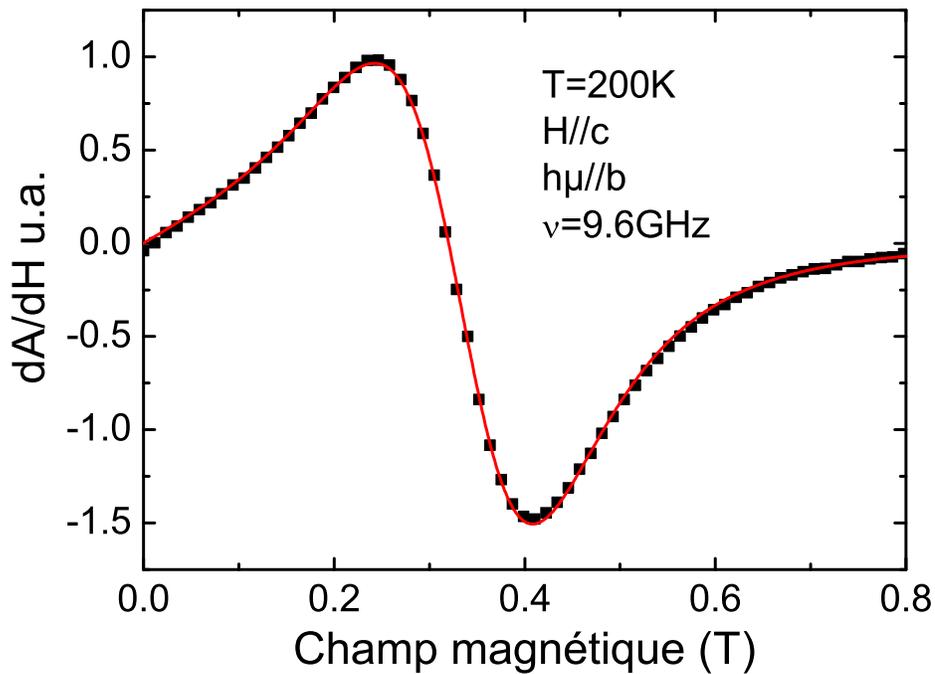


FIG. 6.2 : Evolution à gauche d'une double lorentzienne (6.1) et à droite de sa dérivée pour un champ de résonance de 400 et pour 3 valeurs de la largeur de raie Γ .

Toutefois, l'utilisation d'une double dérivée de lorentzienne n'est pas suffisante pour ajuster les spectres. Sur la figure 6.3(a) nous avons repris le spectre de la figure 6.1 que nous avons ajusté avec la dérivée d'une double lorentzienne (6.1). Comme nous pouvons le voir l'écart entre l'ajustement et le spectre est bien trop important. Une telle forme asymétrique de spectre est généralement observée lorsqu'on utilise un spectromètre ne disposant pas d'asservissement des fréquences et pour lequel un déphasage de l'onde réfléchie induit une partie dispersive dans le signal RPE (voir chapitre 2.3). Or les spectromètres conventionnels que nous avons utilisés disposent d'un tel système. La dispersion observée n'est donc pas liée à l'appareil de mesure mais provient de l'échantillon lui même. Nous avons



(a) sans dispersion



(b) avec dispersion

FIG. 6.3 : Spectre RPE mesuré à 9.6GHz. Le champ magnétique statique est dirigé suivant c et le champ magnétique de l'onde électromagnétique est suivant b . Les traits pleins correspondent : (a) à la dérivée d'une double lorentzienne, (b) à la dérivée de l'équation (6.2).

donc revu notre équation d'ajustement en tenant compte de ce phénomène :

$$Abs \sim \left(\frac{(1 - |n|)\Gamma - n(H + H_{res})}{(H + H_{res})^2 + \Gamma^2} \right) + \left(\frac{(1 - |n|)\Gamma + n(H - H_{res})}{(H - H_{res})^2 + \Gamma^2} \right) \quad (6.2)$$

Il peut paraître étrange d'utiliser une équation faisant intervenir une dispersion intrinsèque au matériau mais cette approche n'est pas dénuée de fondement. En effet Choukroun *et al.* [2] reprenant les idées de Benner *et al.*[3] ont montré que le signal RPE des aimants de Heisenberg avec une faible anisotropie symétrique est généralement asymétrique, fortement dépendant de la polarisation et composé d'un mélange d'absorption et de dispersion. Finalement l'équation qui sera utilisée pour ajuster tous nos spectres est :

$$\frac{dA}{dH} = A_0 + bH + I \frac{d}{dH} \left[\left(\frac{(1 - |n|)\Gamma - n(H + H_{res})}{(H + H_{res})^2 + \Gamma^2} \right) + \left(\frac{(1 - |n|)\Gamma + n(H - H_{res})}{(H - H_{res})^2 + \Gamma^2} \right) \right] \quad (6.3)$$

où I est l'intensité du signal, n est la proportion de dispersion par rapport à l'absorption, A_0 et b sont des paramètres inhérents à l'appareil de mesure. Sur la figure 6.1 on voit qu'en champ nul le spectromètre transmet un signal qui normalement doit être nul (on le corrige avec A_0) ; et en champ fort la ligne de base ne revient pas à zéro : ce phénomène est dû à une déviation proportionnelle au champ magnétique généralement causée par un couplage de la cavité qui n'est pas à 100% idéal et à d'autres effets mécaniques. Lorsque la raie est fine la hauteur des spectres est trop importante pour que ces deux paramètres interviennent, mais dans notre étude les raies sont très larges et la hauteur des spectres est suffisamment faible pour que A_0 et b jouent un rôle non négligeable dans l'ajustement numérique. Cependant ces phénomènes liés aux spectromètres restent très faibles et il est important de s'assurer d'une part qu'ils sont non reproductibles et d'autre part que leurs influences restent très faibles (par exemple, après l'obtention de l'ajustement, d'écarter légèrement A_0 et b de leurs valeurs pour vérifier que le changement dans la courbe d'ajustement est négligeable).

On remarque également qu'à l'exception de A_0 et b , l'équation (6.3) dispose de 4 paramètres ajustables. Cela peut paraître beaucoup mais ces 4 paramètres sont indépendants les uns des autres et il nous est impossible d'en réduire le nombre. Une grande attention a cependant été prise dans l'analyse numérique des spectres afin d'estimer l'influence de chaque paramètre ainsi que leur marge d'erreur. Pour vérifier si l'ajustement est en accord avec la mesure nous avons également soustrait l'ajustement numérique au spectre expérimental. Ceci permet de voir si un signal, même petit, n'est pas omis. Sur la figure 6.4 est représenté le résidu du spectre 6.1 une fois que le meilleur ajustement numérique a été soustrait. L'allure de ce résidu est relativement le même pour tous les spectres mesurés

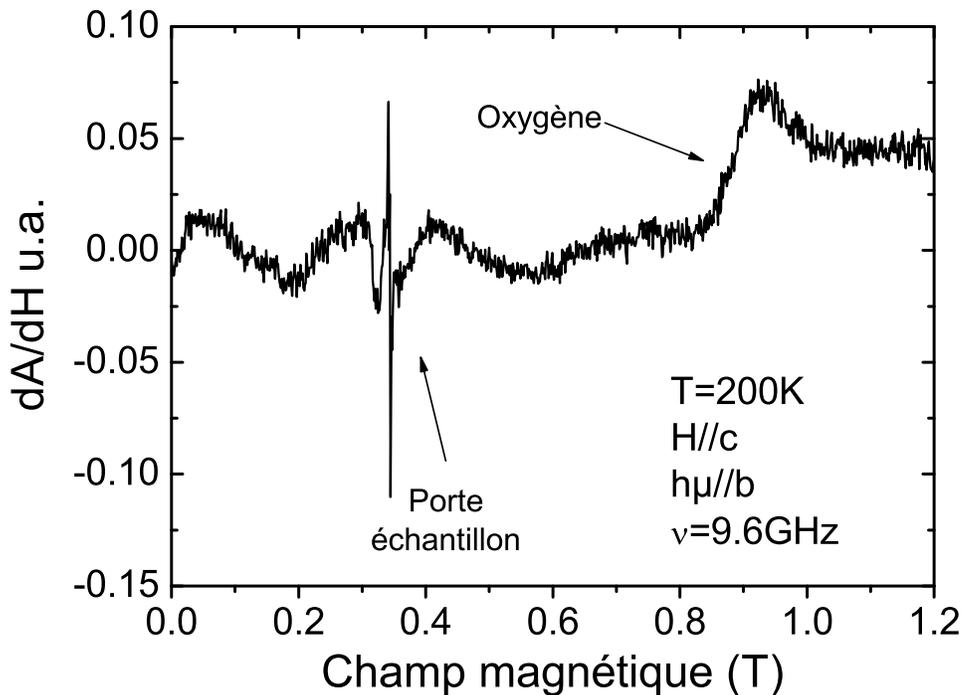


FIG. 6.4 : Résidu du spectre de la figure 6.1 après soustraction de l'ajustement numérique (trait plein de la figure 6.3(b)).

en bande X. Il est composé d'un pic étroit entouré d'une enveloppe plus large (autour de 0.3T) : ce signal correspond au porte-échantillon. On retrouve également autour de 0.9T un signal caractéristique de l'oxygène qui provient d'un reste d'air dans la cavité.

Suite à ces constatations, nous pouvons supposer que tout le signal RPE dans la gamme de champ considérée est décrit par l'équation (6.3).

6.1.2 Mesures de la résonance paramagnétique électronique

La présence de dispersion dans les premiers spectres RPE nous a conduits à étudier la dépendance par rapport à la polarisation de h_μ en plus de la dépendance par rapport à l'orientation de \vec{H} . Une étude en température a donc été menée pour les six cas d'orientation de champs : $(H||a; h_\mu||b)$, $(H||a; h_\mu||c)$, $(H||b; h_\mu||a)$, $(H||b; h_\mu||c)$, $(H||c; h_\mu||a)$ et $(H||c; h_\mu||b)$ ainsi qu'une étude en orientation par rapport à \vec{H} pour plusieurs températures et pour $h_\mu||a, h_\mu||b$ et $h_\mu||c$.

Un exemple d'évolution des spectres RPE en bande X entre 270K et 15K pour $h_\mu||b$ et $H||c$ est représenté en figure 6.5. L'axe des ordonnées représente la dérivée du signal RPE et les spectres sont décalés les uns des autres suivant cet axe. Les autres séries de spectres ont *qualitativement* la même évolution : une raie très large à haute température

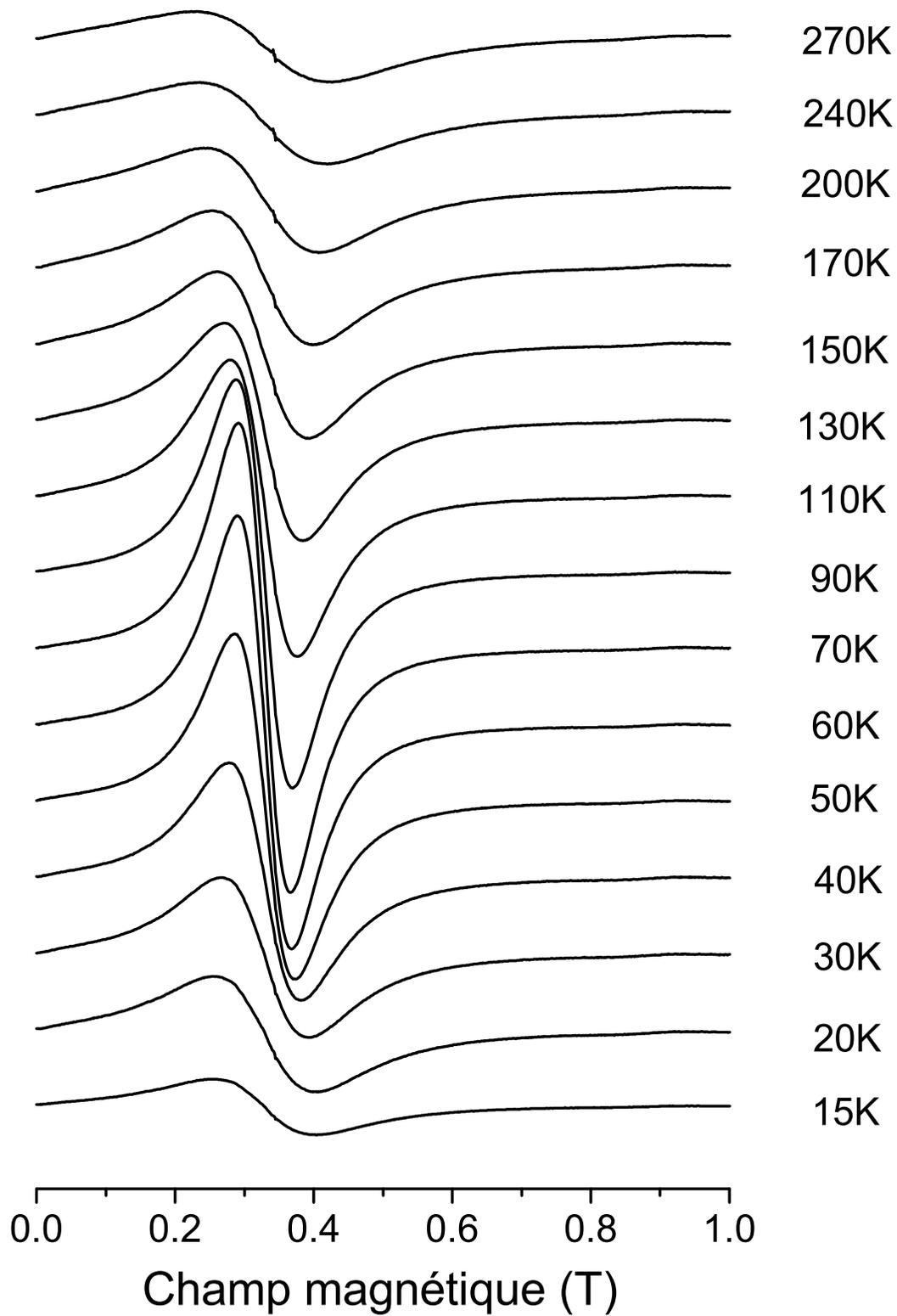


FIG. 6.5 : Evolution des spectres RPE entre 270K et 15K en bande X pour $h_{\mu}||b$ et $H||c$.

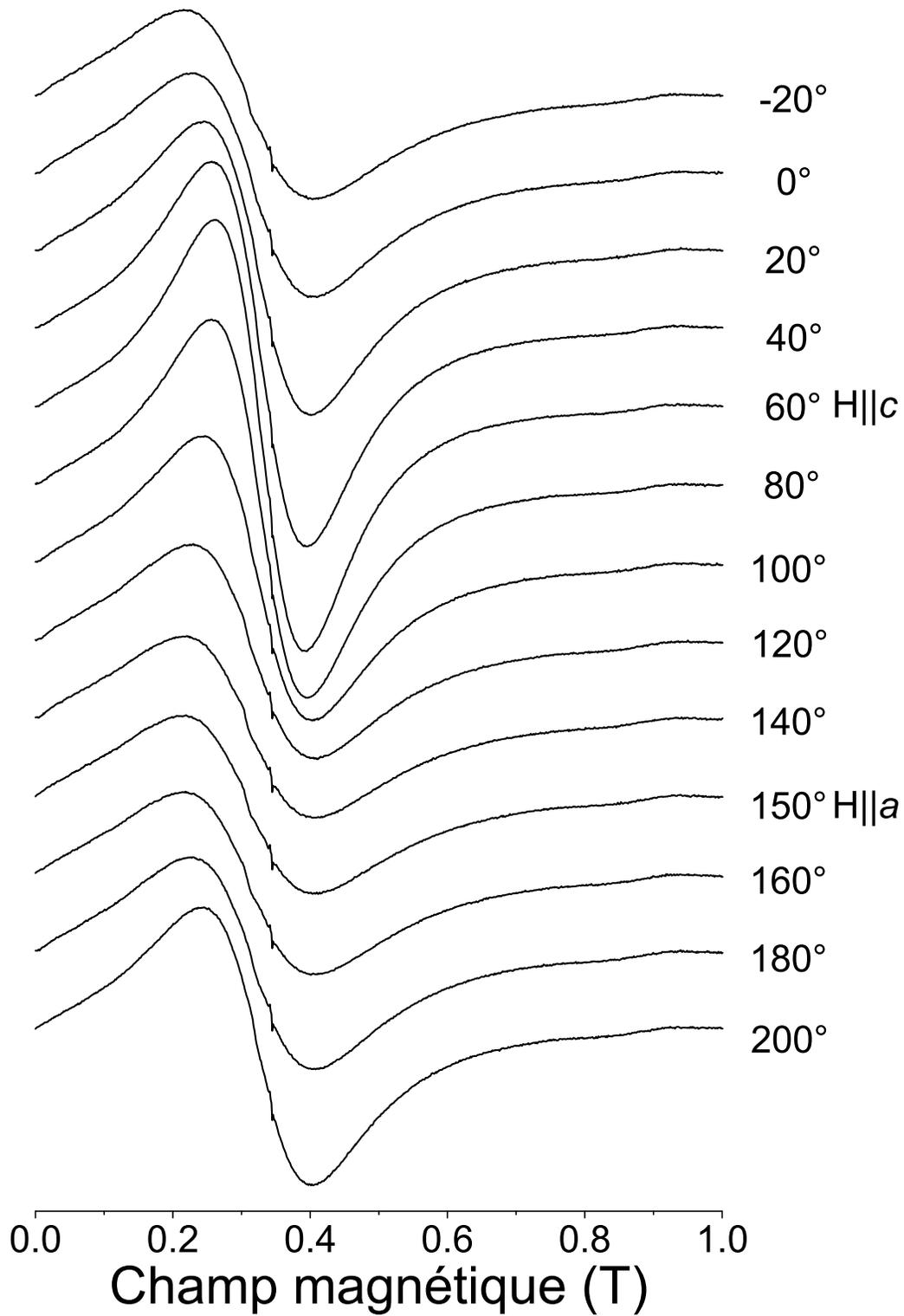


FIG. 6.6 : *Dépendance angulaire dans le plan (ac) des spectres RPE de $BaCu_2Ge_2O_7$ en bande X à $T = 150K$ et $h_\mu||b$.*

qui se réduit fortement à partir de 150K.

En figure 6.6, nous montrons un exemple de dépendance angulaire dans le plan (bc) des spectres RPE lorsqu'on varie l'orientation du cristal par rapport à \vec{H} . L'angle reporté sur les courbes est celui donné par le goniomètre : lorsqu'il indique 60° (150°) \vec{H} est suivant c (a). Dans tous les cas h_μ est toujours orienté suivant le troisième axe (ici b).

6.1.3 La largeur de raie en bande X

A partir des différents spectres obtenus et de l'équation d'ajustement (6.3) nous avons pu tirer plusieurs informations importantes comme la largeur de raie RPE. Dans cette partie nous étudierons le comportement angulaire en température de la largeur de raie des spectres mesurés en bande X.

Evolution en température

Sur les figures 6.7, 6.8 et 6.9, nous avons représenté l'évolution de la demi-largeur à mi-hauteur Γ (ou $1/2\Delta H_{1/2}$) de la raie RPE déduite des ajustements numériques (6.3) réalisés sur les spectres que nous avons enregistrés, pour des températures comprises entre la température ambiante et 9K. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la largeur de raie est caractéristique de la direction de \vec{H} . Nous avons donc représenté sur un même graphe les valeurs obtenues pour des polarisations de h_μ différentes.

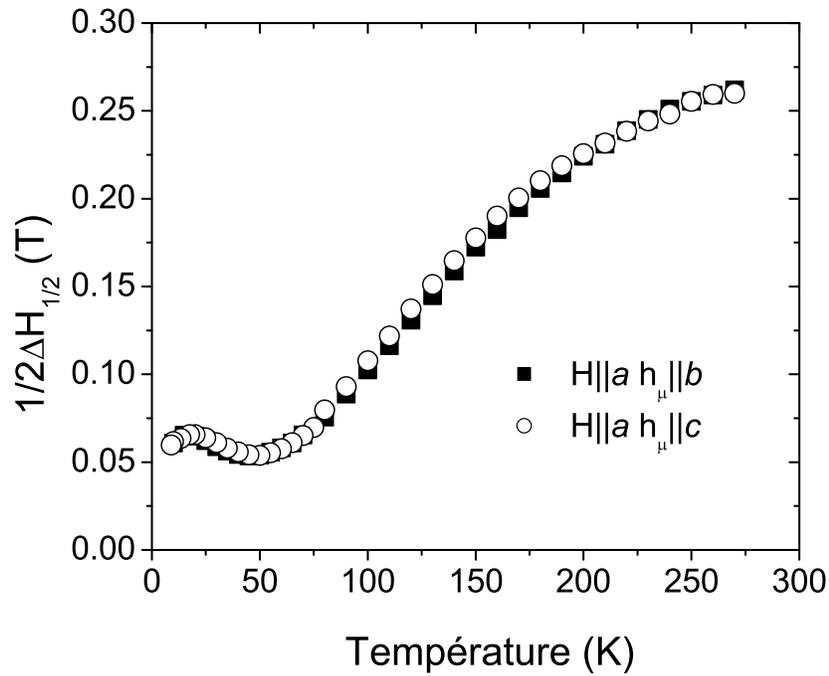


FIG. 6.7 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 300K et 9K pour $H||a$ et $\nu=9.63\text{GHz}$. Les carrés correspondent à $h_{\mu}||b$ et les cercles à $h_{\mu}||c$.

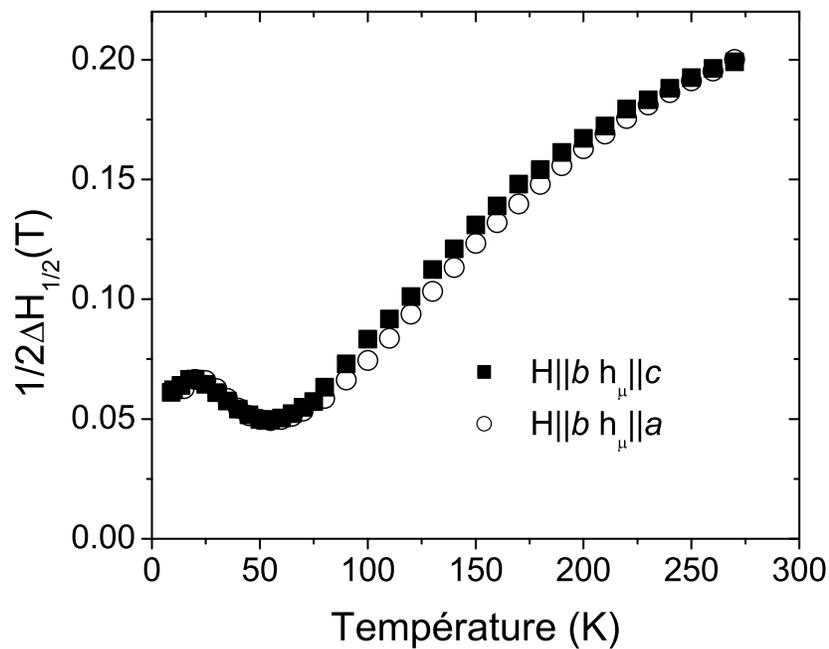


FIG. 6.8 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 300K et 9K pour $H||b$ et $\nu=9.63\text{GHz}$. Les carrés correspondent à $h_{\mu}||c$ et les cercles à $h_{\mu}||a$.

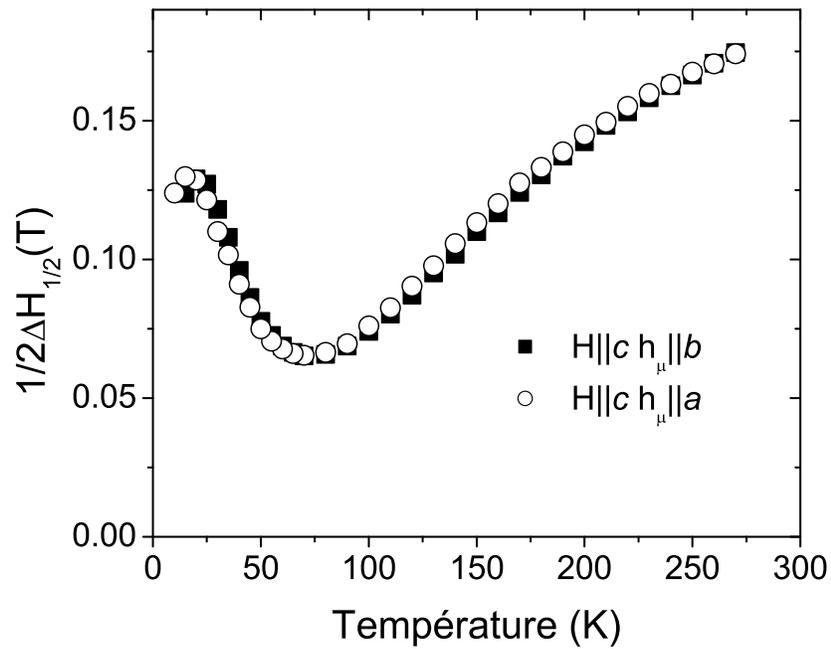


FIG. 6.9 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 300K et 9K pour $H||c$ et $\nu=9.63\text{GHz}$. Les carrés correspondent à $h_{\mu}||b$ et les cercles à $h_{\mu}||a$.

Si l'orientation du cristal avait été parfaite, les deux courbes présentes sur chaque figure se superposeraient. Or il est impossible de rigoureusement orienter l'échantillon. Toutefois, comme nous pouvons le voir, l'écart entre les deux courbes est très faible et dans la suite nous utiliserons la moyenne des largeurs de raie pour les deux polarisations.

Les trois figures sont qualitativement très proches :

- Pour $75 < T < 170K$ on observe un comportement linéaire en température.
- Pour $T > 170K$, Γ s'écarte lentement du régime linéaire en rentrant progressivement dans le régime haute température de Kubo et Tomita [4]. En reprenant les théories classiques, Γ devrait atteindre une valeur maximale pour $T > 10J$ qui, dans le cas de $BaCu_2Ge_2O_7$, vaut $T > 5000K$ ce qui est impossible à atteindre expérimentalement.
- Enfin, pour $T < 75K$, Γ s'écarte du régime linéaire en augmentant sa valeur. Dans la suite nous appellerons cet écart : $\Delta H_{3D}(T)$

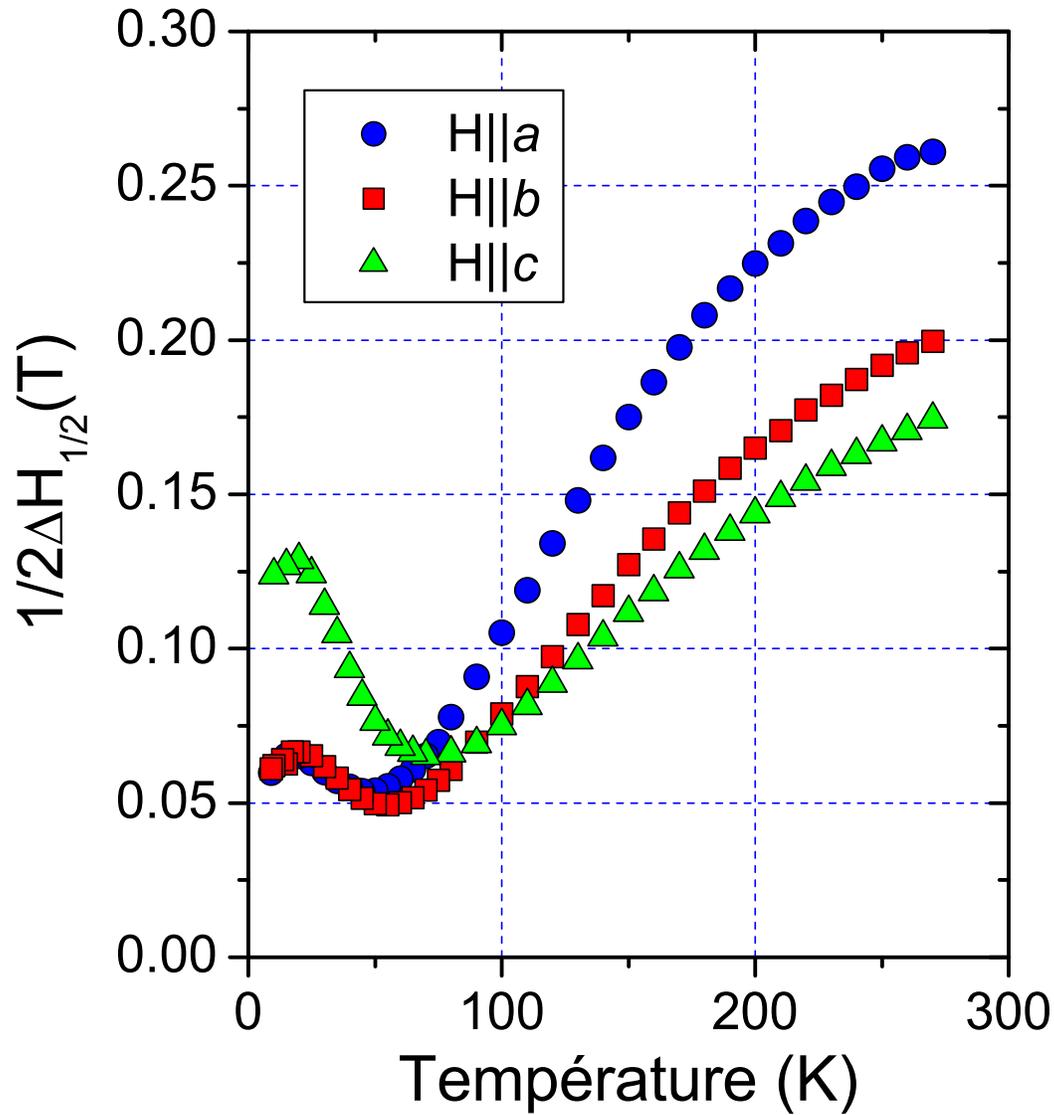


FIG. 6.10 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 300K et 9K pour les trois orientations de \vec{H} .

Sur la figure 6.10 nous avons représenté l'évolution de $\Delta H_{1/2}(T)$ pour trois orientations de \vec{H} par rapport aux axes du cristal. Ces largeurs de raie sont obtenues en faisant la moyenne de $\Delta H_{1/2}(T)$ mesurées pour chaque orientation du cristal par rapport à \vec{H} pour les deux polarisations de h_μ .

De cette figure, nous avons extrait plusieurs résultats remarquables.

Comportement linéaire en Température

Étudions tout d'abord la dépendance linéaire en température de la largeur de raie. Dans les systèmes classiques décrit par l'hamiltonien de Heisenberg, expérimentalement, $\Delta H_{1/2}(T)$ varie faiblement avec la température (diminution de l'ordre de 1%-10% (Fig. 3.15)[5] entre $T=\infty$ et quelques T_N) puis diverge à l'approche de la température de Néel. Une diminution si rapide et linéaire de $\Delta H_{1/2}(T)$ constitue un résultat des plus intéressants. Dans leur article, Oshikawa et Affleck [1] ont calculé qu'à basse température et en absence de champ alterné h_{st} , $\Delta H_{1/2}(T)$ des chaînes de spins quantiques doivent avoir un comportement linéaire en température [1].

$$\Gamma \sim \left(\frac{\delta}{J}\right)^2 \left(\ln \frac{J}{\max(T, H)}\right)^2 T \quad (6.4)$$

où δ est l'anisotropie.

Si qualitativement nos mesures sont en accord avec les prédictions d'OA, une étude quantitative reste indispensable. Pour ce faire, nous avons renormalisé nos résultats en nous plaçant dans une échelle physiquement plus adaptée. Sur la figure 6.10 nous voyons que le comportement linéaire $\Delta H_{1/2}(T)$ apparaît en dessous de 170K, ce qui correspond à $T_{\max}/2$ ¹(dans le cas de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $T_{\max}=346\text{K}$). Nous avons donc divisé les températures par T_{\max} qui correspond à la température où les phénomènes liés à la dimension du système apparaissent et nous avons renormalisé $\Delta H_{1/2}(T)$ par sa valeur à $T_{\max}/2$.

Sur la figure 6.11 nous avons reporté les valeurs de $\Delta H_{1/2}(T)$ renormalisées. On voit que, quelle que soit l'orientation du cristal, $\Delta H_{1/2}(T)$ suit un comportement linéaire commun aux trois axes. La courbe en pointillé sur la figure est une droite d'équation : $\Delta H_{1/2}(T) = 2.3(T/T_{\max} - 0.065)$. $\Delta H_{1/2}(T)$ a donc bien un comportement linéaire comme prédit par OA, toutefois, contrairement à la théorie d'OA, $\Delta H_{1/2}(T)$ ne tend pas vers 0 à température nulle mais vers $T_\delta = 0.065T_{\max}$ soit 22K pour $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

A haute température $\Delta H_{1/2}(T)$ s'écarte de ce régime linéaire d'origine quantique et tend vraisemblablement vers le régime "classique" de Kubo et Tomita [4]. L'intersection entre ces deux régimes a lieu vers $T_{\max}/2$. A cette température, la longueur de corrélation suivant l'axe de la chaîne est $\xi/a = 2$, où a est la distance entre deux Cu proches voisins dans la chaîne. Il semble donc naturel que cette température constitue la limite entre l'approche classique de KT et l'approche de théorie des champs de OA.

Le comportement linéaire que nous observons ne doit pas être exclusivement observable sur le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ mais doit se retrouver de façon analogue dans tous les composés

¹ T_{\max} est la température à laquelle la susceptibilité statique est maximale ce qui, dans une chaîne de spins $S=1/2$, vaut $0.63J$

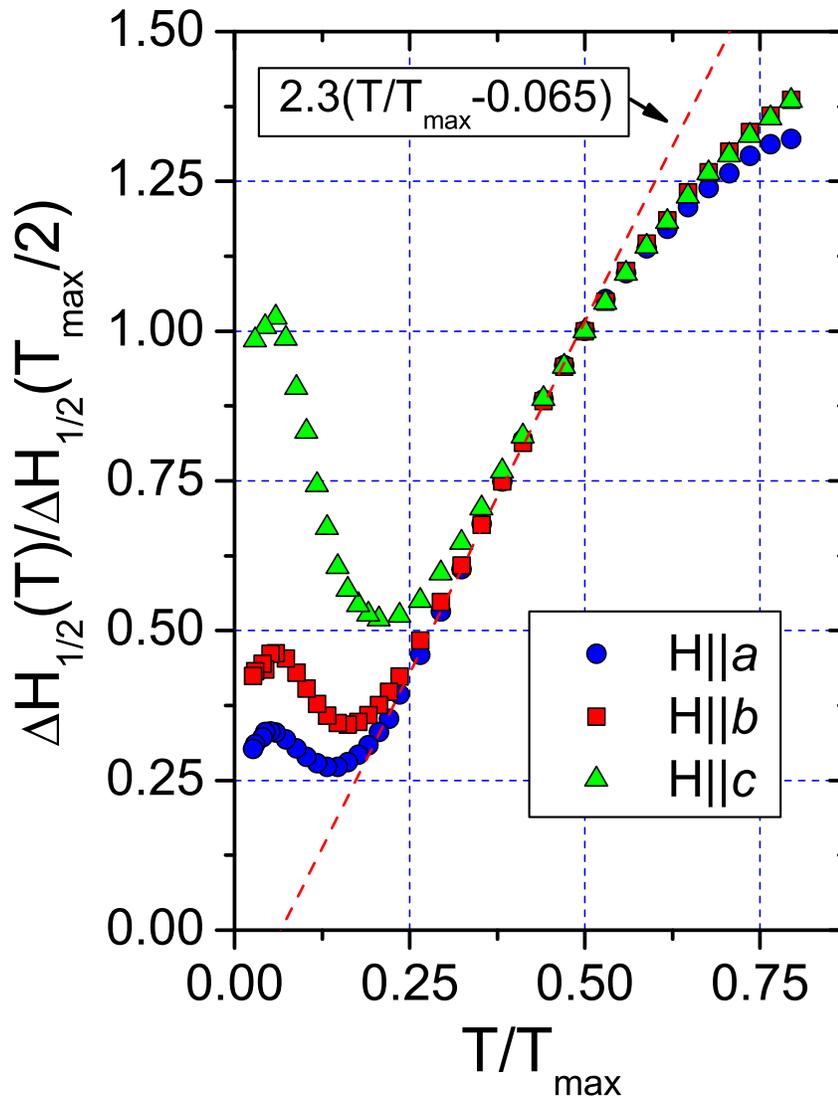


FIG. 6.11 : Evolution de la largeur de raie RPE normalisée pour les trois orientations de \vec{H} .

à chaîne de spins quantiques. Cependant l'observation expérimentale de ce phénomène requiert quelques conditions.

La théorie d'OA est basée sur la théorie des champs qui n'est valide que pour $T < T_{\max}/2$. De plus la RPE n'a bien entendu lieu que pour $T > T_N$. Ces deux bornes de température constituent la plage maximale pour laquelle le comportement linéaire d'OA peut avoir lieu.

Le nombre de composés, où cette gamme de température est suffisamment grande pour être expérimentalement observable, est très restreint. Dans le cas de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ $T_{\max}/2 - T_N \simeq 160\text{K}$ ce qui est suffisamment grand pour pouvoir effectuer une étude

détaillée. Au contraire le $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Voir annexe B) possède un rapport de couplage J'/J bien plus faible que le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ mais $T_{\text{max}}/2 - T_N \simeq 0.8\text{K}$. Notons également le Sr_2CuO_3 [6][7] (chaîne linéaire sans interaction DM) qui est considéré actuellement comme le matériaux 1d idéal, mais qui possède la particularité de ne donner aucun signal RPE [8].

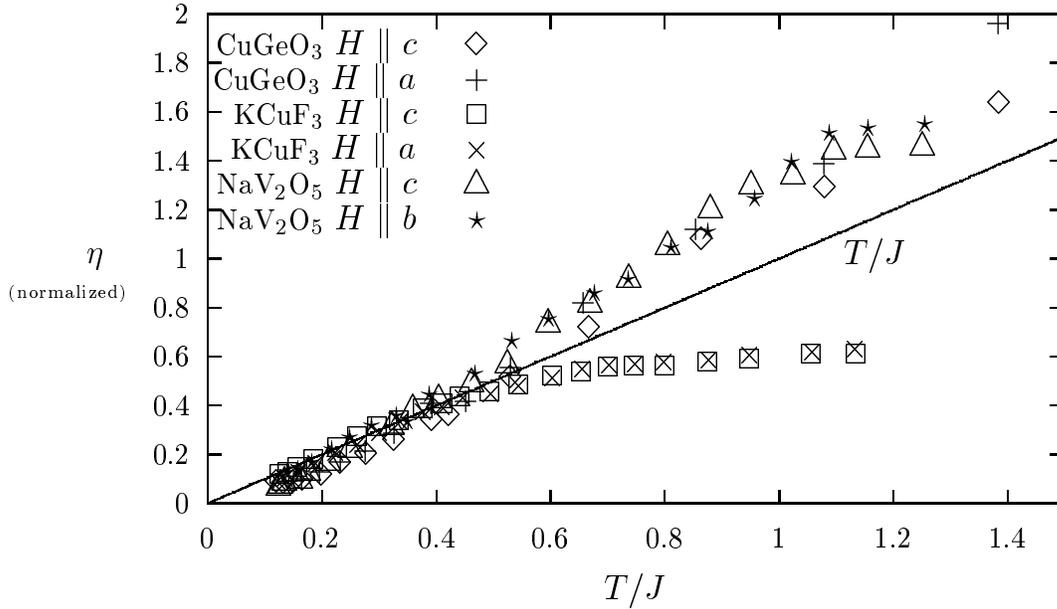


FIG. 6.12 : Evolution de la largeur de raie RPE normalisée de KCuF_3 , CuGeO_3 et NaV_2O_5 . (D'après [1])

Pour confronter qualitativement leur théorie, OA ont utilisé les résultats de $\Delta H_{1/2}(T)$ de KCuF_3 [9], CuGeO_3 [10] et NaV_2O_5 [11] (Fig. 6.12). Pour le premier, $T_{\text{max}}/2 - T_N \simeq 80\text{K}$ qui est suffisamment grand pour être étudié. De plus KCuF_3 a longtemps été considéré comme le meilleur composé de chaîne antiferromagnétique de Heisenberg de spin $S = 1/2$. Mais pour les deux autres, le comportement linéaire qui est observé ne peut être imputé exclusivement à l'anisotropie. Le CuGeO_3 et le NaV_2O_5 sont connus comme possédant un couplage spin-phonon très important. $\Delta H_{1/2}(T) \sim 1/\tau$, où τ est le temps de relaxation des spins. Or les phonons, qui sont activés thermiquement, diminuent τ et de ce fait augmentent $\Delta H_{1/2}(T)$. Ce mécanisme est totalement différent de celui traité dans la théorie d'OA. De plus, la théorie d'OA ne s'applique qu'à basse température, $T < T_{\text{max}}/2$ soit $T/J < 0.3$, or sur la figure 6.12 on voit bien que le comportement linéaire de CuGeO_3 et NaV_2O_5 persiste bien au delà de cette température et ne peut donc pas s'expliquer par la théorie des champs de OA. CuGeO_3 et NaV_2O_5 ne sont donc pas de bons matériaux pour confronter la théorie d'OA.

Nous avons reporté les mesures de largeur de raie effectuées par Yamada *et al.* [9] sur le KCuF_3 à 24.5GHz. Comme pour $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, nous avons renormalisé les températures par T_{\max} et les largeurs de raie par $\Delta H_{1/2}(T = T_{\max}/2)$. Ces données sont comparées aux mesures que nous avons faites de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et reportées en figure 6.13. Sur cette figure il apparaît clairement que dans l'échelle que nous utilisons $\Delta H_{1/2}(T)$ de KCuF_3 suit quantitativement la même dépendance linéaire que $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

Pour expliquer cette dépendance linéaire, Yamada *et al.* utilisent la formule de Kubo-Tomita avec le traitement utilisé par Soos *et al.*[12] pour calculer la dépendance en température de la largeur de raie. Yamada *et al.* supposent que le KCuF_3 possède l'interaction DM et calculent que celle-ci est à l'origine de la dépendance linéaire de $\Delta H_{1/2}(T)$ ainsi que d'une surestimation de $\Delta H_{1/2}(T)$. Or, le formalisme de KT n'est rigoureusement valide qu'à haute température et le transposer à température plus basse est des plus hasardeux. De plus, récemment, Choukroun *et al.*[13] ont montré que la formule de KT n'est pas valide dans le cas de l'interaction DM. Ils montrent en effet que l'interaction DM donne lieu à l'existence de deux modes : un mode résonnant à $\omega = \omega_0 S^+$ et un mode S_π^+ à l'origine d'un fond continu de faible amplitude. Or la formule de KT ne fait pas la distinction entre ces deux modes et calcule le moment d'ordre 2 global en surestimant donc $\Delta H_{1/2}(T)$.

La comparaison des mesures de KCuF_3 avec celles que nous avons effectuées sur $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ montre clairement que la dépendance linéaire observée dans ces matériaux est un comportement universel des chaînes de spins quantiques et s'explique à partir de la théorie d'OA. Le traitement de Yamada *et al.* ainsi que leur hypothèse de présence d'interaction DM dans KCuF_3 se révèle donc caduque.

Remarquons également que, comme pour $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\Delta H_{1/2}(T)$ de KCuF_3 tend vers 0 quand $T_\delta = 0.065T_{\max}$ soit 17K.

Le fait qu'il existe une température T_δ pour laquelle $\Delta H_{1/2}(T_\delta) = 0$ a une conséquence importante. La largeur de raie est causée par l'anisotropie. Si on se place du point de vue du spectre d'énergie, cela signifie que les états de faible énergie sont isotropes et que l'anisotropie n'apparaît qu'à plus haute énergie. Pour $T < T_\delta$ des niveaux isotropes sont peuplés thermiquement puis à $T > T_\delta$ on commence à peupler des niveaux anisotropes.

Un problème persiste pourtant : la correction logarithmique dans l'équation (6.4) introduite par OA pour tenir compte des effets "marginaux" de l'opérateur isotrope. Ce terme est loin d'être anodin et modifie significativement le comportement linéaire.

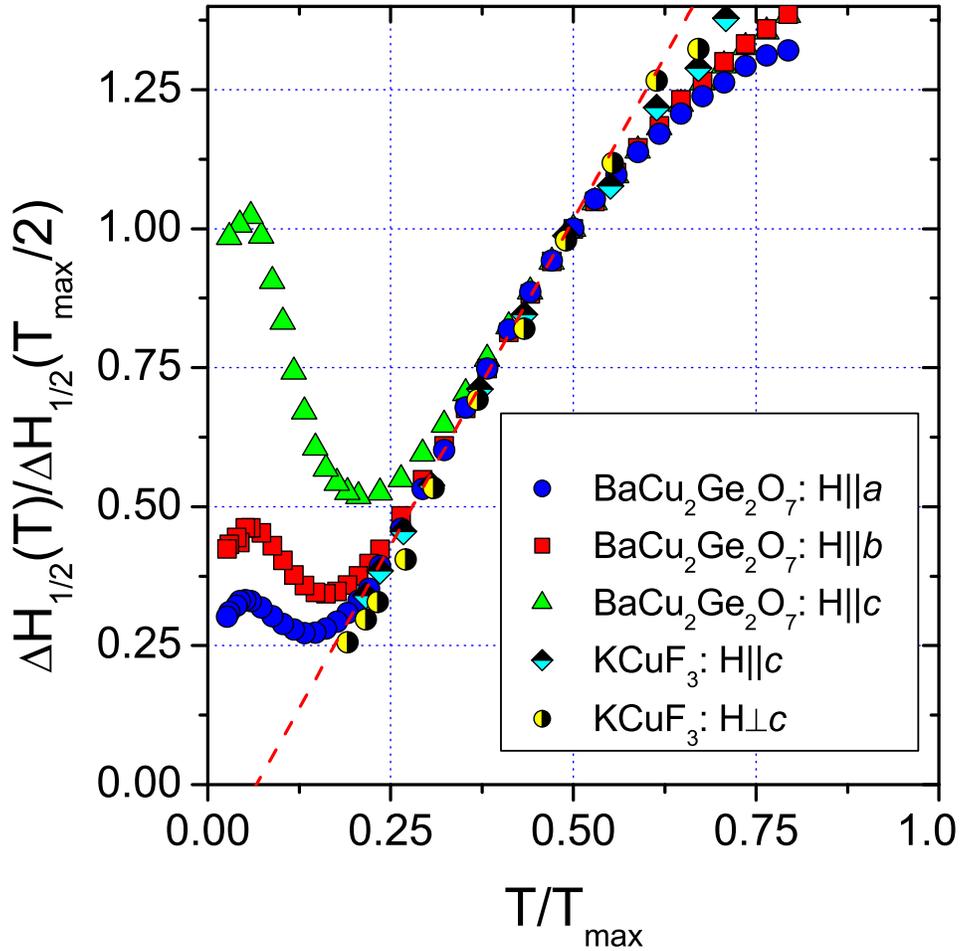


FIG. 6.13 : Evolution de la largeur de raie RPE normalisée pour les trois orientations de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et comparée aux valeurs mesurées par Yamada et al. [9] sur le KCuF_3 .

Le régime classique de Kubo-Tomita.

En fait, il existe un autre composé qui possède a priori les conditions requises pour observer la dépendance linéaire de $\Delta H_{1/2}(T)$: le $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [14]. Ce composé possède la même structure que $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ avec $J=280\text{K}$ et $T_N=9.2\text{K}$. $T_{\text{max}}/2 - T_N = 79\text{K}$ ce qui est suffisant pour pouvoir étudier le comportement linéaire de $\Delta H_{1/2}(T)$. Nous avons donc mesuré la dépendance en température de ce matériau [15].

Sur la figure 6.14 nous avons reporté nos mesures de $\Delta H_{1/2}(T)$ de $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ effectuées suivant deux directions du champ magnétique. On remarque une dépendance relativement linéaire pour $T > 120\text{K}$. Toutefois, cette linéarité est loin d'être aussi prononcée que sur le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ou le KCuF_3 . Si on extrapole, $\Delta H_{1/2}(T)$ de $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ semble s'annuler vers -200K . L'explication en est simple : le régime de OA n'apparaît

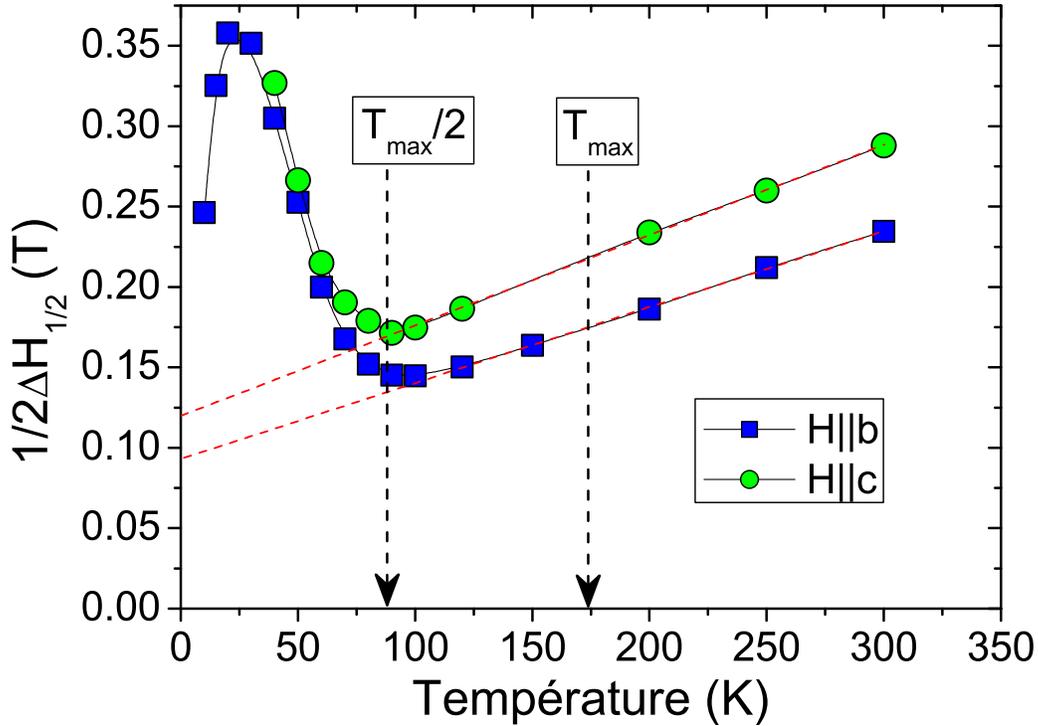


FIG. 6.14 : Evolution de la largeur de raie RPE de $BaCu_2Si_2O_7$ pour deux orientations du champ magnétique. Les traits pleins sont des guides reliant les points. Les traits en pointillés sont des droites passant par les points de mesure à haute température.

qu'en dessous de $T_{\max}/2$ ce qui, dans le cas de $BaCu_2Si_2O_7$ vaut 88K. Or on voit que la remontée à basse température (que nous étudierons dans la suite) apparaît autour de 100K et de ce fait masque totalement le régime linéaire de OA. La dépendance linéaire que nous observons correspond en fait au régime classique de KT.

Sur le $KCuF_3$ on peut observer un phénomène similaire. Sur la figure 6.12 on distingue que $\Delta H_{1/2}(T)$ de $KCuF_3$ suit le comportement linéaire de OA jusqu'à $T/J \simeq 0.4$ puis s'en écarte pour rentrer dans le régime classique de KT.

Comportement à basse température

La figure 6.10 montre également un phénomène à basse température des plus inhabituels. Nous observons en effet qu'en dessous de 100K les largeurs de raie relatives de chaque axe s'inversent. Ce comportement remarquable n'a été observé dans aucun autre matériau. Pour s'en persuader, en figure 6.15 est reporté le comportement en température de quelques matériaux modèles que nous avons longuement étudiés au chapitre 3. Dans le traitement classique de KT (voir § 3.3) la fonction mémoire $\Psi(t)$ est supposée isotrope

et de ce fait les largeurs de raie ne peuvent se "croiser".

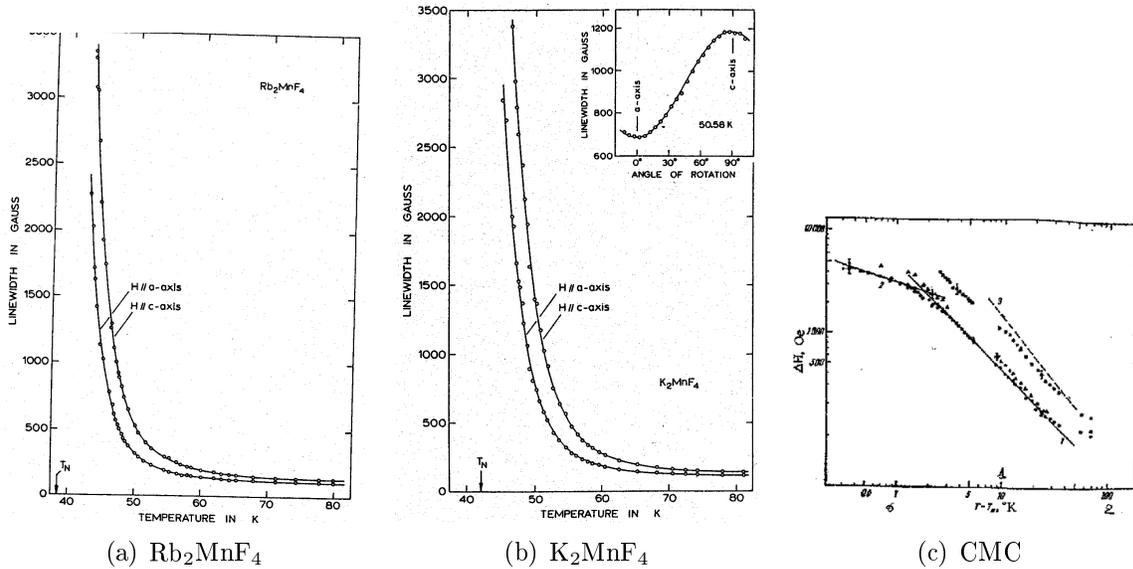


FIG. 6.15 : Dépendance en température de la largeur de raie de : (a) Rb_2MnF_4 [16], (b) K_2MnF_4 [16], (c) CMC [17]

On peut plus facilement observer cette inversion relative de $\Delta H_{1/2}(T)$ à l'aide d'une étude en angle (orientation du cristal par rapport à \vec{H})

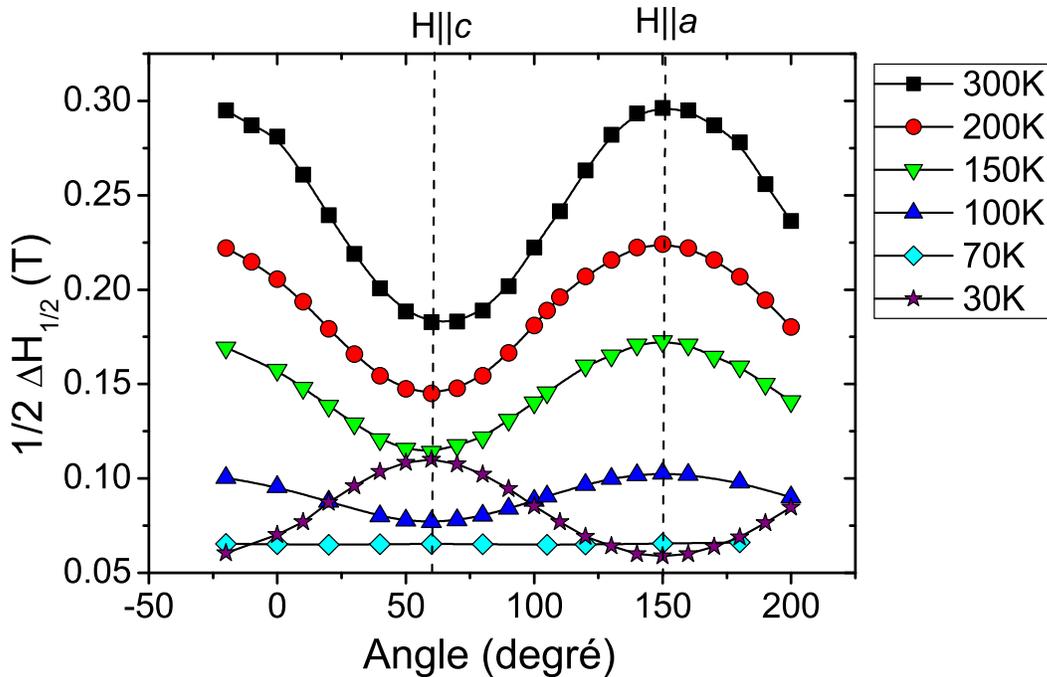


FIG. 6.16 : Dépendance angulaire de $1/2\Delta H_{1/2}(T)$ de $BaCu_2Ge_2O_7$ pour plusieurs températures. $h_\mu || b$.

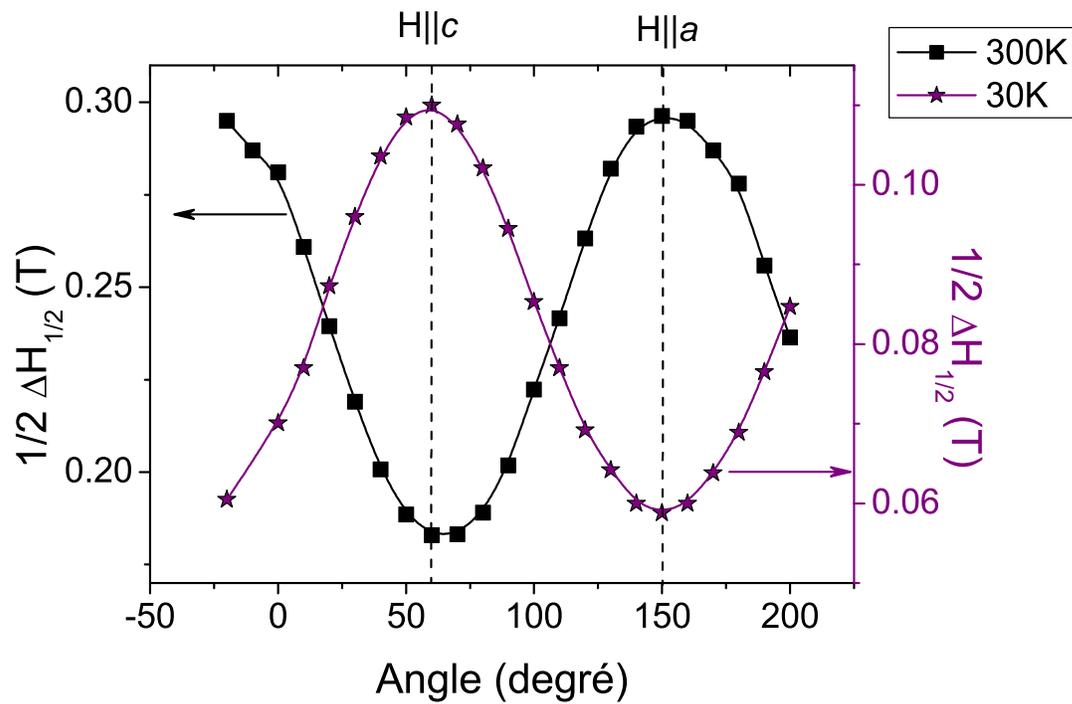


FIG. 6.17 : Dépendance angulaire de $1/2\Delta H_{1/2}(T)$ de $BaCu_2Ge_2O_7$ pour $T=30K$ et $300K$. $h_\mu||b$.

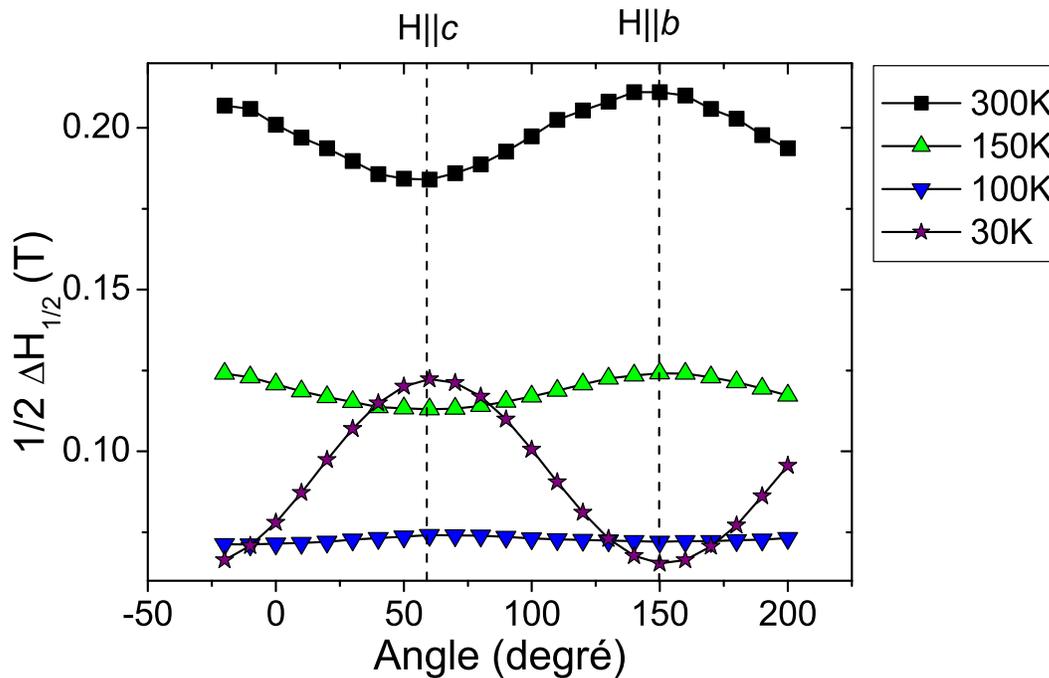


FIG. 6.18 : Dépendance angulaire de $1/2\Delta H_{1/2}(T)$ de $BaCu_2Ge_2O_7$ pour plusieurs températures. $h_\mu||a$.

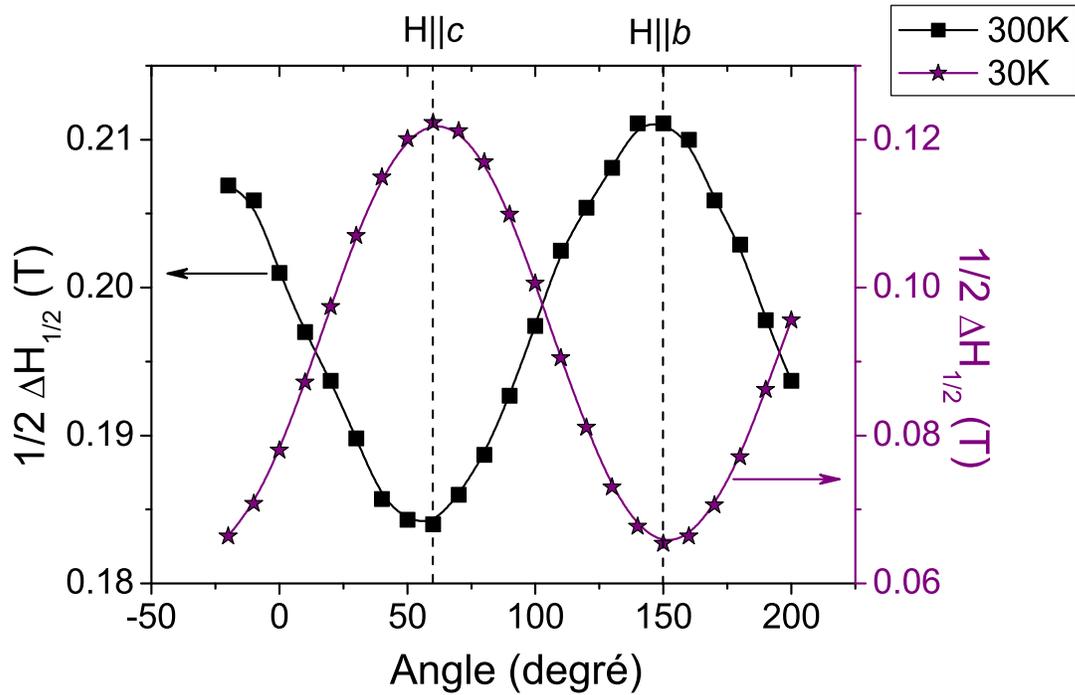


FIG. 6.19 : Dépendance angulaire de $1/2\Delta H_{1/2}(T)$ de $BaCu_2Ge_2O_7$ pour $T=30K$ et $300K$. $h_\mu||a$.

Sur les figures 6.16 et 6.18, nous avons reporté la variation angulaire de $\Delta H_{1/2}(T)$ et sur plusieurs séries de températures. La figure 6.16 montre l'évolution de $\Delta H_{1/2}(T)$ lorsque \vec{H} tourne dans le plan (ac) avec $h_\mu||b$. En premier lieu, on remarque que la dépendance angulaire de $\Delta H_{1/2}(T)$ ne suit pas le comportement diffusif en $(3\cos^2\theta - 1)^2$ prévu par Richards [18] dans les chaînes de spin. Ce résultat n'est pas une surprise puisque le calcul de Richards n'est valable qu'à très haute température et pour des systèmes de spins classiques. Ce qui est plus étonnant c'est la diminution progressive de la largeur de raie relative. A haute température $\Delta H(H||a) > \Delta H(H||c)$, puis lorsque la température diminue, l'écart relatif décroît jusqu'à $T=70K$ où $\Delta H_{1/2}(T)$ semble être isotrope dans le plan (ac) . Enfin, pour $T < 70K$, l'écart relatif s'inverse : $\Delta H(H||c) > \Delta H(H||a)$. On observe le même phénomène dans le plan (bc) . Sur la figure 6.18 on voit qu'à haute température $\Delta H(H||c) > \Delta H(H||b)$, puis vers $100K$ $\Delta H_{1/2}(T)$ semble être isotrope dans le plan (bc) et enfin pour $T < 100K$ $\Delta H(H||b) > \Delta H(H||c)$. Remarquons que les températures pour lesquelles $\Delta H_{1/2}(T)$ est isotrope ne sont pas les mêmes suivant les plans de mesure. Il n'existe donc pas une température pour laquelle $\Delta H_{1/2}(T)$ serait isotrope dans l'espace. Toutefois, entre $70K$ et $100K$ on peut définir un plan dans lequel $\Delta H_{1/2}(T)$ est isotrope.

Pour mieux se rendre compte de ce phénomène d'inversion relative de $\Delta H_{1/2}(T)$ nous avons reporté sur les figures 6.17 et 6.19 les dépendances angulaires pour les deux tempé-

ratures extrêmes : 300K et 30K.

Sur la figure 6.10 on se rend compte que l'inversion relative de $\Delta H_{1/2}(T)$ est due à cette ré-augmentation de la largeur de raie à basse température, plus ou moins marquée suivant les axes du cristal. On remarque le même phénomène sur le $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Fig. 6.14).

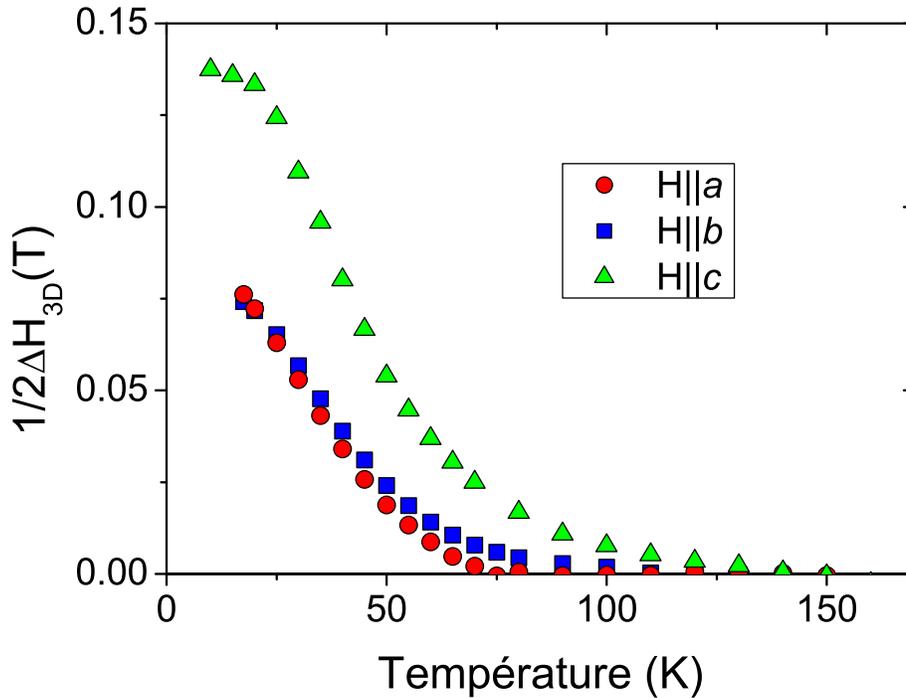


FIG. 6.20 : Evolution de $\Delta H_{3D}(T)$: largeur de raie à basse température après soustraction de la dépendance linéaire de OA

Ce phénomène n'est pas prévu par la théorie d'OA et apparaît à l'approche de la transition de phase. Nous supposons donc qu'il est une conséquence du couplage interchaînes (existence de T_N). Afin d'étudier ce phénomène nous soustrayons la dépendance linéaire de OA. La contribution à la largeur de raie restante $\Delta H_{3D}(T)$ est représentée en figure 6.20. L'effet $\Delta H_{3D}(T)$ est très présent quand H||c et influe jusqu'à 150K. Quand H||b cet effet est plus faible mais est présent tout de même jusqu'à 100K. Enfin quand H||a $\Delta H_{3D}(T)$ existe mais ne se fait ressentir que jusqu'à 70K.

Comportement critique

C'est un point difficile que de définir le comportement critique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Généralement, un comportement critique est l'évolution d'une propriété d'un matériau à l'approche d'une transition de phase. Pour les matériaux magnétiques, c'est souvent à l'approche de la température de mise en ordre (T_N ou T_C). On a vu qu'en RPE la largeur

de raie est un paramètre qui possède la propriété de diverger à l'approche de T_N et que toutes les études depuis les 50 dernières années consistaient à mesurer l'exposant critique de divergence (voir chapitre 3). Or lorsqu'on regarde nos résultats en bande X, on se rend bien compte que $\Delta H_{1/2}(T)$ ne semble pas diverger à l'approche de $T_N=8.8\text{K}$.

En comparant nos mesures de largeur de raie de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ avec celles effectuées sur plusieurs autres matériaux modèles comme MnF_2 ($d=3$, $S=5/2$) [19], K_2MnF_4 ($d=2$, $S=5/2$) [16], Rb_2MnF_4 ($d=2$, $S=5/2$) [16], CMC ($d=1$, $S=5/2$) [20][17] et TMMC [17], dans une échelle physiquement comparable on constate un comportement critique totalement différent. Sur la figure 6.21, nous avons représenté l'évolution de la largeur de raie RPE à basse température. Pour pouvoir les comparer, nous les avons normalisées par T_{max}^2 qui correspond à la température à laquelle les phénomènes liés à la dimension du système apparaissent.

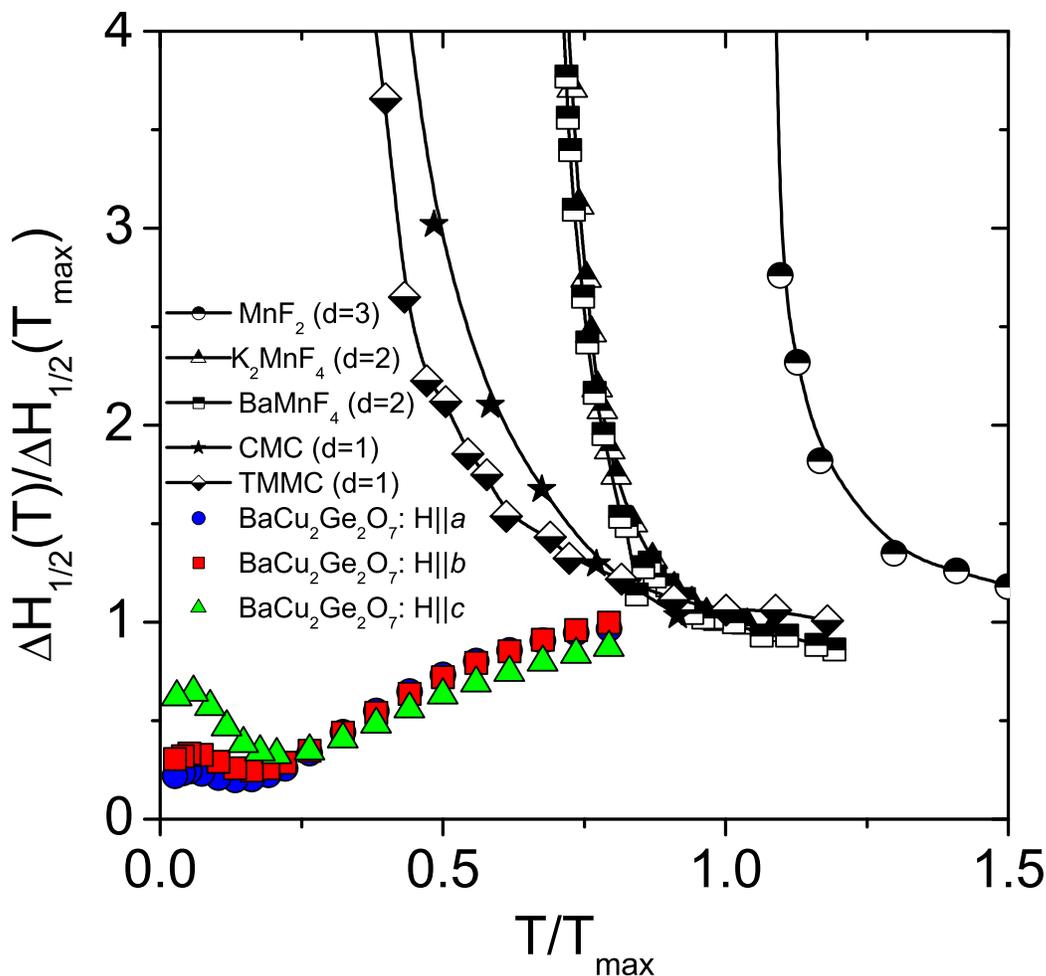


FIG. 6.21 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 300K et 9K pour les trois orientations de \vec{H} .

²pour $d=3$ $T_{max}=T_N$

Quelle que soit la dimension du système, lorsque les fluctuations de Néel apparaissent, (autour de T_{max}), $\Delta H_{1/2}(T)$ augmente et finit par diverger à l'approche de T_N . Dans le $BaCu_2Ge_2O_7$ c'est un phénomène totalement différent qui apparaît. En dessous de T_{max} $\Delta H_{1/2}(T)$ continue de décroître, puis en dessous de $T_{max}/2$ la décroissance est encore plus prononcée (on est dans le régime de OA) et l'apparition de ΔH_{3D} à basse température ne change pas le comportement global de décroissance de $\Delta H_{1/2}(T)$. Dans ce système, les fluctuations quantiques sont dominantes et changent dramatiquement le comportement de $\Delta H_{1/2}(T)$.

6.1.4 La largeur de raie en bande Q

Pour tester la théorie de OA, il est nécessaire de travailler sur plusieurs fréquences micro-onde. L'une d'elles, $\nu = 34GHz$, a l'avantage de pouvoir être utilisée avec une cavité résonante ce qui accroît considérablement la sensibilité du signal. L'inconvénient, c'est que la cavité est ici très petite (de l'ordre de 1cm) et le couplage se fait manuellement ce qui augmente le bruit mécanique. La cavité est ici plongée directement dans le cryostat ce qui permet d'une part une meilleure stabilité de la température (qui est la même dans toute la cavité) et d'autre part un facteur de qualité de la cavité qui s'accroît avec la diminution de la température.

Sur la figure 6.22 nous avons reporté les valeurs de $\Delta H_{1/2}(T)$ pour $\nu=34GHz$ et pour les trois orientations du champ magnétique. L'évolution en température de $\Delta H_{1/2}(T)$ pour $\nu=34GHz$ est qualitativement proche de celle étudiée en bande X : un comportement linéaire entre 50K et 200K, une remontée de $\Delta H_{1/2}(T)$ à basse température et une inversion relative de $\Delta H_{1/2}(T)$ entre chaque axe.

Mais pour une étude plus rigoureuse, il nous faut comparer les mesures en bande X et Q.

Sur les figures 6.23, 6.24 et 6.25, sont reportées $\Delta H_{1/2}(T)$ en bande X et Q pour $H||a$, $H||b$ et $H||c$ respectivement.

En ce qui concerne $H||a$, l'évolution en température de $\Delta H_{1/2}(T)$ est identique en bande X et Q. Pour $H||b$, les spectres étaient de moins bonne qualité par rapport aux autres axes. Le rapport signal/bruit était assez faible ($Q \approx 450$) et le couplage de la cavité difficile à obtenir. Ces difficultés se ressentent sur l'homogénéité des résultats. Toutefois on voit bien que pour $T > 70K$ les largeurs à mi-hauteur en bande X et Q suivent le même comportement en température. Cependant, en dessous de 70K, $\Delta H_{1/2}(T)$ obtenu en bande Q semble augmenter beaucoup plus rapidement qu'en bande X. Mais il ne faut pas oublier que l'incertitude sur la mesure est ici grande et pourrait expliquer ce comportement ; il nous était, de plus, impossible de mesurer convenablement $\Delta H_{1/2}(T)$ en dessous de 25K.

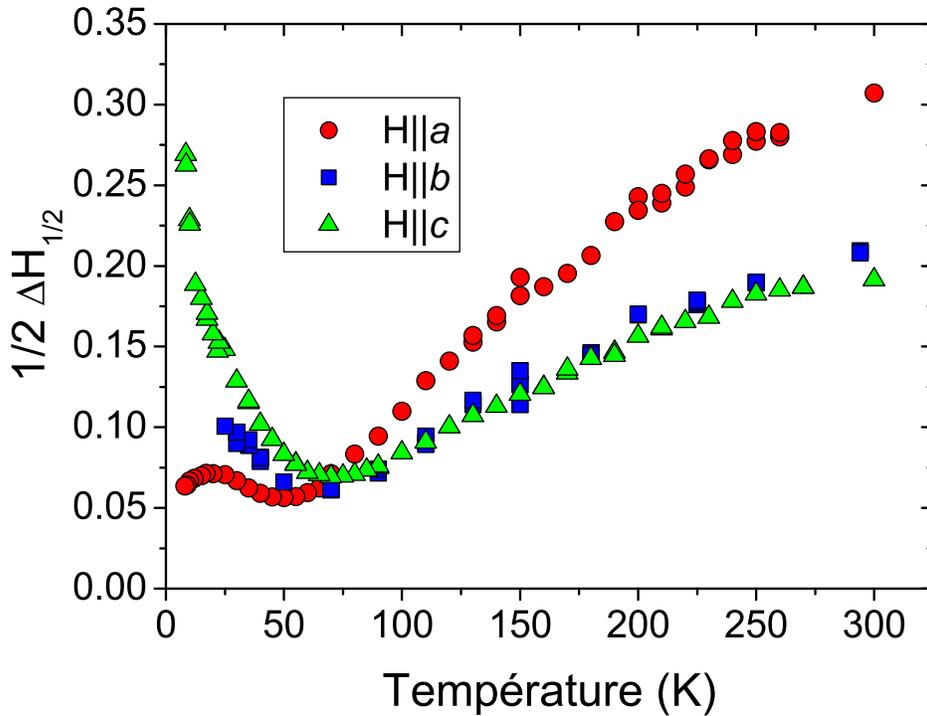


FIG. 6.22 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 300K et 9K pour $H||a$, $H||b$ et $H||c$ avec $\nu=34\text{GHz}$.

Intéressons-nous plus particulièrement au cas $H||c$ (Fig. 6.25). La série de spectres mesurés était de très bonne qualité même à très basse température où $\Delta H_{1/2}(T)$ est très grand. Le rapport signal/bruit était très grand et le facteur de qualité de la cavité important ($Q>2500$). Ainsi les mesures de $\Delta H_{1/2}(T)$ tirées des spectres sont très homogènes. Jusqu'à 30K, le comportement en température de $\Delta H_{1/2}(T)$ est identique à celui obtenu en bande X : comportement linéaire en dessous de 170K et appropriation de ΔH_{3D} en dessous de 75K. Mais en dessous de 30K, $\Delta H_{1/2}(T)$ s'écarte du comportement de $\Delta H_{1/2}(T)$ en bande X en augmentant fortement à mesure que la température décroît. Cependant, $\Delta H_{1/2}(T)$ ne semble pas diverger à l'approche de T_N . Nous avons effectué des mesures autour de la température de Néel (Fig. 6.26), et constaté que la raie existe toujours en traversant T_N , se déplaçant simplement pour devenir un mode de résonance antiferromagnétique.

Dans leur article, Oshikawa et Affleck montrent qu'en présence de champ alterné h_{st} , $\Delta H_{1/2}(T)$ RPE diverge en $(h_{st}/T)^2$. Ceci peut expliquer pourquoi la largeur de raie tend à diverger à l'approche de la température nulle. Cependant, des mesures à plus haute fréquence sont nécessaires pour étudier plus rigoureusement ce phénomène.

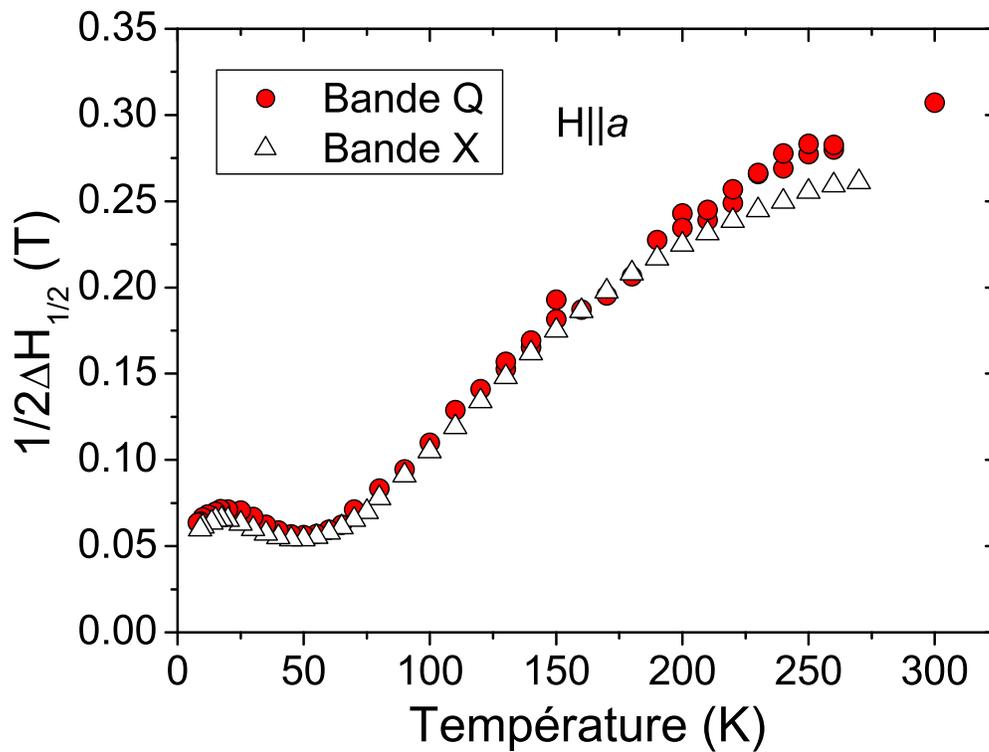


FIG. 6.23 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 300K et 9K pour $H||a$ avec $\nu=34\text{GHz}$ et $\nu = 9.63\text{GHz}$.

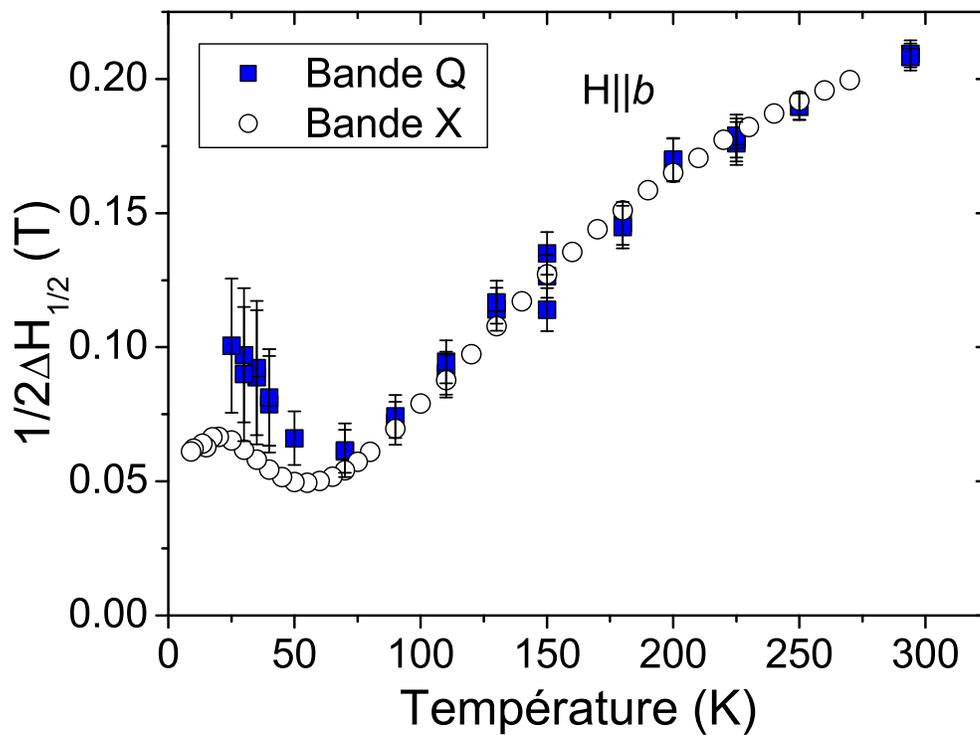


FIG. 6.24 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 300K et 9K pour $H||b$ avec $\nu=34\text{GHz}$ et $\nu = 9.63\text{GHz}$.

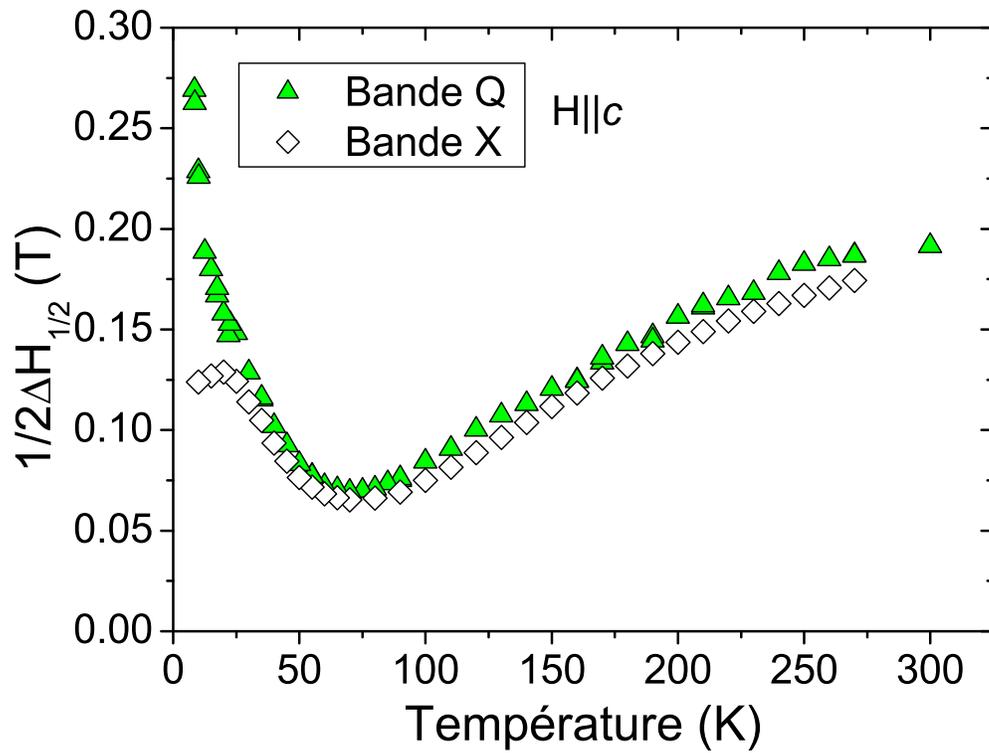


FIG. 6.25 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 300K et 9K pour $H||c$ avec $\nu=34\text{GHz}$ et $\nu = 9.63\text{GHz}$.

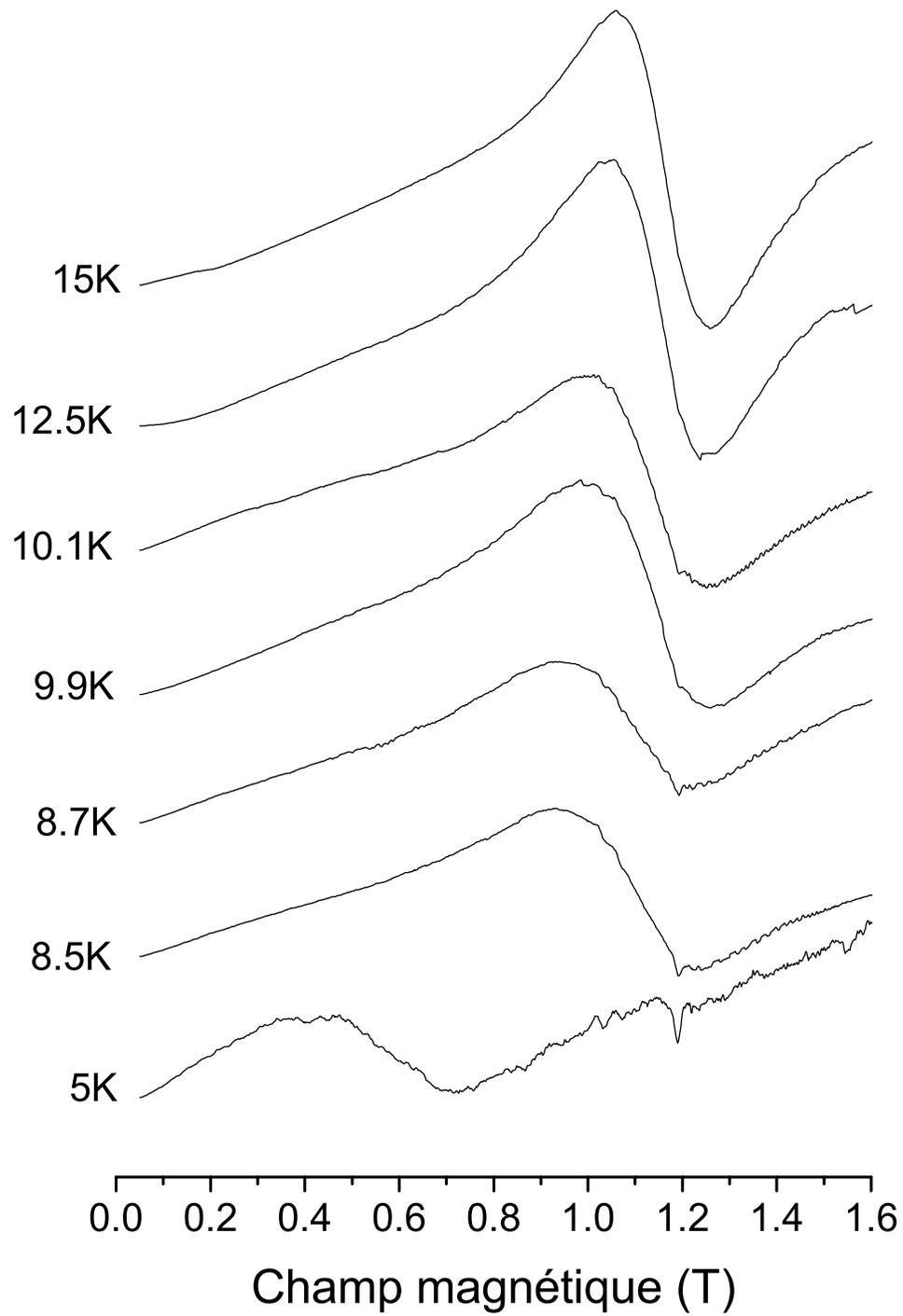


FIG. 6.26 : Evolution du signal RPE en bande Q entre 15K et 5K pour $H||c$. $T_N=8.6K$.

6.1.5 Le champ de résonance et le facteur g

Intéressons-nous à présent à l'évolution du champ de résonance de $BaCu_2Ge_2O_7$ avec la température et l'orientation de \vec{H} . Les valeurs numériques de ce champ de résonance, obtenues à l'aide de l'équation (6.3) sont ici sujettes à quelques discussions. Contrairement à $\Delta H_{1/2}(T)$ dont le poids numérique est très fort (une faible variation de $\Delta H_{1/2}(T)$ entraîne une modification sensible de l'ajustement), le champ de résonance H_R possède une barre de tolérance relativement importante. Ceci est dû au fait que la largeur de raie est très grande et que le signal RPE possède une forte dispersion qui décale le vrai champ de résonance. Ainsi, il serait naïf de prendre la valeur où le signal RPE s'annule pour le champ de résonance (voir figure 6.2). Un ajustement numérique est le seul moyen pour obtenir une valeur de H_R possédant un véritable sens physique. Toutefois, le point le plus difficile ne fut pas tant l'estimation de H_R que celle de son erreur. En effet, celle-ci est d'autant plus grande que la largeur de raie est importante, ce qui implique que δH_R est assez grande à haute température.

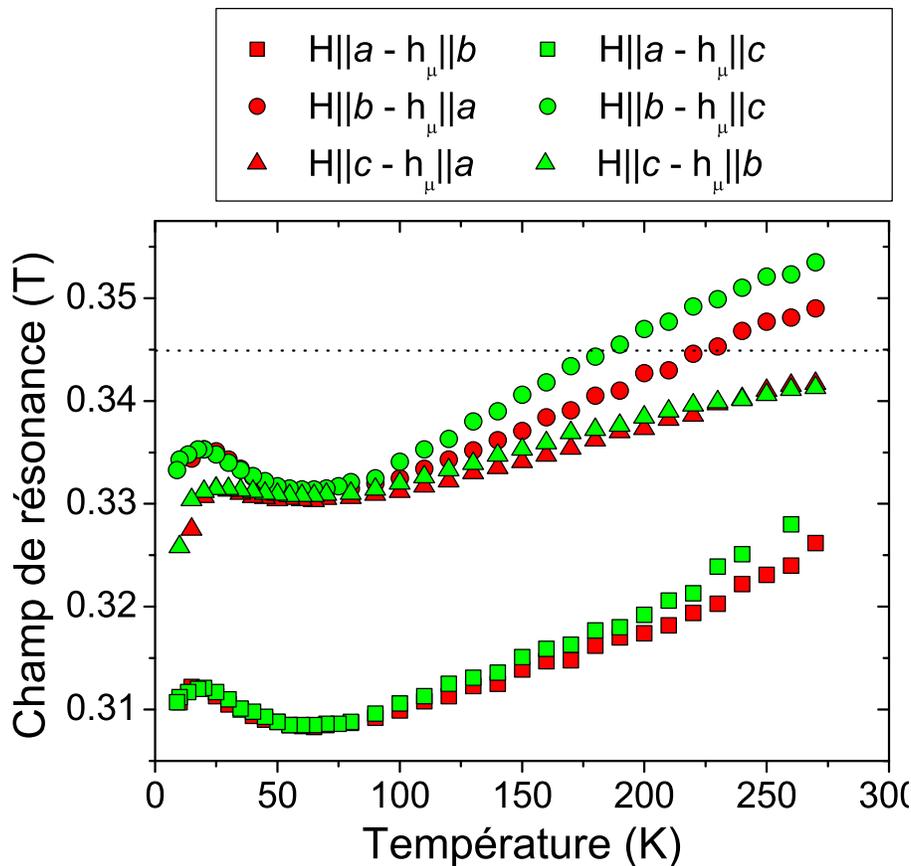


FIG. 6.27 : Evolution du champ de résonance de $BaCu_2Ge_2O_7$ entre 300K et 9K avec les six combinaisons possibles pour H et h_μ . $\nu=9.63\text{GHz}$. Les pointillés représentent la valeur du champ pour lequel $g=2$.

Sur la figure 6.27 nous avons représenté l'évolution en température du champ de résonance pour les trois orientations possibles de \vec{H} et pour chaque orientation du champ nous avons mesuré H_R pour les deux polarisations possibles de h_μ . Sur la figure, les carrés, cercles, et triangles définissent respectivement H_{res}^a , H_{res}^b et H_{res}^c . Sur cette figure on voit immédiatement notre souci quant à la véracité de nos résultats. La forme globale des courbes est proche de l'évolution en température de $\Delta H_{1/2}(T)$ que nous avons étudiée précédemment. Cela signifie que $\Delta H_{1/2}(T)$, dont la valeur est proche du champ de résonance perturbe la mesure de H_R . Cette constatation est appuyée par le fait que le facteur g effectif calculé à partir de H_R est anormalement bas à haute température et que g_b vers 300K est inférieur à 2 (facteur g de l'électron) ce qui est interdit par la théorie du champ cristallin (dans les cuprates le spin est porté par un trou $\Rightarrow g > g_e$).

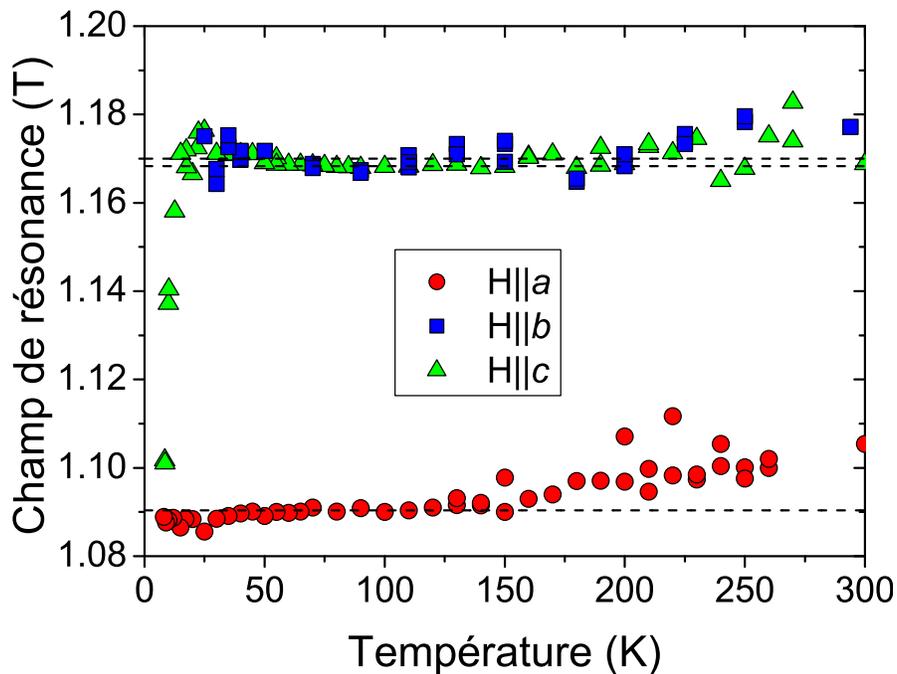


FIG. 6.28 : Evolution du champ de résonance en bande Q $BaCu_2Ge_2O_7$ entre 300K et 9K pour les trois orientations de \vec{H} . $\nu=34\text{GHz}$.

Pour diminuer l'influence de $\Delta H_{1/2}(T)$ sur la mesure de H_R il est nécessaire d'augmenter la fréquence micro-onde. Ainsi si $H_R \gg \Delta H_{1/2}(T)$, la largeur de raie ne perturbe plus la valeur du champ de résonance. Pour ce faire, nous avons utilisé nos mesures effectuées en bande Q ($\nu=34\text{GHz}$) en y extrayant les valeurs de H_R . Celles ci sont reportées sur la figure 6.28. Comme nous pouvons le voir, les valeurs de H_R sont ici bien plus homogènes que celles relevées en bande X. Il persiste quelques soucis à haute température car $\Delta H_{1/2}(T)$ y est encore très importante mais en dessous de 150K la condition $H_R \gg \Delta H_{1/2}(T)$ est

assurée. De ces mesures, nous avons pu tirer les valeurs des champs de résonance ainsi que les facteurs g :

$$H_R^a = (1.090 \pm 0.002)T \implies g_a = 2.228 \pm 0.004 \quad (6.5)$$

$$H_R^b = (1.175 \pm 0.003)T \implies g_b = 2.067 \pm 0.006 \quad (6.6)$$

$$H_R^c = (1.168 \pm 0.001)T \implies g_c = 2.080 \pm 0.004 \quad (6.7)$$

Dépendance angulaire

Sur les figures 6.29 et 6.30, nous avons reporté la dépendance angulaire du champ de résonance (H_{res}) mesuré en bande X et pour plusieurs températures. On remarque que dans le plan ac et à haute température, la dépendance angulaire de H_{res} est inhabituelle.

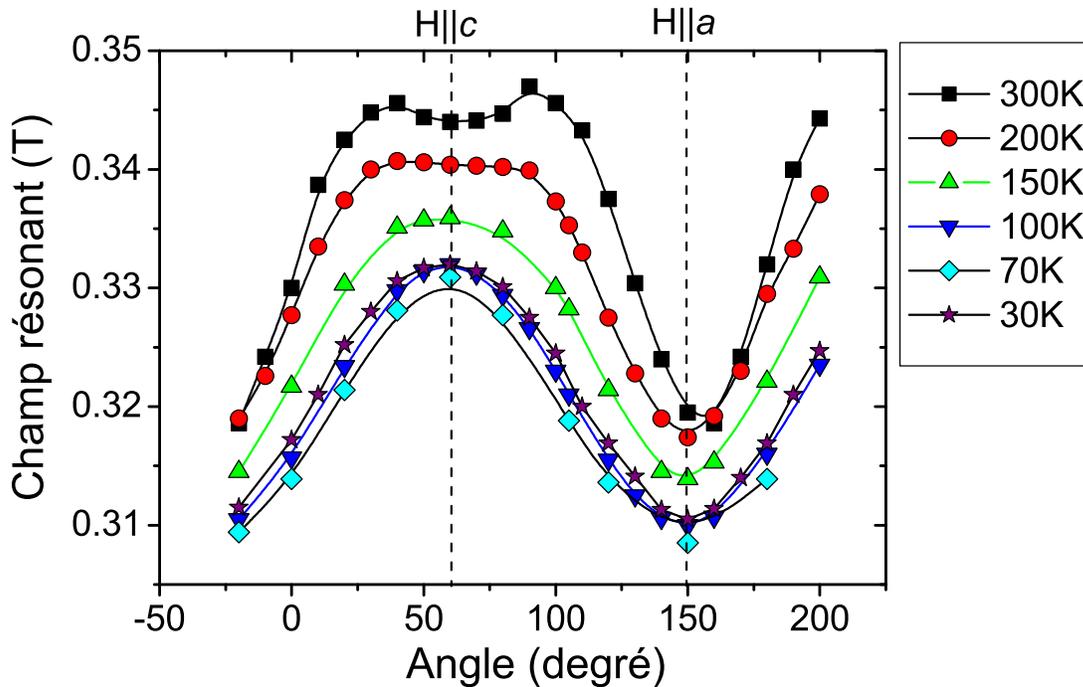


FIG. 6.29 : Evolution du champ de résonance de $BaCu_2Ge_2O_7$ pour H tournant dans le plan ac et pour plusieurs températures entre 300K et 30K. $\nu=9.63\text{GHz}$.

$H_{res}(\theta)$ contient deux maxima situés de part et d'autre de l'axe c . Ce phénomène apparaît lorsque deux sites en positions non équivalentes sont très peu couplés ($T \gg J$). Ce phénomène s'estompe lorsque T diminue. Inversement, dans le plan bc , ce phénomène apparaît à basse température (Fig. 6.30). On pourrait penser que cette dépendance inhabituelle de $H_{res}(\theta)$ est un artefact de mesure dû par exemple à la présence de macles ou de défauts de croissance mais des mesures similaires effectuées sur le même échantillon en bande Q (Fig. 6.31) ne révèlent pas un tel phénomène.

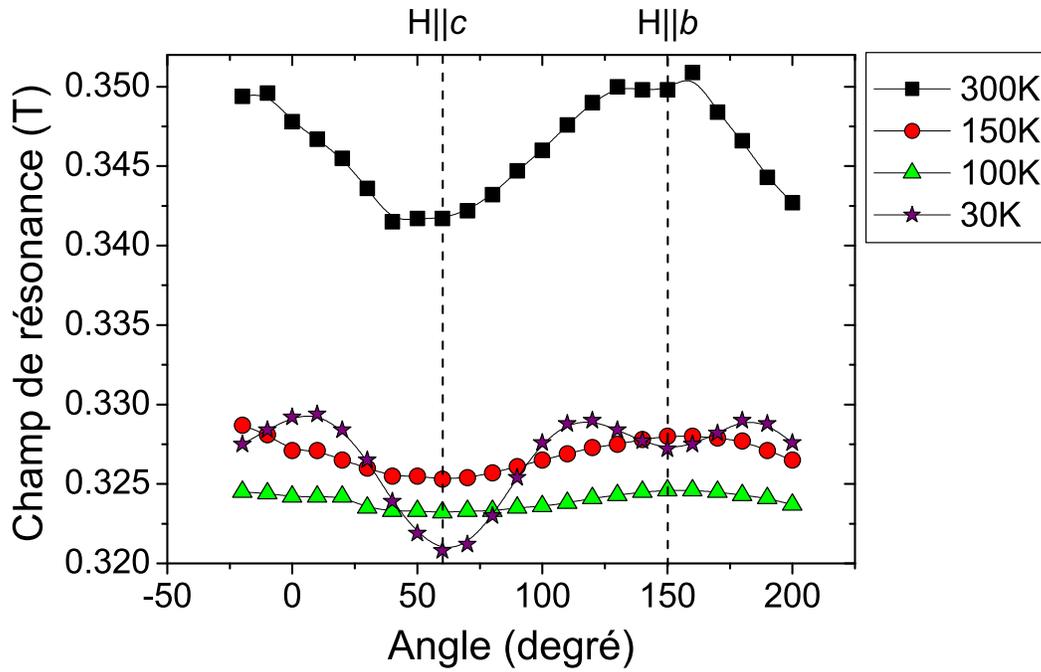


FIG. 6.30 : Evolution du champ de résonance de $BaCu_2Ge_2O_7$ pour H tournant dans le plan bc et pour plusieurs température entre 300K et 30K. $\nu=9.4GHz$ pour $T=300K$ et $\nu=9.63GHz$ pour les autres températures

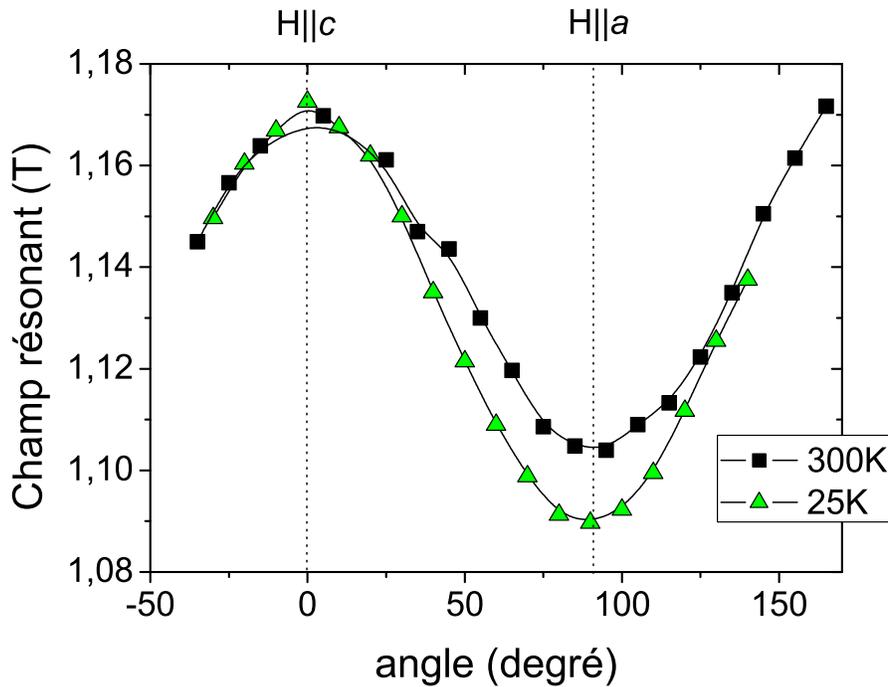


FIG. 6.31 : Evolution du champ de résonance de $BaCu_2Ge_2O_7$ pour H tournant dans le plan ac et pour $T=300K$ et $T=25K$. $\nu=34GHz$.

6.1.6 Dispersion

Voyons maintenant le comportement de la dispersion du signal RPE. L'utilisation d'un contrôle automatique des fréquences dans les spectromètres conventionnels que nous avons utilisés (voir Chap. 2) empêche la présence de dispersion d'origine instrumentale. La dispersion que nous observons sur nos mesures en bande X est donc liée au matériau. Sur les figures 6.32, 6.33 et 6.34 est reportée l'évolution en température de la proportion de dispersion, c'est-à-dire le poids du signal dispersif sur le signal RPE total. Cette quantité correspond au paramètre n de l'équation (6.3). Elle peut être positive ou négative.

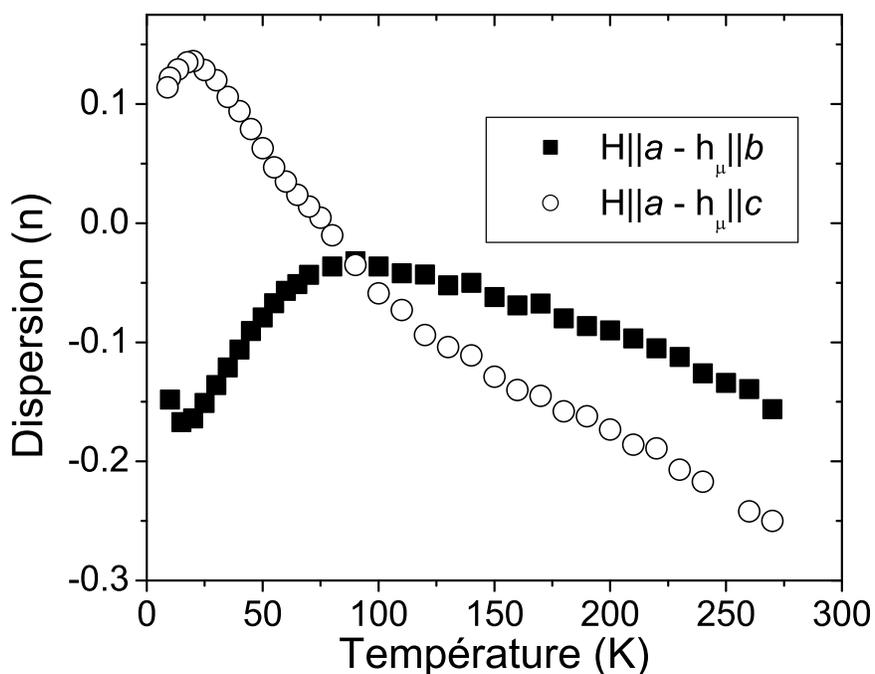


FIG. 6.32 : Evolution de la dispersion du signal RPE de $BaCu_2Ge_2O_7$ entre 300K et 9K pour $H||a$. $\nu = 9.4$ GHz

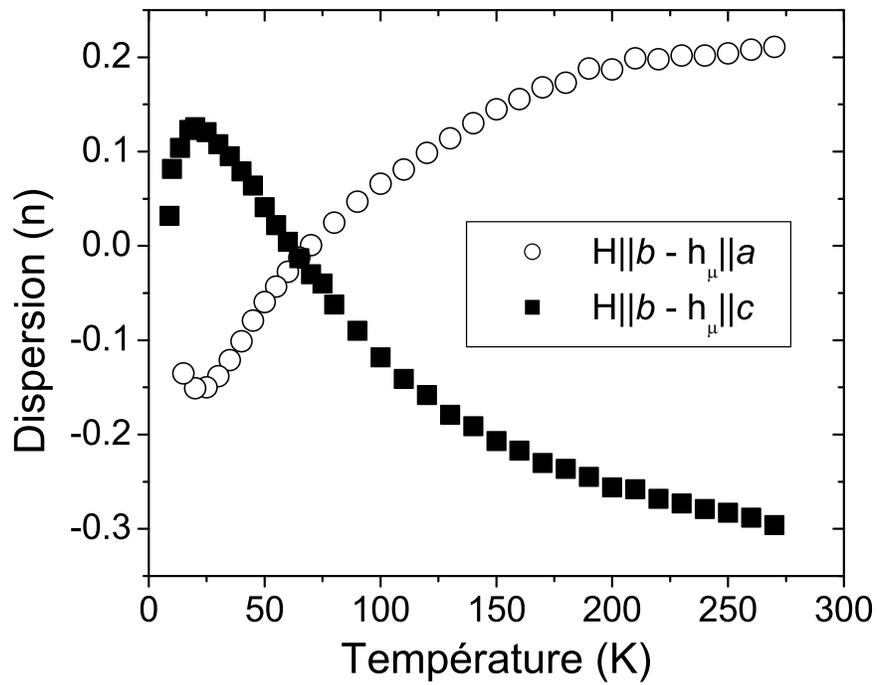


FIG. 6.33 : Evolution de la dispersion du signal RPE de $BaCu_2Ge_2O_7$ entre 300K et 9K pour $H||b$. $\nu=9.4GHz$

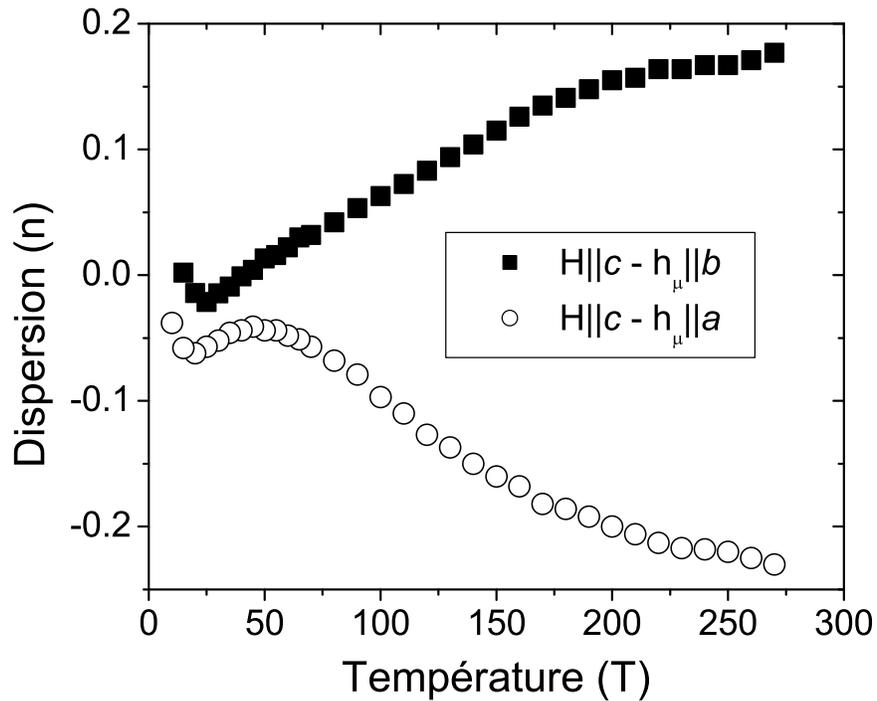


FIG. 6.34 : Evolution de la dispersion du signal RPE de $BaCu_2Ge_2O_7$ entre 300K et 9K pour $H||c$. $\nu=9.4GHz$

Nous voyons, dans un premier temps, que la proportion de dispersion est loin d'être négligeable et peut atteindre 30% du signal RPE. Nous voyons également que la dispersion est intimement liée à la polarisation de h_μ car le comportement en température de n est symétrique pour les deux polarisations du champ micro-onde. En sommant les signaux RPE pour les deux polarisations, il est donc possible d'obtenir un signal purement lorentzien.

L'influence de la température est également très marquée. A haute température la présence de dispersion est très importante (de l'ordre de 25%). Puis, au fur et à mesure que la température décroît, n tend à s'annuler. Enfin, à très basse température, deux comportements différents apparaissent : pour $H||a$ (Fig. 6.32) et $H||b$ (Fig. 6.33) on observe une inversion du signe de n pour les deux valeurs de polarisation de h_μ qui se produit en dessous de 70K ainsi qu'une réaugmentation de sa valeur, alors que pour $H||c$ (Fig. 6.34) la dispersion tend à disparaître.

Choukroun *et al.* [2] montrent que cette dispersion est due à l'anisotropie. En présence d'une anisotropie dont l'axe est perpendiculaire à \vec{H} , la précession des spins n'est plus circulaire mais elliptique ce qui crée une dispersion dans le signal RPE. Cette dispersion reflète donc l'effet de l'anisotropie. On remarque qu'en dessous de 70K les dispersions s'inversent (tout du moins pour $H||a$ et $H||b$). La dispersion étant liée à l'anisotropie, on en conclut que l'anisotropie effective se modifie avec la température. Une anisotropie, qui privilégie un axe à haute température, change et privilégie un autre axe à basse température. Par exemple, d'après la figure 6.10 à haute température, c est l'axe de facile aimantation et a l'axe de difficile aimantation. Mais en dessous de 70K, les largeurs de raie relatives s'inversent, nous avons supposé que l'anisotropie effective s'est modifiée. Cette hypothèse est confirmée par nos mesures de dispersion. En figure 6.33 on voit qu'en dessous de 70K les valeurs relatives des dispersions s'inversent montrant une modification radicale de l'anisotropie.

6.1.7 L'intensité RPE

On peut obtenir la susceptibilité statique d'un matériau à l'aide de la relation de Kramers-Krönig qui lie l'absorption à la susceptibilité :

$$\chi(\omega = 0) = \chi'(\omega = 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi''(\omega) d\omega \quad (6.8)$$

Dans une mesure RPE où on travaille à fréquence fixe cela revient à écrire :

$$\chi(H = 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{I}_{RPE}(H) dH \quad (6.9)$$

Donc par intégration du spectre RPE (ou double intégration du signal RPE) on doit retrouver le comportement de la susceptibilité statique. Si cette intégration ne pose aucun problème dans le cas d'une raie étroite, il n'en va pas de même dans nos mesures où la largeur de raie est très grande. Dans notre cas il est impossible de balayer sur une plage de champ magnétique suffisamment large pour contenir tout le signal. Il faut en effet $7\Delta H_{1/2}(T)$ pour obtenir 99% du signal soit pour $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \simeq 4$ Teslas. La meilleure méthode consiste donc à utiliser la courbe d'ajustement (6.3). En intégrant cette fonction on voit que la susceptibilité statique possède le comportement de $I(1 - |n|)$.

Sur les figures 6.35, 6.36 et 6.37 nous avons représenté l'évolution de la susceptibilité RPE de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ pour les trois polarisations du champ micro-onde ³.

Pour chaque orientation de h_μ , nous avons mesuré la susceptibilité pour les deux orientations de \vec{H} .

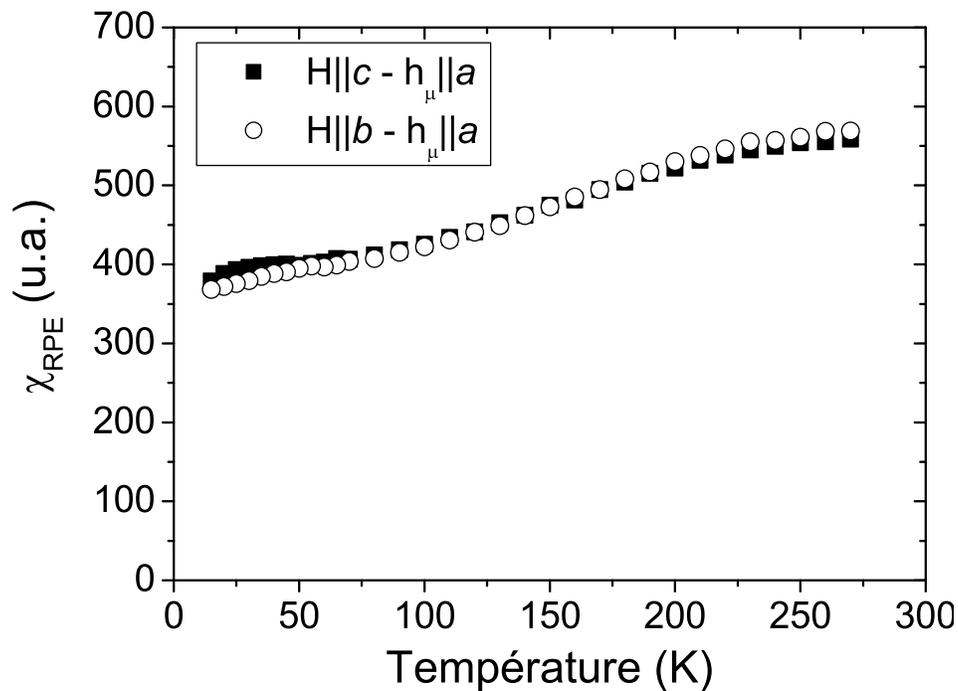


FIG. 6.35 : Evolution en température de la susceptibilité RPE de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ entre 300K et 9K pour $h_\mu||a$ et $\nu=9.63\text{GHz}$.

³Notez que l'axe que définit la susceptibilité est celui de la polarisation de h_μ

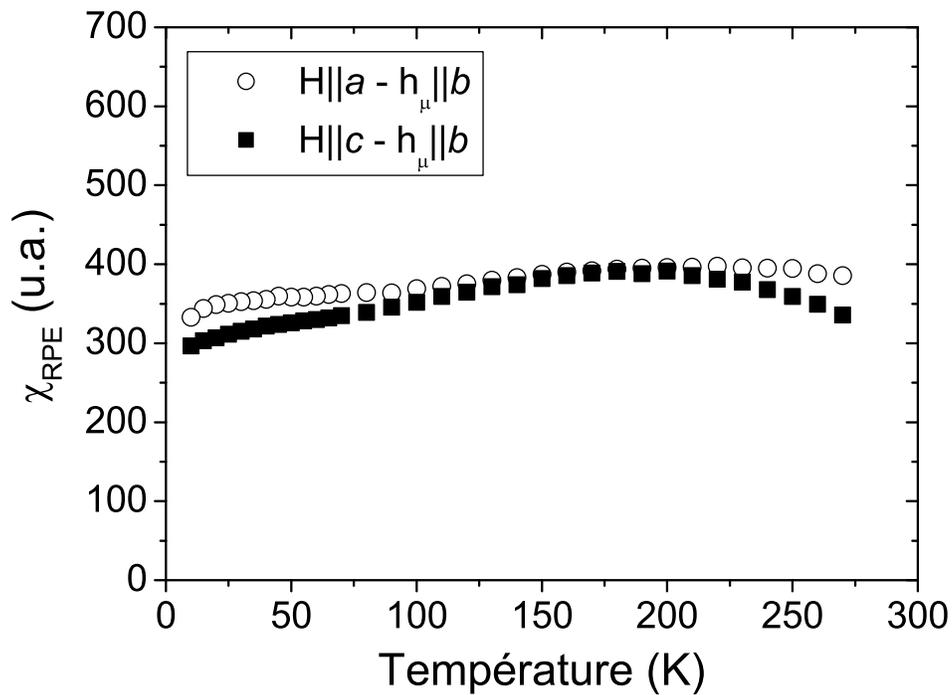


FIG. 6.36 : Evolution en température de la susceptibilité RPE de $BaCu_2Ge_2O_7$ entre 300K et 9K pour $h_\mu \parallel b$ et $\nu = 9.63\text{GHz}$.

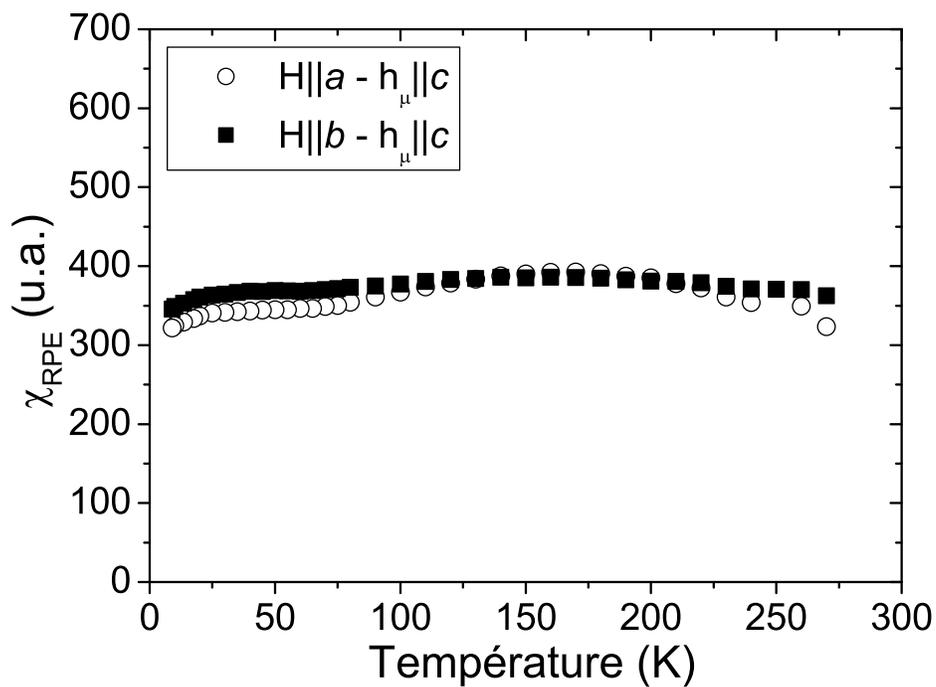


FIG. 6.37 : Evolution en température de la susceptibilité RPE de $BaCu_2Ge_2O_7$ entre 300K et 9K pour $h_\mu \parallel c$ et $\nu = 9.63\text{GHz}$.

On vérifie tout d'abord que les mesures de susceptibilité RPE pour les 2 orientations possibles de \vec{H} sont identiques à un facteur d'erreur près, inhérent à la mesure et à l'ajustement : $\chi_{RPE}^a(H||b) = \chi_{RPE}^a(H||c)$, $\chi_{RPE}^b(H||a) = \chi_{RPE}^b(H||c)$ et $\chi_{RPE}^c(H||a) = \chi_{RPE}^c(H||b)$. Cette vérification est un bon moyen pour s'assurer de la précision et de la fiabilité des mesures.

On reconnaît sur ces figures la forme caractéristique de la courbe de Bonner-Fisher[21] de la susceptibilité des chaînes de spins $S=1/2$. Malgré un aspect qualitatif de ces courbes et l'utilisation d'unité arbitraire, il est possible d'extraire des informations importantes. Généralement les susceptibilités statiques et celle de BF en particulier ne distinguent les différents axes que par l'anisotropie du facteur g :

$$\chi_\alpha(T) \sim \frac{N\mu_B^2 g_\alpha^2}{kT} f(T, J) \quad \alpha = a, b, c \quad (6.10)$$

Nos mesures montrent que $\chi_{RPE}^a > \chi_{RPE}^b \simeq \chi_{RPE}^c$. On en déduit que $g_a > g_b \simeq g_c$ ce qui est en accord avec (6.5), (6.6) et (6.7).

Mais plus surprenant est le comportement de χ_{RPE} à basse température. Les mesures de susceptibilité statique effectuées avec le SQUID montrent une divergence de χ_0 à l'approche de T_N très prononcée pour les axes b et c (Fig. 6.38). Cette divergence est causée par la présence de h_{st} . Or, on remarque bien sur nos mesures que χ_{RPE} reste très stable à basse température et ce, quelle que soit l'orientation de h_μ . On pouvait s'attendre à un tel résultat après nos mesures de largeur de raie puisque si $\Delta H_{1/2}(T)$ ne diverge pas à l'approche de T_N (c'est-à-dire que le signal RPE est observable à toute température proche de T_N) il est impossible que χ_{RPE} diverge.

Étant donné que la relation de Kramers-Krönig ne peut pas être remise en cause, la seule façon d'expliquer ce phénomène est la présence d'un autre signal dans le spectre RPE en plus de la raie de résonance principale. Une telle explication fut prédite par les travaux de Choukroun *et al.* [13] et OA [1]. Ils montrèrent, qu'en présence de l'interaction DM, une transformation unitaire permet de décomposer l'opérateur de spin total en une somme d'opérateurs de spin total uniforme et alterné.

$$S^+ = e^{i\alpha/2} (\cos(\alpha/2)S_n^+ - i \sin(\alpha/2)S_{\pi n}^+) \quad (6.11)$$

où α est une fonction de J , D et d .

L'absorption RPE devient alors :

$$\chi''_{mes}(q=0, \omega) \sim \chi''(q=0, \omega) + \left(\frac{D}{J}\right)^2 \chi''(q=\pi, \omega) \quad (6.12)$$

L'absorption RPE mesurée est donc la somme d'un signal résonnant en $q = 0$ et d'un signal de très faible amplitude (car pondéré par $(D/J)^2$) en $q = \pi$. $\chi''(q = \pi, \omega)$ est toutefois très large car même en absence d'anisotropie l'hamiltonien de Heisenberg ne conserve pas $S^+(q = \pi)$. $\chi''(q = \pi, \omega)$ est donc assimilé à un fond continu de très faible amplitude que nous ne pouvons pas voir sur les spectres RPE et qui n'est pas pris en compte dans l'ajustement (6.3).

En utilisant la relation de Kramers-Kronig sur (6.12), la susceptibilité statique est essentiellement composée de $\chi(\omega = 0, q = 0)$ qui suit le comportement de Bonner-Fisher, mais à basse température il est possible de voir diverger $\chi(\omega = 0, q = \pi)$.

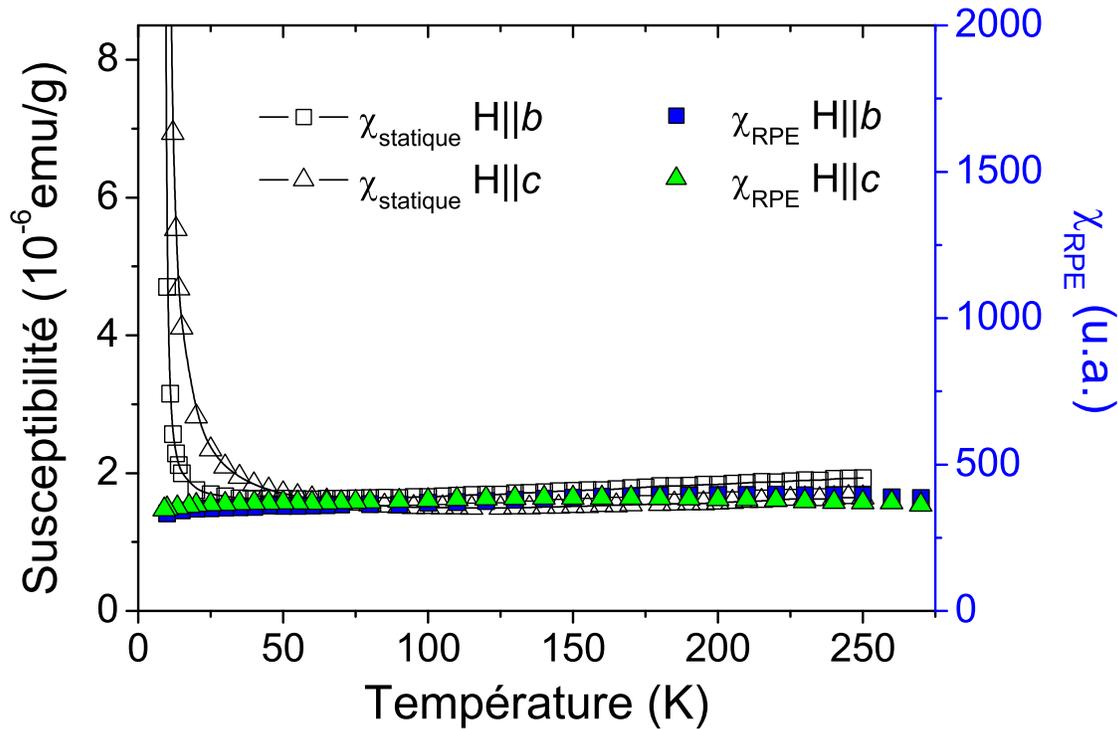


FIG. 6.38 : Evolution en température de la susceptibilité RPE pour $H||c$ et $H||b$ en bande X , comparée à la susceptibilité statique mesurée au SQUID.

6.2 RPE haute fréquence

Dans le but d'étudier l'effet du champ magnétique statique (ou de la fréquence micro-onde) sur le spectre RPE nous avons effectué des mesures de RPE à haute fréquence à l'aide du spectromètre décrit au chapitre 2. Ce spectromètre vidéo fonctionne en transmission et contrairement aux spectromètres conventionnels, il ne possède pas d'asservissement de fréquence ce qui a pour conséquence la présence de dispersion d'origine instrumentale.

La mesure du signal se fait sans modulation d'amplitude. Ainsi le signal mesuré est directement le spectre RPE et non sa dérivée. L'ajustement numérique utilisé ici pour décrire l'intensité transmise est donc :

$$I_{trans} = A_0 + bH - I \left(\frac{\Gamma + n(H - H_{res})}{(H - H_{res})^2 + \Gamma^2} \right) \quad (6.13)$$

Pour chaque spectre, la mesure est faite en augmentant le champ magnétique puis en le ramenant à 0. Sur le figure 6.39 est reporté un exemple de spectre RPE à 134GHz pour $H||a$. Le spectre est globalement reproductible à l'exception de la dispersion, que l'on remarque par l'asymétrie du signal, et qui est liée à l'instrument de mesure.

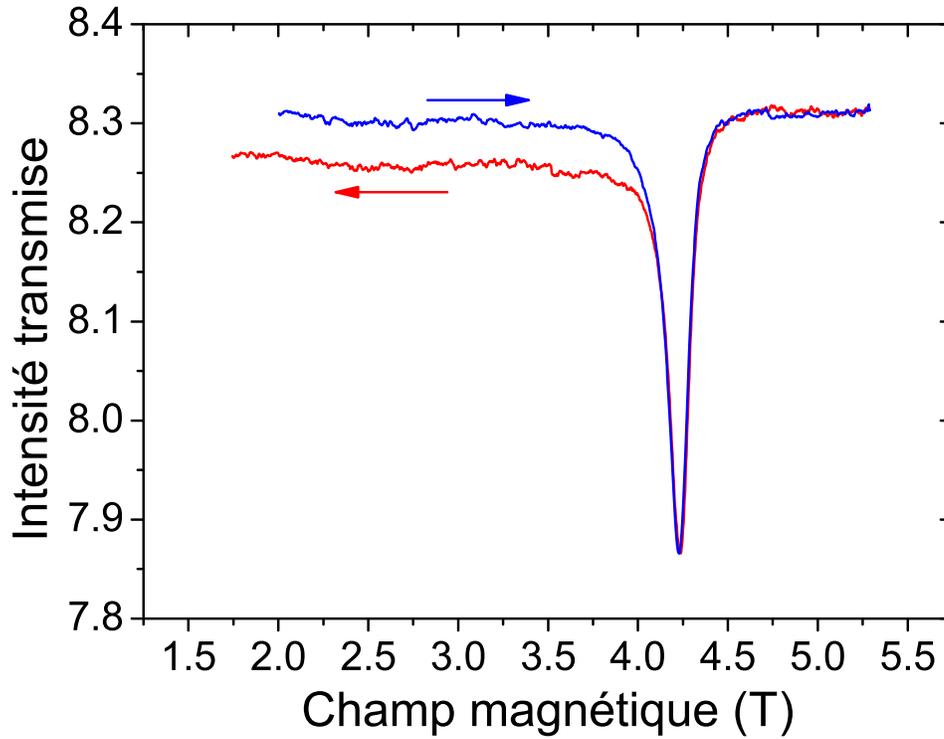


FIG. 6.39 : Spectres RPE en transmission de $BaCu_2Ge_2O_7$ pour $H||a$ et $\nu = 134GHz$ à $T=19K$. Les flèches indiquent le sens d'évolution de H .

Notre étude de la résonance antiferromagnétique de $BaCu_2Ge_2O_7$ a montré que la présence d'un champ magnétique alterné induit h_{st} est fortement dépendant de l'orientation du cristal par rapport au champ uniforme \vec{H} . Nous avons montré que lorsque $H||c$, h_{st} est maximum et quand $H||a$ il est minimum, voire négligeable. OA ont montré que h_{st} est à l'origine d'une dépendance en champ magnétique (fréquence) de $\Delta H_{1/2}(T)$. Dans le but de confronter cette théorie il nous faut donc étudier l'évolution de $\Delta H_{1/2}(T)$ pour plusieurs

fréquences micro-onde (et donc champ magnétique) sur une chaîne de spins quantiques en absence et en présence de h_{st} .

6.2.1 Evolution de $\Delta H(T, \nu)$ en absence de h_{st}

Sur les figures 6.40 et 6.41, sont représentées l'évolution en température de $\Delta H_{1/2}(T)$ entre 8K et 175K et entre 8K et 70K respectivement, pour trois fréquences micro-onde : 9.63GHz, 34GHz et 134GHz pour $H||a$. Sur cette figure on voit que, malgré le fait que la fréquence est augmentée de près d'un facteur 15, $\Delta H_{1/2}(T)$ reste inchangée. $\Delta H_{1/2}(T)$ reste très stable et ne diverge pas même à $T = T_N$

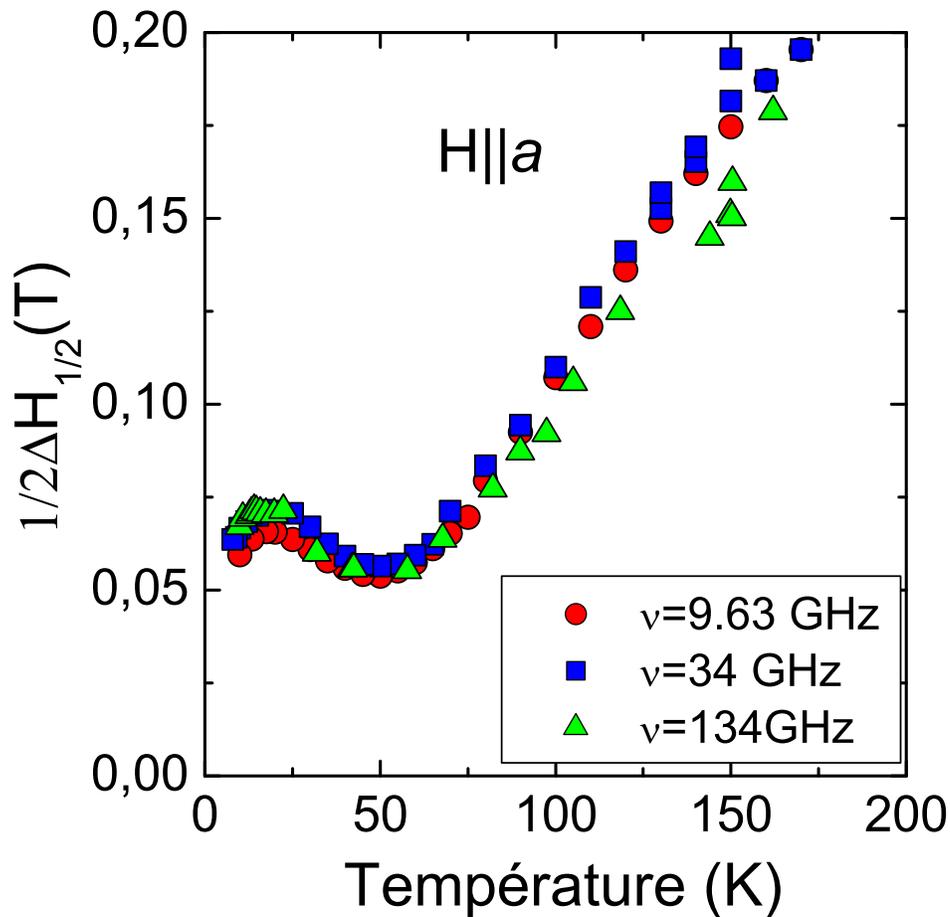


FIG. 6.40 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 8K et 175K pour $H||a$ et pour trois valeurs de fréquence micro-onde : $\nu = 9.63GHz$, $\nu = 34GHz$ et $\nu = 134GHz$.

On en conclut donc que la dépendance linéaire de $\Delta H_{1/2}(T)$ (étudiée précédemment) et $\Delta H_{3D}(T)$ sont indépendantes de la fréquence d'étude.

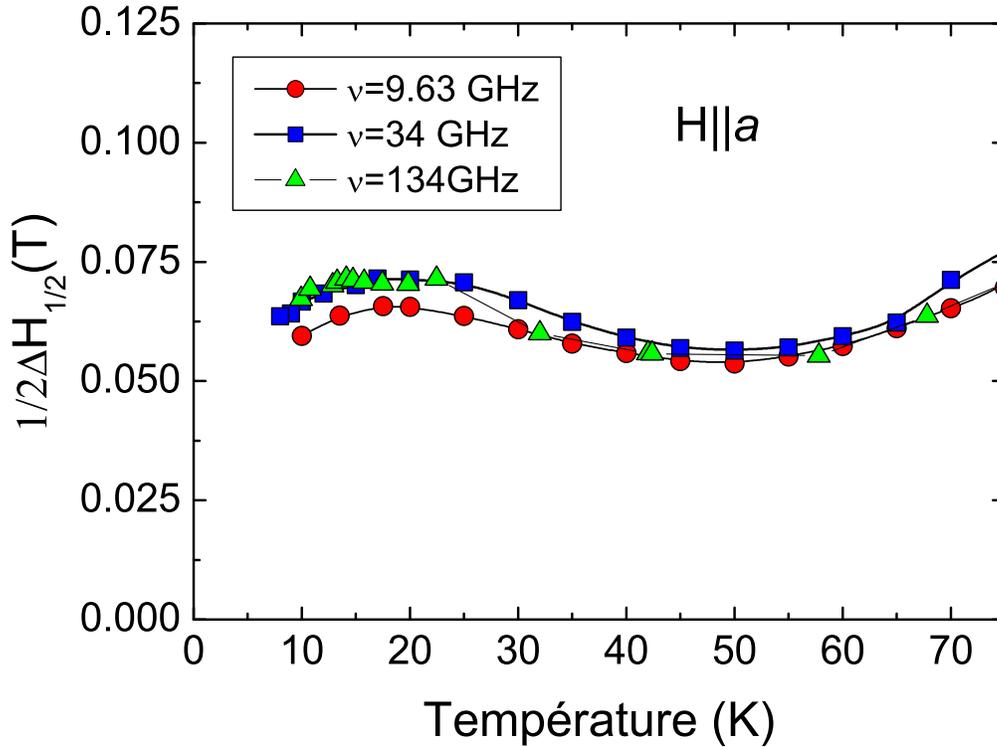


FIG. 6.41 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 8K et 70K pour $H||a$ et pour trois valeurs de fréquence micro-onde : $\nu = 9.63GHz$, $\nu = 34GHz$ et $\nu = 134GHz$.

6.2.2 Evolution de $\Delta H(T, \nu)$ en présence de \mathbf{h}_{st}

D'après les mesures de RAFM lorsque $H||c$ il induit un champ alterné \mathbf{h}_{st} de forte amplitude. Pour pouvoir étudier l'effet de \mathbf{h}_{st} sur la raie RPE nous avons mesuré la dépendance en température de $\Delta H_{1/2}(T)$ pour plusieurs fréquences.

Sur la figure 6.42 est reportée l'évolution de $\Delta H_{1/2}(T)$ entre la température ambiante et 8K pour $H||c$ et pour plusieurs valeurs de ν : $\nu = 9.63GHz$, $\nu = 34GHz$, $\nu = 70.6GHz$ et $\nu = 134GHz$. On voit qu'au dessus de 75K $\Delta H_{1/2}(T)$ est indépendante de la fréquence d'étude et on retrouve le comportement linéaire étudié précédemment.

Mais en dessous de 75K l'évolution de $\Delta H_{1/2}(T)$ est très différente suivant les fréquences. Alors qu'en bande X $\Delta H_{1/2}(T)$ varie faiblement avec la température, lorsqu'on augmente la fréquence (et donc le champ de résonance), $\Delta H_{1/2}(T)$ devient à la fois très dépendant de la température mais également de la fréquence. D'après la théorie d'OA, cette forte dépendance en température et en fréquence est due à la présence d'un champ alterné \mathbf{h}_{st} induit par le champ magnétique statique. Et en effet, nos mesures de RAFM ont montré que lorsque $H||c$, il apparaît un champ \mathbf{h}_{st} très fort alors que celui ci est quasi inexistant quand $H||a$. La contribution à la largeur de raie causée par \mathbf{h}_{st} s'ajoute aux

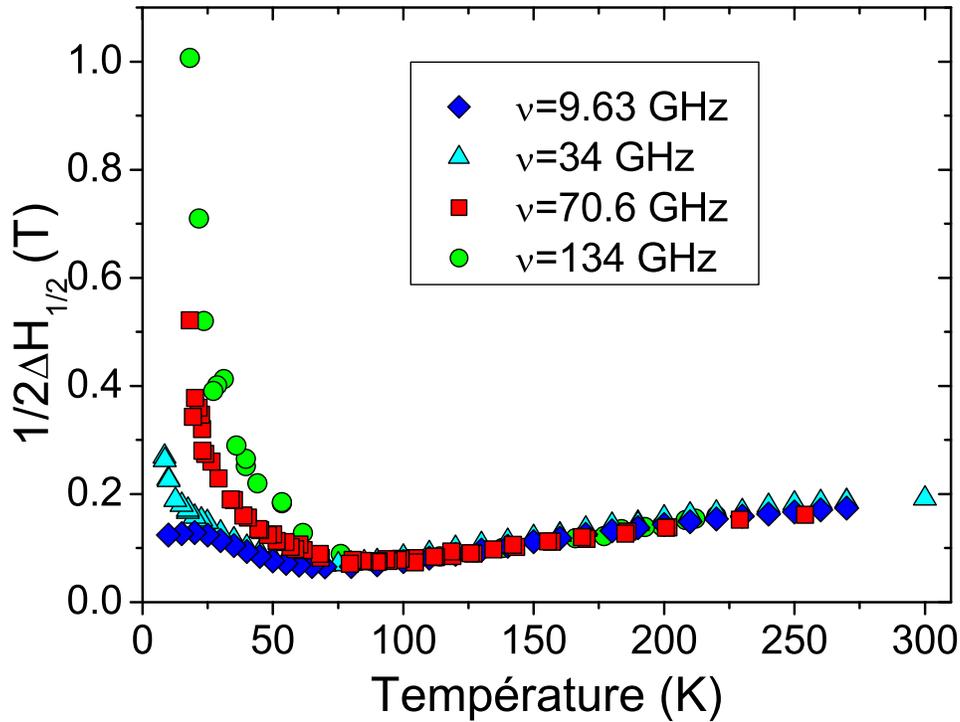


FIG. 6.42 : Evolution de la largeur de raie RPE entre 8K et 300K pour $H||c$ et pour quatre valeurs de fréquence micro-onde : $\nu = 9.63GHz$, $\nu = 34GHz$, $\nu = 70.6GHz$ et $\nu = 134GHz$.

autres contributions étudiées précédemment :

$$\Delta H(T) = \Delta H_{linéaire}(T) + \Delta H_{3D}(T) + \Delta H_{st}(T) \quad (6.14)$$

Pour étudier $\Delta H_{st}(T)$ seul, il nous faut donc soustraire les deux autres contributions : $\Delta H_{linéaire}(T)$ et $\Delta H_{3D}(T)$. Or nous avons vu que ces deux contributions sont indépendantes de la fréquence. De plus on voit qu'en bande X, à cause du faible champ magnétique d'étude, la partie $\Delta H_{st}(T)$ ne se manifeste pas ou est trop faible pour être observée. En conséquence, nous pouvons sans crainte soustraire $\Delta H(\nu = 9.6, T)$ aux mesures effectuées à plus hautes fréquences.

Sur la figure 6.43 est présentée l'évolution en température de $\Delta H_{st}(\nu, T) = \Delta H(\nu, T) - \Delta H(9.6GHz, T)$ pour trois valeurs de fréquences : $\nu = 34GHz$, $\nu = 70.6GHz$ et $\nu = 134GHz$.

Dans leur théorie, OA montrent qu'en présence de h_{st} seul, la largeur de raie vaut :

$$\frac{1}{2}\Delta H = 0.685701 \frac{Jh_{st}^2}{T^2} \ln \frac{J}{T}, \quad (6.15)$$

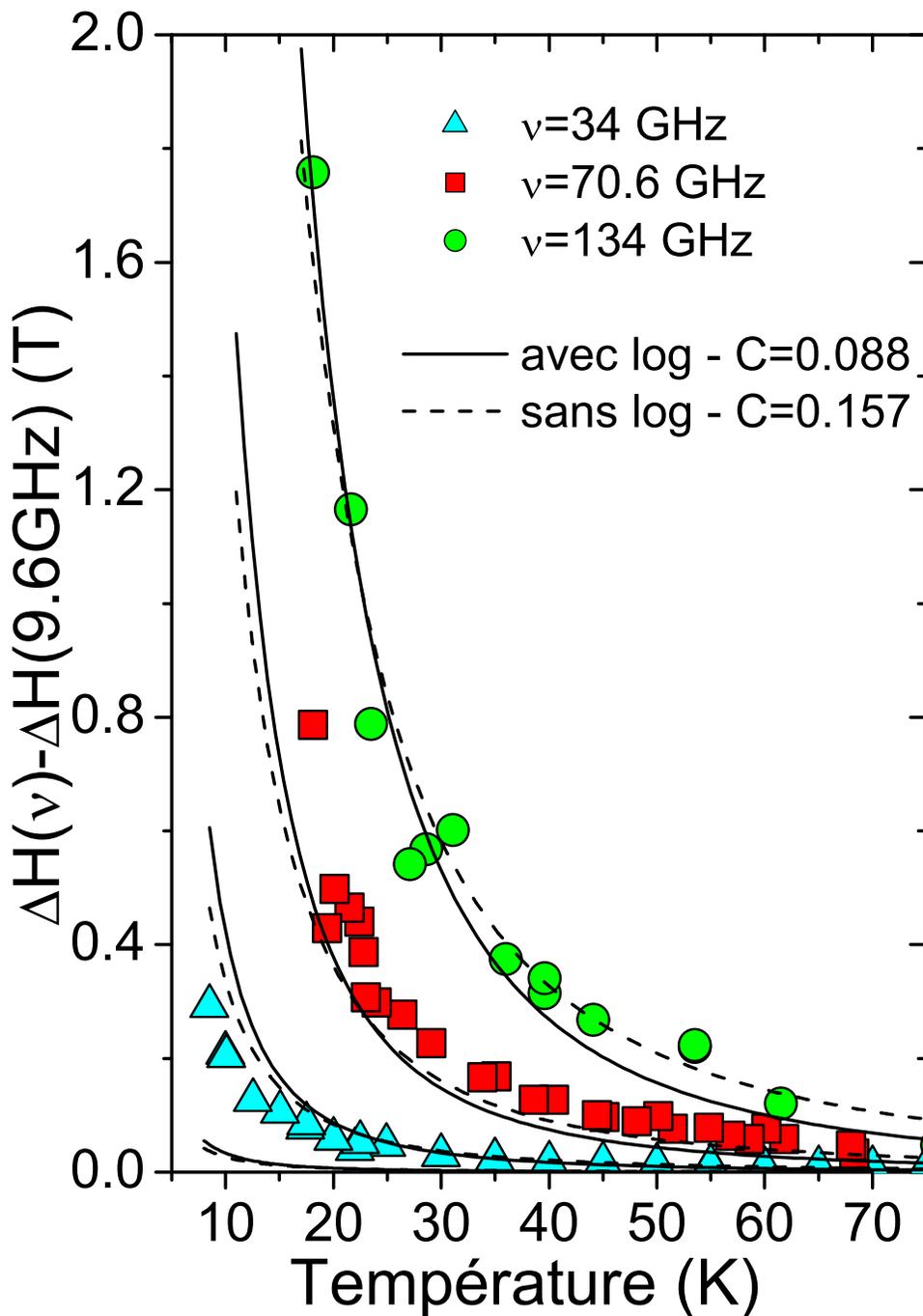


FIG. 6.43 : Evolution en température de la différence entre $\Delta H(T, \nu)$ et $\Delta H(T, 9.6 \text{ GHz})$ entre 8K et 70K pour $H||c$ et pour trois valeurs de fréquence micro-onde : $\nu = 34 \text{ GHz}$, $\nu = 70.6 \text{ GHz}$ et $\nu = 134 \text{ GHz}$.

avec $h_{st} = CH$. Le seul paramètre ajustable de l'équation (6.15) est ce coefficient C . Sur la figure 6.43, nous avons ajusté la courbe (6.15) simultanément sur les trois séries de mesures faites à 34GHz, 70.6GHz et 134GHz ($H = h\nu/(g\mu_B)$) en y incluant ou non la

correction logarithmique. Avec la correction logarithmique, le meilleur ajustement donne $C = 0.088$ ce qui sous-estime de 35% la valeur trouvée en RAFM : $C_{\text{RAFM}} = 0.141$. Si on supprime la correction logarithmique l'ajustement nous donne $C = 0.157$ ce qui sur-estime C_{RAFM} de 11%. En sachant qu'un seul paramètre est ajustable, ces résultats sont très satisfaisants.

Sur la figure 6.43, nous avons également ajouté l'évolution théorique de $\Delta H_{st}(\nu = 9.6\text{GHz}, T)$ pour les deux valeurs de C trouvées. On voit que ΔH_{st} est quasi nulle. Soustraire la totalité de $\Delta H(T)$ mesurée à 9.6GHz aux mesures effectuées à plus haute fréquence était donc une bonne méthode pour ne conserver que $\Delta H_{st}(T)$.

6.3 Conclusion

Nous avons étudié la RPE de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ sur plusieurs fréquences entre 9.6GHz et 134GHz et sur une gamme de températures comprises entre 8K et 300K. Les mesures en bande X ont été très riches en enseignement. Nous avons montré que la largeur de raie dans $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ possède bien un comportement linéaire en température prédit par OA en dessous $T_{\text{max}}/2$. Toutefois, contrairement à la théorie OA, $\Delta H_{1/2}(T)$ tend 0 quand $T = 0.065T_{\text{max}}$ et non $T=0$. La comparaison des résultats avec KCuF_3 nous laisse supposer que ce comportement linéaire est universel. Nous avons également observé, qu'à basse température, les largeurs de raie se croisent, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été observé dans les autres systèmes antiferromagnétiques. Ce phénomène n'est pas prévu dans la théorie d'OA et nous pensons qu'il doit être lié au couplage entre les chaînes. A l'approche de T_N et en absence de h_{st} , aucune divergence n'a été observée alors que jusqu'à présent, dans tous les systèmes AFM de Heisenberg classiques $\Delta H_{1/2}(T)$ diverge à l'approche de la transition de phase. Dans le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ la raie traverse T_N sans véritablement être perturbée et devient à basse température un mode RAFM. A plus haute fréquence, lorsque \vec{H} induit un champ alterné h_{st} , $\Delta H_{1/2}(T)$ diverge en suivant la loi d'OA en h_{st}^2/T^2 et la valeur du coefficient C reliant h_{st} et H est en accord avec nos mesures de RAFM (voir chapitre 5). La présence de dispersion dans les signaux RPE en bande X est due à la forte anisotropie de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Toutefois l'évolution symétrique en température de cette dispersion montre qu'à toute température il est possible de reconstruire un signal purement lorentzien sans dispersion. Pour finir, l'évolution de la susceptibilité RPE ne montre pas la divergence à basse température mesurée en susceptibilité statique (voir chapitre 4) ce qui laisse supposer qu'un second mode non observé en RPE est responsable de cette divergence.

Bibliographie

- [1] M. Oshikawa and I. Affleck, Phys. Rev. B **65**, 134410 (2002).
- [2] J. Choukroun, J. L. Richard, and A. Stepanov, Phys. Rev. B **68**, 144415 (2003).
- [3] H. Benner, M. Brodehl, H. Seitz, and J. Wiese, J. Phys. C **16**, 6011 (1983).
- [4] R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 (1954).
- [5] T. T. P. Cheung, Z. G. Soos, R. E. Dietz, and F. R. Merritt, Phys. Rev. B **17**, 1266 (1978).
- [6] T. Ami, M. K. Crawford, R. L. Harlow, Z. R. Wang, D. C. Johnston, Q. Huang, and R. W. Erwin, Phys. Rev. B **51**, 5994 (1995).
- [7] K. M. Kojima, Y. Fudamoto, M. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, K. Yamada, Y. Endoh, S. Hosoya, B. J. Sternlieb, and G. Shirane, Phys. Rev. Lett. **78**, 1787 (1997).
- [8] H. Ohta, N. Yamauchi, M. Motokawa, M. Azuma, and M. Takano, J. Phys. Soc. Japan **61**, 3370 (1992).
- [9] I. Yamada, H. Fujii, and M. Hidaka, J. Phys : Condens. Matter **1** **8**, 3397 (1989).
- [10] I. Yamada, M. Nishi, and J. Akilitsu, J. Phys : Condens. Matter **1** **8**, 2625 (1996).
- [11] I. Yamada, H. Manaka, H. sawa, M. Nishi, M. Isobe, and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn **67**, 4269 (1998).
- [12] Z. G. Soos, K. T. McGregor, T. T. P. Cheung, and A. J. Siverstein, Phys. Rev. B **16**, 3036 (1977).
- [13] J. Choukroun, J. Richard, and A. Stepanov, Phys. Rev. Lett. **87**, 127207 (2001).
- [14] I. Tsukada, Y. Sasago, K. Uchinokura, A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane, K. Kakurai, and E. Ressouche, Phys. Rev. B **60**, 6601 (1999).
- [15] S. Bertaina, *Rapport de DEA : Etude par RPE de BaCu₂Si₂O₇*, L2MP : Aix marseille III, 2002.
- [16] H. W. de Wijn, L. R. Walker, J. L. Davis, and H. J. Guggenheim, Solid State Communications **11**, 803 (1972).

- [17] A. G. Anders and S. V. Volotskii, *Sov. J. Low Temp. Phys.* **8**, 485 (1982).
- [18] R. E. Dietz, F. R. Merritt, R. Dingle, M. Hill, D. Hone, B. G. Silbernagel, and P. M. Richards, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1187 (1971).
- [19] M. S. Seehra and T. G. Castner, *Solid State Communications* **8**, 787 (1970).
- [20] Y. Tazuke and K. Nagata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **38**, 1003 (1975).
- [21] J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).

Conclusion

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de la RPE des chaînes de spins $S = 1/2$ possédant l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) à l'aide du matériau $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Ce matériau a révélé un comportement unidimensionnel très prononcé et est considéré à ce jour comme le meilleur composé quasi-1d de spins quantiques possédant l'interaction DM. La grande qualité des monocristaux nous a permis d'étudier l'anisotropie de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Si l'axe principal de cette thèse est l'étude de la résonance paramagnétique électronique, nous avons cependant utilisé d'autres techniques expérimentales afin de créer un modèle complet. Ainsi des mesures de magnétométrie SQUID et de résonance AFM sont venues compléter nos mesures de RPE.

A l'aide de la magnétométrie (chapitre 4), nous avons pu déterminer les états fondamentaux de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ en particulier l'orientation du vecteur de DM \vec{D} . Nous avons également montré que la susceptibilité de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (pour $H||a$) suit remarquablement bien la courbe théorique de Eggert *et al.* ce qui montre que ce matériau est fortement unidimensionnel. Toutefois nous n'avons pas été en mesure de rigoureusement différencier le régime critique de Moriya (divergence à l'approche de T_N due au ferromagnétisme faible), du régime d'OA (divergence à $T = 0$ due au champ alterné).

Les mesures de RAFM (chapitre 5) nous ont apporté des informations importantes sur le comportement dynamique des spins dans le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Pour pouvoir être en accord avec les mesures statiques, nous avons développé un modèle en ne prenant en compte qu'une seule chaîne dans la symétrie locale monoclinique. Ainsi nous avons pu définir deux sources de champ alterné induit qui, suivant les directions du champ magnétique statique, peuvent se compenser ($H||a$) ou s'ajouter ($H||b$). En utilisant la théorie de la RAFM qui est basée sur une approche classique du magnétisme et en prenant en compte les fluctuations quantiques nous avons pu mesurer le lien entre H et h_{st} .

La RPE de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ s'est révélée d'une grande richesse sur la compréhension du comportement dynamique des chaînes de spins quantiques (chapitre 3). La susceptibilité

statique et celle extraite des mesures RPE diffèrent à basse température. Nous pensons que ce phénomène est dû à la présence d'un second mode non observé en RPE et donc non pris en compte dans la mesure de la susceptibilité.

De plus, nous avons montré qu'en absence de champ alterné induit h_{st} , la largeur de raie RPE suit un comportement linéaire en température comme prédit par Oshikawa et Affleck. Après renormalisation et comparaison avec les mesures effectuées sur KCuF_3 , nous avons montré que ce comportement est semble-t-il universel. Toutefois, contrairement aux prédictions d'OA, $\Delta H_{1/2}(T)$ tend vers 0 pour une température finie ($T_\delta = 0.063T_{max}$). Cette différence avec la théorie d'OA est peut-être due au fait que le $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et le KCuF_3 ont une symétrie orthorhombique et possèdent donc une anisotropie biaxiale alors que la théorie d'OA suppose un système d'anisotropie uniaxiale.

A faible température, nous avons remarqué une inversion relative des largeurs de raie ce qui n'a, à notre connaissance, jamais été observé. Ce phénomène n'est pas décrit pas la théorie d'OA si bien qu'on suppose qu'il est dû au couplage interchaîne.

En présence de h_{st} le comportement de $\Delta H_{1/2}(T)$ est dramatiquement différent. $\Delta H_{1/2}(T)$ diverge à l'approche de $T = 0K$ avec un comportement en h_{st}^2/T^2 comme prédit par la théorie de OA. De plus, dans cette théorie, l'ajustement numérique nous donne un coefficient liant h_{st} et H , qui est en très bon accord avec celui trouvé par les mesures de RAJM. Il est important de remarquer que $\Delta H_{1/2}(T)$ diverge non pas à T_N mais à température nulle, la raie RPE traversant T_N sans trop être perturbée et se transformant progressivement en raie RAJM.

La théorie d'OA sur la largeur de raie RPE est donc quantitativement en accord avec nos mesures. Il faut souligner cependant le problème du terme marginal. La correction logarithmique, due à ce terme, est loin d'être minime : elle modifie significativement le comportement linéaire (quand $h_{st} = 0$) et renormalise le coefficient C de la divergence quand $h_{st} \neq 0$.

Il serait donc intéressant de développer la théorie d'OA en tenant compte du faible couplage inter-chaîne ainsi que d'une anisotropie biaxiale.

Notre étude s'est placée dans le cadre "perturbatif" de la théorie d'OA, à savoir $H \ll T$. Il serait intéressant de se placer dans le régime sine-Gordon ($H > T$) et ainsi voir les excitations de type soliton, anti-soliton et breather. Ainsi nous aurions montré qu'il est possible d'observer tous les régimes de la théorie d'OA sur un même matériau : le composé à chaînes de spins quantiques $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

Annexe A

Éléments de la théorie de la réponse linéaire

A.1 Calcul de l'aimantation

Dans tout ce qui va suivre nous nous placerons dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, c'est à dire nous allons étudier le comportement d'une grandeur physique (ici l'aimantation $\langle S(t) \rangle$) lorsque le système est perturbé par un petit champ extérieur $h(t)$. Pour simplifier l'écriture nous considérons que l'aimantation à l'équilibre thermodynamique en absence de perturbation est nulle. De ce fait le calcul de l'aimantation totale revient à calculer l'aimantation induite par la perturbation.

L'aimantation s'écrit donc :

$$\langle S(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\chi}(t-t')h(t')dt' \quad (\text{A.1})$$

où $\tilde{\chi}(t)$ est appelée fonction de réponse. La perturbation provient d'une onde électromagnétique donc :

$$h(t) = h \cos(\omega t) = \text{Re}(he^{-i\omega t}) \quad (\text{A.2})$$

L'équation (A.1) devient :

$$\langle S(t) \rangle = \text{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\chi}(t-t')he^{-i\omega t'} dt' \quad (\text{A.3})$$

En posant $\tau = t - t'$ et en utilisant le fait que l'effet ne peut pas précéder la cause (hypothèse de causalité) on obtient :

$$\langle S(t) \rangle = \text{Re } h e^{-i\omega t} \int_0^\infty \tilde{\chi}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{A.4})$$

Posons¹ :

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty \tilde{\chi}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{A.5})$$

$\chi(\omega)$ est appelée susceptibilité généralisée et est donc la transformée de Fourier (au sens des distributions) de la fonction de réponse linéaire $\tilde{\chi}(t)$. On substitue (A.5) dans (A.4) :

$$\langle S(t) \rangle = \text{Re } h e^{-i\omega t} \chi(\omega) \quad (\text{A.6})$$

En toute rigueur $\chi(\omega)$ est complexe :

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (\text{A.7})$$

L'aimantation s'écrit donc :

$$\boxed{\langle S(t) \rangle = h (\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t)} \quad (\text{A.8})$$

A.2 La susceptibilité généralisée en termes de fonction de Green

Le but est de voir comment varie un système H_0 s'il est soumis à une perturbation dépendante du temps $H_1(t)$.

Soit ρ la matrice de densité définie pour un opérateur \mathcal{O} par $\langle \mathcal{O} \rangle = \text{Tr}(\rho \mathcal{O})$. La perturbation $H_1(t)$ modifie cette matrice de densité : $\rho(t) = \rho_0 + \rho_1(t)$

Dans la représentation de Heisenberg l'équation du mouvement s'écrit :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho(t); H_0 + H_1(t)]. \quad (\text{A.9})$$

A l'aide de la transformation unitaire :

$$\tilde{\mathcal{O}} = e^{-i/\hbar H_0 t_0} \mathcal{O} e^{i/\hbar H_0 t_0} \quad (\text{A.10})$$

¹Pour assurer sa convergence, $\chi(\omega)$ est pris au sens des distributions et est défini par : $\chi(\omega) = \chi(\omega + i0^+)$

on obtient la représentation d'interaction de (A.9) :

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\tilde{\rho}(t); \tilde{H}_1(t)]. \quad (\text{A.11})$$

A la limite non perturbative, $\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(t_0)$ donc (A.11) s'intègre par :

$$\tilde{\rho}(t) - \tilde{\rho}(t_0) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [\tilde{\rho}_0 + \tilde{\rho}_1(t'); \tilde{H}_1(t)] \simeq \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [\tilde{\rho}_0; \tilde{H}_1(t)]. \quad (\text{A.12})$$

en revenant à la représentation de Heisenberg (A.12) devient :

$$\rho(t) - \rho(t_0) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i/\hbar H_0(t'-t_0)} [\rho_0; H_1(t')] e^{-i/\hbar H_0(t'-t_0)} \quad (\text{A.13})$$

Pour $t < t_0$, l'aimantation suivant α est $M_\alpha(t) = M_\alpha(t_0)$ et vaut l'aimantation sans champ magnétique. L'aimantation causée par le champ magnétique est donc :

$$\Delta M_x = \langle M_x(t) - M_x(t_0) \rangle = \text{Tr} \{ (\rho(t) - \rho_0) \hat{\mu}_x \} \quad (\text{A.14})$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \text{Tr} \left\{ e^{i/\hbar H_0(t'-t_0)} [\rho_0; H_1(t')] e^{-i/\hbar H_0(t'-t_0)} \hat{\mu}_x \right\} \quad (\text{A.15})$$

où $\hat{\mu}_x$ est l'opérateur de densité d'aimantation. Par propriété de permutation circulaire des commutateurs dans la trace et en utilisant (A.10) on obtient :

$$\Delta M_\alpha = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \text{Tr} \{ \rho_0 [H_1(t'); \hat{\mu}_\alpha(r, t' - t_0)] \} \quad (\text{A.16})$$

La perturbation étant causée par le champ magnétique B , on pose :

$$H_1(t) = \int \hat{\mu}_\beta(r') B(r'; t) dr' \quad (\text{A.17})$$

et l'équation (A.16) devient :

$$\Delta M_\alpha(r; t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \int dr' \text{Tr} \{ \rho_0 [\hat{\mu}_\beta(r') B(r'; t'); \hat{\mu}_\alpha(r; t - t_0)] \} \quad (\text{A.18})$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \int dr' B(r'; t') \langle [\hat{\mu}_\beta(r'); \hat{\mu}_\alpha(r; t - t_0)] \rangle \quad (\text{A.19})$$

On identifie de cette équation la définition de la fonction de réponse $\chi_{\beta\alpha}$:

$$\chi_{\beta\alpha}(r'; r; t) = \begin{cases} \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\mu}_\beta(r'); \hat{\mu}_\alpha(r; t - t_0)] \rangle, & t > t_0 \\ 0, & t < t_0 \end{cases} \quad (\text{A.20})$$

Finalement, on peut écrire (A.20) pour tout instant t sous la forme :

$$\chi_{\beta\alpha}(r'; r; t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t_0) \langle [\hat{\mu}_\beta(r'); \hat{\mu}_\alpha(r; t - t_0)] \rangle \quad (\text{A.21})$$

où Θ est la distribution de Heavyside. La susceptibilité généralisée est la transformée de Fourier de la fonction de réponse (A.21).

Or, la fonction de Green retardée est par définition :

$$\mathcal{G}_{\mu_\beta\mu_\alpha}^R(\omega) \equiv -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty e^{i\omega t} \langle [\mu_\beta(0); \mu_\alpha(t)] \rangle \quad (\text{A.22})$$

La fonction de Green retardée et la susceptibilité généralisée sont donc très simplement reliées :

$$\boxed{\chi_{\beta\alpha}(\omega) = -\mathcal{G}_{\mu_\beta\mu_\alpha}^R(\omega)} \quad (\text{A.23})$$

A.3 Calcul de $\langle S^x(t)S^x \rangle$ en absence d'anisotropie

En absence d'anisotropie, le calcul de $G(t) = \langle S^x(t)S^x \rangle$ est trivial. L'hamiltonien d'échange isotrope \mathcal{H}_{ex} possède la symétrie par rotation de tous les spins et n'a donc aucun effet sur le spin total :

$$[\mathcal{H}_{ex}, \vec{S}] = 0 \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (\text{A.24})$$

De ce fait, nous pouvons facilement calculer les équations d'évolution des composantes du spin total² S^+ , S^- et S^z :

$$[S^\alpha, \mathcal{H}_T] = i\dot{S}^\alpha \quad (\text{A.25})$$

$$\Leftrightarrow [S^\alpha, \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_Z] = \omega_0 [S^\alpha, S^z] = i\dot{S}^\alpha \quad (\text{A.26})$$

² $S^\pm = S^x \pm iS^y$

Ce qui conduit à³ :

$$\boxed{\begin{aligned}\dot{S}^+ &= i\omega_0 S^+ \\ \dot{S}^- &= -i\omega_0 S^- \\ \dot{S}^z &= 0\end{aligned}} \quad (\text{A.27})$$

Soit :

$$\boxed{\begin{aligned}S^+(t) &= S^+ e^{i\omega_0 t} \\ S^-(t) &= S^- e^{-i\omega_0 t} \\ S^z(t) &= S^z(0)\end{aligned}} \quad (\text{A.28})$$

Le mouvement de l'opérateur $S^x(t)$ s'écrit donc :

$$S^x(t) = \frac{1}{2} (S^+(t) + S^-(t)) \quad (\text{A.29})$$

$$= \frac{1}{2} (S^+ e^{i\omega_0 t} + S^- e^{-i\omega_0 t}) \quad (\text{A.30})$$

Nous obtenons alors la fonction d'autocorrélation :

$$\langle S^x(t)S^x \rangle = \frac{1}{4} \langle [(S^+ e^{i\omega_0 t} + S^- e^{-i\omega_0 t}) (S^+ + S^-)] \rangle \quad (\text{A.31})$$

et en utilisant le fait que $S^+ S^+ = S^- S^- = 0$:

$$\langle S^x(t)S^x \rangle = \frac{1}{4} \langle (S^+ S^- e^{i\omega_0 t} + S^- S^+ e^{-i\omega_0 t}) \rangle \quad (\text{A.32})$$

Finalement la fonction d'autocorrélation d'un système décrit par $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ex}$ est :

$$\boxed{\langle S^x(t)S^x \rangle = \frac{1}{4} \langle S^x S^x \rangle \cos \omega_0 t} \quad (\text{A.33})$$

La transformée de Fourier de (A.33), qui est comme nous l'avons vu (3.16) le signal RPE, est donc constituée de deux pics de Dirac en $\omega = \pm\omega_0$

$$\frac{\mathcal{I}(\omega)}{\omega^2} \sim \frac{\chi''(\omega)}{\omega} \sim \delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0) \quad (\text{A.34})$$

Bien entendu, ce modèle est trop simpliste pour décrire des systèmes réels et notamment les oxydes de métaux de transition qui forment la famille de matériaux qui nous intéresse. Plus particulièrement, les cuprates possèdent une très grande anisotropie qui doit donc être prise en compte dans le calcul de la fonction de corrélation. Malgré tout, l'échange symétrique reste l'interaction la plus forte, on peut donc traiter le cas des ani-

³(A.27) montre que \dot{S}^+ et \dot{S}^- sont des torques circulaires

sotropies en se basant sur les calculs précédents et en y ajoutant les anisotropies de façon perturbative.

Annexe B

Revue des propriétés de quelques matériaux modèles

B.1 Les systèmes 1d

	S	T_{\max} (K)	$ J /k$ (K)	T_N (K)	T_N/J
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1/2	1.71	2.90	<0.03	$<10^{-2}$
$\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1/2	0.94	1.6	0.045	4.5×10^{-2}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1/2	3.4	6.3	0.37	4.7×10^{-2}
KCuF_3	1/2	243	380	38	0.1
$\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1/2	343	540	8.8	1.6×10^{-2}
$\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1/2	180	280	9.2	3.3×10^{-2}
Sr_2CuO_3	1/2	~ 1300	~ 2000	~ 5	4×10^{-3}
$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CMC)	5/2	32	7.14	4.89	
$(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ (TMMC)	5/2	55	13	0.84	

B.2 Les systèmes 2d

	S	$ J /k$ (K)	T_c (K)	$ J'/J $
K_2NiF_4	1	100	97.23	$\simeq 10^{-6}$
Rb_2MnF_4	5/2	7.46	38.4	$\simeq 10^{-6}$
K_2MnF_4	5/2	8.4	42.3	$\simeq 10^{-6}$

Annexe C

Structure électronique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

Nous avons calculé la structure électronique de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ en utilisant une méthode auto-cohérente de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) sur l'équation de Kohn-Sham avec une approximation de la densité locale (LDA).

La méthode de calcul employée consiste à minimiser la base des orbitales par un code appelé FPLO (Full Potential Local Orbital) [K. Koepnik *et al.* Phys. Rev. B **59**, 1743 (1999)].

Pour tenir compte des deux sites de cuivre non équivalents dans la chaîne de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ nous avons utilisé le groupe d'espace P_{na2_1} . Dans cette symétrie, l'axe de la chaîne est suivant y .

L'optimisation de base s'est faite sur les orbitales Cu-($4s, 4p, 3d$), O-($2s, 2p, 3d$), Ba-($4d, 5s, 5p, 6s, 6p$) et Ge-($4s, 4p, 3d, 5s$) comme base d'états de valence et les orbitales plus basses comme états de coeur.

Les figures C.1 et C.2 sont respectivement la densité d'états et les bandes d'énergie de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ près du niveau de Fermi dans un calcul LDA ne prenant en compte qu'un seul spin. Le résultat est métallique, ce qui n'est pas surprenant compte tenu que les corrélations ne sont pas prises en compte et que nous ne considérons qu'un seul spin. On remarque cependant, les singularités de van Hove (Fig. C.1) caractéristiques d'un système quasi-1D. Sur la figure C.2 on voit autour du niveau de Fermi, les 8 bandes correspondantes aux 8 sites de Cu de la maille. On note que la dispersion est très forte dans la direction (0,1,0) de la chaîne et assez faible dans les deux autres directions ce qui confirme le comportement unidimensionnel des électrons.

La prise en compte de deux spins différents entre deux Cu successifs de la chaîne est suffisante pour créer un gap autour de E_f et rendre ainsi compte du comportement isolant de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (Fig. C.3).

Pour finir, nous avons calculé la densité de différence de spin ($n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$) pour rendre

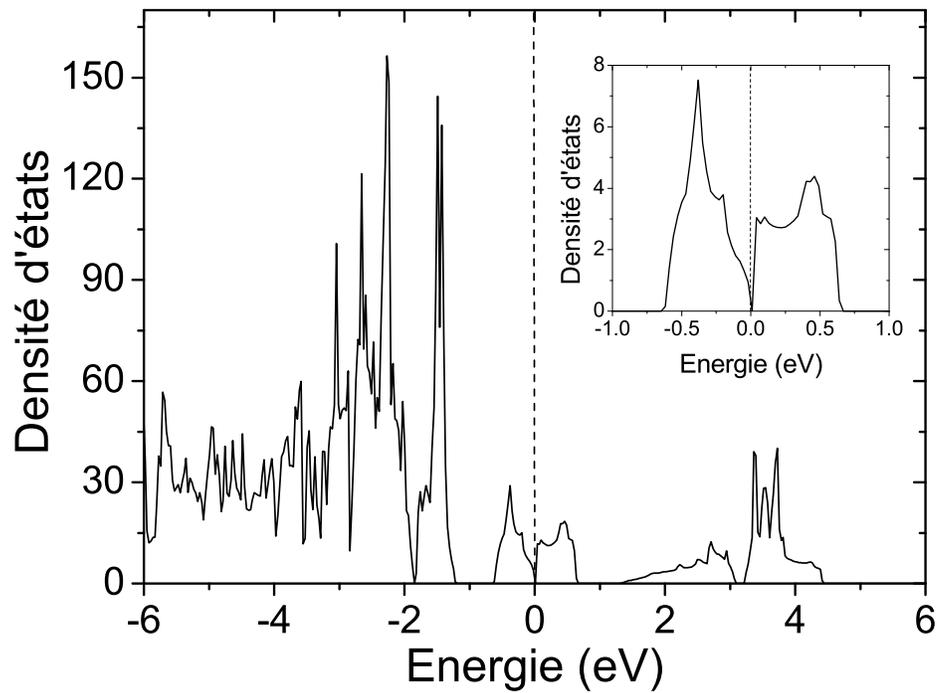


FIG. C.1 : *Densité d'états $N(E)$ de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Le zéro correspond au niveau de Fermi. La figure en encart est la densité partielle de Cu-3d d'un système quasi-1D près du niveau de Fermi.*

compte de la répartition des électrons jouant un rôle dans le magnétisme de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Sur la figure C.4, on voit clairement que les orbitales d du Cu et p de O portent le spin.

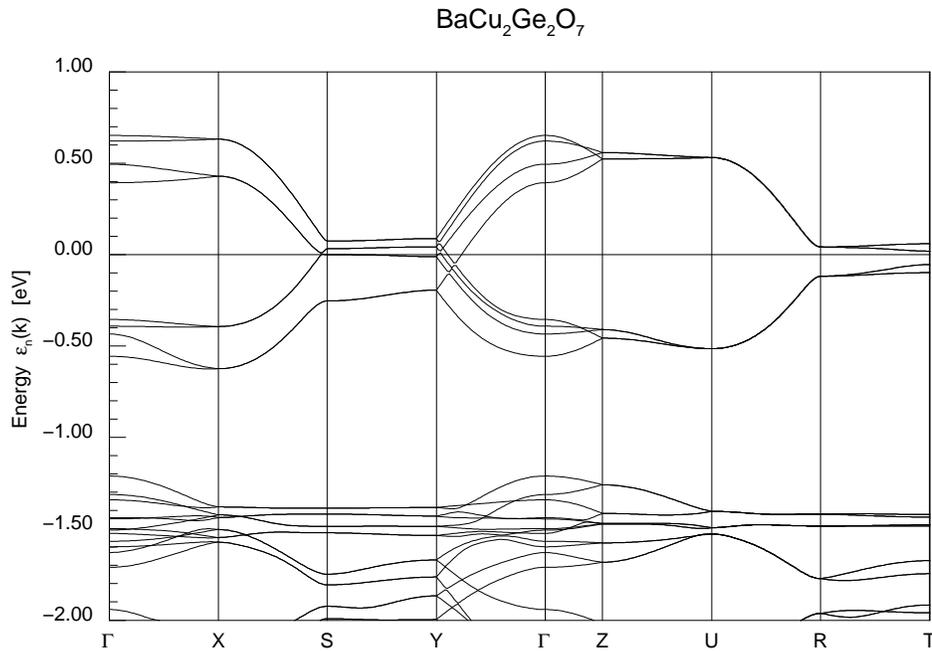


FIG. C.2 : Bandes d'énergie près du niveau de Fermi de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Calcul par LSDA en ne prenant en compte qu'un seul spin. Les moments sont donnés en $(\pi/a, \pi/b, \pi/c)$ avec $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1, 0, 0)$, $Y = (0, 1, 0)$, $Z = (0, 0, 1)$, $S = (1, 1, 0)$, $U = (1, 0, 1)$, $R = (1, 1, 1)$ et $T = (0, 1, 1)$.

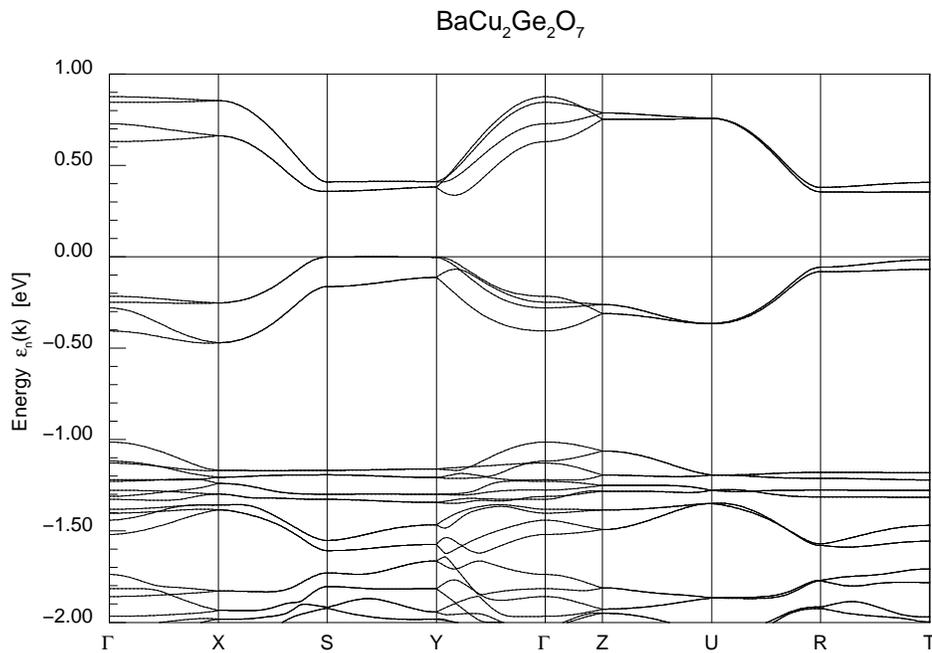


FIG. C.3 : Bandes d'énergie près du niveau de Fermi de $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Calcul par LSDA en prenant en compte deux spins. Les moments sont donnés en $(\pi/a, \pi/b, \pi/c)$ avec $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1, 0, 0)$, $Y = (0, 1, 0)$, $Z = (0, 0, 1)$, $S = (1, 1, 0)$, $U = (1, 0, 1)$, $R = (1, 1, 1)$ et $T = (0, 1, 1)$.

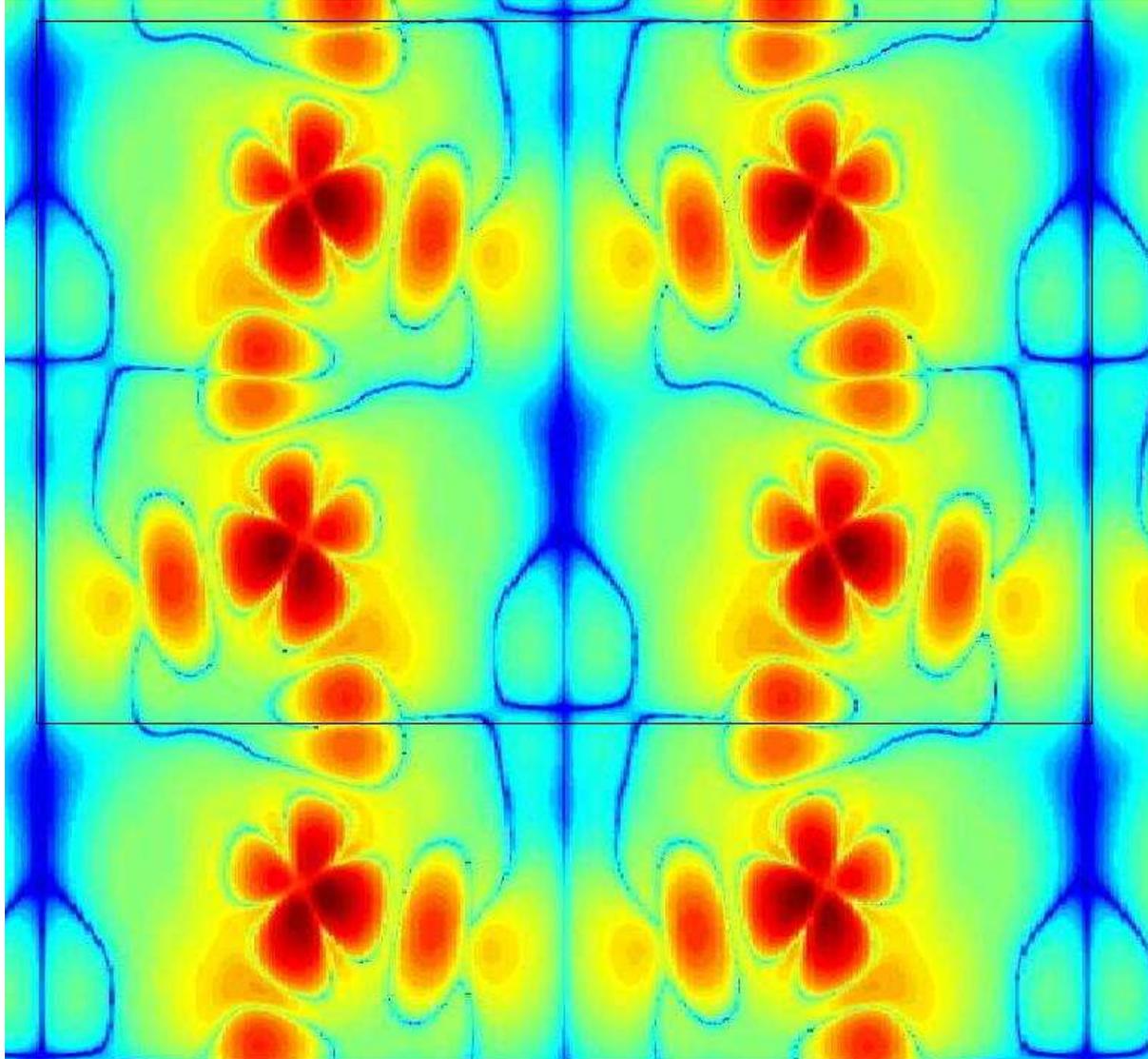


FIG. C.4 : *Logarithme de la différence de densité de spins : $\log(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$ dans le plan bc et passant par l'axe des chaînes. Les zones les plus rouges correspondent aux densités de spin les plus élevées*