



HAL
open science

Frustration géométrique, transitions de phase et ordre dynamique

Yann Chapuis

► **To cite this version:**

Yann Chapuis. Frustration géométrique, transitions de phase et ordre dynamique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00463643

HAL Id: tel-00463643

<https://theses.hal.science/tel-00463643>

Submitted on 13 Mar 2010

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.

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
CEA/GRENOBLE - INSTITUT NANOSCIENCES ET CRYOGÉNIE

Thèse de Doctorat

Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Frustration géométrique, transitions de phase et ordre dynamique

Yann Chapuis

Thèse soutenue le 25 Septembre 2009

Membres du jury :

Peter Holdsworth (président du jury)

Isabelle Mirebeau (rapporteur)

Alex Amato (rapporteur)

Sophie deBrion (examineur)

Alain Yaouanc (directeur de thèse)

Pierre Dalmas de Réotier (encadrant CEA)

“Le meilleur moyen d’avoir une bonne idée est d’en avoir beaucoup.”
Linus Carl PAULING

Remerciements

Avant de rentrer dans le vif du sujet et de parler de petites flèches sur des triangles ou des tétraèdres, voilà l'habituelle page de remerciements, celle que tout le monde attend. Et trois ans de thèse, ça en fait des personnes à remercier...

Alors, sans plus attendre, commençons par remercier les membres du jury, et en premier lieu, le président **Peter Holdsworth** qui, bien que théoricien dans l'âme, a eu la gentillesse d'accepter de présider le jury d'une thèse essentiellement expérimentale. Un grand merci également à **Isabelle Mirebeau** et **Alex Amato** d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, probablement le rôle le plus ingrat puisqu'il nécessite de lire tout le manuscrit (mais j'ai essayé d'être le plus concis possible!). Merci également à **Sophie deBrion** d'avoir bien voulu être examinatrice de mon travail. Et pour finir avec le jury, *the last but not the least*, mon directeur de thèse **Alain Yaouanc** et mon encadrant CEA **Pierre Dalmas de Réotier**. Pendant plus de trois ans (avec le stage de Master2) j'ai été le jeune Padawan de ces deux maitres Jedi du magnétisme frustré, alors forcément c'est difficile de les remercier juste en quelques mots... Je vais quand même tenter d'être bref (mais non exhaustif du coup!) : alors, merci pour votre confiance lors les différentes manip que j'ai pu faire, merci pour votre disponibilité, vos bons conseils et votre aide toujours précieuse, merci pour nos discussions, scientifiques ou non, merci aussi pour avoir largement contribué à ce que ma thèse se passe très bien, si bien que je n'ai pas vu passé ces trois années ... En un mot : MERCI!

Un grand merci également aux locataires du *D5* : **Christophe Marin**, **Gérard Lapertot** et **Karine Mony**. En plus d'être mes principaux fournisseurs de poudre et autres cristaux - ma drogue durant ces trois années! -, vous avez toujours été disponibles pour m'aider à préparer mes échantillons. Et j'aimerais remercier plus particulièrement **Christophe** pour ton aide - très! - régulière pour les mesures d'aimantation et de rayons X, pour ta grande disponibilité et pour nos nombreuses discussions... Et je suis sûr que bientôt le composé de $Tb_2Ti_2O_7$ n'aura plus aucun secret pour toi!

Ensuite, je voudrais remercier les personnes qui m'ont aidé à utiliser les différents instruments et sans lesquelles je n'aurais pas beaucoup de résultats à présenter : **Daniel Braithwaite** pour le PPMS, **Sergey Sosin** pour le cryostat à dilution, **Jean-François Jacquot** pour le MPMS, **Antonio Cervellino**, **Bjorn Fåk**, **Louis-Pierre Regnault**, **Eric Ressouche** et **Stéphanie Pouget** pour les différentes mesures neutroniques, **Chris Baines** et **Alex Amato** pour les mesures μ SR, et tous ceux que j'oublie et qui ont contribué au bon fonctionnement de tous ces appareils.

Merci également à tous ceux que j'ai croisés durant ces trois années, et qui ont contribué, d'une façon ou d'une autre, à rendre mon passage au CEA agréable : **Jean-Pierre Sanchez**, **Jean-Pascal Brison**, **Jean-Louis Oddou**, **Stéphane Raymond**, **Fredéric Bourdarot**, **Marielle Perrier**... Et tous ceux, là encore, que je oublie!

Merci bien sûr aux joyeux thésards de la pièce 413 : **Manu, Justin** et **Nico**. C'est très urbain de votre part d'avoir rendu la rédaction de ce manuscrit moins fastidieuse! Alors, merci les gonzes pour ces bons moments passés ensemble, bon courage pour la suite et à bientôt pour une p'tite pinte...

Pour finir, une pensée aux amis : les néo-nazairiens **François** et **Céline** (et **Thoinot** bien sûr, même s'il faudra attendre quelques années pour qu'il puisse lire ces pages!), le randonneur fou **Sylvain** (à ce propos, l'Obiou nous attend toujours, c'est quand tu veux...) et les anciens lyonnais **Ludo, Lionel, Cédric, CC...** Une grosse pensée évidemment à tous les déglingos du Maconnais **Arno, Chris, Ju, Romu, Nat, Bruno, Benj, So** et **Sylvain** (hey, ça y est, j'suis docteur!). Enfin, une pensée également à ma famille. Je compte sur vous pour ne pas lire que cette page de remerciements, mais l'ensemble du manuscrit... Et vous comprendrez enfin ce que j'ai fait pendant ces trois années!!

Bref, pour résumer ces quelques lignes, je crois qu'un "MERCİ A TOUS" est assez approprié... Et maintenant, bonne lecture!

Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introduction | 1 |
| 1.1 | La frustration géométrique | 1 |
| 1.2 | La glace, un exemple historique | 3 |
| 1.3 | Quelques structures | 5 |
| 1.4 | Connectivité et dégénérescence | 5 |
| 1.5 | Composés étudiés | 8 |
| 2 | Techniques expérimentales | 11 |
| 2.1 | Synthèse des matériaux | 11 |
| 2.1.1 | Composés polycristallins | 11 |
| 2.1.2 | Croissance par fusion de zone verticale | 11 |
| 2.2 | Mesure de chaleur spécifique | 12 |
| 2.2.1 | Cryostat à dilution | 13 |
| 2.2.2 | Quantum Design PPMS | 19 |
| 2.3 | Mesure d'aimantation | 21 |
| 2.4 | Rotation et relaxation du spin du muon (μ SR) | 22 |
| 2.4.1 | Technique en champ transverse | 23 |
| 2.4.2 | Technique en champ nul ou longitudinal | 23 |
| 2.5 | Diffraction et spectroscopie de neutrons | 25 |
| 2.5.1 | Le neutron | 25 |
| 2.5.2 | La diffusion neutronique | 25 |
| 2.5.3 | Echo de spin du neutron | 28 |
| 3 | Etude du champ cristallin dans $R_2M_2O_7$ | 31 |
| 3.1 | L'hamiltonien de champ cristallin | 31 |
| 3.2 | Paramètres B_n^m pour les titanates | 37 |
| 3.3 | Paramètres B_n^m pour les stannates | 42 |
| 3.4 | Moment magnétique des terres rares | 43 |
| 3.4.1 | Le composé $Tb_2Ti_2O_7$ | 43 |
| 3.4.2 | Le composé $Tb_2Sn_2O_7$ | 44 |
| 3.4.3 | Distorsion tétragonale du réseau | 46 |
| 3.4.4 | Le composé $Er_2Ti_2O_7$ | 47 |
| 3.4.5 | Conclusion | 48 |
| 4 | $Tb_2Ti_2O_7$, un liquide de spins | 50 |
| 4.1 | Caractérisation des échantillons | 50 |
| 4.1.1 | Diffraction de poudre par rayons X | 51 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.1.2 | Chaleur spécifique | 53 |
| 4.1.3 | Aimantation | 55 |
| 4.2 | Susceptibilité et indice de frustration | 55 |
| 4.3 | Résultats obtenus par relaxation du spin du muon | 57 |
| 4.3.1 | Susceptibilité locale | 58 |
| 4.3.2 | Mesures en champ nul | 60 |
| 4.3.3 | Mise en évidence d'une température caractéristique | 60 |
| 4.4 | Mesures par diffusion inélastique de neutrons | 64 |
| 4.4.1 | Ajustement des données | 65 |
| 4.4.2 | Etude des données expérimentales | 67 |
| 4.4.3 | Comparaison avec les résultats publiés | 71 |
| 4.4.4 | Comparaison avec les résultats obtenus par μ SR | 75 |
| 4.4.5 | Dispersion du champ cristallin | 76 |
| 4.5 | Entropie magnétique | 76 |
| 4.6 | Conclusion | 81 |
| 5 | Tb₂Sn₂O₇, une glace de spins ordonnée | 83 |
| 5.1 | Caractérisation de l'échantillon | 83 |
| 5.2 | Moments magnétiques | 83 |
| 5.3 | Une glace de spins ordonnée | 86 |
| 5.4 | Nature de l'état fondamental | 87 |
| 5.5 | Etude par relaxation du spin du muon | 89 |
| 5.6 | Caractérisation des temps de fluctuations | 91 |
| 5.7 | Conclusion | 97 |
| 6 | Er₂Ti₂O₇, antiferromagnétique de type XY | 100 |
| 6.1 | Caractérisation de l'échantillon | 100 |
| 6.2 | Susceptibilité et indice de frustration | 101 |
| 6.3 | Etude de la chaleur spécifique | 103 |
| 6.4 | Etude de l'entropie magnétique | 108 |
| 6.5 | Diffraction de neutrons | 110 |
| 6.6 | Diagramme de phase $B - T$ | 112 |
| 6.7 | Absence d'oscillations en μ SR | 114 |
| 6.8 | Corrélations magnétiques | 115 |
| 6.9 | Conclusion | 118 |
| 7 | Gd₂Sn₂O₇, antiferromagnétique Heisenberg | 119 |
| 7.1 | Caractérisation de l'échantillon | 119 |
| 7.2 | Etude de la variation d'entropie | 121 |
| 7.3 | La structure magnétique | 122 |
| 7.4 | Mise en évidence d'un gap | 123 |
| 7.5 | Etude du composé par μ SR | 126 |
| 7.6 | Conclusion | 128 |

| | |
|--|------------|
| 8 Conclusion générale | 130 |
| 8.1 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ versus $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 130 |
| 8.2 Oscillations μSR dans les phases ordonnées | 133 |
| 8.3 Originalités en chaleur spécifique et μSR | 135 |
| A Grandeurs et constantes utiles | 137 |
| A.1 Paramètres de maille et masses molaires | 137 |
| A.2 Positions cristallographiques | 137 |
| A.3 Les différentes unités d'énergie | 138 |
| A.4 Les constantes physiques | 138 |
| B Opérateurs de Stevens | 140 |
| C Couplage entre les spins des atomes et du muon | 144 |
| Table des figures | 147 |
| Liste des publications | 151 |
| Bibliographie | 153 |

Chapitre 1

Introduction

Le présent manuscrit relate le travail réalisé pendant ma thèse sur la frustration géométrique, les transitions de phase et l'ordre dynamique de certains systèmes magnétiques. Dans ce chapitre, je présente le phénomène de frustration ainsi que les motivations qui nous ont amenées à nous intéresser à ces systèmes magnétiques un peu particuliers. Le chapitre 2 sera, quant à lui, consacré à l'explication des différentes techniques expérimentales mises en œuvre durant ces trois années : on abordera la fabrication de composés poly et monocristallins, ainsi que plusieurs types de mesures physiques, aussi bien macroscopiques que microscopiques. Dans le chapitre 3 sera étudié le champ cristallin de composés magnétiques cristallisant dans la structure dite pyrochlore (présentée dans la suite du présent chapitre), et de formule chimique générale $R_2M_2O_7$, où R est un lanthanide ou terre rare, et M un métal. Les chapitres suivants, numérotés de 4 à 7, seront consacrés à la présentation et l'analyse des résultats obtenus pour différents composés étudiés au cours de ma thèse, à savoir respectivement $Tb_2Ti_2O_7$, $Tb_2Sn_2O_7$, $Er_2Ti_2O_7$ et $Gd_2Sn_2O_7$. On terminera bien évidemment ce manuscrit par une conclusion assez détaillée, qui sera entre autres l'occasion de mettre en évidence les similitudes et les différences entre les différents composés étudiés. A la toute fin de ce manuscrit, le lecteur trouvera un certain nombre d'annexes. L'annexe A récapitule les différentes grandeurs et constantes qui figurent dans le texte principal ; l'annexe B est relative aux opérateurs de Stevens, utiles pour l'étude du champ cristallin, et l'annexe C traite du couplage entre les spins des atomes et celui du muon.

1.1 La frustration géométrique

Jusque dans les années 50, il était établi que l'état fondamental d'un système magnétique cristallin était ordonné. Il existe un certain nombre d'ordres magnétiques : on peut citer le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme ou le ferrimagnétisme. L'ordre se produit en dessous d'une température de transition T_c , lorsque l'énergie d'interaction entre les spins devient plus importante que celle des fluctuations thermiques. Pour ces composés, le rapport $|\theta_{CW}|/T_c$ est de l'ordre de l'unité (où θ_{CW} est la température de Curie-Weiss).

Mais dans les années 50, Anderson et Wannier sont parmi les premiers à prédire des structures pour lesquelles cet ordre n'est pas atteint. On parle alors de frustration géométrique : elle se produit quand l'arrangement spatial des atomes ne permet pas de

satisfaire simultanément toutes les interactions. Pour ces composés, le rapport $|\theta_{CW}|/T_c$, qu'on appelle alors indice de frustration f , est plus grand que pour les systèmes qui s'ordonnent, conséquence d'une évolution dans la compétition entre les interactions entre spins et les fluctuations thermiques. On parle de frustration magnétique si cet indice f est supérieur ou de l'ordre de 5. En l'absence de transition magnétique, on remarquera que l'indice de frustration tend alors vers l'infini.

Ce phénomène de frustration est présent dans de nombreux domaines de la science et pas uniquement en magnétisme ; on peut citer la glace d'eau [65, 67], les cristaux liquides [6], les céramiques non magnétiques [72] ou encore les supraconducteurs [4]. Cependant, le magnétisme semble être un terrain d'investigations des plus intéressants dans la mesure où on dispose de nos jours d'un grand nombre de techniques pour l'étudier. Et rien que dans le domaine du magnétisme, la frustration pourrait conduire à des applications, comme le suggère Mike Zhitomirsky, de l'Institut Nanosciences et Cryogénie du CEA/Grenoble, idée reprise par Ballou et Lacroix [6]. En effet, certains systèmes frustrés peuvent présenter un effet magnétocalorique géant, comme par exemple le composé $Gd_2Ti_2O_7$ (Sosin *et al.* [83]). Ils seraient alors de bons candidats pour la réfrigération magnétique, moins polluante que la réfrigération par des gaz. Ainsi, si pour l'instant l'étude des systèmes magnétiques frustrés est au stade de la compréhension "fondamentale", des applications technologiques ne sont pas à exclure.

Il existe différentes familles de systèmes frustrés. On peut citer par exemple les liquides de spins, qui sont d'ailleurs très étudiés depuis quelques années : ils ont la particularité de rester paramagnétiques jusqu'aux températures les plus basses. A cause de la dégénérescence dont on parlera dans la suite (partie 1.4), ils peuvent explorer différentes configurations de l'état fondamental et présenter ainsi une dynamique à basse température. Ce nouvel état magnétique est caractérisé par des corrélations magnétiques dynamiques à courte portée, à l'image des corrélations structurales des liquides.

D'autres systèmes, plus complexes car désordonnés d'un point de vue cristallographique, attisent également la curiosité des chercheurs : ce sont les verres de spins, nommés ainsi pour leur analogie avec les verres, ces solides désordonnés, mais dont la position des atomes est figée. Pour obtenir ces verres de spins, on peut, par exemple, diluer aléatoirement quelques pourcents d'atomes magnétiques dans un métal non magnétique : les atomes magnétiques se trouvent alors à des positions fixes, mais à des distances aléatoires les uns des autres. Le caractère désordonné de ce type de composé conduit à l'existence d'états métastables difficilement prévisibles. L'étude de ces systèmes magnétiques pourrait alors permettre de mieux comprendre la physique des verres ou des polymères.

Après avoir discuté de quelques familles de systèmes magnétiques frustrés (on en présentera d'ailleurs une autre dans la partie 1.2 où on considérera l'exemple historique de la glace), on s'intéresse maintenant à quelques situations simples où apparaît de la frustration géométrique (voir les figures 1.1 et 1.2). Dans les deux cas, on considère des spins classiques de type Ising, couplés par des interactions antiferromagnétiques. A la figure 1.1, les spins sont placés aux sommets d'un triangle équilatéral : on constate alors que l'interaction antiferromagnétique représentée par un trait bleu ne peut pas être satisfaite. A la figure 1.2, les spins se trouvent aux sommets d'un tétraèdre régulier : on a représenté quelques configurations équivalentes ; toutes les interactions antiferromagnétiques ne peuvent pas être satisfaites. On constate, sur ces deux exemples, que la

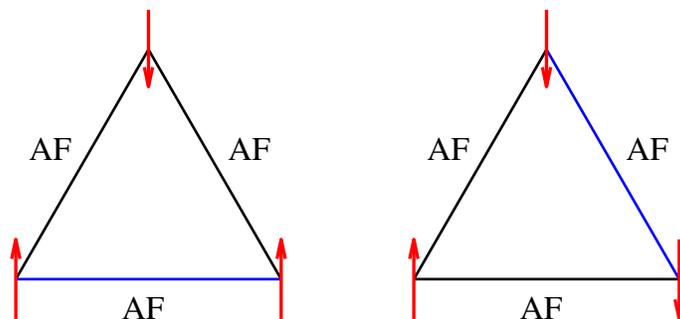


FIGURE 1.1 – Exemples de spins classiques antiferromagnétiques de type Ising : cas à deux dimensions. Les spins sont aux sommets d'un triangle équilatéral ; en bleu est représentée l'interaction antiferromagnétique qui n'est pas satisfaite.

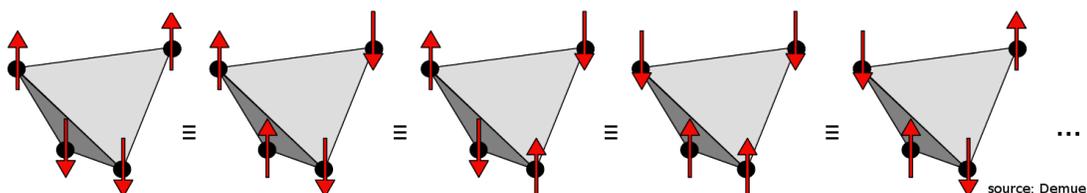


FIGURE 1.2 – Exemples de spins classiques antiferromagnétiques de type Ising : cas à trois dimensions. Les spins sont aux sommets d'un tétraèdre régulier ; on représente ici quelques configurations équivalentes.

frustration géométrique conduit à une dégénérescence de l'état fondamental. A noter que ces deux situations ont juste le mérite d'être des exemples simples pour illustrer le phénomène de frustration. En réalité, un tel arrangement des spins n'est pas compatible avec la symétrie du réseau : par exemple, pour le cas à deux dimensions, les spins auront plutôt tendance à s'orienter de telle manière à faire un angle de 120° entre eux.

De plus, la dégénérescence de l'état fondamental dans les systèmes frustrés a des conséquences sur l'entropie. En effet, si on note Ω le nombre d'états accessibles, l'entropie S s'écrit alors :

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1.1)$$

avec k_B la constante de Boltzmann. Dans le cas des systèmes frustrés, Ω est supérieur à 1, et l'entropie est ainsi supérieure à zéro.

1.2 La glace, un exemple historique

On fait ici une petite parenthèse historique, en s'intéressant à l'analogie entre la glace d'eau et certains systèmes magnétiques. Dans la glace d'eau, la position des atomes d'oxygène est strictement périodique, ce qui n'est pas le cas des atomes d'hydrogène. En effet, à pression atmosphérique, la glace présente une structure hexagonale (variété allotropique 1_h), qui préserve la distance H-O présente dans les molécules d'eau. Cependant, cette distance est inférieure à la demi distance entre deux atomes d'oxygène ;

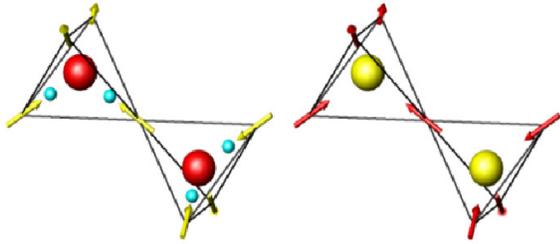


FIGURE 1.3 – A gauche, la glace d'eau : en rouge, les atomes d'oxygène ; en bleu, ceux d'hydrogène. Pour un atome d'oxygène donné, deux atomes d'hydrogène sont proches, deux autres sont éloignés. Les flèches jaunes représentent le déplacement de ces atomes d'hydrogène par rapport à la position médiane entre deux atomes d'oxygène [67]. A noter que pour l'atome d'oxygène le plus à droite, seuls trois des quatre atomes d'hydrogène qui l'entourent sont représentés. Pour l'atome de gauche, seuls les deux hydrogènes les plus proches sont représentés, les deux plus éloignés étant hors de la figure. A droite, l'analogie en magnétisme : la glace de spins, dans laquelle deux spins sont dirigés vers le centre du tétraèdre, et deux autres s'en éloignent.

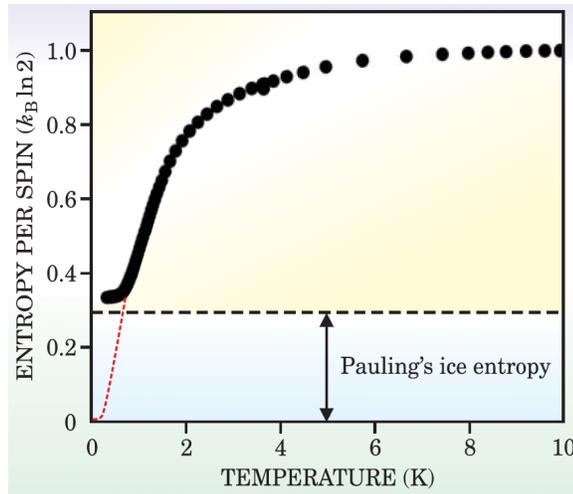


FIGURE 1.4 – Entropie par spin associée au composé de type glace de spins $Dy_2Ti_2O_7$, en fonction de la température. La ligne pointillée rouge représente le cas d'un système magnétique non frustré, où l'entropie tend vers zéro avec la température. Dans la glace de spins (points noirs), l'entropie tend vers une valeur finie, comparable à celle établie par Pauling pour la glace d'eau [65, 73].

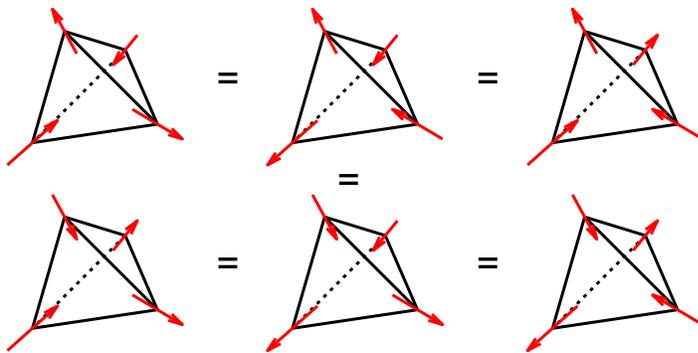


FIGURE 1.5 – Les six configurations possibles dans la glace de spins sont équivalentes : l'état fondamental est donc dégénéré.

les hydrogènes ne peuvent donc pas être à équidistance de deux oxygènes. Il existe par conséquent deux sites pour les atomes d'hydrogène : un site proche d'un atome d'oxygène donné, et l'autre site éloigné (voir figure 1.3). Cette description du désordre présent à basse température dans la glace a été proposée dès 1935, par Pauling [67]. Certains systèmes magnétiques sont analogues à la glace : on les appelle les glaces de spins. Le motif de base d'un tel système est le tétraèdre, et parmi les quatre spins situés aux sommets de ce tétraèdre, deux pointent vers le barycentre, et les deux autres s'en éloignent. Dans la glace d'eau, si on représente par un vecteur le déplacement des atomes d'hydrogène par rapport à la position médiane entre deux atomes d'oxygène, on a une analogie parfaite entre ces deux systèmes (voir figure 1.3, à gauche).

L'analogie entre les deux systèmes ne s'arrête pas à la structure cristallographique ou magnétique ; l'entropie est également similaire, et présente une caractéristique particulière : elle ne tend pas vers zéro quand la température tend vers zéro. Ce résultat a été expliqué par Pauling dans le cas de la glace d'eau. Plus récemment, le même type de comportement a été observé dans les glaces de spins, comme pour le composé magnétiquement frustré $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, qui présente un désordre magnétique (voir la figure 1.4 et les références [65, 73])

Comme pour les exemples de systèmes magnétiques frustrés présentés précédemment, on retrouve, pour les glaces de spins, une dégénérescence de l'état fondamental. A la figure 1.5, on représente les six configurations équivalentes de la glace de spins.

1.3 Quelques structures susceptibles de présenter de la frustration

Après s'être intéressé aux motifs de base qui peuvent être à l'origine de la frustration géométrique (triangles ou tétraèdres), on présente ici quelques structures constituées de ces motifs de base. A la figure 1.6 sont représentées deux structures à deux dimensions très étudiées actuellement : les réseaux triangulaires (où chaque côté est commun à deux triangles) et Kagomé (où chaque sommet est partagé entre deux triangles). A la figure 1.7, on présente des structures à trois dimensions : la structure pyrochlore, qui correspond à un réseau de tétraèdres reliés entre eux par leurs sommets, et le grenat, formé de deux réseaux non coplanaires de triangles reliés entre eux par leurs sommets.

Dans les chapitres suivants, nous présenterons des résultats obtenus pour différents composés qui cristallisent dans la structure pyrochlore.

1.4 Connectivité et dégénérescence

On a vu précédemment que la frustration géométrique conduisait à une dégénérescence de l'état fondamental. On montre de plus que cette dégénérescence dépend de la connectivité entre les motifs de base. Revenons maintenant sur le cas du triangle comme motif de base ; comme on l'a vu, un réseau de triangles peut être constitué de deux manières différentes : soit les triangles partagent leurs sommets (réseau dit Kagomé), soit ils partagent leurs côtés (réseau triangulaire). Les deux situations présentent une dégénérescence différente, comme on peut le constater à la figure 1.8.

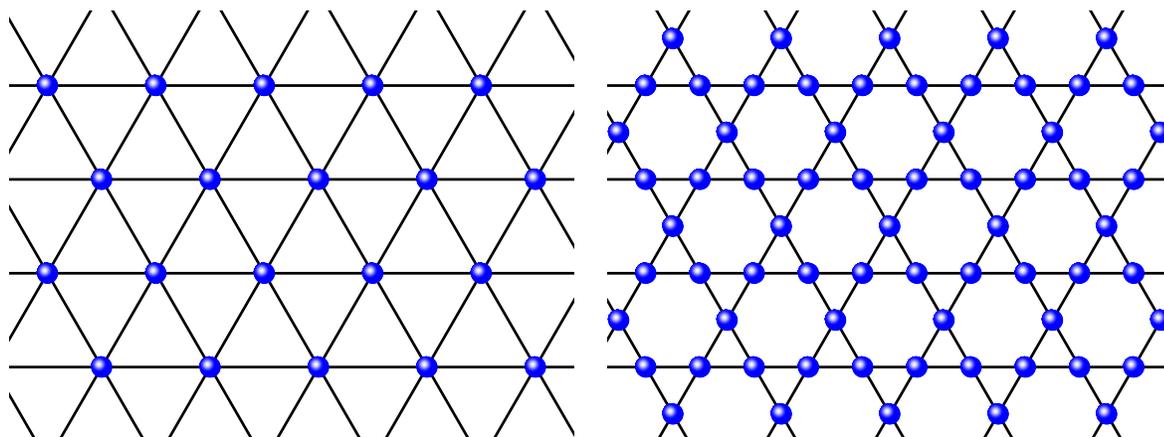


FIGURE 1.6 – Exemples de réseaux à deux dimensions étant susceptibles de présenter de la frustration géométrique : à gauche, le réseau triangulaire dans lequel les triangles partagent un côté ; à droite, le réseau Kagomé dans lequel les triangles ne partagent qu'un sommet.

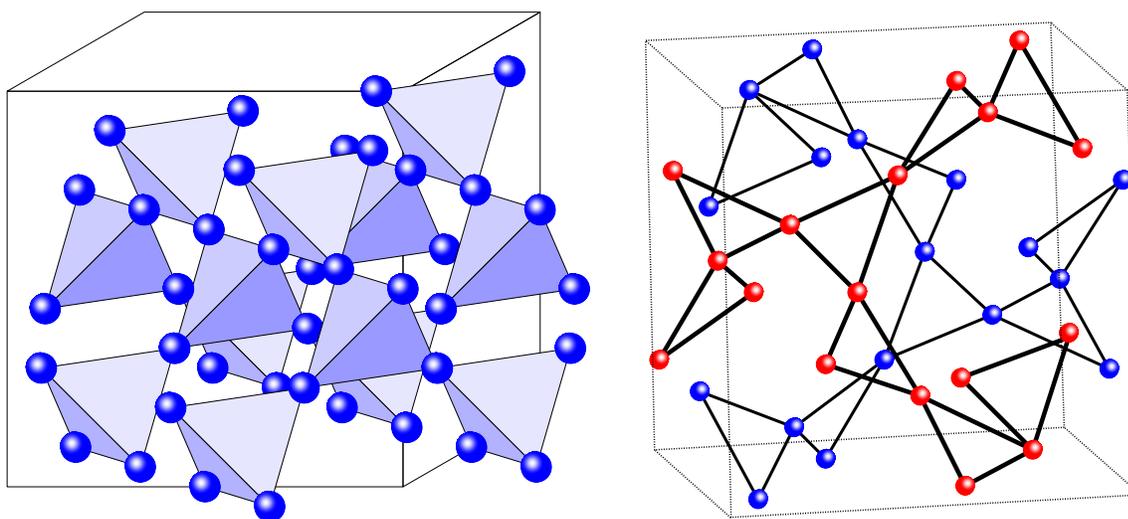


FIGURE 1.7 – Exemples de réseaux à trois dimensions étant susceptibles de présenter de la frustration géométrique : à gauche, la structure pyrochlore dans laquelle les tétraèdres partagent un sommet ; à droite, le grenat, dans lequel les triangles partagent également un sommet. A noter que pour le grenat, il existe deux réseaux de triangles non coplanaires. Dans les deux cas, seuls les atomes magnétiques ont été représentés.

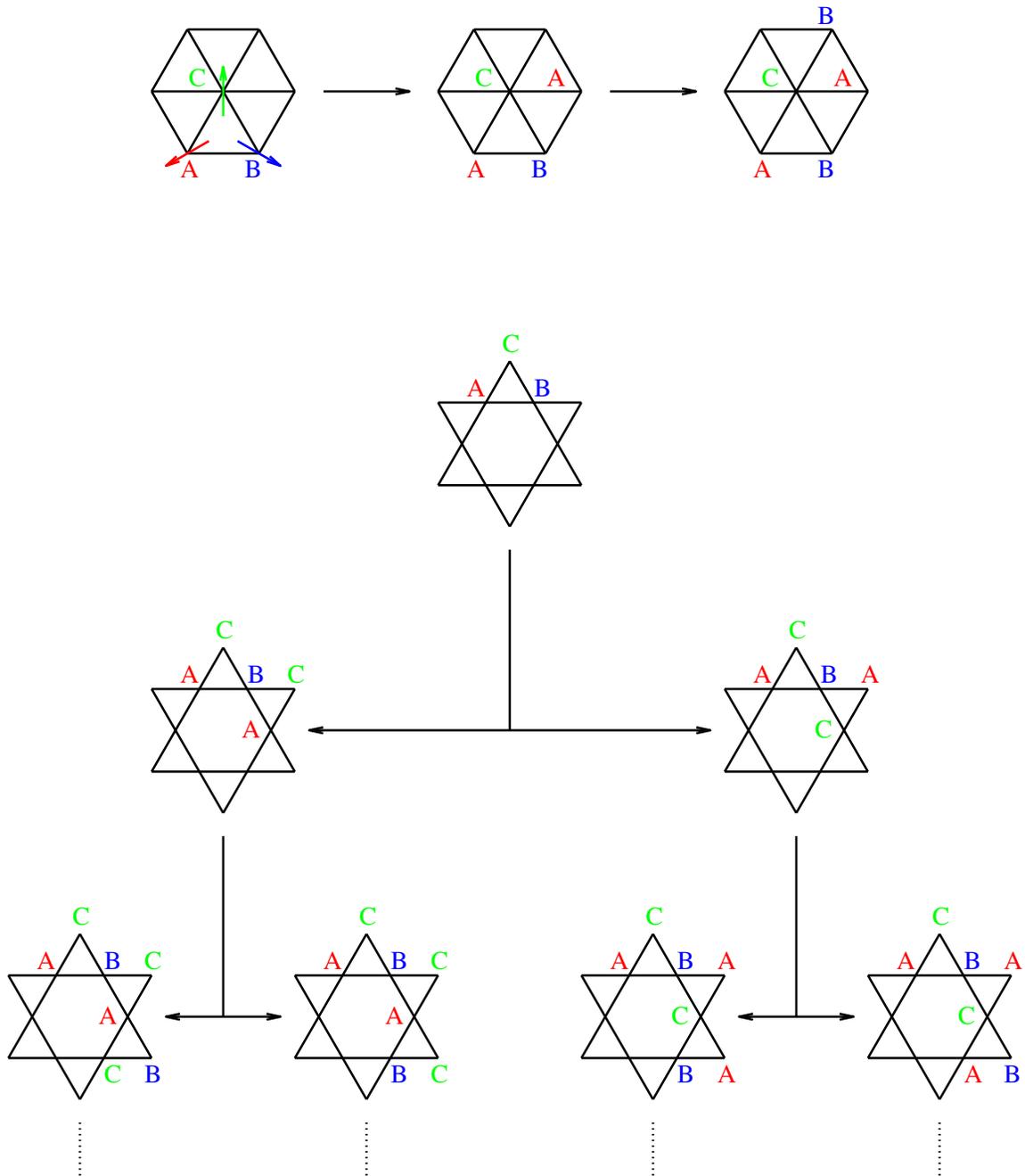


FIGURE 1.8 – Relation entre connectivité et dégénérescence : en haut, le réseau triangulaire ; en bas, le réseau Kagomé : plus la connectivité est faible, plus la dégénérescence est importante.

Dans cet exemple, on considère 3 types de spins : en rouge, les spins A orientés vers la gauche ; en bleu, les spins B orientés vers la droite ; et en vert, les spins C orientés vers le haut. A noter que les spins font un angle de 120° entre eux.

Dans le cas d'un réseau de triangles qui partagent leurs côtés, si on place les trois spins A , B et C sur un des triangles, la disposition des spins sur ce premier triangle impose la disposition des spins sur tous les autres triangles. Ainsi, la dégénérescence d'un tel système est la dégénérescence d'un seul triangle, qui correspond aux différentes façons de placer les spins A , B et C .

En revanche, lorsque les triangles ne partagent que leurs sommets, une fois les trois spins A , B et C placés sur un premier triangle, il reste deux possibilités pour disposer les spins manquants sur le triangle voisin. Par conséquent, la dégénérescence d'un tel système est bien plus importante que pour un réseau triangulaire. On voit ainsi que plus la connectivité entre les triangles est faible, plus la dégénérescence est importante.

Dans un souci de simplicité, on a considéré ici le cas de triangles : on peut tenir le même raisonnement dans le cas de tétraèdres, qui pourraient par exemple partager leurs sommets ou leurs arêtes. Dans le cas de la structure pyrochlore, les tétraèdres partageant leurs sommets, la dégénérescence sera importante, comme le montre par exemple l'entropie tracée à la figure 1.4, relative au composé $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, et qui est différente de zéro à température nulle.

1.5 Composés étudiés

Cette thèse a été l'occasion d'étudier quatre composés magnétiques frustrés, cristallisant dans la structure pyrochlore, dont la formule chimique est $\text{R}_2\text{M}_2\text{O}_7$, avec R une terre rare (Tb , Er ou Gd), et M un métal (Ti ou Sn). A la figure 1.7 a été représentée cette structure comme un arrangement à trois dimensions de tétraèdres reliés entre eux par leurs sommets. Une vue de cette structure selon l'axe de la grande diagonale du cube, l'axe dit $\langle 111 \rangle$, met en évidence une alternance de plans Kagomé et de plans triangulaires (voir figure 1.9). Sur cette figure, tous les atomes représentés par une même couleur sont dans un même plan. Le plan central, avec les atomes représentés en bleu, est un plan Kagomé ; il est entouré de part et d'autre par des plans triangulaires, avec les atomes représentés en vert et en rouge. Dans un souci de clarté, on précise que l'on n'a représenté que les atomes magnétiques R .

Un cinquième composé, NiGa_2S_4 , a été étudié pendant cette thèse, mais il ne sera pas présenté ici car on s'intéresse dans ce manuscrit qu'à ceux cristallisant dans la structure pyrochlore. Il s'agit d'un composé dont le réseau, à deux dimensions, est triangulaire et dont les spins des atomes magnétiques sont égaux à 1. Pour plus de détails sur ce composé, le lecteur pourra consulter les deux articles que nous avons écrit (voir la liste des publications) ainsi que les différentes références qui y figurent.

Les quatre composés cristallisant dans la structure pyrochlore présentés dans ce manuscrit sont $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Malgré leur structure cristallographique commune et leur formule chimique similaire, ils présentent des propriétés bien différentes et peuvent être classés par "famille" : liquide de spins pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, glace de spins ordonnée pour $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, antiferromagnétique XY non-colinéaire pour $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et antiferromagnétique Heisenberg non-colinéaire pour $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Dans les chapitres qui leur sont consacrés, on présentera donc un certain nombre de résultats

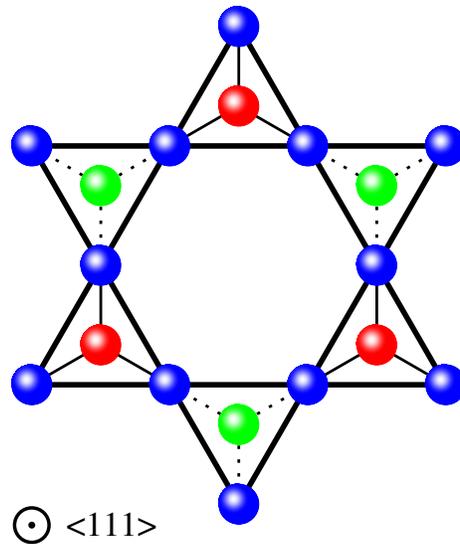


FIGURE 1.9 – Structure pyrochlore vue selon l’axe $\langle 111 \rangle$. Tous les atomes représentés par une même couleur sont dans un même plan : on observe une alternance de réseaux Kagomé et de réseaux triangulaires. Les atomes “rouges” et “verts” sont à la même distance du plan dans lequel se situent les atomes “bleus”, mais ils sont de part et d’autre de ce plan.

expérimentaux dans le but de caractériser leurs propriétés.

Pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, les difficultés de synthèse des échantillons, probablement liées à l’existence de deux valences pour le terbium, nous ont conduit à mener une étude approfondie de l’aspect “matériau”. Ce composé est d’ailleurs très mal compris à l’heure actuelle : alors que certaines théories prévoient un ordre magnétique en dessous de 2 K [35, 46], aucune transition de phase n’est clairement observée par les mesures de chaleur spécifique. Nous avons donc analysé, dans ce manuscrit, des résultats obtenus par différentes techniques expérimentales, cherchant ainsi à mettre en évidence une possible transition magnétique. De plus, on a également pu affiner la détermination du spectre d’énergie de champ cristallin à basse énergie, détermination indispensable à l’amélioration des théories précitées, qui considèrent, à tort, l’existence d’un doublet fondamental.

En ce qui concerne $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, des fluctuations persistentes de l’état fondamental dans la phase ordonnée (c’est-à-dire en dessous de 0.88 K) ont été mises en évidence [23, 62]. Afin de confirmer ce résultat et d’estimer plus précisément le ou les temps caractéristique(s) associé(s), on a réalisé un certain nombre de mesures différentes. L’analyse des données ainsi obtenues suggèrent alors que ces fluctuations sont régies par un mécanisme complexe, présentant différents temps caractéristiques, présentés et discutés dans la suite. Comme pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, on a également cherché à déterminer le spectre des niveaux d’énergie de champ cristallin.

Ensuite, le composé $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente certaines contradictions. Ainsi, différentes données de chaleur spécifique publiées dans la littérature sont très différentes [9, 81]. On a donc étudié en détail ce type de mesures, et comparer nos résultats à ceux déjà connus. De plus, grâce à l’analyse de la chaleur spécifique dans la phase paramagnétique,

on a pu poursuivre la discussion sur les exposants critiques abordée par Champion *et al.* [14] et Lago *et al.* [52]. Enfin, certaines mesures réalisées conduisent à des résultats originaux : on a donc cherché à comprendre ces comportements peu conventionnels.

Pour le dernier composé, $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, plusieurs mesures publiées suggèrent une dynamique de spins à basse température (spectroscopie Mössbauer [8, 10, 11] et relaxation du spin du muon [10]). Cependant, l'étude de la chaleur spécifique notamment laisse penser qu'il existe un gap quand $T \rightarrow 0$. Enfin, devant le comportement original de certains résultats μSR obtenus en 2004, nous avons tester la reproductibilité de ceux-ci sur un autre échantillon.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, on présente les différentes techniques expérimentales mises en jeu au cours de cette thèse : la croissance par fusion de zone verticale, utilisée pour la fabrication de différents cristaux, les mesures macroscopiques (chaleur spécifique, aimantation) et microscopiques (relaxation du spin du muon, diffraction et spectroscopie par neutrons). Des mesures de rayons X sur poudre et sur cristaux ont également été réalisées pour caractériser les composés étudiés, mais ces techniques assez connues ne seront pas présentées ici.

2.1 Synthèse des matériaux

On s'intéresse ici à la façon dont ont été synthétisés les différents composés étudiés durant cette thèse. Dans un premier temps, on présente la fabrication des poudres, pour ensuite expliquer la croissance des monocristaux.

2.1.1 Composés polycristallins

Parmi les composés étudiés et présentés dans la suite, ceux dont le métal est l'étain (de type $R_2Sn_2O_7$, avec R la terre rare) ne peuvent pas être synthétisés sous forme de monocristaux. Pour ceux dont le métal est le titane (de type $R_2Ti_2O_7$), la première étape de la synthèse d'un cristal est l'obtention d'une poudre polycristalline. Dans les deux cas, le protocole expérimental est similaire. Les poudres sont obtenues par réaction à l'état solide, sous atmosphère d'air, dans un creuset d'alumine, matériau qui a la propriété d'être inerte chimiquement. Plusieurs broyages et traitements thermiques (détaillés dans les chapitres relatifs aux différents composés) sont nécessaires pour obtenir une poudre monophasée.

2.1.2 Croissance par fusion de zone verticale

Pour obtenir des monocristaux des composés $R_2Ti_2O_7$, les poudres obtenues par la méthode précédente sont mises en forme dans un doigt de gant en latex d'un diamètre de 8 mm par pressage hydrostatique à environ 1000 bars. Ensuite, un traitement thermique est nécessaire pour optimiser la densité du barreau. On obtient à ce stade un barreau polycristallin de plusieurs centimètres de long, appelé barreau d'apport. Pour

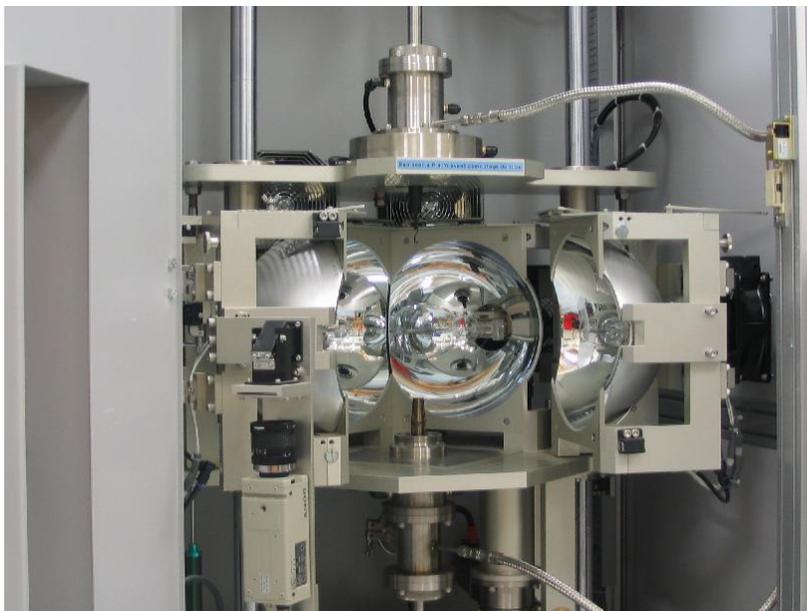


FIGURE 2.1 – Le four à image ouvert : les lampes sont au centre des miroirs elliptiques.

le transformer en un barreau monocristallin, on utilise alors la croissance par fusion de zone verticale. Elle se fait dans un four à image, de type FZ-T-10000-H-P-VI-P-G, commercialisé par Crystal System Inc. Ce four est constitué de quatre lampes situées à l'un des foyers de chacun des quatre miroirs elliptiques. L'échantillon est alors placé au centre du système correspondant à l'autre foyer des miroirs, afin qu'il absorbe le maximum d'intensité lumineuse (voir figure 2.1). Le barreau polycristallin est suspendu à un fil de platine et sa partie basse est chauffée sur une hauteur de quelques millimètres pour obtenir une goutte de liquide, suspendue par capillarité au barreau. On met alors en contact cette goutte avec un barreau de reprise de Al_2O_3 ou un germe du matériau qu'on cherche à faire croître. On a, à ce stade, un barreau d'apport avec une zone fondue à son extrémité, appelée front de dissolution. En translatant verticalement le système "miroirs + lampes", on déplace ainsi la zone fondue : on dissout le barreau d'apport (partie haute sur la figure 2.2) et on recristallise (au niveau du front de cristallisation) en un barreau monocristallin (partie basse sur la figure 2.2). A noter que pour homogénéiser cette zone fondue, on fait tourner autour de l'axe vertical les deux parties solides du barreau, en sens opposés, à une vitesse d'environ 30 rotations par minute. De plus, l'ensemble étant placé dans un tube de quartz, la croissance peut se faire sous une atmosphère de gaz contrôlé, dont on reparlera dans les chapitres suivants. On précise enfin qu'à la figure 2.2, on n'a fait apparaître, dans un souci de clarté, qu'un seul des quatre systèmes "miroirs + lampes".

2.2 Mesure de chaleur spécifique

Avant de décrire les deux techniques de mesure de chaleur spécifique utilisées au cours de cette thèse, on précise que, devant la faible compressibilité des composés étudiés, on ne différencie pas les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante. De plus, quelle que soit la technique de mesure utilisée, le contact entre

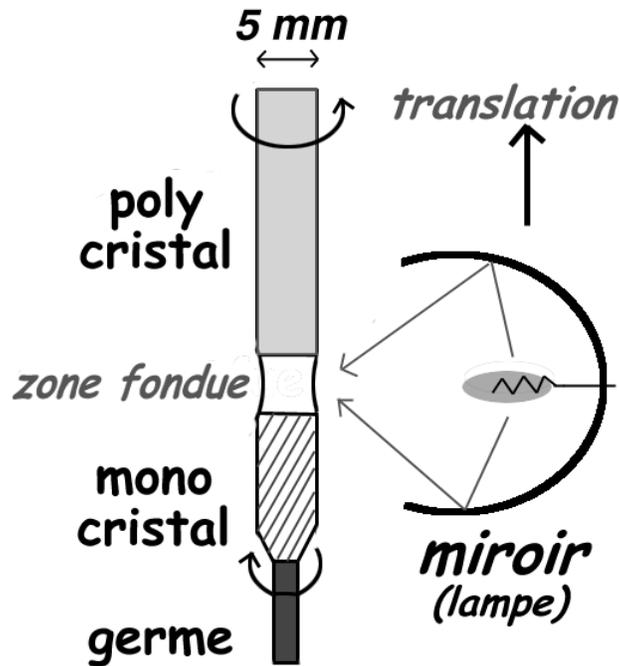


FIGURE 2.2 – Principe de la fusion de zone verticale : le système “miroirs + lampes” se translate en déplaçant ainsi la zone fondue.

l'échantillon et le support est assuré par une graisse, l'Apiezon N, dont la chaleur spécifique par mg en fonction de la température est tracée à la figure 2.3.

Lorsque l'échantillon mesuré est un cristal, on met une fine pellicule de graisse entre le support et l'échantillon. Et lorsqu'on mesure la chaleur spécifique d'une poudre, on la mélange à de la graisse. Dans les deux cas, selon la quantité de graisse utilisée et la valeur de la chaleur spécifique de l'échantillon étudié, il est parfois nécessaire de soustraire la contribution de la graisse Apiezon N à la chaleur spécifique totale, d'où l'intérêt de cette courbe d'étalonnage.

2.2.1 Cryostat à dilution

Pour les mesures de chaleur spécifique à basse température, jusqu'à environ 60 mK, on a utilisé un cryostat à dilution. Cependant, nos échantillons étant des isolants, il est extrêmement difficile de les thermaliser. Par conséquent, on n'a pas pu les refroidir à des températures inférieures à 80 mK. Pour expliquer le principe de fonctionnement du cryostat à dilution, on s'appuie sur la figure 2.4, à gauche. Le lecteur pourra aussi consulter les références [18, 89]. Un système de pompes amène de l'hélium-3 gazeux dans un condenseur refroidi à l'hélium-4, dont la température est d'environ 1.4 K. L'hélium-3 ainsi condensé passe dans une série d'échangeurs thermiques qui abaissent sa température (par transfert de chaleur à l'interface cuivre/hélium), et arrive dans la chambre de mélange, dans laquelle se trouve déjà de l'hélium-3 dilué dans de l'hélium-4. L'hélium-3 étant plus léger, il flotte dans la partie supérieure. Par pression osmotique, l'hélium-3 concentré diffuse dans le mélange d'hélium-3 dilué dans de l'hélium-4 : la

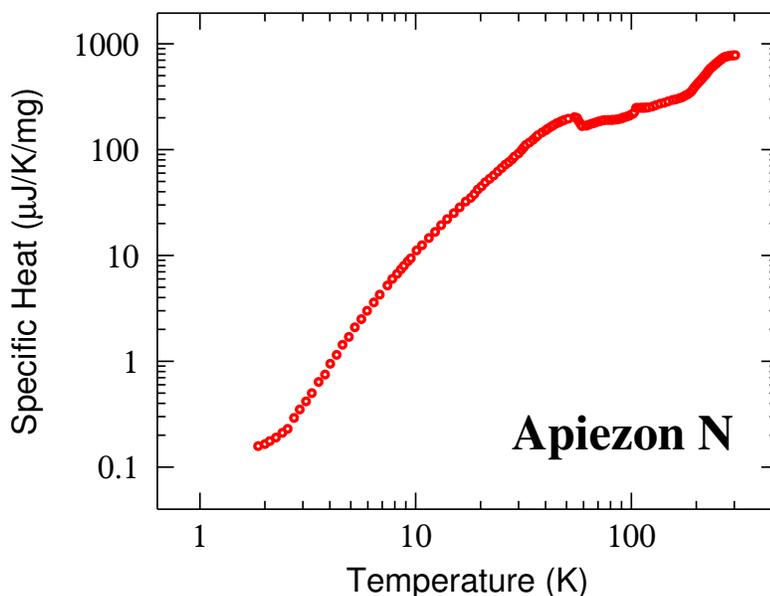


FIGURE 2.3 – Chaleur spécifique par mg de graisse Apiezon N, en fonction de la température.

dilution absorbe alors de la chaleur, et permet d’atteindre des températures de l’ordre de quelques dizaines de mK. Le bouilleur, dont la température est de l’ordre de 0.7 K, permet d’évaporer l’hélium-3, qui, une fois pompé, peut être réinjecté dans le condenseur. A noter que le flux d’hélium-3 qui se dilue dans le mélange ^3He - ^4He conditionne la puissance de refroidissement.

La méthode de mesure de chaleur spécifique est une méthode adiabatique. L’échantillon est placé sur un porte-échantillon, isolé thermiquement de l’extérieur. Pour cela, on maintient une pression très basse (de l’ordre de 10^{-5} à 10^{-6} mbar) dans le calorimètre dans lequel se trouve la canne à dilution (voir figure 2.4, à droite). Le cadre se trouve en contact thermique avec la boîte de mélange. L’échantillon se trouve donc à la température de celle-ci. Sur le porte-échantillon se trouve également un système de chauffage par résistance, qui permet d’augmenter la température de l’échantillon. On mesure alors la variation temporelle de la température lorsqu’on chauffe l’échantillon. La chaleur spécifique est alors donnée par la relation :

$$C = \frac{P}{\frac{dT}{dt}} \quad (2.1)$$

où P est la puissance de chauffage, et dT/dt la dérivée instantanée de la température par rapport au temps.

En réalité, l’échantillon n’est pas réellement isolé thermiquement de l’extérieur : il est relié, par l’intermédiaire du cadre, à la source de froid. Pour que tout se passe comme si les conditions étaient adiabatiques, il est nécessaire d’annuler en permanence la différence de température entre le porte-échantillon et le cadre ; ainsi on s’assure de l’absence de fuite thermique entre le porte-échantillon et le cadre. Pour cela, on utilise une boucle de régulation : on mesure à l’aide de thermocouples la différence de

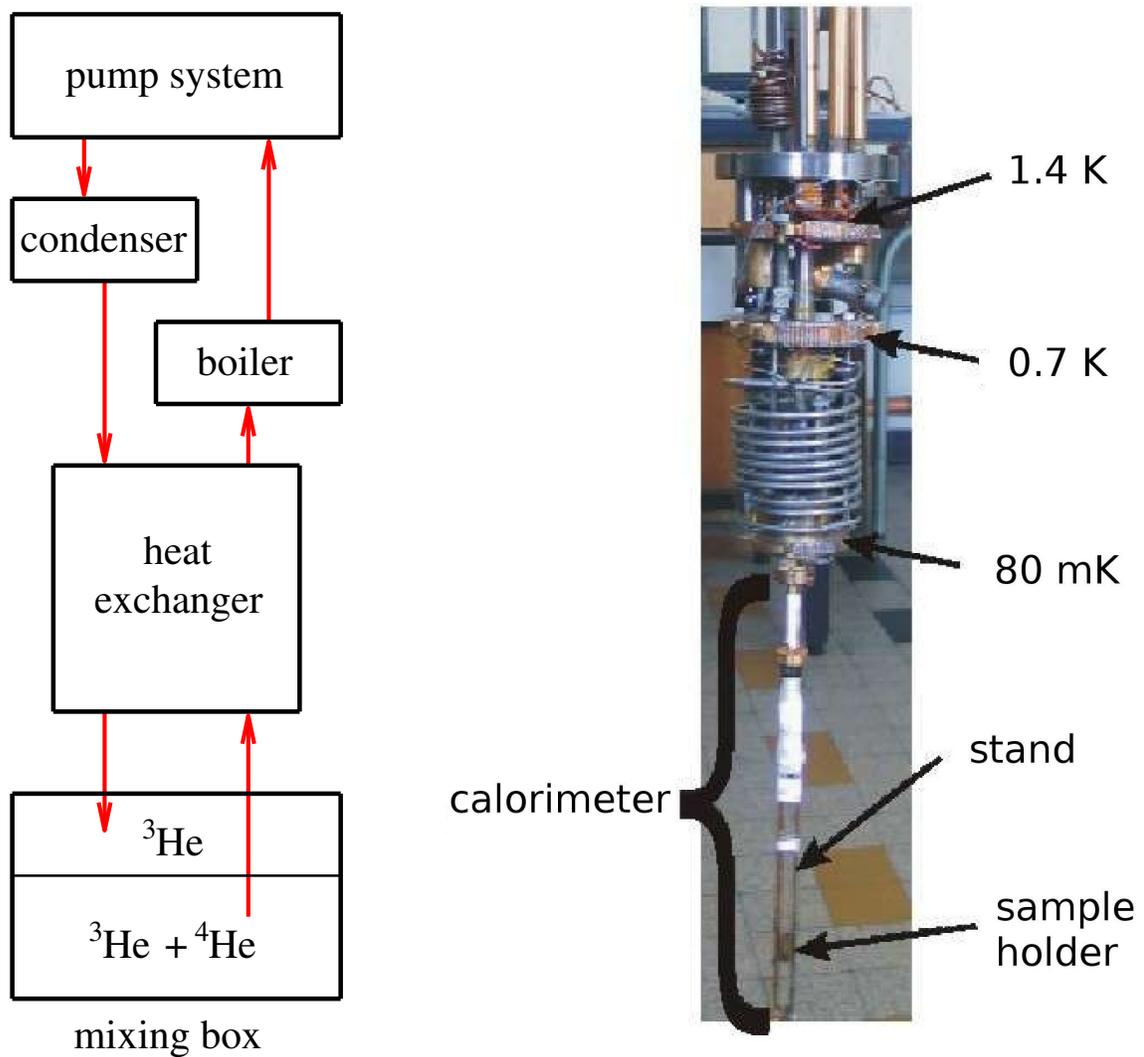


FIGURE 2.4 – A gauche, le principe de fonctionnement d'un cryostat à dilution sur lequel figurent les principaux éléments de refroidissement ; à droite, la photographie de la canne à dilution, sur laquelle on a fait figurer les différents étages de températures.

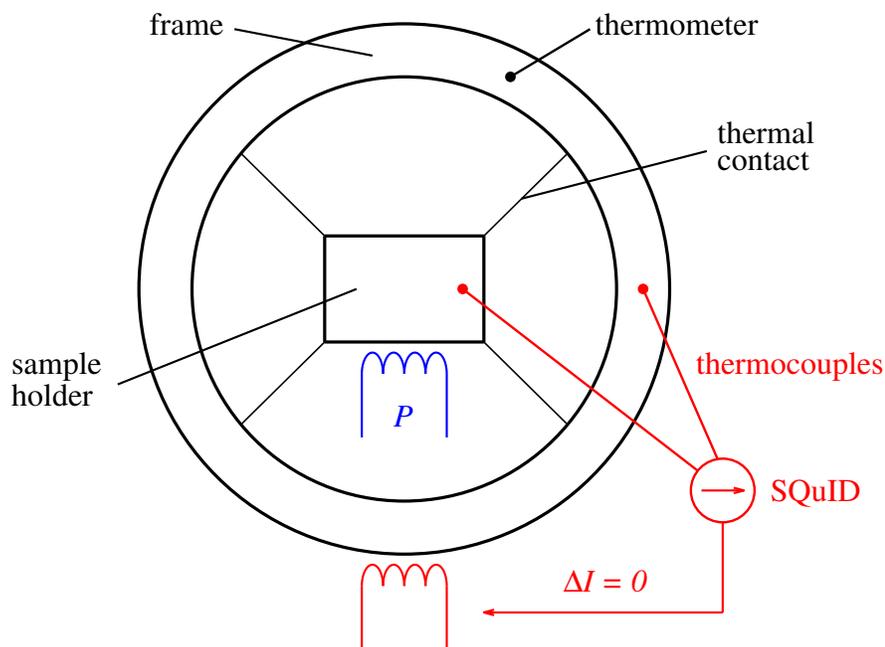


FIGURE 2.5 – Schéma du cadre et du porte-échantillon. Le porte-échantillon est chauffé avec une puissance P (en bleu). Un thermomètre mesure la température du cadre et permet d’obtenir dT/dt . Des thermocouples mesurent les températures du porte-échantillon et du cadre ; la différence de température entre les deux est convertie en micro-courant ΔI mesuré par le SQuID. Un second chauffage sur le cadre permet, grâce à un asservissement, de maintenir ΔI nul et donc la différence de température entre le cadre et le porte-échantillon égale à zéro (en rouge).

température entre le porte-échantillon et le cadre. Cette différence de températures est convertie en micro-courant qui est mesuré par un SQuID (Superconducting Quantum Interference Device). Un second système de chauffage placé sur le cadre permet alors d’annuler une éventuelle différence de température. Le porte-échantillon sera alors à la même température que le cadre (voir figure 2.5).

Un thermomètre permet enfin de mesurer la température du cadre et donc du porte-échantillon. Si on ne place pas le thermomètre directement sur le porte-échantillon, c’est pour éviter d’ajouter une contribution supplémentaire à la chaleur spécifique mesurée.

Cependant, plusieurs corrections sont à apporter à cette chaleur spécifique “brute”. D’abord, il faut lui soustraire la contribution du porte-échantillon, contribution qui a été mesurée et tabulée par le passé :

$$C_{\text{holder}} = 0.577T^3 - 0.623T^2 + 0.986T + 0.168 \quad (\mu\text{J/K}) \quad (2.2)$$

Ensuite, il faut tenir compte de la puissance parasite venant de l’extérieur du cryostat, qui rend imparfaite l’isolation thermique. Pour déterminer cette puissance parasite, on regarde l’évolution temporelle de la température lorsqu’on coupe le chauffage : s’il n’y avait aucune puissance parasite, la température serait constante. Or on observe une légère augmentation de la température, signature de la présence d’une source de chaleur. On peut, à partir de cette augmentation de température, quantifier la puissance parasite associée, et en déduire la puissance effective utilisée pour chauffer l’échantillon. Cette

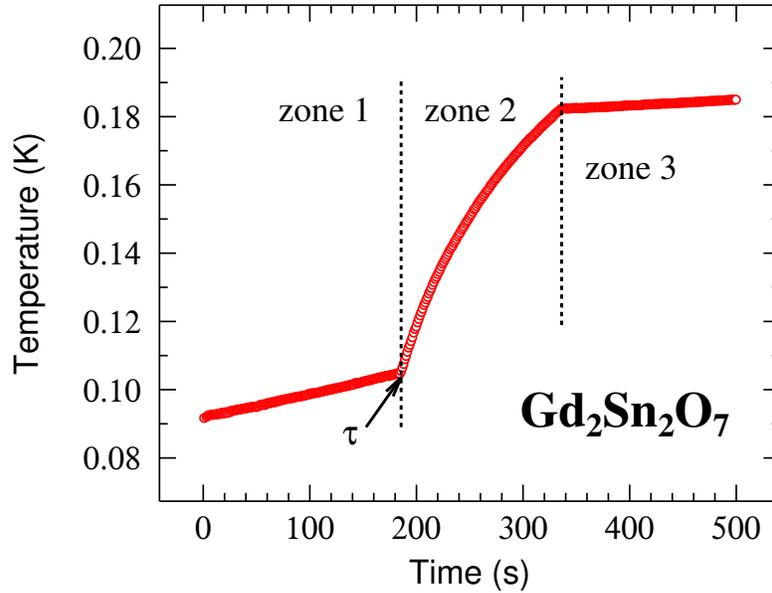


FIGURE 2.6 – Température en fonction du temps; mesure réalisée avec le cryostat à dilution. Dans les zones 1 et 3, on n’applique aucune puissance : l’élévation de température est donc uniquement due à la puissance parasite. Dans la zone 2, l’élévation de température est due à la fois à la puissance parasite et à la puissance appliquée.

puissance parasite n’étant pas rigoureusement constante en fonction de la température, il est donc bon de la déterminer pour plusieurs températures, afin de diminuer les erreurs de mesure.

Afin de mettre en évidence la contribution de cette puissance parasite et du porte-échantillon, prenons un exemple : celui du composé $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, dont nous parlerons en détail dans le chapitre 7. On choisit cet exemple car, comme on le verra dans les chapitres suivants, ce composé présente une chaleur spécifique très petite à basse température : l’influence de la puissance parasite joue donc un rôle plus important pour ce composé que pour les trois autres. Avec le cryostat à dilution, on mesure la température en fonction du temps. A la figure 2.6, on montre un balayage des basses températures en fonction du temps, là où la puissance parasite a le plus d’effet.

Sur la figure 2.6, on distingue trois zones : 1, 2 et 3. Dans les zones 1 et 3, aucune puissance n’est appliquée, et l’élévation de température est uniquement due à la puissance parasite; on remarque d’ailleurs que dans la zone 3, cette élévation de température est moins importante, ce qui confirme que l’influence de la puissance parasite diminue quand la température augmente. Dans la zone 2, l’élévation de température est due à la puissance appliquée et à la puissance parasite. On cherche donc à connaître le rapport de la puissance parasite par rapport à la puissance appliquée, afin de savoir s’il est nécessaire de tenir compte de cette puissance parasite. Au passage de la zone 1 à la zone 2, par continuité de la chaleur spécifique et d’après la relation 2.1, on a :

$$\frac{P_P}{\left. \frac{dT}{dt} \right|_{t \rightarrow \tau^-}} = \frac{P_P + P_2}{\left. \frac{dT}{dt} \right|_{t \rightarrow \tau^+}} \quad (2.3)$$

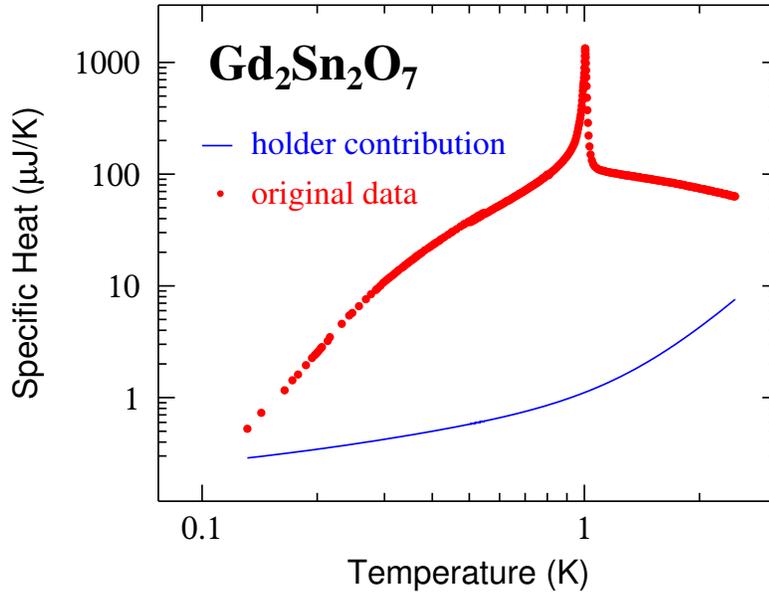


FIGURE 2.7 – Chaleur spécifique en $\mu\text{J}/\text{K}$ en fonction de la température. En rouge, la chaleur spécifique totale mesurée; en bleu, la contribution du porte-échantillon dont l'expression est donnée à l'équation 2.2.

avec P_P la puissance parasite, P_2 la puissance appliquée dans la zone 2, τ^- et τ^+ sont respectivement les limites inférieures et supérieures de la valeur τ . On rappelle (voir la figure 2.6) que τ correspond à la limite entre les zones 1 et 2. Sachant que :

$$\begin{aligned} \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t \rightarrow \tau^-} &= 6.1 \times 10^{-5} \text{ K.s}^{-1} \\ \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t \rightarrow \tau^+} &= 1.3 \times 10^{-3} \text{ K.s}^{-1}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

on en déduit que la puissance parasite représente au maximum 5% de la puissance totale. Dans la suite, on ne tiendra pas compte de cette puissance parasite.

Intéressons-nous maintenant à la contribution du porte-échantillon, tabulée par la relation 2.2. On trace, à la figure 2.7, la chaleur spécifique brute mesurée pour 4.6 mg de $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ et la contribution du porte-échantillon. On constate alors que la contribution du porte-échantillon n'est pas négligeable, surtout à basse température : à titre d'exemple, à 0.13 K, la moitié de la chaleur spécifique totale est due au porte-échantillon. Par conséquent, dans la suite, on tiendra compte de cette contribution.

Concernant la graisse Apiezon N utilisée pour fixer l'échantillon et assurer un meilleur contact thermique, on considère sa contribution comme négligeable dans la gamme de température considérée à la figure 2.7. On rappelle que le tracé de la chaleur spécifique de la graisse est à la figure 2.3.

On a donc vu que l'utilisation d'un cryostat à dilution permettait d'atteindre des basses températures, mais comme il n'est pas muni de bobines, il ne permet pas les mesures sous champ magnétique. De plus, si la mesure de chaleur spécifique elle-même est assez rapide (quelques heures pour un balayage de 80 mK à 2.5 K), la mise sous vide et la descente en température sont assez longues (quelques jours). Pour ces raisons, on

a été amené à utiliser un autre appareil de mesure de chaleur spécifique, le PPMS.

2.2.2 Quantum Design PPMS

Pour des températures supérieures à 0.4 K, les mesures de chaleur spécifique ont donc été réalisées avec un appareil commercial Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System).

Du point de vue de la cryogénie, le cryostat du PPMS comprend trois bains : un d'azote, qui permet de descendre jusqu'à 77 K, et deux d'hélium pour descendre à plus basse température. Celui d'hélium-4 permet d'atteindre une température de 1.8 K. Pour descendre en dessous, il existe un système de pompage qui permet la condensation de l'hélium-3, et qui abaisse donc la température, jusqu'à 0.4 K. Le principal avantage de cet appareil est sa rapidité de refroidissement : typiquement, on passe de 300 à 0.4 K en deux heures environ. L'inconvénient est l'impossibilité de descendre en dessous de cette température minimum de 0.4 K. A noter aussi que, contrairement au cryostat à dilution utilisé, on a la possibilité, avec le PPMS, d'appliquer un champ magnétique jusqu'à 8.9 T.

Le principe de la mesure est le suivant : une fois la température souhaitée atteinte, l'échantillon est chauffé, puis sa température relaxe à travers la plate-forme. La mesure du temps de relaxation permet de déterminer la chaleur spécifique, à une température et un champ magnétique donnés. Nous discutons ci-dessous la relation entre ce temps de relaxation et la chaleur spécifique. Il faut, dans le cas général, tenir compte de deux conductances thermiques : celle entre la plate-forme et le cryostat, notée K_1 , et celle entre l'échantillon et la plate-forme, notée K_2 (voir figure 2.8).

Lorsqu'on envoie une puissance P à la plate-forme, le système peut être décrit par les équations couplées suivantes [53], résultant des bilans d'énergie sur la plate-forme (équation 2.5) et sur l'échantillon (équation 2.6) :

$$P = c_a \frac{dT_a}{dt} + K_2(T_a - T_x) + K_1(T_a - T_0) \quad (2.5)$$

$$0 = c_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_a) \quad (2.6)$$

où T_x , T_a et T_0 représentent respectivement les températures de l'échantillon, de la plate-forme et du cryostat ; c_x et c_a sont les capacités calorifiques de l'échantillon et de la plate-forme.

Quand la conduction thermique entre la plate-forme et l'échantillon est très importante, c'est-à-dire quand $K_2 \gg K_1$, ce qui est le cas en pratique, nous avons $T_x \simeq T_a$. Ainsi, on trouve :

$$P = (c_x + c_a) \frac{dT_a}{dt} + K_1(T_a - T_0) \quad (2.7)$$

Quand on réchauffe le système avec une puissance P , l'ensemble passe à une température $T_0 + \Delta T$, où $\Delta T = P/K_1$. On arrête le chauffage à l'instant $t = 0$, la solution de l'équation 2.7, avec $P = 0$, est alors :

$$T_a(t) = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau) \quad (2.8)$$

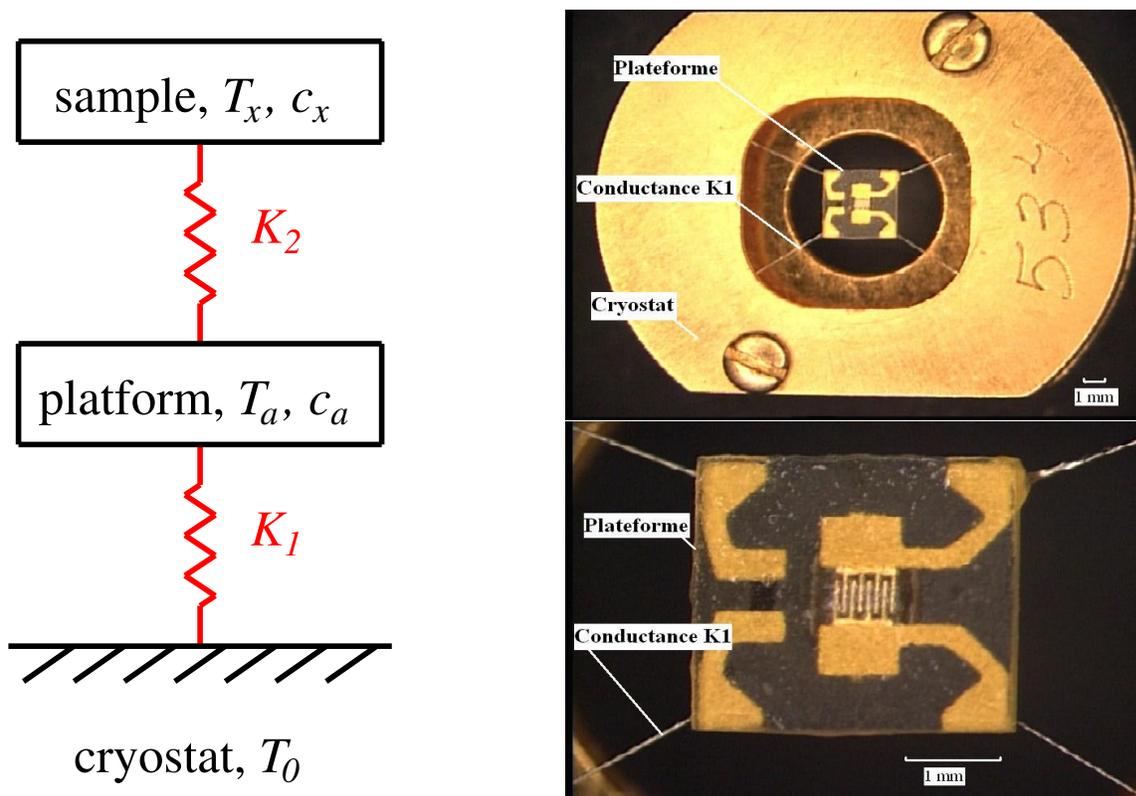


FIGURE 2.8 – A gauche, le schéma simplifié du PPMS. A droite, des photographies du système (vue générale en haut, zoom sur la plate-forme en bas : l'échantillon, qui mesure en général 1mm de côté, se place au centre de la plate-forme). On précise que les notations utilisées dans ce schéma sont explicitées dans le texte principal.



FIGURE 2.9 – Photographie d'un échantillon collé sur un capillaire et placé dans une paille, dont l'extrémité inférieure est recouverte de ruban adhésif. Ainsi, si l'échantillon se décroche du capillaire, il ne tombe pas au fond du cryostat, mais au fond de la paille.

avec le temps de relaxation $\tau = (c_x + c_a)/K_1$. La constante K_1 est déterminée par la mesure de ΔT , et c_a par des mesures de chaleur spécifique sans échantillon.

Ainsi, la mesure du temps de relaxation conduit bien à la mesure de la chaleur spécifique de l'échantillon.

2.3 Mesure d'aimantation

Pour mesurer l'aimantation de nos différents composés, on a utilisé un appareil commercial, le MPMS (Magnetic Property Measurement System), fabriqué, comme le PPMS, par Quantum Design. Il permet de descendre jusqu'à une température de 1.8 K, grâce à son bain à hélium-4, et le champ magnétique applicable est compris entre 0 et 5.5 T.

La mesure de l'aimantation est faite par un magnétomètre à SQUID, dont le principe général est de transformer en signal électrique la variation de flux induite par le déplacement de l'échantillon le long de l'axe d'une bobine. En effet, lorsque l'échantillon est déplacé à travers les boucles de détection, composées de jonctions Josephson et couplées au SQUID par un filament supraconducteur, son moment magnétique y induit un courant. Ce système permet de réaliser des mesures de grande précision, conduisant à des incertitudes de l'ordre de 0.1 % pour celles présentées dans ce manuscrit.

Pour la mesure, les échantillons monocristallins sont collés sur un capillaire par du vernis General Electric; le tout étant placé dans une paille dont le fond est bouché afin de permettre la récupération de l'échantillon s'il venait à se décrocher du capillaire (voir figure 2.9). Des mesures de la paille, du vernis et du capillaire seuls ont montré que leur contribution au signal magnétique était négligeable. De plus, les échantillons sont découpés de telle sorte que la dimension suivant laquelle on applique le champ magnétique soit très grande devant les autres. Les échantillons ainsi utilisés ont donc une forme d'allumette à base carrée, dont la grande dimension est 6 à 8 fois plus grande que la petite. Dans ces conditions expérimentales, on est alors peu sensible au champ démagnétisant, dont le coefficient est environ égal à 3%, et le champ magnétique réel dans l'échantillon est très proche du champ magnétique appliqué.

En ce qui concerne les poudres, elles sont placées dans un porte-échantillon plastique, peu magnétique, fermé par un chapeau de la même matière et suspendu par un fil de coton au bout de la canne du MPMS. Le principe de mesure reste le même dans les deux cas.

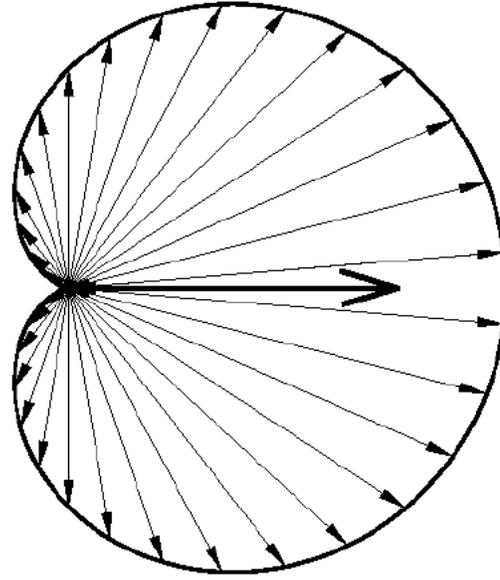


FIGURE 2.10 – Probabilité d'émission du positron lors de la désintégration du muon par rapport à la direction du spin du muon, représentée par la flèche horizontale. A noter que cette probabilité d'émission du positron dépend de l'énergie de ce dernier : ici, le tracé correspond aux positrons de haute énergie.

2.4 Rotation et relaxation du spin du muon (μ SR)

Les muons sont des particules élémentaires de spin $1/2$, porteuses d'une charge élémentaire (positive, pour ceux que nous avons utilisés), d'un temps de vie de $2.2 \mu\text{s}$, et de masse environ 200 fois celle de l'électron. Ils sont utilisés dans l'étude de la matière condensée car sensibles aux champs magnétiques statique et dynamique créés par les moments des atomes [20, 21]. Ils sont produits par la désintégration d'un pion, créé lui-même par collision de protons sur une cible en graphite. A noter que seuls les muons issus de la désintégration de pions au repos sont utilisés : le faisceau de muons est alors naturellement polarisé à 100%, conséquence des règles de conservation de la quantité de mouvement et du spin. Le spin du muon est antiparallèle à sa quantité de mouvement. La désintégration du muon, qui donnent naissance à un positron, un neutrino et un antineutrino, est anisotrope, le positron étant émis de préférence suivant la direction du spin du muon au moment de sa désintégration (voir figure 2.10)

Le principe de la mesure est le suivant : après leur implantation, les muons, ralentis entre autres par les interactions avec les électrons, se localisent dans un site interstitiel du fait de leur charge positive. Ils interagissent avec le champ magnétique local \mathbf{B}_{loc} . Le spin \mathbf{S}_μ du muon effectue alors un mouvement de précession dans ce champ \mathbf{B}_{loc} , mouvement régi par l'équation de Larmor :

$$\frac{d\mathbf{S}_\mu}{dt} = \gamma_\mu \mathbf{S}_\mu \times \mathbf{B}_{\text{loc}} \quad (2.9)$$

La direction suivant laquelle est émis le positron donne de l'information sur l'environnement magnétique local au site du muon. Au cours de l'expérience, on mesure ainsi

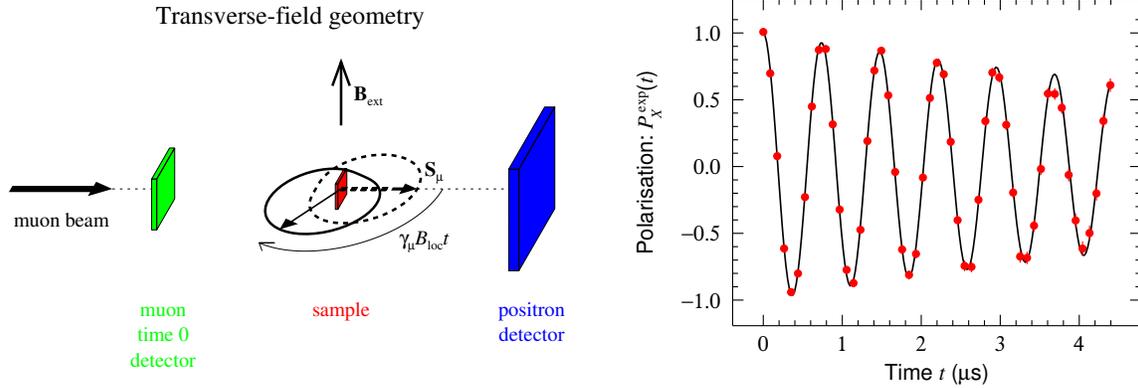


FIGURE 2.11 – *A gauche : schéma du principe de mesure en champ transverse ; à noter que pour des raisons de clarté, la quantité de mouvement et le spin du muon sont, sur le dessin, parallèles, alors qu'ils sont en réalité antiparallèles. A droite, un exemple typique de spectres de polarisation qu'on obtient dans cette configuration ; on remarquera l'amortissement des oscillations.*

le nombre de positrons émis en fonction du temps dont l'origine est l'instant où chaque muon est implanté. Une bonne statistique correspond à quelques 10^7 positrons détectés, ce qui correspond à des temps d'acquisition compris entre 1/2 heure et 2 heures. Ce taux de comptage est décrit par la fonction $N(t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu)[1 + a_0 P_\alpha(t)]$, où $\alpha = X, Y$ ou Z , les trois axes qui définissent le référentiel de travail. Le terme exponentiel tient compte du temps de vie τ_μ du muon. Le terme “ $1 + a_0 P_\alpha(t)$ ” provient du caractère anisotrope de la désintégration du muon, $P_\alpha(t)$ étant la projection de la polarisation du muon suivant la direction du détecteur. Le terme $a_0 P_\alpha(t)$ est appelé asymétrie, et l'asymétrie initiale, notée a_0 , est un paramètre qui tient compte de la géométrie expérimentale, qui est typiquement de l'ordre de 0.25.

On distingue alors deux situations : la géométrie en champ transverse et celle en champ nul ou longitudinal.

2.4.1 Technique en champ transverse

On considère ici le cas où on applique un champ magnétique \mathbf{B}_{ext} perpendiculaire à la polarisation initiale des muons. En général, le champ local \mathbf{B}_{loc} est différent du champ extérieur \mathbf{B}_{ext} , à cause de la contribution au champ magnétique des spins des noyaux et des électrons non appariés. On observe alors un mouvement de rotation de la polarisation des muons $P_X(t)$ dans le plan perpendiculaire à \mathbf{B}_{loc} . Cette rotation se fait à la pulsation de Larmor $\omega_\mu = \gamma_\mu B_{\text{loc}}$. A la figure 2.11, on présente à gauche le principe de la mesure en champ transverse, et à droite, le type de spectres obtenus.

2.4.2 Technique en champ nul ou longitudinal

On considère maintenant le cas où on applique un champ longitudinal, c'est-à-dire parallèle à la direction initiale de polarisation des muons. Le spin du muon étant déjà aligné avec le champ extérieur, on n'observe aucune précession, mais juste la relaxation

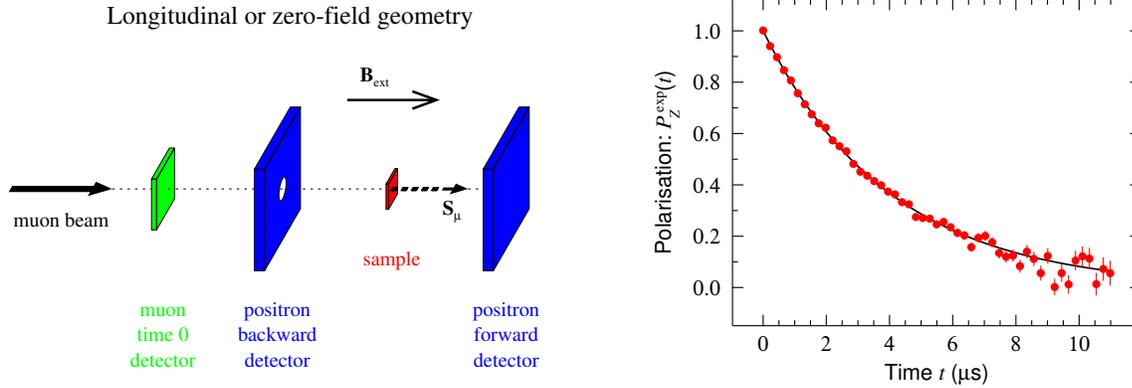


FIGURE 2.12 – *A gauche : schéma du principe de mesure en champ longitudinal ; à noter que pour des raisons de clarté, la quantité de mouvement et le spin du muon sont, sur le dessin, parallèles, alors qu'ils sont en réalité antiparallèles. A droite, un exemple typique de spectres de polarisation qu'on obtient dans cette configuration, à savoir une courbe de relaxation.*

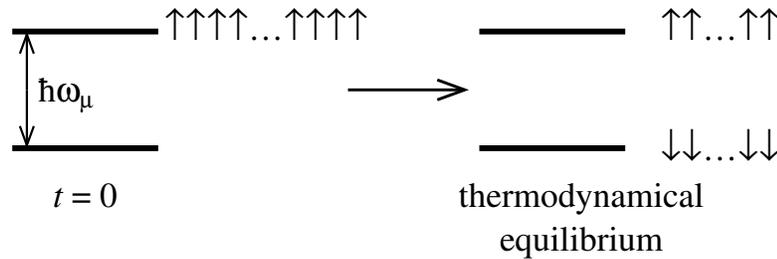


FIGURE 2.13 – *Sous l'effet du champ magnétique, on observe un éclatement Zeeman du niveau fondamental du spin du muon. A $t=0$, les muons sont polarisés et sont donc tous dans le même état ; le système va alors tendre vers l'équilibre thermodynamique, caractérisé par deux niveaux équipés.*

de la polarisation $P_Z(t)$. A la figure 2.12, on présente à gauche le principe de la mesure en champ longitudinal, et à droite, le type de spectres obtenus.

Le spin du muon, égal à $1/2$, constitue un système à deux niveaux. Ces niveaux sont écartés par le champ magnétique sous l'effet Zeeman. A $t=0$, un seul niveau est peuplé, et le système tend ensuite vers l'équilibre thermodynamique, pour lequel les deux niveaux sont équipés (voir figure 2.13). On observe alors une relaxation de la polarisation en fonction du temps (voir figure 2.12, à droite).

Il est parfois également nécessaire de faire des mesures en champ appliqué nul, afin, par exemple, de n'observer que le champ magnétique interne. Dans ce cas, et si les fluctuations du champ magnétique local sont suffisamment rapides, la quantité $P_Z(t)$ est une fonction exponentielle :

$$P_Z(t) = \exp(-\lambda_Z t) \quad (2.10)$$

où λ_Z est le taux de relaxation spin-réseau au site du muon, donné par la relation :

$$\lambda_Z = 2\Delta_\mu^2 \tau_{fluc} \quad (2.11)$$

où τ_{fluc} est le temps caractéristique des fluctuations de \mathbf{B}_{loc} , et Δ_μ caractérise l'intensité des interactions entre les spins du muon et les spins des atomes du composé étudié.

Ainsi, la mesure de l'évolution de la polarisation permet de connaître les variations spatiales et temporelles de \mathbf{B}_{loc} , au site du muon.

Les mesures μSR ont été réalisées dans les deux seuls laboratoires européens possédant une source de muons : l'Institut Paul Scherrer en Suisse ($S\mu S$), et le laboratoire Rutherford Appleton au Royaume Uni (ISIS). A noter qu'il existe dans le monde deux autres sources, situées au Canada (TRIUMF) et au Japon (J-PARC).

2.5 Diffraction et spectroscopie de neutrons

On va s'intéresser, dans la suite, à différents types de techniques utilisant les neutrons : les diffusions élastique et inélastique, et on traitera plus particulièrement un exemple de diffusion inélastique : l'écho de spin. Pour plus de détails sur ces différentes techniques, le lecteur pourra consulter, par exemple, les références [7, 41, 51, 58].

2.5.1 Le neutron

Avant de décrire les différentes techniques, nous allons donner les principales caractéristiques des neutrons. Certaines propriétés importantes font d'eux un outil adapté pour l'étude de la matière condensée. Tout d'abord, étant électriquement neutres, et donc en l'absence d'interaction coulombienne, ils pénètrent profondément dans la matière. De plus leur longueur d'onde étant de l'ordre de quelques angströms, ils sont très bien adaptés pour l'étude des propriétés structurales et magnétiques à l'échelle interatomique. Enfin, les neutrons sont porteurs d'un spin égal à $1/2$: le moment magnétique associé interagit ainsi avec les champs magnétiques présents dans la matière. Ils sont donc également bien adaptés pour l'étude du magnétisme dans la matière.

2.5.2 La diffusion neutronique

Lors d'une interaction avec la matière, le neutron passe d'un état initial $(E_i, \mathbf{k}_i, \sigma_i)$ à un état final $(E_f, \mathbf{k}_f, \sigma_f)$, avec σ_i et σ_f les états de spins, \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f les vecteurs d'onde et E_i et E_f les énergies associées telles que :

$$E_i = \frac{(\hbar\mathbf{k}_i)^2}{2m_n}; \quad E_f = \frac{(\hbar\mathbf{k}_f)^2}{2m_n} \quad (2.12)$$

où m_n est la masse du neutron. Au cours de la diffusion, le transfert d'énergie $\hbar\omega$ et le transfert de vecteur d'onde \mathbf{Q} du neutron à l'échantillon s'écrivent :

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_i^2 - k_f^2) \\ \mathbf{Q} &= \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \end{aligned} \quad (2.13)$$

A noter que \mathbf{Q} est également appelé vecteur de diffusion. Dans le cas de la diffusion inélastique, le transfert d'énergie peut être négatif (si l'échantillon fournit de l'énergie au neutron) ou positif (si le neutron fournit de l'énergie à l'échantillon). Dans le cas de

la diffraction, le transfert d'énergie est nul, c'est-à-dire que les vecteurs d'onde incident et final du neutron sont égaux en norme. L'angle 2θ que font \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f est caractérisé par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.14)$$

où d est la distance inter-réticulaire, n l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde des neutrons utilisés.

Dans le cas d'une maille cubique, c'est-à-dire dont les axes cristallographiques sont orthogonaux et égaux, on peut écrire simplement la distance inter-réticulaire en fonction de ses coordonnées h, k, l et du paramètre de maille a du composé considéré :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.15)$$

De plus, le vecteur de diffusion Q est égal à $2\pi/d$; on a donc la relation :

$$\frac{4\pi}{Q} \sin \theta = n\lambda \quad (2.16)$$

De façon générale, on mesure le nombre de neutrons diffusés dans un élément d'angle solide $d\Omega$ suivant la direction (θ, ϕ) , et ayant une énergie comprise entre E_f et $E_f + dE_f$ (voir figure 2.14). La section efficace différentielle partielle de diffusion ainsi définie s'écrit, d'après la règle d'or de Fermi :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i \lambda_f \sigma_i \sigma_f} p_{\sigma_i} p_{\lambda_i} |\langle k_f \lambda_f \sigma_f | V(r) | k_i \lambda_i \sigma_i \rangle|^2 \delta(E_{\lambda_f} - E_{\lambda_i} - \hbar\omega) \quad (2.17)$$

Les termes λ_i et λ_f sont les états initial et final de l'échantillon; p_{σ_i} et p_{λ_i} sont les probabilités respectives que le spin du neutron soit dans l'état σ_i et que l'échantillon soit dans l'état λ_i . Les énergies initiales et finales de l'échantillon sont notées respectivement E_{λ_i} et E_{λ_f} . La fonction de Dirac δ permet d'assurer la conservation de l'énergie totale, et $V(r)$ est le potentiel d'interaction entre le neutron et l'échantillon, avec r la position du neutron par rapport à ce dernier.

Il existe deux origines à la diffusion des neutrons : une origine nucléaire, conséquence de l'interaction entre le neutron et les noyaux de l'échantillon, et une origine magnétique, conséquence de l'interaction entre le moment du neutron et ceux de l'échantillon. Dans la mesure où on s'est principalement intéressé aux phénomènes magnétiques, on ne parlera pas, ici, de la diffusion nucléaire.

On introduit la fonction $S(\mathbf{Q}, \omega)$, facteur de structure dynamique, décrivant les corrélations spatiales et temporelles des moments magnétiques. La section efficace différentielle partielle magnétique s'écrit alors [41] :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f} = \frac{k_f}{k_i} (\gamma_n r_0)^2 S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.18)$$

où γ_n est le facteur gyromagnétique du neutron, et r_0 est le rayon "classique" de l'électron. On peut alors exprimer $S(\mathbf{Q}, \omega)$ en fonction, entre autres, de la partie imaginaire de la susceptibilité $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$, qui décrit, entre autres, la dépendance en Q liée au réseau :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{g_J^2 |F(Q)|^2 \exp(-2W)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) \chi''(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.19)$$

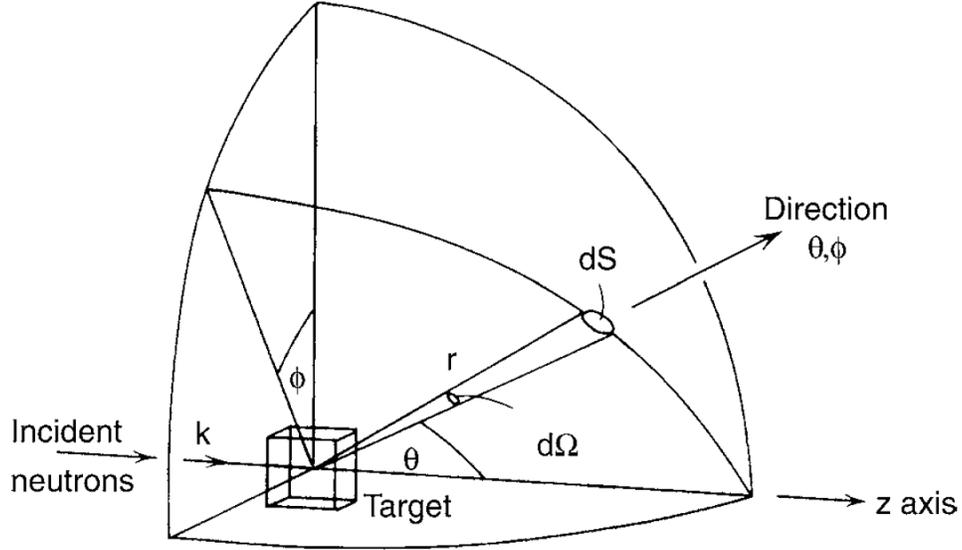


FIGURE 2.14 – Principe de la diffusion neutronique. Schéma tiré de la référence [84].

où g_J est le facteur de Landé, et \hat{Q}_α et \hat{Q}_β sont les composantes unitaires du vecteur \mathbf{Q} , avec $\alpha, \beta = x, y, z$, coordonnées cartésiennes du système. Le facteur de Debye-Waller $\exp(-2W)$ caractérise le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre, W s'écrivant, d'après la référence [58] par exemple :

$$W = \frac{\hbar Q^2}{4m_n} \int_0^{\omega_m} \frac{Z(\omega)}{\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) d\omega \quad (2.20)$$

avec $Z(\omega)$ la densité d'états normalisés des phonons et ω_m la pulsation maximale de ceux-ci.

Pour estimer ce terme W , on se place dans l'approximation de Debye, qui consiste à prendre $Z(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3$ (avec, en fonction de la température de Debye θ_D , $\hbar\omega_D = k_B\theta_D$) et $\omega_m = \omega_D$. On a alors :

$$W = \frac{\hbar Q^2}{4m_n} \int_0^{\omega_D} \frac{3\omega}{\omega_D^3} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) d\omega \quad (2.21)$$

En faisant le changement de variable suivant : $x = \hbar\omega/(2k_B T)$, on trouve :

$$W = \frac{3\hbar^2 Q^2 T^2}{k_B m_n \theta_D^3} \int_0^{\theta_D/2T} x \coth(x) dx \quad (2.22)$$

Cette relation nous permettra donc, par la suite, de déterminer le facteur de Debye-Waller.

Enfin, le facteur de forme magnétique $F(Q)$ décrit la dépendance en Q , liée aux atomes, de l'intensité diffusée. On trace, figure 2.15, le module au carré du facteur de forme magnétique en fonction de Q , pour les ions Tb^{3+} et Er^{3+} (voir, par exemple, la référence [1]). Cette figure sera utilisée dans les parties 4 et 6 lorsque l'on présentera les différents résultats obtenus par diffusion inélastique et diffraction du neutron.

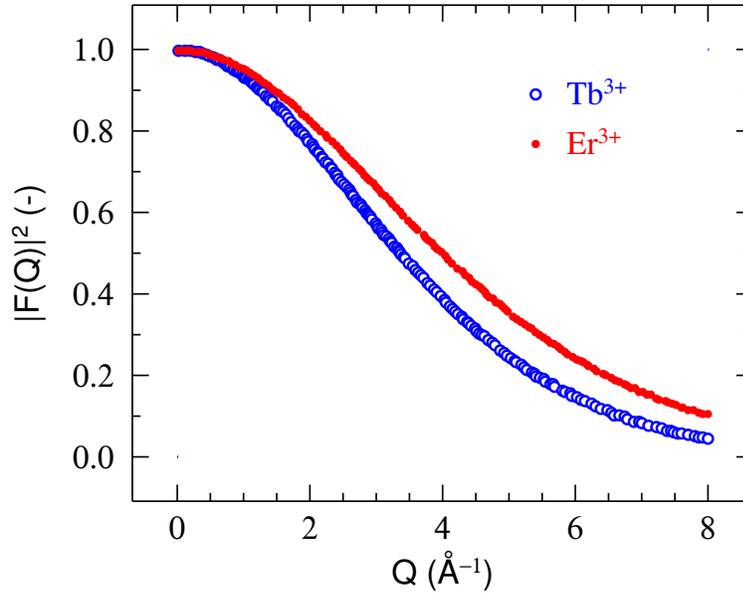


FIGURE 2.15 – Evolution du module au carré du facteur de forme en fonction de la norme du vecteur de diffusion pour les ions Tb^{3+} et Er^{3+} .

2.5.3 Echo de spin du neutron

Les mesures d'écho de spin du neutron ont été réalisées sur l'instrument IN11, à l'Institut Laue-Langevin. Nous présentons ici le principe général de la mesure ; le lecteur pourra, pour plus de détails, consulter les références [26, 60, 80]. Alors que les techniques de diffusion inélastique du neutron sur les spectromètres trois-axes ou à temps de vol donnent accès à $S(\mathbf{Q}, \omega)$, l'écho de spin du neutron conduit à la fonction intermédiaire $S(\mathbf{Q}, t)$, avec t compris entre 10^{-12} et 1.5×10^{-8} s (pour ce qui concerne l'instrument IN11).

A la figure 2.16, on présente le schéma d'un spectromètre à écho de spin, pour lequel on va détailler les différents éléments qui le composent. Le faisceau de neutrons est polarisé suivant l'axe y' à 80-90% par des supermiroirs. Le premier flipper $\pi/2$ permet de faire tourner le spin du neutron de 90° autour de l'axe x' : le spin du neutron va alors effectuer un mouvement de précession autour du champ magnétique créé dans la première bobine. Pour la diffusion nucléaire, le flipper π permet la rotation de 180° autour de l'axe z' de la direction de polarisation du neutron. Pour la diffusion magnétique, comme on le verra par la suite, c'est l'échantillon qui joue le rôle du flipper π ; il est donc inutile d'en mettre un et c'est pour cette raison qu'il est entre parenthèses sur la figure 2.16. Dans le cas d'une diffusion élastique, le champ magnétique de la seconde bobine est ajusté de telle manière que la polarisation du neutron soit la même qu'à son entrée dans la première bobine (en rouge). Dans le cas d'une diffusion inélastique, la polarisation du neutron est différente, à la sortie de la seconde bobine, de la polarisation incidente (en bleu).

Revenons maintenant au cas de la diffusion magnétique, et rappelons tout d'abord une de ses propriétés importantes : seules les composantes des spins de l'échantillon perpendiculaires au vecteur de diffusion \mathbf{Q} contribuent à la diffusion magnétique. Ainsi, si on considère un vecteur \mathbf{Q} suivant x (voir figure 2.17), la polarisation initiale \mathbf{P}

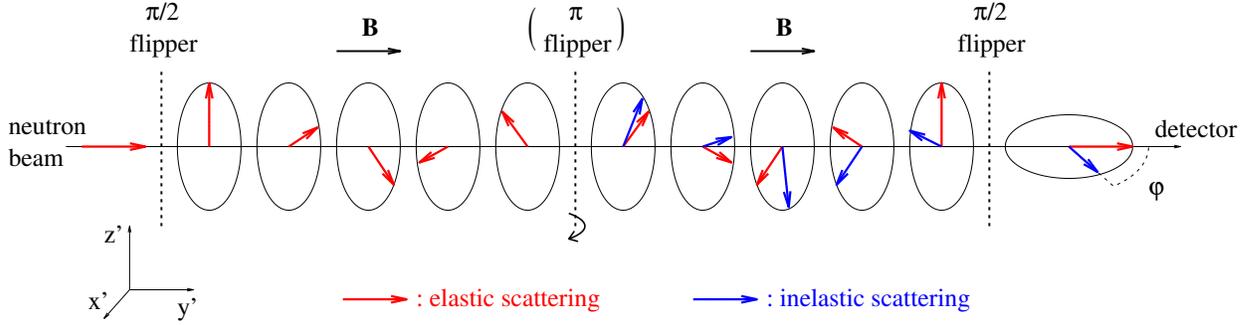


FIGURE 2.16 – *Mouvement de précession de la polarisation des neutrons dans le cas d'une diffusion élastique (en rouge) et dans celui d'une diffusion inélastique (en bleu). Les flippers $\pi/2$ permettent une rotation de 90° des spins autour de l'axe x' ; et le flipper π fait subir aux spins une rotation de 180° autour de l'axe z' .*

du neutron n'interagit qu'avec les composantes S_y et S_z ; S_x ne contribuant pas à la diffusion magnétique. A noter qu'afin de simplifier la figure 2.17, on ne trace pas ces composantes S_y et S_z . Ainsi, la composante P_x est totalement renversée ; par contre, la composante P_y ne l'est qu'en partie (car perpendiculaire à S_z mais parallèle à S_y). Il en résulte deux composantes. La première, notée P_{180} car faisant, par construction, un angle de 180° avec \mathbf{P} , ne crée aucun écho et contribue uniquement au bruit de fond. La seconde, notée P_{echo} , a bien subi une rotation de 180° autour de l'axe y : pour cette composante, l'échantillon magnétique a bien joué le rôle d'un flipper π .

Ainsi, on constate que le principe de mesure de l'écho de spin est similaire que l'échantillon soit magnétique ou non : la seule différence sera la présence ou non d'un flipper π .

Dans les deux cas, en écho de spin du neutron, on mesure donc la projection de la polarisation finale sur la direction de la polarisation initiale ; en d'autres termes on mesure le cosinus de l'angle φ entre les polarisations dans le cas élastique et dans le cas inélastique. On a la relation suivante :

$$\langle \cos(\varphi) \rangle = \frac{\int S(\mathbf{Q}, \omega) \cos(\omega t) d\omega}{\int S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega} = \frac{S(\mathbf{Q}, t)}{S(\mathbf{Q})} \quad (2.23)$$

où $S(\mathbf{Q}, \omega)$ définit la probabilité qu'un neutron soit diffusé avec un transfert d'énergie $\hbar\omega$, suivant le vecteur de diffusion \mathbf{Q} .

Pour prendre en compte la résolution instrumentale de l'appareil, on divise le signal de l'échantillon que l'on étudie par le signal obtenu pour un échantillon caractérisé par une diffusion élastique, c'est-à-dire dont la quantité $S(Q, t)$ est indépendante du temps. Une telle division permet de s'affranchir des variations possibles du signal liées aux conditions expérimentales, comme l'inhomogénéité du champ magnétique autour de l'échantillon par exemple. Il est donc important de choisir un échantillon référence de même taille et de même géométrie que l'échantillon étudié. On reparlera de cet échantillon de référence dans la partie 5.6.

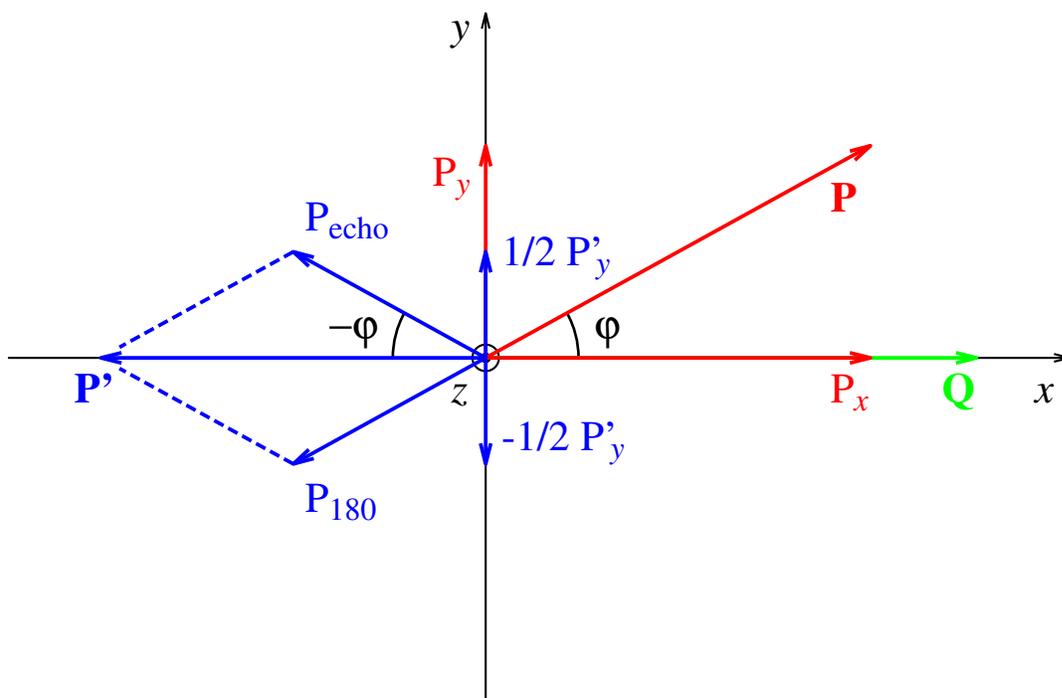


FIGURE 2.17 – Effet de la diffusion magnétique sur la polarisation d'un faisceau de neutrons. La polarisation initiale \mathbf{P} devient \mathbf{P}' après la diffusion magnétique; cette polarisation finale \mathbf{P}' est décomposée en deux contributions : P_{180} qui participe au bruit de fond et P_{echo} qui a subi une rotation de π autour de l'axe y et pour laquelle l'échantillon joue le rôle de flipper π . A noter que, sur ce schéma, le choix d'un rapport $1/2$ intervenant dans la contribution suivant y est arbitraire; celui-ci dépend du rapport entre S_y et S_z . On aurait un rapport $1/2$ dans le cas où S_y et S_z sont égaux en norme.

Chapitre 3

Etude du champ cristallin dans $R_2M_2O_7$

3.1 L'hamiltonien de champ cristallin

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux niveaux d'énergie de champ cristallin de la terre rare R^{3+} dans les différents composés étudiés de type $R_2M_2O_7$, M étant un métal (plus précisément, $M = \text{Ti}$ ou Sn). Il ne s'agit, dans notre cas, que de composés isolants, c'est-à-dire sans aucun électron de conduction. On précise que le groupe d'espace de ces composés est $Fd\bar{3}m$. Le champ cristallin traduit le potentiel électrique local créé par les différentes charges du réseau, et subi par l'atome magnétique. Les électrons 4f étant protégés des perturbations extérieures par les électrons 6s externes, les terres rares se comportent, en première approximation, comme des ions libres : le moment cinétique total J est donc un bon nombre quantique. Le champ cristallin n'est alors qu'une perturbation du couplage spin-orbite, qui lui est de plusieurs dizaines de fois supérieur (voir figure 3.1), et on aura alors, pour le terme fondamental, $2J + 1$ niveaux d'énergie de champ cristallin. Cependant, certains auteurs tiennent compte dans leurs calculs de champ cristallin des multiplets excités [35, 57].

On rappelle que J s'obtient à partir du spin électronique total S et du moment orbital total L , en appliquant la troisième règle de Hund¹. On donne, dans le tableau 3.1, les valeurs des S , L , J et g_J pour différentes terres rares ; le facteur de Landé g_J étant défini par :

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (3.1)$$

Avant d'explicitier plus en détail l'hamiltonien de champ cristallin, il est important de préciser, qu'en champ nul, les spectres en énergie des composés dont la terre rare vérifie J demi-entier ne présentent que des niveaux dégénérés, de dégénérescence égal à un multiple de deux. C'est le théorème de Kramers, que vérifient donc les composés

1. Les trois règles de Hund sont : 1) pour une configuration électronique donnée, le terme de plus faible énergie est celui maximisant S ; 2) pour un spin total donné, le terme de plus faible énergie est celui de plus grande valeur de L ; 3) pour un terme spectroscopique donné, le terme de plus faible énergie est celui dont $J = |L - S|$ pour un atome dont la couche externe est à moitié pleine ou moins, et $J = L + S$ pour un atome dont la couche externe est plus qu'à moitié pleine.

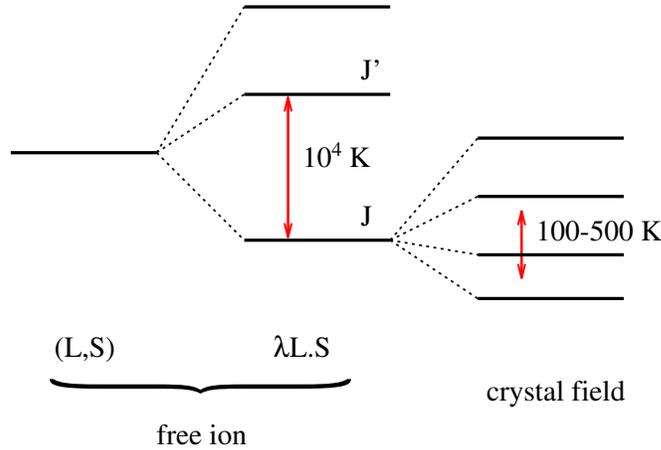


FIGURE 3.1 – Schéma des niveaux d'énergie : le champ cristallin agit comme une perturbation du couplage spin-orbite.

| | Pr^{3+} | Tb^{3+} | Ho^{3+} | Er^{3+} | Tm^{3+} | Yb^{3+} |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| nombre d'e ⁻ 4f | 2 | 8 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| S | 1 | 3 | 2 | 3/2 | 1 | 1/2 |
| L | 5 | 3 | 6 | 6 | 5 | 3 |
| J | 4 | 6 | 8 | 15/2 | 6 | 7/2 |
| g_J | 4/5 | 3/2 | 5/4 | 6/5 | 7/6 | 8/7 |

TABLE 3.1 – Valeurs du spin électronique total S , du moment orbital total L , du moment cinétique total J et du facteur de Landé g_J pour les ions Pr^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} et Yb^{3+} .

$Er_2M_2O_7$ et $Yb_2M_2O_7$. Pour les autres composés, leur spectre en énergie peut comporter des doublets, mais dans ce cas, la dégénérescence est accidentelle.

De façon générale, on peut écrire l'hamiltonien de champ cristallin de la façon suivante (voir, par exemple, l'étude menée par Hutchings, référence [43]) :

$$\mathcal{H}^{CF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (3.2)$$

Les coefficients B_n^m dépendent de paramètres accessibles par l'expérience, et les O_n^m sont les opérateurs de Stevens. Dans le cas des composés de la forme $R_2M_2O_7$ cristallisant dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, chaque terre rare est entourée par huit oxygènes, deux selon la direction $\langle 111 \rangle$, en position $8b$ dans la notation de Wyckoff, et les six autres sur un hexagone ondulé perpendiculaire à cet axe, en position $48f$ (voir la figure 3.2). On trouvera en annexe A la valeur du paramètre libre x associée aux oxygènes $48f$ pour chacun des composés étudiés et le détail des positions cristallographiques des atomes. On donne, de plus, dans le tableau 3.2 les valeurs des distances, en angström, entre la terre rare et les oxygènes $8b$ et $48f$ pour les composés étudiés dans la suite de ce chapitre.

La symétrie ponctuelle au site de la terre rare est $D_{3d} (\equiv \bar{3}m)$, avec l'axe principal de symétrie suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Pour une telle symétrie trigonale, l'hamiltonien

| | d_{8b} (Å) | d_{48f} (Å) |
|--|--------------|---------------|
| Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | 2.197 | 2.502 |
| Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | 2.183 | 2.483 |
| Er ₂ Ti ₂ O ₇ | 2.180 | 2.485 |
| Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | 2.179 | 2.474 |
| Yb ₂ Ti ₂ O ₇ | 2.170 | 2.452 |
| Tb ₂ Sn ₂ O ₇ | 2.257 | 2.517 |
| Pr ₂ Sn ₂ O ₇ | 2.295 | 2.589 |

TABLE 3.2 – Distances (exprimées en angström) entre la terre rare et les oxygènes 8b et 48f, notées respectivement d_{8b} et d_{48f} .

de champ cristallin s'écrit :

$$\mathcal{H}_{tri}^{CF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6 \quad (3.3)$$

On donne ci-dessous les différents O_n^m utiles en fonction de J , et des opérateurs J_z , J_+ et J_- (voir la référence [43]) :

$$\begin{aligned} O_2^0 &= 3J_z^2 - J(J+1) \\ O_4^0 &= 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \\ O_4^3 &= \frac{1}{4} [J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z] \\ O_6^0 &= 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 \\ &\quad + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \\ O_6^3 &= \frac{1}{4} \left\{ [11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z] (J_+^3 + J_-^3) \right. \\ &\quad \left. + (J_+^3 + J_-^3) [11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z] \right\} \\ O_6^6 &= \frac{1}{2}(J_+^6 + J_-^6) \end{aligned} \quad (3.4)$$

avec :

$$\begin{aligned} J_z|J, m_J\rangle &= m_J|J, m_J\rangle \\ J_+|J, m_J\rangle &= \sqrt{J(J+1) - m_J(m_J+1)}|J, m_J+1\rangle \\ J_-|J, m_J\rangle &= \sqrt{J(J+1) - m_J(m_J-1)}|J, m_J-1\rangle \end{aligned} \quad (3.5)$$

où m_J est le nombre quantique associé à J , l'axe z est parallèle à l'axe cristallographique $\langle 111 \rangle$, et les axes x et y complètent la base orthonormée x, y, z .

De plus, les coefficients B_n^m peuvent s'écrire, d'après la référence [43] :

$$B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n \quad (3.6)$$

Les $\langle r^n \rangle$ représentent les moyennes des puissances $n^{\text{èmes}}$ des distances au noyau des électrons 4f. Les θ_n sont les facteurs de Stevens. Les A_n^m , paramètres relatifs à la structure cristallographique, dépendent notamment du paramètre de maille du composé, et sont proportionnels à $1/a^{n+1}$. Dans un modèle de charges ponctuelles, les paramètres

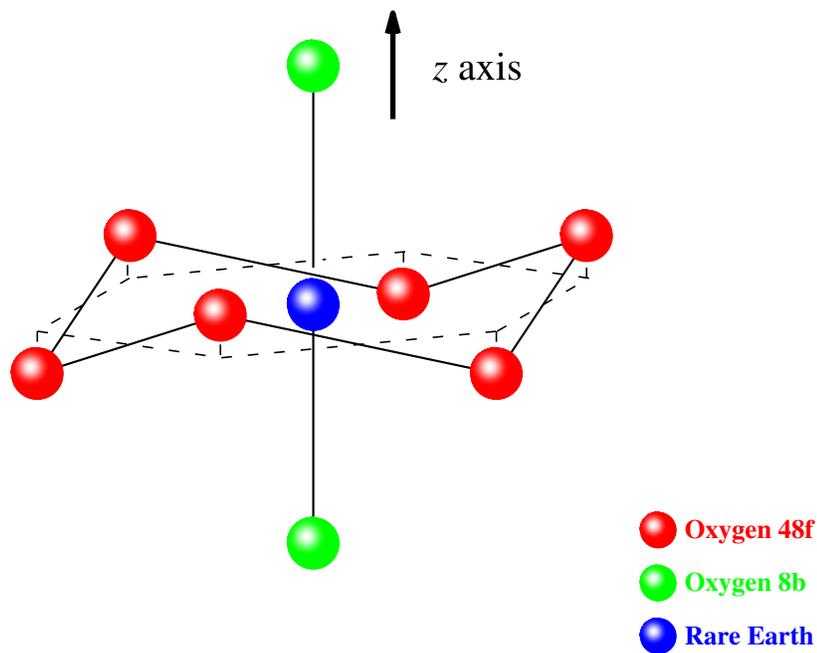


FIGURE 3.2 – Environnement de la terre rare (en bleu) : elle est entourée par huit oxygènes, deux selon la direction $\langle 111 \rangle$ - sites 8b, en vert -, et les six autres - sites 48f, en rouge - sur un hexagone ondulé perpendiculaire à cet axe. En pointillé est représentée leur projection dans le plan orthogonal à l'axe z qui forme un hexagone régulier.

| $\langle r^n \rangle$ (a_0^n) | Pr ³⁺ | Tb ³⁺ | Ho ³⁺ | Er ³⁺ | Tm ³⁺ | Yb ³⁺ |
|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $\langle r^2 \rangle$ (a_0^2) | 1.086 | 0.822 | 0.745 | 0.711 | 0.680 | 0.652 |
| $\langle r^4 \rangle$ (a_0^4) | 2.822 | 1.651 | 1.379 | 1.270 | 1.174 | 1.089 |
| $\langle r^6 \rangle$ (a_0^6) | 15.726 | 6.852 | 5.379 | 4.816 | 4.340 | 3.932 |

TABLE 3.3 – Valeurs des paramètres $\langle r^n \rangle$ pour différentes terres rares, exprimés en puissance d'unité atomique, $a_0 = 52.9$ pm (voir la référence [29] sauf pour Pr³⁺ où on peut se reporter à la référence [30]).

A_n^m s'expriment plus précisément en fonction des k charges q_j situées à des distances r_j de la terre rare, et des coordonnées cartésiennes x_j, y_j et z_j telles que $r_j = (x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)^{1/2}$ [43] :

$$\begin{aligned}
A_2^0 &= -\frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{4}\right)^2 \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{j=1}^k q_j \frac{3z_j^2 - r_j^2}{r_j^5} \\
A_4^0 &= -\frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{1}{16}\right)^2 \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{j=1}^k q_j \frac{35z_j^4 - 30z_j^2 r_j^2 + 3r_j^4}{r_j^9} \\
A_4^3 &= -\frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{105}{8^2} \left(\frac{70}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{j=1}^k q_j \frac{z_j(3x_j y_j^2 - x_j^3)}{r_j^9} \\
A_6^0 &= -\frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{32}\right)^2 \left(\frac{13}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{j=1}^k q_j \frac{231z_j^6 - 315z_j^4 r_j^2 + 105z_j^2 r_j^4 - 5r_j^6}{r_j^{13}} \\
A_6^3 &= -\frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{105}{4} \left(\frac{1}{32}\right)^2 \left(\frac{2730}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{j=1}^k q_j \frac{(11z_j^3 - 3z_j r_j^2)(x_j^3 - 3x_j y_j^2)}{r_j^{13}} \\
A_6^6 &= -\frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{8} \left(\frac{231}{64}\right)^2 \left(\frac{26}{231\pi}\right)^{1/2} \sum_{j=1}^k q_j \frac{x_j^6 - 15x_j^4 y_j^2 + 15x_j^2 y_j^4 - y_j^6}{r_j^{13}} \quad (3.7)
\end{aligned}$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide (voir annexe A).

On présente de plus dans les tableaux 3.3 et 3.4 les paramètres $\langle r^n \rangle$ et θ_n pour différentes terres rares, les paramètres de maille étant donnés en Annexe A. Ainsi, si on connaît les B_n^m pour un composé, on peut déduire les A_n^m de celui-ci. Et connaissant les A_n^m d'un composé X , on peut alors obtenir les A_n^m de tout composé Y de même structure, en utilisant les paramètres de maille à travers la relation suivante :

$$A_n^m(Y) = \frac{a^{n+1}(X)}{a^{n+1}(Y)} A_n^m(X) \quad (3.8)$$

Une fois les paramètres A_n^m déterminés, on en déduit les paramètres B_n^m en utilisant les $\langle r^n \rangle$ et les θ_n tabulés pour chaque composé. La détermination, parfois délicate, des coefficients B_n^m permet alors d'en déduire les niveaux de champ cristallin ainsi que leur fonction d'onde associée.

Considérons maintenant un doublet (de Kramers ou dû à une dégénérescence accidentelle) de fonctions d'onde $|\phi^\pm\rangle$. On peut alors exprimer les paramètres spectroscopiques g_z parallèle à la direction $\langle 111 \rangle$ et g_\perp perpendiculaire à cette direction en

| θ_n (-) | Pr^{3+} | Tb^{3+} | Ho^{3+} | Er^{3+} | Tm^{3+} | Yb^{3+} |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| θ_2 (-) | $-2.101 \cdot 10^{-2}$ | $-1.010 \cdot 10^{-2}$ | $-2.222 \cdot 10^{-3}$ | $2.540 \cdot 10^{-3}$ | $1.010 \cdot 10^{-2}$ | $3.175 \cdot 10^{-2}$ |
| θ_4 (-) | $-7.345 \cdot 10^{-4}$ | $1.224 \cdot 10^{-4}$ | $-3.330 \cdot 10^{-5}$ | $4.440 \cdot 10^{-5}$ | $1.633 \cdot 10^{-4}$ | $-1.732 \cdot 10^{-3}$ |
| θ_6 (-) | $6.099 \cdot 10^{-5}$ | $-1.121 \cdot 10^{-6}$ | $-1.294 \cdot 10^{-6}$ | $2.070 \cdot 10^{-6}$ | $-5.606 \cdot 10^{-6}$ | $1.480 \cdot 10^{-4}$ |

TABLE 3.4 – Valeurs des paramètres θ_n pour différentes terres rares [43].

fonction des opérateurs J_z , J_+ , J_- et des fonctions d'onde du doublet :

$$\begin{aligned} g_z &= 2g_J |\langle \phi^\pm | J_z | \phi^\pm \rangle| \\ g_\perp &= g_J |\langle \phi^+ | J_+ | \phi^- \rangle| = g_J |\langle \phi^- | J_- | \phi^+ \rangle| \end{aligned} \quad (3.9)$$

A partir de ces paramètres spectroscopiques, on pourra déterminer les moments magnétiques de champ cristallin μ_z^{CF} parallèle à la direction $\langle 111 \rangle$ et μ_\perp^{CF} perpendiculaire à cette direction. En effet, dans le cas d'un spin S' , on peut exprimer ces deux composantes en fonction des paramètres spectroscopiques g_z , g_\perp et du magnéton de Bohr μ_B par les relations :

$$\begin{aligned} \mu_z^{\text{CF}} &= g_z S' \mu_B \\ \mu_\perp^{\text{CF}} &= g_\perp S' \mu_B \end{aligned} \quad (3.10)$$

Le moment magnétique de champ cristallin s'écrira alors :

$$\mu^{\text{CF}} = \sqrt{(\mu_z^{\text{CF}})^2 + (\mu_\perp^{\text{CF}})^2} \quad (3.11)$$

Dans la littérature, plusieurs jeux de paramètres B_n^m sont proposés pour différents composés. Or, en partant des paramètres B_n^m d'un composé, on peut en déduire, comme on l'a dit précédemment, les B_n^m d'un autre composé de la même série, ce qui nous permet de connaître ces paramètres pour tous les composés qui nous intéressent. Dans un premier temps, nous allons résumer ces différents jeux de paramètres (tirés directement de la littérature ou convertis en utilisant les relations 3.6 et 3.8), et tracer les spectres d'énergie auxquels ils conduisent. Ensuite, en les comparant aux mesures expérimentales des niveaux d'énergie, on cherchera à mettre en évidence le (ou les) jeu(x) de paramètres qui nous semblent le (ou les) plus pertinent(s).

Les notations variant d'une référence à une autre, on exprimera, dans la suite, tous les paramètres B_n^m en kelvin, et dans la notation de Stevens (voir équations 3.4). Les détails des calculs pour passer d'une notation à une autre sont donnés dans l'annexe B.

Le programme informatique que nous avons écrit calcule les niveaux de champ cristallin, ainsi que les fonctions d'onde associées. Pour faciliter le calcul, on remarque que les seuls termes non nuls de la matrice hamiltonien sont de la forme :

$$\langle m_J + 3 p' | \mathcal{H}^{\text{CF}} | m_J + 3 p \rangle \quad (3.12)$$

avec p et p' des nombres entiers.

Cela nous permet donc de transformer la matrice initiale de dimension $2J+1$ en une matrice composée de sous matrices de dimension inférieure, ce qui nous permet alors de diagonaliser la matrice ainsi obtenue par blocs. On vérifie également la normalisation et l'orthogonalité des fonctions d'onde.

3.2 Paramètres B_n^m pour les titanates

Dans le tableau 3.5, on donne les paramètres A_n^m relatifs aux composés $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; les paramètres B_n^m associés sont donnés dans le tableau 3.6.

Avant de s'intéresser aux niveaux de champ cristallin associés à ces différents paramètres, commentons les deux tableaux. Tout d'abord, on précise que Rosenkranz *et al.* sont les seuls à estimer les incertitudes pour les paramètres B_n^m qu'ils proposent; par conséquent, seuls les paramètres A_n^m déduits de leurs résultats présentent une incertitude. Ensuite, à part pour les données de Malkin *et al.*, les groupes de recherche auxquels on s'est reporté pour déterminer les A_n^m ne donnaient que les B_n^m relatifs à un seul composé. Nous avons donc utilisé la relation 3.8 pour passer d'un composé à un autre. En revanche, Malkin *et al.* donnent, dans la référence [57], les paramètres B_n^m des cinq composés considérés déduits directement de mesures (sans passer par les A_n^m); on a donc pu en déduire à chaque fois les A_n^m . On remarque toutefois que les A_n^m ainsi obtenus ne vérifient pas la relation 3.8 lorsqu'on passe d'un composé à un autre. Enfin, on constate que les paramètres A_6^0 sont très petits par rapport aux autres, et ce pour tous les composés. On rediscutera ce point par la suite, quand on comparera les composés $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

A partir des différents jeux de paramètres B_n^m , on peut alors en déduire les niveaux d'énergie de champ cristallin pour les différents composés, et on peut comparer les résultats obtenus aux données expérimentales. On ne s'intéresse d'ailleurs ici qu'aux composés pour lesquels des niveaux de champ cristallin ont été observés expérimentalement. A noter que les mesures de diffusion neutronique ne donnent pas obligatoirement accès à tous les niveaux d'énergie car les transitions observables possibles sont limitées par les règles de sélection. Des mesures de diffusion inélastique du neutron sur un spectromètre trois-axes ont été effectuées par Mirebeau *et al.* [63] et Gingras *et al.* [35] sur $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, par Champion *et al.* [14] sur $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et par Zinkin *et al.* [95] sur $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ces quatre groupes de recherche ont utilisé une source de neutrons thermiques, qui permet d'accéder à des transferts d'énergie jusqu'à 500 K environ, avec une bonne résolution instrumentale. Pour le composé $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Rosenkranz *et al.* ont réalisé des mesures de diffusion inélastique du neutron par temps de vol, mesures plus rapides que sur un trois-axes mais qui présentent une moins bonne résolution [74]. Par contre, en utilisant des neutrons plus chauds, ils ont pu accéder à des transferts d'énergie plus importants, jusqu'à 1000 K. Et pour le composé $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Hodges *et al.* ont utilisé des données de spectroscopie Mössbauer, d'aimantation et de corrélations angulaires perturbées $\gamma\gamma$ (PAC) sur le noyau ^{172}Yb pour déterminer les niveaux d'énergie de champ cristallin [42], confirmés par les mesures de spectres d'absorption optique et de luminescence réalisées par Malkin *et al.* [57].

Les différents diagrammes d'énergie sont tracés à la figure 3.3. On constate tout d'abord que notre approximation qui consiste à ne considérer que le multiplet fondamental conduit à des résultats aussi satisfaisants que ceux de Gingras *et al.* [35] et de Malkin *et al.* [57] qui ne font pas cette approximation.

On remarque aussi, pour le composé $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que les niveaux d'énergie que l'on obtient à partir des B_n^m de Rosenkranz *et al.* sont différents de ceux mesurés par ces auteurs. Or, ils ont utilisé ces transitions mesurées pour en déduire les paramètres B_n^m :

| | | | | | |
|---------|--|--|--|--|--|
| [74] | Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | Er ₂ Ti ₂ O ₇ | Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | Yb ₂ Ti ₂ O ₇ |
| A_2^0 | 522(6) | 532(6) | 534(6) | 535(6) | 541(6) |
| A_4^0 | 281(2) | 290(2) | 292(2) | 293(3) | 299(3) |
| A_4^3 | 2020(20) | 2090(20) | 2110(20) | 2110(20) | 2150(20) |
| A_6^0 | 11.2(1) | 11.7(1) | 11.8(1) | 11.9(1) | 12.2(1) |
| A_6^3 | -166(1) | -174(1) | -176(1) | -176(1) | -181(1) |
| A_6^6 | 199(3) | 208(3) | 210(3) | 211(3) | 217(3) |
| [35] | Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | Er ₂ Ti ₂ O ₇ | Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | Yb ₂ Ti ₂ O ₇ |
| A_2^0 | 378 | 385 | 387 | 388 | 392 |
| A_4^0 | 280 | 289 | 291 | 292 | 298 |
| A_4^3 | 3040 | 3140 | 3160 | 3170 | 3230 |
| A_6^0 | 15.8 | 16.5 | 16.7 | 16.8 | 17.2 |
| A_6^3 | -311 | -326 | -329 | -330 | -339 |
| A_6^6 | -109 | -114 | -115 | -116 | -119 |
| [42] | Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | Er ₂ Ti ₂ O ₇ | Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | Yb ₂ Ti ₂ O ₇ |
| A_2^0 | 577 | 589 | 591 | 592 | 599 |
| A_4^0 | 89.5 | 92.4 | 93.1 | 93.3 | 95.2 |
| A_4^3 | 3420 | 3530 | 3560 | 3570 | 3640 |
| A_6^0 | 33.1 | 34.6 | 35.0 | 35.1 | 36.1 |
| A_6^3 | -221 | -231 | -234 | -234 | -241 |
| A_6^6 | 254 | 266 | 269 | 269 | 277 |
| [57] | Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | Er ₂ Ti ₂ O ₇ | Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | Yb ₂ Ti ₂ O ₇ |
| A_2^0 | 385 | 515 | 542 | 572 | 594 |
| A_4^0 | 277 | 322 | 358 | 385 | 362 |
| A_4^3 | -1900 | -2220 | -2340 | -2440 | -2540 |
| A_6^0 | 11.2 | 13.5 | 13.9 | 17.6 | 18.0 |
| A_6^3 | 169 | 204 | 200 | 215 | 239 |
| A_6^6 | 169 | 213 | 215 | 238 | 275 |
| [63] | Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | Er ₂ Ti ₂ O ₇ | Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | Yb ₂ Ti ₂ O ₇ |
| A_2^0 | 430 | 438 | 440 | 441 | 446 |
| A_4^0 | 256 | 264 | 266 | 267 | 272 |
| A_4^3 | 2140 | 2210 | 2230 | 2230 | 2280 |
| A_6^0 | 10.2 | 10.7 | 10.8 | 10.8 | 11.1 |
| A_6^3 | -130 | -136 | -138 | -138 | -142 |
| A_6^6 | 158 | 165 | 167 | 167 | 172 |

TABLE 3.5 – Valeurs des paramètres A_n^m pour Tb₂Ti₂O₇, Ho₂Ti₂O₇, Er₂Ti₂O₇, Tm₂Ti₂O₇ et Yb₂Ti₂O₇ obtenus à partir des paramètres B_n^m de Rosenkranz et al. [74], Gingras et al. [35], Hodges et al. [42], Malkin et al. [57] et Mirebeau et al. [63]. A noter que, d'après la relation 3.6, l'unité de ces paramètres est K/a_0^n , où a_0 est l'unité atomique ($=52.9$ pm).

| [74] | Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | Er ₂ Ti ₂ O ₇ | Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | Yb ₂ Ti ₂ O ₇ |
|-------------|--|--|--|--|--|
| B_2^0 (K) | -4.31(5) | $-8.8(1) \cdot 10^{-1}$ | $9.7(1) \cdot 10^{-1}$ | 3.67(4) | 11.2(1) |
| B_4^0 (K) | $5.67(4) \cdot 10^{-2}$ | $-1.332(8) \cdot 10^{-2}$ | $1.65(1) \cdot 10^{-2}$ | $5.61(5) \cdot 10^{-2}$ | $-5.63(5) \cdot 10^{-1}$ |
| B_4^3 (K) | $-4.07(4) \cdot 10^{-1}$ | $9.6(1) \cdot 10^{-2}$ | $-1.19(1) \cdot 10^{-1}$ | $4.05(4) \cdot 10^{-1}$ | 4.06(4) |
| B_6^0 (K) | $-8.62(9) \cdot 10^{-5}$ | $-8.17(8) \cdot 10^{-5}$ | $1.18(1) \cdot 10^{-4}$ | $-2.89(3) \cdot 10^{-4}$ | $7.12(7) \cdot 10^{-3}$ |
| B_6^3 (K) | $1.28(1) \cdot 10^{-3}$ | $1.21(1) \cdot 10^{-3}$ | $-1.75(1) \cdot 10^{-3}$ | $4.29(4) \cdot 10^{-3}$ | $-1.05(1) \cdot 10^{-1}$ |
| B_6^6 (K) | $-1.53(2) \cdot 10^{-3}$ | $-1.45(2) \cdot 10^{-3}$ | $2.10(3) \cdot 10^{-3}$ | $-5.14(5) \cdot 10^{-3}$ | $1.26(1) \cdot 10^{-1}$ |
| [35] | Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | Er ₂ Ti ₂ O ₇ | Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | Yb ₂ Ti ₂ O ₇ |
| B_2^0 (K) | -3.14 | $-6.38 \cdot 10^{-1}$ | $7.00 \cdot 10^{-1}$ | 2.66 | 8.13 |
| B_4^0 (K) | $5.65 \cdot 10^{-2}$ | $-1.33 \cdot 10^{-2}$ | $1.64 \cdot 10^{-2}$ | $5.59 \cdot 10^{-2}$ | $-5.61 \cdot 10^{-1}$ |
| B_4^3 (K) | $6.15 \cdot 10^{-1}$ | $-1.44 \cdot 10^{-1}$ | $1.79 \cdot 10^{-1}$ | $6.09 \cdot 10^{-1}$ | -6.17 |
| B_6^0 (K) | $-1.21 \cdot 10^{-4}$ | $-1.15 \cdot 10^{-4}$ | $1.66 \cdot 10^{-4}$ | $-4.07 \cdot 10^{-4}$ | $1.00 \cdot 10^{-2}$ |
| B_6^3 (K) | $2.39 \cdot 10^{-3}$ | $2.27 \cdot 10^{-3}$ | $-3.28 \cdot 10^{-3}$ | $8.03 \cdot 10^{-3}$ | $-1.97 \cdot 10^{-1}$ |
| B_6^6 (K) | $8.35 \cdot 10^{-4}$ | $7.92 \cdot 10^{-4}$ | $-1.14 \cdot 10^{-3}$ | $2.81 \cdot 10^{-3}$ | $-6.90 \cdot 10^{-2}$ |
| [42] | Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | Er ₂ Ti ₂ O ₇ | Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | Yb ₂ Ti ₂ O ₇ |
| B_2^0 (K) | -4.79 | $-9.74 \cdot 10^{-1}$ | 1.07 | 4.07 | 12.4 |
| B_4^0 (K) | $1.80 \cdot 10^{-2}$ | $-4.21 \cdot 10^{-3}$ | $5.20 \cdot 10^{-3}$ | $1.77 \cdot 10^{-2}$ | $-1.78 \cdot 10^{-1}$ |
| B_4^3 (K) | $6.91 \cdot 10^{-1}$ | $-1.62 \cdot 10^{-1}$ | $2.01 \cdot 10^{-1}$ | $-6.84 \cdot 10^{-1}$ | 6.8 |
| B_6^0 (K) | $-2.54 \cdot 10^{-4}$ | $-2.41 \cdot 10^{-4}$ | $3.49 \cdot 10^{-4}$ | $-8.54 \cdot 10^{-4}$ | $2.1 \cdot 10^{-2}$ |
| B_6^3 (K) | $1.70 \cdot 10^{-3}$ | $1.61 \cdot 10^{-3}$ | $-2.33 \cdot 10^{-3}$ | $5.69 \cdot 10^{-3}$ | $-1.4 \cdot 10^{-1}$ |
| B_6^6 (K) | $-1.95 \cdot 10^{-3}$ | $-1.85 \cdot 10^{-3}$ | $2.68 \cdot 10^{-3}$ | $-6.55 \cdot 10^{-3}$ | $1.61 \cdot 10^{-1}$ |
| [57] | Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | Er ₂ Ti ₂ O ₇ | Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | Yb ₂ Ti ₂ O ₇ |
| B_2^0 (K) | -3.20 | $-8.52 \cdot 10^{-1}$ | $9.78 \cdot 10^{-1}$ | 3.93 | 12.3 |
| B_4^0 (K) | $5.59 \cdot 10^{-2}$ | $-1.48 \cdot 10^{-2}$ | $2.02 \cdot 10^{-2}$ | $7.39 \cdot 10^{-2}$ | $-6.78 \cdot 10^{-1}$ |
| B_4^3 (K) | $-3.84 \cdot 10^{-1}$ | $1.02 \cdot 10^{-1}$ | $-1.32 \cdot 10^{-1}$ | $-4.67 \cdot 10^{-1}$ | 4.76 |
| B_6^0 (K) | $-8.58 \cdot 10^{-5}$ | $-9.38 \cdot 10^{-5}$ | $1.39 \cdot 10^{-4}$ | $-4.29 \cdot 10^{-4}$ | $1.09 \cdot 10^{-2}$ |
| B_6^3 (K) | $-1.30 \cdot 10^{-3}$ | $-1.42 \cdot 10^{-3}$ | $1.99 \cdot 10^{-3}$ | $-5.23 \cdot 10^{-3}$ | $1.39 \cdot 10^{-1}$ |
| B_6^6 (K) | $-1.30 \cdot 10^{-3}$ | $-1.48 \cdot 10^{-3}$ | $2.14 \cdot 10^{-3}$ | $-5.80 \cdot 10^{-3}$ | $1.60 \cdot 10^{-1}$ |
| [63] | Tb ₂ Ti ₂ O ₇ | Ho ₂ Ti ₂ O ₇ | Er ₂ Ti ₂ O ₇ | Tm ₂ Ti ₂ O ₇ | Yb ₂ Ti ₂ O ₇ |
| B_2^0 (K) | -3.57 | $-7.26 \cdot 10^{-1}$ | $7.96 \cdot 10^{-1}$ | 3.03 | 9.24 |
| B_4^0 (K) | $5.17 \cdot 10^{-2}$ | $-1.21 \cdot 10^{-2}$ | $1.50 \cdot 10^{-2}$ | $5.12 \cdot 10^{-2}$ | $-5.13 \cdot 10^{-1}$ |
| B_4^3 (K) | $4.32 \cdot 10^{-1}$ | $-1.01 \cdot 10^{-1}$ | $1.26 \cdot 10^{-1}$ | $4.27 \cdot 10^{-1}$ | -4.29 |
| B_6^0 (K) | $-7.87 \cdot 10^{-5}$ | $-7.46 \cdot 10^{-5}$ | $1.08 \cdot 10^{-4}$ | $-2.64 \cdot 10^{-4}$ | $6.50 \cdot 10^{-3}$ |
| B_6^3 (K) | $1.00 \cdot 10^{-3}$ | $9.48 \cdot 10^{-4}$ | $-1.38 \cdot 10^{-3}$ | $3.36 \cdot 10^{-3}$ | $-8.26 \cdot 10^{-2}$ |
| B_6^6 (K) | $-1.21 \cdot 10^{-3}$ | $-1.15 \cdot 10^{-3}$ | $1.66 \cdot 10^{-3}$ | $-4.07 \cdot 10^{-3}$ | $1.00 \cdot 10^{-1}$ |

TABLE 3.6 – Valeurs des paramètres B_n^m pour Tb₂Ti₂O₇, Ho₂Ti₂O₇, Er₂Ti₂O₇, Tm₂Ti₂O₇ et Yb₂Ti₂O₇ obtenus à partir de ceux de Rosenkranz et al. [74], Gingras et al. [35], Hodges et al. [42], Malkin et al. [57] et Mirebeau et al. [63].

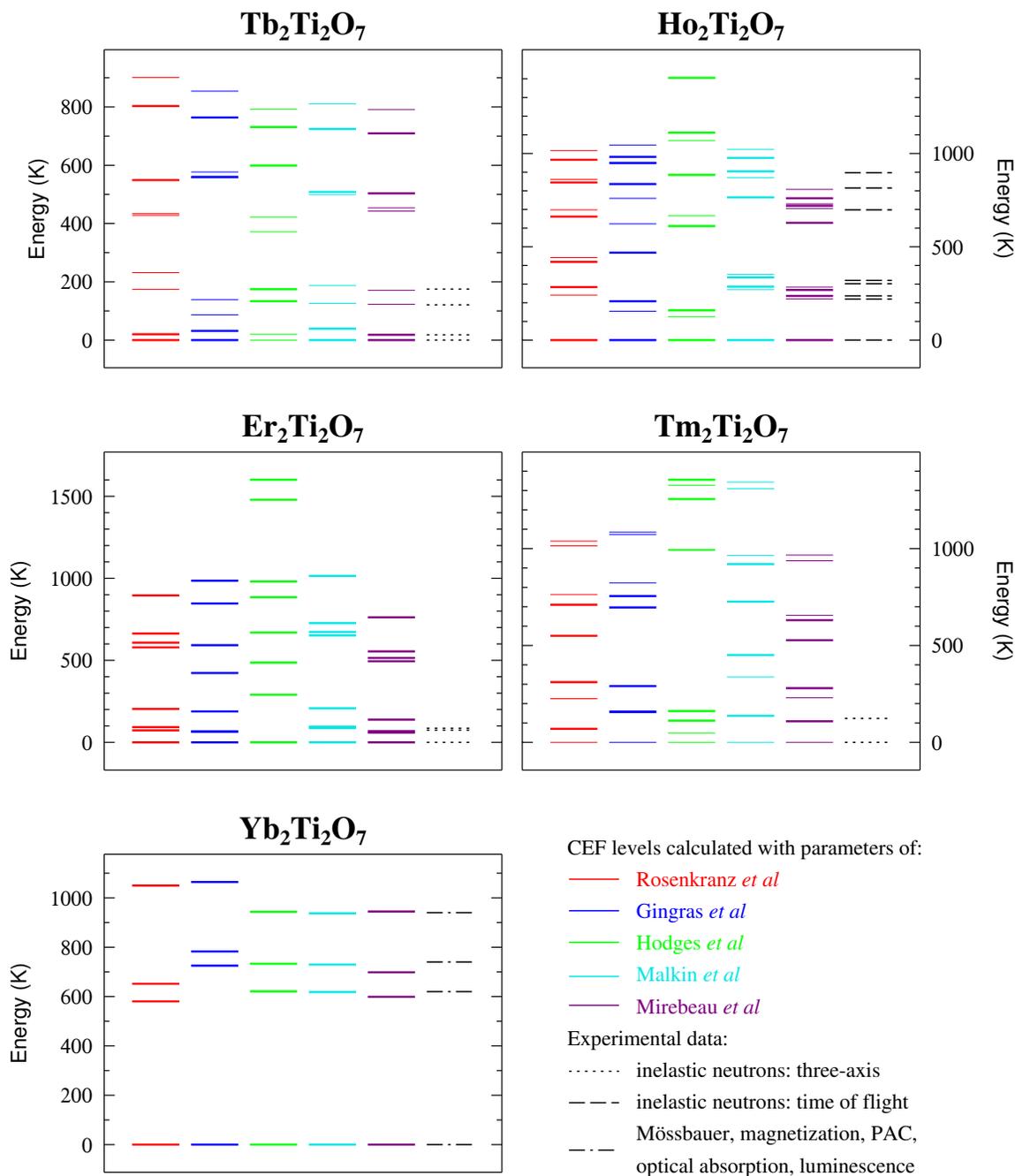


FIGURE 3.3 – Niveaux d'énergie de champ cristallin pour les composés $Tb_2Ti_2O_7$, $Ho_2Ti_2O_7$, $Er_2Ti_2O_7$, $Tm_2Ti_2O_7$ et $Yb_2Ti_2O_7$. Les traits continus fins représentent les singulets, les traits continus épais les doublets. En traits pointillés noirs, les niveaux d'énergie obtenus par mesures de diffusion inélastique du neutron sur un spectromètre trois-axes, en tirets noirs ceux déduits des mesures de diffusion inélastique du neutron par temps de vol, et en traits mixtes noirs, ceux obtenus à partir des résultats de spectroscopie Mössbauer, mesures d'aimantation, de corrélations angulaires perturbées, absorption optique et luminescence.

il est donc surprenant de ne pas retomber sur les mêmes niveaux d'énergie. Nous n'avons pas d'explications concernant ces différences ; on précise toutefois que, dans les quatre autres cas, notre programme informatique permet de retrouver les niveaux d'énergie mesurés expérimentalement. On note de plus que lorsque Gingras *et al.* proposent des paramètres B_n^m , ils utilisent ceux obtenus par Rosenkranz *et al.*, excepté pour B_2^0 , où ils utilisent des données obtenus pour $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [35] . Et nous ne savons pas pourquoi ils écartent le paramètre B_2^0 de Rosenkranz *et al.*.

Finalement, même si aucun jeu de paramètres ne paraît complètement aberrant, on constate que les B_n^m proposés par Mirebeau *et al.* sont ceux qui conduisent aux niveaux d'énergie de champ cristallin les plus proches de ceux mesurés pour chacun des composés présentés. En effet, les données de Rosenkranz *et al.* et de Gingras *et al.* ne sont pas très satisfaisantes pour les composés $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Celles de Hodges *et al.* ne permettent pas de retrouver les résultats expérimentaux pour $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ notamment. Enfin, celles de Malkin *et al.* prévoient un écartement deux fois trop important entre les deux premiers doublets de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Il pourrait cependant être intéressant de réaliser des mesures de diffusion inélastique avec des neutrons chauds (qui donnent accès à de grands transferts d'énergie) sur les composés $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, afin de compléter les spectres de champ cristallin, ce qui permettrait de vérifier la pertinence des niveaux obtenus à partir des paramètres B_n^m proposés par Mirebeau *et al.*.

Pour comparer de façon plus quantitative les niveaux obtenus par le programme informatique et les différents résultats expérimentaux présentés dans la littérature, on définit l'écart relatif normalisé ξ tel que :

$$\xi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\sqrt{(\Delta_i^{\text{CF}} - \Delta_i^{\text{exp}})^2}}{\Delta_i^{\text{exp}}} \quad (3.13)$$

avec N le nombre de niveaux d'énergie obtenus expérimentalement, Δ_i^{CF} et Δ_i^{exp} les niveaux d'énergie, calculés par le programme informatique et déduits des mesures publiées dans la littérature. On donne dans le tableau 3.7 les coefficients ξ obtenus, pour chaque composé, et pour chaque auteur. Dans la dernière colonne, pour chaque référence, on a calculé la moyenne ξ_{moy} sur tous les composés présentés des coefficients ξ :

$$\xi_{\text{moy}} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{j=n} \xi_j \quad (3.14)$$

avec n le nombre de composés, et ξ_j les écarts relatifs normalisés de chaque composé.

On constate que les paramètres B_n^m proposés par Mirebeau *et al.* conduisent bien aux niveaux d'énergie de champ cristallin les plus proches de ceux mesurés. Dans la suite, on n'utilisera donc que les B_n^m obtenus par Mirebeau *et al.*.

Pour finir, on note que dans un article récent [13], Cao *et al.* analysent des données de susceptibilité obtenues par diffraction de neutrons polarisés pour différents échantillons : $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Pour cela, ils reprennent les paramètres B_n^m déterminés par Mirebeau *et al.* [63] pour le premier, et par Rosenkranz *et al.* [74] pour les trois derniers. On note d'ailleurs que pour ces trois composés, les valeurs des coefficients ξ calculés pour les paramètres B_n^m de Rosenkranz *et al.* ne sont pas trop

| | $Tb_2Ti_2O_7$ | $Ho_2Ti_2O_7$ | $Er_2Ti_2O_7$ | $Tm_2Ti_2O_7$ | $Yb_2Ti_2O_7$ | ξ_{moy} |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| [74] | 0.291 | 0.188 | 0.045 | 0.435 | 0.100 | 0.212 |
| [35] | 0.418 | 0.298 | 0.175 | 0.246 | 0.120 | 0.251 |
| [42] | 0.069 | 0.487 | 3.788 | 0.618 | 0.005 | 0.993 |
| [57] | 0.429 | 0.118 | 0.145 | 0.109 | 0.006 | 0.161 |
| [63] | 0.018 | 0.094 | 0.204 | 0.120 | 0.032 | 0.094 |

TABLE 3.7 – Valeurs des coefficients ξ pour les différents composés et pour les références suivantes : Rosenkranz *et al* [74], Gingras *et al.* [35], Hodges *et al.* [42], Malkin *et al.* [57] et Mirebeau *et al.* [63]. Dans la dernière colonne, on donne ξ_{moy} , moyenne sur tous les composés des coefficients ξ .

| [63] | $Pr_2Sn_2O_7$ | $Tb_2Sn_2O_7$ | [63] | $Pr_2Sn_2O_7$ | $Tb_2Sn_2O_7$ |
|---------|---------------|---------------|-------------|-----------------------|-----------------------|
| A_2^0 | 242 | 276 | B_2^0 (K) | -5.52 | -2.29 |
| A_4^0 | 159 | 198 | B_4^0 (K) | $-3.29 \cdot 10^{-1}$ | $4.01 \cdot 10^{-2}$ |
| A_4^3 | 1210 | 1500 | B_4^3 (K) | -2.51 | $3.03 \cdot 10^{-1}$ |
| A_6^0 | -2.91 | -3.94 | B_6^0 (K) | $-2.79 \cdot 10^{-3}$ | $3.03 \cdot 10^{-5}$ |
| A_6^3 | -45.3 | -61.4 | B_6^3 (K) | $-4.34 \cdot 10^{-2}$ | $4.72 \cdot 10^{-4}$ |
| A_6^6 | 133 | 180 | B_6^6 (K) | $1.28 \cdot 10^{-1}$ | $-1.38 \cdot 10^{-3}$ |

TABLE 3.8 – Valeurs des paramètres A_n^m et B_n^m pour $Tb_2Sn_2O_7$ et $Pr_2Sn_2O_7$ obtenus à partir de ceux de Mirebeau *et al.* pour $Tb_2Sn_2O_7$ [63].

élevées (voir le tableau 3.7), ce qui est cohérent avec le fait que Cao *et al.* puissent correctement ajuster leurs données expérimentales avec ces B_n^m .

3.3 Paramètres B_n^m pour les stannates

On s'intéresse maintenant aux composés du type $R_2Sn_2O_7$. Mirebeau *et al.* proposent des paramètres B_n^m pour $Tb_2Sn_2O_7$ [63]. On en déduit ceux pour le composé $Pr_2Sn_2O_7$ pour lequel des transitions d'énergie ont été mesurées par diffusion inélastique de neutrons (mesures par temps de vol) par Zhou *et al.* [94]. On pourra alors comparer les niveaux d'énergie obtenus par notre programme informatique et par l'expérience. Dans le tableau 3.8 sont listés les paramètres A_n^m et B_n^m pour ces deux composés, et à la figure 3.4 sont tracés les niveaux d'énergie correspondants.

Comme pour les titanates, on remarque que le paramètre A_6^0 est très petit par rapport aux autres A_n^m . Mais contrairement aux titanates, pour les stannates, ce paramètre A_6^0 est négatif. On constate donc qu'en remplaçant le titane par l'étain, et en modifiant ainsi la structure cristallographique du composé, le signe du paramètre A_6^0 change ; et on verra dans la suite que ce changement de signe a des conséquences sur les fonctions d'onde des états fondamentaux et excités.

Comme dans la partie précédente, on peut calculer l'écart relatif normalisé (voir équation 3.13) ξ pour chacun des composés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.9.

On constate que le jeu de paramètres proposés par Mirebeau *et al.* est très satisfaisant et permet de retrouver non seulement les données expérimentales pour $Tb_2Sn_2O_7$

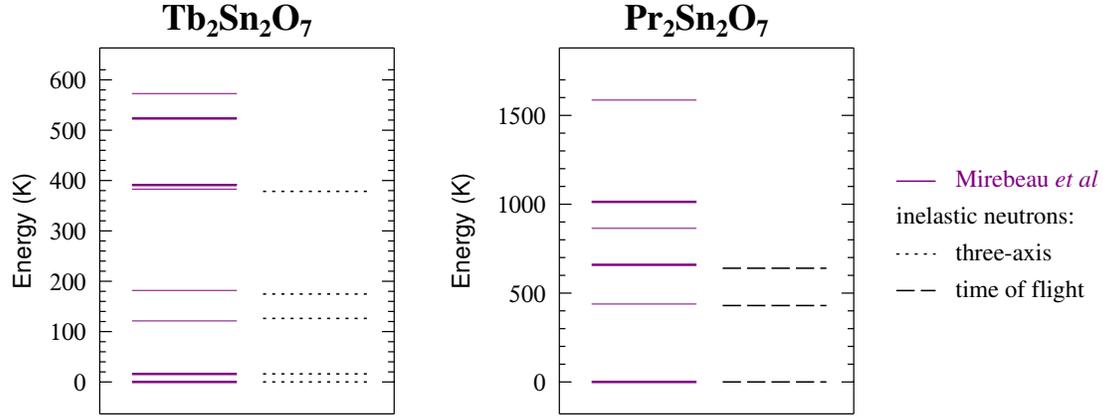


FIGURE 3.4 – Niveaux d'énergie de champ cristallin pour les composés $Tb_2Sn_2O_7$ et $Pr_2Sn_2O_7$. Les traits continus fins représentent les singulets, les traits continus épais les doublets. En traits pointillés noirs, les niveaux d'énergie obtenus par mesures de diffusion inélastique du neutron, réalisées par Mirebeau *et al.* pour $Tb_2Sn_2O_7$ et par Zhou *et al.* pour $Pr_2Sn_2O_7$.

| | $Pr_2Sn_2O_7$ | $Tb_2Sn_2O_7$ |
|-------|---------------|---------------|
| ξ | 0.025 | 0.025 |

TABLE 3.9 – Valeurs des coefficients ξ pour les composés $Pr_2Sn_2O_7$ et $Tb_2Sn_2O_7$.

(ce qui est rassurant dans la mesure où Mirebeau *et al.* utilisent les niveaux d'énergie déterminés par diffusion du neutron pour déterminer les paramètres B_n^m), mais aussi celles pour le composé $Pr_2Sn_2O_7$.

3.4 Moment magnétique des terres rares

3.4.1 Le composé $Tb_2Ti_2O_7$

Par leurs mesures de diffusion inélastique de neutrons (dont nous parlerons plus amplement dans la partie 4.4), Mirebeau *et al.* [63] ont donc pu déterminer les niveaux d'énergie de champ cristallin et les paramètres B_n^m pour le composé de $Tb_2Ti_2O_7$ (voir la partie 3.2). A la figure 3.5, on remontre les niveaux d'énergie de champ cristallin obtenus, en s'intéressant davantage aux deux premiers doublets, notés $|\phi_0^\pm\rangle$ pour le fondamental, et $|\phi_e^\pm\rangle$ pour le premier excité.

Les fonctions d'onde associées à ces deux doublets sont :

$$\begin{aligned} |\phi_0^\pm\rangle &= -0.958|\pm 4\rangle \pm 0.129|\pm 1\rangle - 0.121|\mp 2\rangle \mp 0.226|\mp 5\rangle \\ |\phi_e^\pm\rangle &= -0.937|\pm 5\rangle \pm 0.241|\pm 2\rangle - 0.078|\mp 1\rangle \mp 0.241|\mp 4\rangle \end{aligned} \quad (3.15)$$

D'après l'équation 3.9, on déduit de la fonction d'onde du fondamental, les paramètres spectroscopiques de l'état fondamental parallèle et perpendiculaire à $\langle 111 \rangle$: $g_z = 10.2$ et $g_\perp = 0$. En considérant, à basse température, un spin effectif $S' = 1/2$ pour le doublet fondamental, on trouve alors (voir équations 3.10) : $\mu_z^{CF} = 5.1 \mu_B$ et

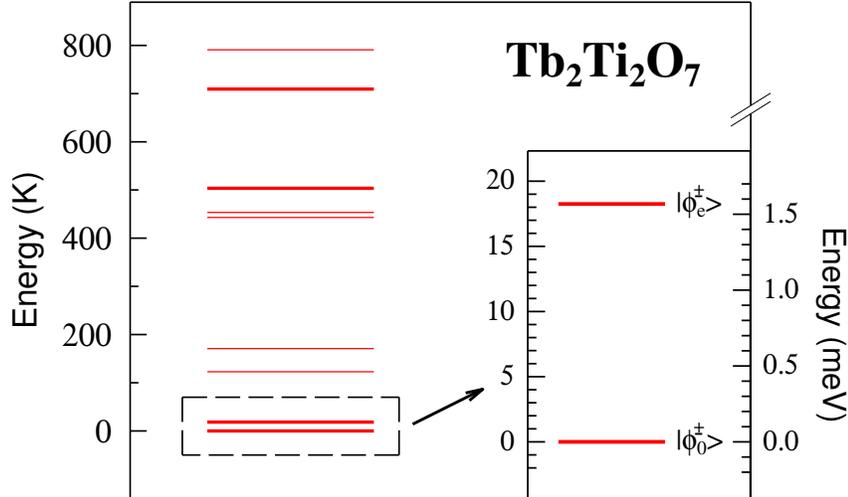


FIGURE 3.5 – Niveaux d'énergie de champ cristallin pour le composé $Tb_2Ti_2O_7$: en traits fins sont représentés les singulets, et en traits gras les doublets. Dans l'insert sont représentés les deux doublets de plus basse énergie, notés $|\phi_0^\pm\rangle$ et $|\phi_e^\pm\rangle$, et encadrés par des tirets dans la figure principale. On a fait apparaître les deux échelles d'énergie (kelvin et meV) afin de faciliter l'utilisation de cette figure dans la suite de l'étude.

$\mu_\perp^{CF} = 0$. On a alors un moment magnétique de champ cristallin $\mu^{CF} = 5.1 \mu_B$, cohérent avec l'ordre de grandeur obtenu par Gingras *et al.* : $\mu^{CF} \sim 5 \mu_B$ [35].

3.4.2 Le composé $Tb_2Sn_2O_7$

On présente de nouveau à la figure 3.6 les niveaux d'énergie du composé $Tb_2Sn_2O_7$, en faisant apparaître plus particulièrement les deux doublets de basse énergie. Les fonctions d'onde $|\phi_0^\pm\rangle$ associées au doublet fondamental s'écrivent :

$$\begin{aligned} |\phi_0^\pm\rangle &= 0.922|\pm 5\rangle \mp 0.243|\pm 2\rangle + 0.016|\mp 1\rangle \mp 0.301|\mp 4\rangle \\ |\phi_e^\pm\rangle &= \pm 0.938|\pm 4\rangle - 0.156|\pm 1\rangle \pm 0.019|\mp 2\rangle - 0.309|\mp 5\rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

On peut donc déduire les paramètres spectroscopiques (d'après l'équation 3.9) : $g_z = 12.0$ et $g_\perp = 0$. En considérant, comme précédemment, un spin effectif $S' = 1/2$ pour le doublet fondamental, on obtient un moment magnétique parallèle à $\langle 111 \rangle$: $\mu_z^{CF} = 6.0 \mu_B$ (voir équations 3.10). On constate de plus que l'étude du champ cristallin conduit à une composante perpendiculaire μ_\perp^{CF} égale à zéro. Ainsi, le moment magnétique déterminé par le champ cristallin est $\mu^{CF} = 6.0 \mu_B$. On verra par la suite (à la partie 5.3) que ce résultat n'est pas tout à fait exact, la composante perpendiculaire n'étant pas rigoureusement nulle. En effet, des mesures de diffraction de neutrons montrent que les moments magnétiques font en réalité un angle de 13 à 14° environ avec l'axe $\langle 111 \rangle$.

Ces mesures de diffraction de poudre par neutrons ont permis d'établir une estimation du moment magnétique : $\mu^{ND} = 5.9(1) \mu_B$ d'après Mirebeau *et al.* [62], et $\mu^{ND} = 5.4(1) \mu_B$ d'après Dalmas *et al.* [23]. Une étude plus approfondie du spectre de diffraction a conduit Mirebeau *et al.* à ré-estimer le moment magnétique : $\mu^{ND} = 6.6(2) \mu_B$

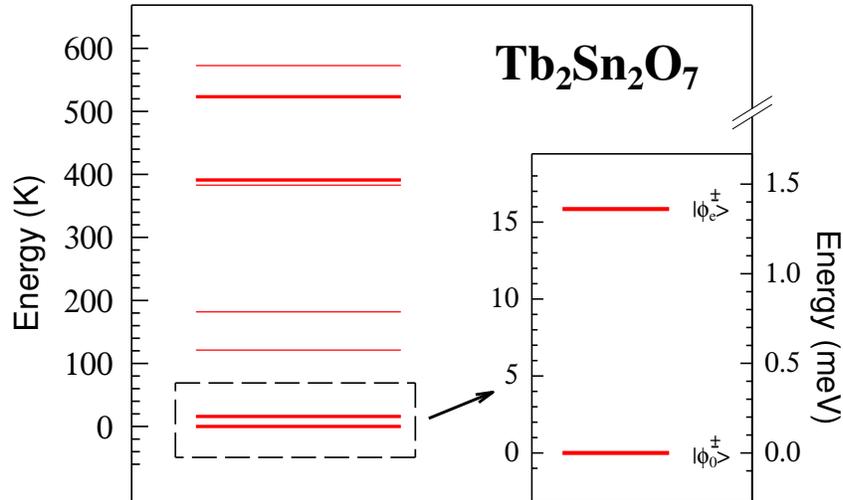


FIGURE 3.6 – Niveaux d'énergie de champ cristallin pour le composé $Tb_2Sn_2O_7$: en traits fins sont représentés les singulets, et en traits gras les doublets. Dans l'insert sont représentés les deux doublets de plus basse énergie, notés $|\phi_0^\pm\rangle$ et $|\phi_e^\pm\rangle$, et encadrés par des tirets dans la figure principale. On a fait apparaître les deux échelles d'énergie (kelvin et meV) afin de faciliter l'utilisation de cette figure dans la suite de l'étude.

[64]. Nous reviendrons plus en détail sur ce travail dans la partie 5 et on retiendra ici que la valeur du moment magnétique obtenue par l'étude du champ cristallin est bien du même ordre de grandeur que les estimations faites à partir des spectres de diffraction de poudre. A noter qu'une telle comparaison est impossible dans le cas du composé $Tb_2Ti_2O_7$, pour lequel aucune phase ordonnée n'est connue. De plus, on précise qu'on reviendra sur ces résultats dans les chapitres 4 et 5, au cours desquels on déduira des mesures de chaleur spécifique une estimation du moment magnétique.

On remarque de plus que, pour ce composé, la fonction d'onde de l'état fondamental est dominée par $|\pm 5\rangle$ et celle du premier niveau excité par $|\pm 4\rangle$. Si on reprend les résultats obtenus pour $Tb_2Ti_2O_7$ (partie 3.4.1), on constate que la situation est inversée : la fonction d'onde du fondamental est dominée par $|\pm 4\rangle$ et celle du premier niveau excité par $|\pm 5\rangle$. D'après Mirebeau *et al.* [63], cela est dû au changement de signe du paramètre B_6^0 entre les deux composés.

On a donc essayé de comprendre ce phénomène en étudiant l'influence du paramètre B_6^0 sur les fonctions d'onde du doublet fondamental et du premier doublet excité. On est parti des paramètres B_n^m du composé $Tb_2Ti_2O_7$ (voir tableau 3.6) et on a changé uniquement le paramètre B_6^0 . On rappelle les fonctions d'onde obtenues dans le cas de $Tb_2Ti_2O_7$, c'est-à-dire avec $B_6^0 = -7.87 \cdot 10^{-5}$ K :

$$\begin{aligned} |\phi_0^\pm\rangle &= -0.958|\pm 4\rangle \pm 0.129|\pm 1\rangle - 0.121|\mp 2\rangle \mp 0.226|\mp 5\rangle \\ |\phi_e^\pm\rangle &= -0.937|\pm 5\rangle \pm 0.241|\pm 2\rangle - 0.078|\mp 1\rangle \mp 0.241|\mp 4\rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

On change donc juste le signe du paramètre B_6^0 ($= +7.87 \cdot 10^{-5}$ K désormais). Les fonctions d'onde associées aux deux premiers doublets deviennent :

$$\begin{aligned} |\phi_0^\pm\rangle &= 0.971|\pm 5\rangle \mp 0.227|\pm 2\rangle + 0.032|\mp 1\rangle \mp 0.062|\mp 4\rangle \\ |\phi_e^\pm\rangle &= \pm 0.985|\pm 4\rangle - 0.153|\pm 1\rangle \pm 0.044|\mp 2\rangle - 0.068|\mp 5\rangle \end{aligned} \quad (3.18)$$

On constate alors, comme le suggèrent Mirebeau *et al.*, que lorsque le signe de B_6^0 change, on a une inversion de l'état de base dominant. Devant un tel résultat, on a cherché à savoir quelles fonctions d'onde on obtient en prenant $B_6^0 = 0$ K. On a alors :

$$\begin{aligned} |\phi_0^\pm\rangle &= \pm 0.949|\pm 5\rangle - 0.249|\pm 2\rangle \pm 0.013|\mp 1\rangle - 0.194|\mp 4\rangle \\ |\phi_e^\pm\rangle &= -0.968|\pm 4\rangle \pm 0.153|\pm 1\rangle - 0.010|\mp 2\rangle \pm 0.198|\mp 5\rangle \end{aligned} \quad (3.19)$$

Alors qu'on pouvait s'attendre à avoir, pour des raisons de continuité quand on passe de B_6^0 positif à B_6^0 négatif, des fonctions d'onde dominées de façon équiprobable par les deux états de base $|\pm 4\rangle$ et $|\pm 5\rangle$, on constate que pour $B_6^0 = 0$ K, les fonctions d'ondes sont dominées par les mêmes états de base que dans le cas où B_6^0 est positif.

On a donc cherché la valeur du paramètre B_6^0 telle que les coefficients de pondération devant $|\pm 4\rangle$ et $|\pm 5\rangle$ soient similaires. On trouve alors $B_6^0 = -4.1 \cdot 10^{-5}$ K, pour lequel les fonctions d'onde s'écrivent :

$$\begin{aligned} |\phi_0^\pm\rangle &= 0.688|\pm 4\rangle \mp 0.070|\pm 1\rangle + 0.222|\mp 2\rangle \pm 0.687|\mp 5\rangle \\ |\phi_e^\pm\rangle &= -0.680|\pm 5\rangle \pm 0.134|\pm 2\rangle - 0.135|\mp 1\rangle \mp 0.708|\mp 4\rangle \end{aligned} \quad (3.20)$$

Ainsi, pour résumer cette étude sur l'influence du paramètre B_6^0 , on constate que :

- si $B_6^0 < -4.1 \cdot 10^{-5}$ K, alors $|\phi_0^\pm\rangle$ est dominée par $|\pm 4\rangle$ et $|\phi_e^\pm\rangle$ par $|\pm 5\rangle$
- si $B_6^0 > -4.1 \cdot 10^{-5}$ K, alors $|\phi_0^\pm\rangle$ est dominée par $|\pm 5\rangle$ et $|\phi_e^\pm\rangle$ par $|\pm 4\rangle$

Ce résultat n'explique cependant pas la raison du changement de signe de B_6^0 quand on passe du composé $Tb_2Ti_2O_7$ à $Tb_2Sn_2O_7$. Ce point reste donc encore à comprendre.

Enfin, cette inversion de l'état de base dominant dans la fonction d'onde quand on passe de $Tb_2Ti_2O_7$ à $Tb_2Sn_2O_7$ a des conséquences sur les valeurs de moments magnétiques, qui sont très différents d'un composé à l'autre. Alors qu'on trouve $\mu^{CF} = 5.1 \mu_B$ pour $Tb_2Ti_2O_7$, on obtient $\mu^{CF} = 6.0 \mu_B$ pour $Tb_2Sn_2O_7$. Une telle différence de moments magnétiques n'est sûrement pas sans conséquence sur les caractéristiques de ces deux composés.

3.4.3 Distorsion tétragonale du réseau

Si l'étude précédente du champ cristallin prévoit un doublet fondamental pour les composés $Tb_2M_2O_7$, avec $M = Ti$ ou Sn , des mesures de diffusion de rayons X de haute résolution, réalisées par Ruff *et al.* sur un cristal de $Tb_2Ti_2O_7$, suggèrent une distorsion structurale tétragonale en dessous de 20 K [76]. Cette distorsion aurait pour effet d'éclater le doublet fondamental, éclatement observé par des mesures de diffusion du neutron [63]. On discutera d'ailleurs plus en détail ces mesures dans les chapitres 4 et 5 ; on ne s'intéresse ici qu'à l'étude de la distorsion et ses conséquences sur le champ cristallin.

D'après Rule et Bonville [77], si on considère un des quatre sous réseaux, d'axe principal [111], la distorsion tétragonale est orientée suivant l'axe [001] du cube, qui fait un angle de 35.3° avec cet axe principal [111]. A noter qu'on peut tenir un raisonnement analogue pour les trois autres sous réseaux d'axe principaux $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. L'hamiltonien simplifié \mathcal{H}_Q qui représente la distorsion tétragonale est de la forme :

$$\mathcal{H}_Q = D_Q J_Z^2 \quad (3.21)$$

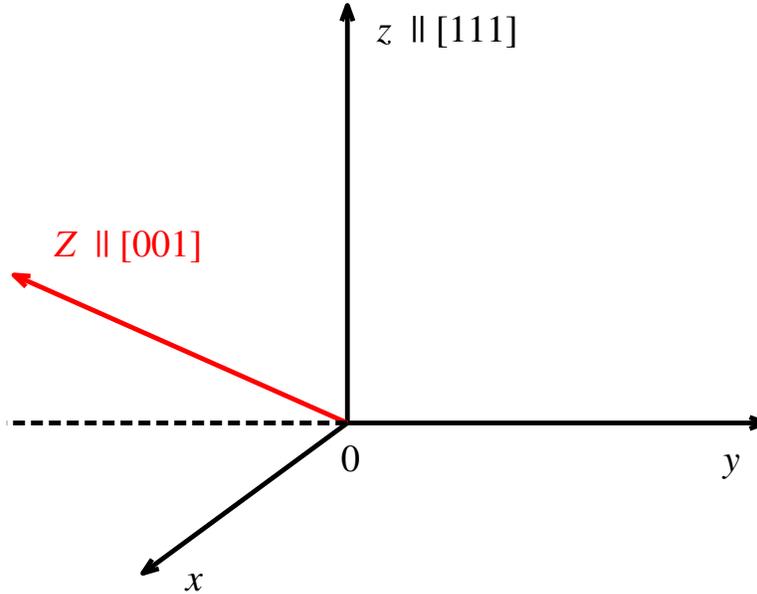


FIGURE 3.7 – La distorsion tétragonale est suivie l'axe Z parallèle à $[001]$, contenu dans le plan yOz , avec l'axe z parallèle à $[111]$.

où D_Q est le paramètre de distorsion tétragonale, et Z fait référence à l'axe cubique $[001]$. Rule et Bonville ont déterminé la valeur du paramètre D_Q grâce à des mesures de diffusion inélastique du neutron sous champ magnétique. Ils trouvent alors $D_Q = 0.19$ K [77].

On choisit une base $\{O, x, y, z\}$ dont Oz est l'axe principal $[111]$ du cube, et tel que Z soit contenu dans le plan yOz (voir figure 3.7). On peut alors écrire :

$$\mathcal{H}_Q = D_Q \left[\frac{2}{3}J_y^2 + \frac{1}{3}J_z^2 - \frac{\sqrt{2}}{3}(J_yJ_z + J_zJ_y) \right] \quad (3.22)$$

Or, on a $J_y = (J_+ - J_-)/(2i)$. Ainsi, l'hamiltonien \mathcal{H}_Q peut se réécrire, dans la même base que \mathcal{H}_{tri}^{CF} , en fonction de J_z , J_+ et J_- :

$$\mathcal{H}_Q = D_Q \left\{ -\frac{1}{6}(J_+ - J_-)^2 + \frac{1}{3}J_z^2 + i\frac{\sqrt{2}}{6}[(J_+ - J_-)J_z + J_z(J_+ - J_-)] \right\} \quad (3.23)$$

L'hamiltonien total \mathcal{H}_{tot} est alors la somme de l'hamiltonien de champ cristallin trigonal \mathcal{H}_{tri}^{CF} (voir équation 3.3) et de celui caractérisant la distorsion \mathcal{H}_Q . En utilisant cet hamiltonien \mathcal{H}_{tot} pour ajuster leurs données, Rule et Bonville parviennent à retrouver l'éclatement du doublet fondamental (et son évolution sous champ magnétique) observé par mesures de diffusion inélastique, sur $Tb_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Sn_2O_7$. Ainsi, l'écart entre les deux singulets est de l'ordre de 2 K pour les deux composés (voir figure 3.8).

3.4.4 Le composé $Er_2Ti_2O_7$

On considère maintenant les paramètres B_n^m du composé $Er_2Ti_2O_7$, déduits des B_n^m associés à $Tb_2Ti_2O_7$ obtenus par Mirebeau *et al.* [63] (voir tableau 3.6). On trace à

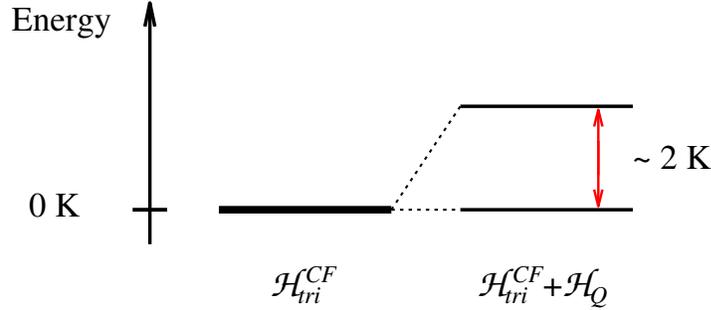


FIGURE 3.8 – Eclatement du doublet fondamental (en gras) par la distorsion tétragonale. Il en résulte deux singulets séparés d'environ 2 K pour les deux composés $Tb_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Sn_2O_7$.

la figure 3.9 le spectre en énergie correspondant, en s'intéressant plus particulièrement aux doublets de basses énergies. Pour le doublet fondamental $|\phi_0^\pm\rangle$ et les deux premiers doublets excités $|\phi_{e1}^\pm\rangle$ et $|\phi_{e2}^\pm\rangle$ on a alors les fonctions d'onde suivantes :

$$\begin{aligned}
 |\phi_0^\pm\rangle &= 0.417|\pm \frac{13}{2}\rangle \pm 0.390|\pm \frac{7}{2}\rangle - 0.558|\pm \frac{1}{2}\rangle \mp 0.120|\mp \frac{5}{2}\rangle + 0.590|\mp \frac{11}{2}\rangle \\
 |\phi_{e1}^\pm\rangle &= \mp 0.207|\pm \frac{9}{2}\rangle - 0.334|\pm \frac{3}{2}\rangle \pm 0.490|\mp \frac{3}{2}\rangle + 0.771|\mp \frac{9}{2}\rangle \mp 0.106|\mp \frac{15}{2}\rangle \\
 |\phi_{e2}^\pm\rangle &= \mp 0.642|\pm \frac{11}{2}\rangle + 0.478|\pm \frac{5}{2}\rangle \mp 0.189|\mp \frac{1}{2}\rangle - 0.428|\mp \frac{7}{2}\rangle \pm 0.375|\mp \frac{13}{2}\rangle
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

On peut alors en déduire les paramètres spectroscopiques parallèle et perpendiculaire de l'état fondamental : $g_z = 0.4$ et $g_\perp = 6.4$. Ainsi, en prenant un spin effectif de $1/2$ pour le doublet fondamental et en utilisant les relations 3.10, on trouve un moment magnétique total égal à $\mu^{CF} = 3.2 \mu_B$. Ce résultat est cohérent avec le moment déduit des mesures de diffraction de poudre par neutrons réalisées par Champion *et al.* : $\mu^{ND} = 3.01(5) \mu_B$ [14], et celui obtenu par des mesures de polarimétrie neutronique sphérique par Poole *et al.* : $\mu^{SNP} = 3.25(9) \mu_B$ [69].

3.4.5 Conclusion

On a donc vu dans ce chapitre que l'étude du champ cristallin permet de déterminer les niveaux d'énergie ainsi que les moments magnétiques des niveaux fondamentaux de composés étudiés. Une étude plus approfondie, et qui tient compte d'une distorsion structurale, conduit, pour les composés de type $Tb_2M_2O_7$ ($M = Ti, Sn$), à un singulet fondamental et un premier singulet excité. Le composé $Er_2Ti_2O_7$ possède quant à lui un doublet fondamental, conformément au théorème de Kramers.

On résume, ci-dessous, les différentes valeurs obtenues pour les moments magnétiques du niveau fondamental, ainsi que les résultats publiés dans la littérature. On a alors :

- pour $Tb_2Ti_2O_7$:

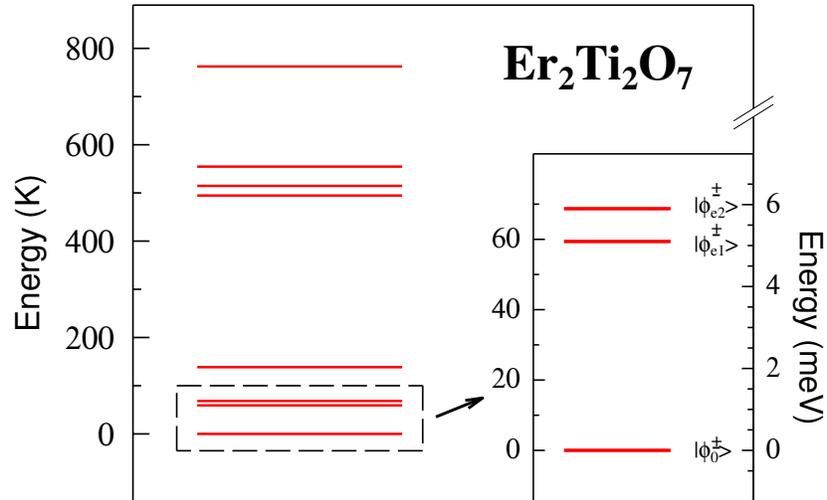


FIGURE 3.9 – Niveaux d'énergie de champ cristallin pour le composé $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Dans l'insert sont représentés les trois doublets de plus basse énergie, qui sont encadrés par des tirets dans la figure principale. On a fait apparaître les deux échelles d'énergie (kelvin et meV) afin de faciliter l'utilisation de cette figure dans la suite de l'étude.

- $\mu^{\text{CF}} = 5.1 \mu_{\text{B}}$
- $\mu^{\text{CF}} \sim 5 \mu_{\text{B}}$, d'après Gingras *et al.* [35]
- pour $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$:
 - $\mu^{\text{CF}} = 6.0 \mu_{\text{B}}$
 - $\mu^{\text{ND}} = 5.9(1) \mu_{\text{B}}$, d'après Mirebeau *et al.* [62]
 - $\mu^{\text{ND}} = 5.4(1) \mu_{\text{B}}$, d'après Dalmas *et al.* [23]
 - $\mu^{\text{ND}} = 6.6(2) \mu_{\text{B}}$, d'après Mirebeau *et al.* [64]
- pour $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$:
 - $\mu^{\text{CF}} = 3.2 \mu_{\text{B}}$
 - $\mu^{\text{ND}} = 3.01(5) \mu_{\text{B}}$, d'après Champion *et al.* [14]
 - $\mu^{\text{SNP}} = 3.25(9) \mu_{\text{B}}$, d'après Poole *et al.* [69]

De plus, on remarque que les composés $\text{Tb}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}$) sont caractérisés par $g_{\perp} = 0$, alors que pour $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, on a $g_z \simeq 0$. On en conclut que les spins dans les composés $\text{Tb}_2\text{M}_2\text{O}_7$ auront tendance, s'ils le peuvent, à s'aligner suivant la direction $\langle 111 \rangle$ (spins de type Ising), tandis que les spins dans $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ s'orienteront préférentiellement, si possible, dans le plan normal à cette direction (spins de type XY).

Chapitre 4

Tb₂Ti₂O₇, un liquide de spins

4.1 Caractérisation des échantillons

Différentes croissances ont été réalisées par le groupe IMAPEC du CEA/Grenoble pour le composé de Tb₂Ti₂O₇. On montre, à la figure 4.1, le barreau obtenu à la sortie du four à image, pour l'échantillon *A*.

Pour ces croissances, trois paramètres expérimentaux peuvent changer : les poudres commerciales utilisées (il existe notamment deux oxydes de terbium : Tb₄O₇ et Tb₂O₃), la vitesse de croissance, et le flux gazeux dans lequel se fait cette croissance.

Au total, quatre échantillons sont à considérer : l'échantillon *A* principalement utilisé pour les mesures μ SR (partie 4.3), l'échantillon *B* pour les mesures de diffusion inélastique de neutrons (partie 4.4), l'échantillon *C*, le plus récent, pour quelques mesures μ SR et l'échantillon *D* qui a surtout permis de comparer l'influence de la vitesse de croissance sur les caractéristiques du composé. Dans le tableau 4.1, on résume brièvement les différentes conditions de croissance.

Pour les échantillons *A*, *B* et *D*, l'oxyde de terbium commercial utilisé est Tb₄O₇, qui présente à la fois des ions Tb³⁺ et Tb⁴⁺. Cette poudre a alors été réduite en Tb₂O₃, sous un flux d'hydrogène et d'argon (Ar/H₂ en proportion molaire 90/10), selon l'équation chimique :



Pour l'échantillon *C*, la poudre commerciale utilisée est directement Tb₂O₃. La



FIGURE 4.1 – Cristal de Tb₂Ti₂O₇ (échantillon *A*) à la sortie du four à image.

| cristaux | poudres commerciales utilisées | vitesse de croissance, flux |
|----------|---|-----------------------------|
| <i>A</i> | TiO ₂ + Tb ₄ O ₇ | 8 mm/h, sous argon |
| <i>B</i> | TiO ₂ + Tb ₄ O ₇ | 8 mm/h, sous argon |
| <i>C</i> | TiO ₂ + Tb ₂ O ₃ | 7 mm/h, sous oxygène |
| <i>D</i> | TiO ₂ + Tb ₄ O ₇ | 3 puis 8 mm/h, sous argon |

TABLE 4.1 – Principales caractéristiques de croissance des différents échantillons de Tb₂Ti₂O₇ étudiés. Pour l'échantillon *D*, une première moitié a été fabriquée à une vitesse de 3 mm/h, et l'autre à 8 mm/h.

réaction chimique entre les oxydes de terbium et de titane s'écrit alors :



Contrairement aux autres terres rares étudiées dont la valence est R³⁺, le terbium peut avoir, comme on vient de le voir, deux valences possibles : Tb³⁺ et Tb⁴⁺. L'existence de deux valences peut ne pas être sans conséquence sur la croissance du composé et sur sa structure cristallographique. On reviendra d'ailleurs sur cette question de valence au cours de l'étude de la chaleur spécifique.

Dans la suite de cette partie, on va chercher à caractériser et comparer ces différents échantillons, par différentes techniques expérimentales : diffraction de poudre par rayons X, chaleur spécifique et aimantation.

4.1.1 Diffraction de poudre par rayons X

Tout d'abord, on constate que les cristaux obtenus ne sont pas tous optiquement homogènes (voir figure 4.1). Après en avoir broyé plusieurs petites parties, on a réalisé des mesures de diffraction de poudre par rayons X, avec la radiation K_α du cobalt (λ_{K_{α1}} = 1.78897 Å ; λ_{K_{α2}} = 1.79285 Å). Durant son stage de Master2, C. Vâju a étudié les conséquences de cette différence de couleur sur les spectres de rayons X [88]. Dans les deux cas (partie claire et partie sombre), toutes les raies ont pu être indexées en utilisant le groupe d'espace *Fd* $\bar{3}m$. Cependant, on observe quelques différences concernant les intensités. Par exemple, pour la partie claire, la raie (400) est plus intense que la raie (331) ; ce rapport est inversé pour la partie sombre (voir figure 4.2). Ces différences d'intensité pourraient être dues à des différences de taux d'occupation des atomes d'oxygène : des analyses détaillées des spectres de rayons X sont en cours et devraient permettre de confirmer leur origine.

A noter qu'un traitement thermique sous flux gazeux d'argon (milieu réducteur) permet de passer d'un échantillon clair à un échantillon sombre, alors qu'un traitement thermique sous flux gazeux d'oxygène (milieu oxydant) conduit au phénomène inverse : on passe d'un échantillon sombre à un échantillon clair.

On compare ensuite les spectres obtenus par mesures de diffraction de poudre par rayons X pour les différents échantillons *A*, *B* et *C*. A la figure 4.3, on présente ceux des échantillons *B* et *C*, celui de l'échantillon *A* étant tracé à la figure 4.2.

Si toutes les raies des spectres relatifs à l'échantillon *A* sont parfaitement indexées (et ce quelle que soit la partie de l'échantillon, claire ou sombre), ce n'est pas le cas pour les échantillons *B* et *C*, qui présentent un pic autour de 2θ = 23.5° (mis en évidence par

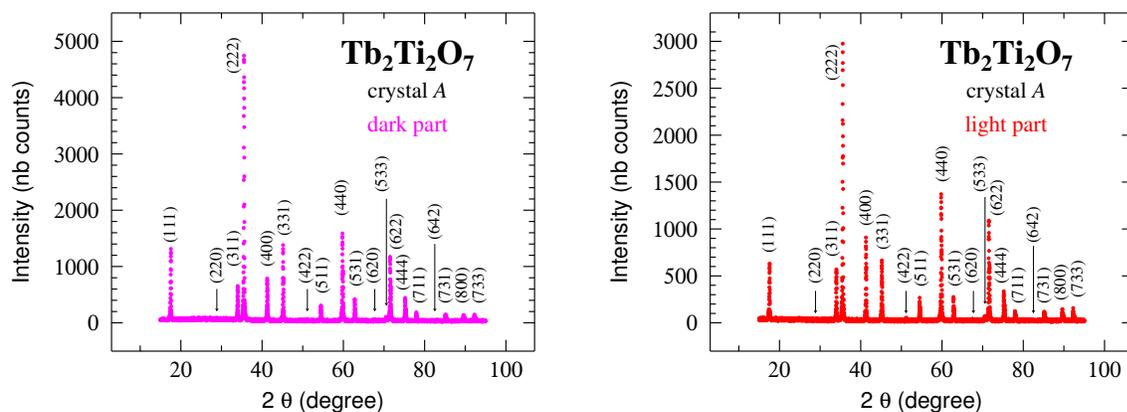


FIGURE 4.2 – Comparaison des parties claires et sombres par des mesures de diffraction de poudre par rayons X, avec la radiation K_α du cobalt. A gauche, en rose, le spectre de la partie sombre. A droite, en rouge, celui de la partie claire.

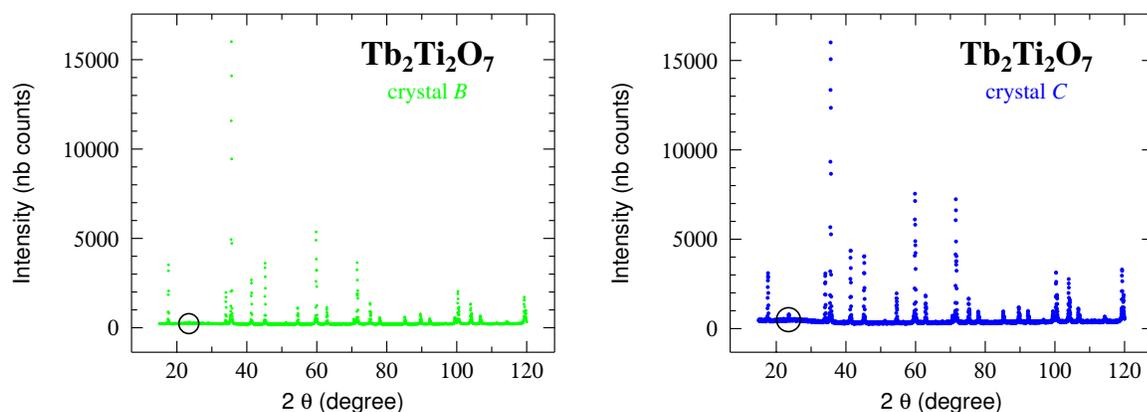


FIGURE 4.3 – Spectres obtenus par mesures de diffraction de poudre par rayons X, avec la radiation K_α du cobalt. A gauche, en vert, le spectre de l'échantillon B. A droite, en bleu, celui de l'échantillon C. Le cercle dans chacun des spectres permet de mettre en évidence le pic non indexé.

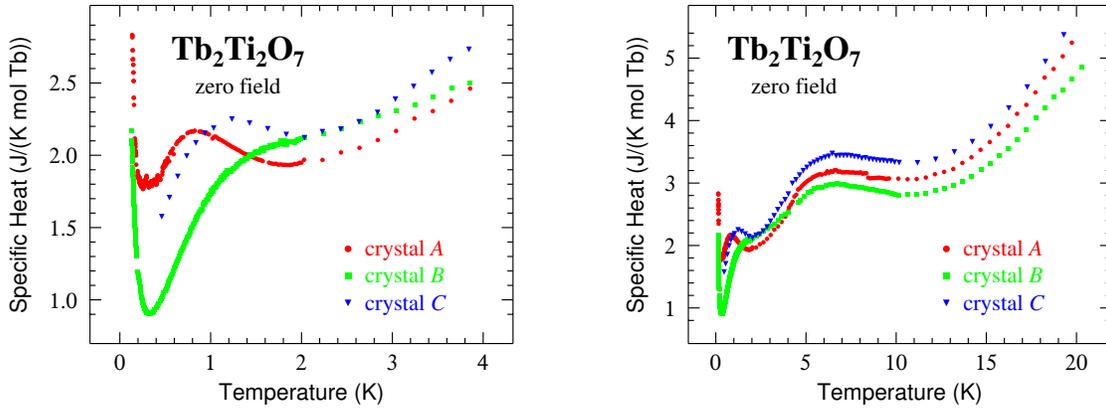


FIGURE 4.4 – Chaleur spécifique par mole de terbium des échantillons *A*, *B*, *C*, en fonction de la température : sur la figure de gauche, jusqu'à 4 K, et sur la figure de droite, jusqu'à 20 K.

un cercle noir sur la figure 4.3) qu'on ne parvient pas à indexer avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Pour les autres raies, on pourra se référer à la figure 4.2 pour l'identification de chacune d'elles. En ce qui concerne cette raie autour de $2\theta = 23.5^\circ$, elle ne peut même pas être identifiée à une raie interdite du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, comme la raie [200] par exemple. Il peut donc s'agir d'une phase parasite dans l'échantillon, en très faible quantité (en effet, si la quantité de phase parasite était importante, on peut penser qu'on verrait apparaître d'autres pics dans le spectre car la contribution de cette phase au spectre serait plus importante). Pour l'instant, ce pic supplémentaire et la possible phase parasite associée n'ont pas été identifiés. Enfin, de façon générale, les différents spectres obtenus par rayons X n'ont pas pu être affinés de manière satisfaisante, les modèles cristallographiques utilisés ne permettant de retrouver les intensités de tous les pics.

4.1.2 Chaleur spécifique

Ensuite, on a mesuré la chaleur spécifique en champ nul : à la figure 4.4, nous présentons d'abord celle obtenue pour les échantillons *A*, *B*, *C*. On a utilisé un cryostat à dilution pour les températures inférieures à 2.5 K, et le PPMS pour des températures supérieures à 0.4 K. On précise qu'à la figure 4.4, les deux jeux de données sont tracés et on constate qu'ils ne présentent pas de différences (aux incertitudes de mesure près).

On constate un certain nombre de différences, dont l'origine n'est pas encore bien déterminée. En effet, les échantillons *A* et *B* ont été fabriqués en suivant le même protocole, et pourtant, les résultats de chaleur spécifique sont différents, jusqu'à un facteur 2 pour des températures autour de 0.3 K par exemple. On peut toutefois remarquer que ces différences ne sont pas dues à des erreurs de mesure des masses des échantillons, car si c'était le cas, les courbes de chaleur spécifique ne se croiseraient pas ; il y aurait juste un facteur multiplicatif entre les différents jeux de données. Concernant l'échantillon *C*, deux paramètres de croissance ont changé par rapport aux échantillons *A* et *B* : le flux et les poudres initiales. Ces trois échantillons ont subi des traitements thermiques d'une dizaine d'heures, à 1150°C , sous des flux de gaz différents (argon ou oxygène).

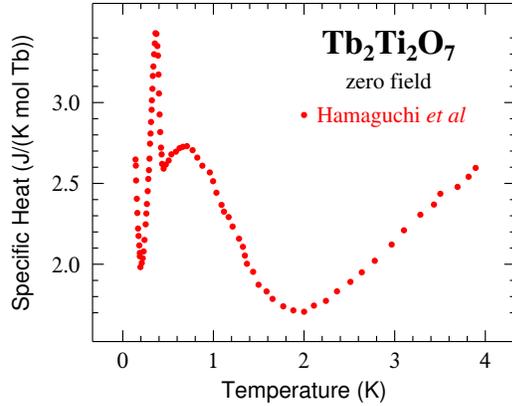


FIGURE 4.5 – Chaleur spécifique par mole de Terbium, en fonction de la température, pour l'échantillon de Hamaguchi *et al.* (référence [37]).

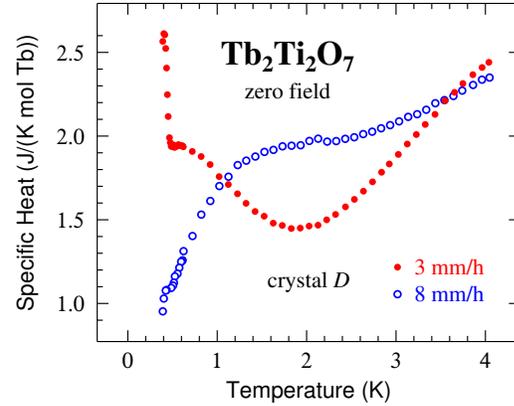


FIGURE 4.6 – Chaleur spécifique par mole de Terbium pour l'échantillon *D* en fonction de la température, jusqu'à 4 K. On distingue les deux vitesses de croissance : en rouge, 3 mm/h, et en bleu, 8 mm/h.

Ces traitements, s'ils changent les propriétés optiques des échantillons, n'ont aucune conséquence sur les mesures de chaleur spécifique. On peut donc penser que la nature du flux utilisé au cours de la croissance n'est pas responsable des différences observées en chaleur spécifique. C'est également pour cette raison qu'on ne distingue pas, pour les mesures de chaleur spécifique, les parties claire et sombre des échantillons. En revanche, le fait d'avoir utilisé différentes poudres commerciales peut avoir des conséquences sur l'échantillon final. En effet, dans le cas des croissances *A*, *B* et *D*, la poudre commerciale utilisée est Tb_4O_7 . Et même si le caractère complet de la réduction a été vérifié par des mesures de rayons X sur la poudre de Tb_2O_3 , il est possible qu'il reste une faible quantité de Tb_4O_7 et donc d'ions Tb^{4+} , responsables éventuellement de ces différences observées en chaleur spécifique.

Un autre groupe de recherche, Hamaguchi *et al.*, présente la chaleur spécifique de son échantillon (voir référence [37]) qu'on a tracé à la figure 4.5. On observe alors une anomalie bien définie à une température de 0.4 K, qu'on n'observe pas pour nos échantillons. Les poudres initiales utilisées pour l'échantillon d'Hamaguchi *et al.* sont les mêmes que pour l'échantillon *C*. On a vu que la nature du flux n'avait aucune conséquence sur les résultats de chaleur spécifique; on s'est donc intéressé à la vitesse de croissance. Pour l'échantillon *D*, en milieu de croissance, on a changé la vitesse, qui est donc le seul paramètre variable. On présente, à la figure 4.6, la chaleur spécifique obtenue en distinguant les deux vitesses de croissance : 3 et 8 mm/h (respectivement en rouge et en bleu sur la figure).

On constate alors que pour des vitesses de croissance lentes (dans notre cas, 3 mm/h), la chaleur spécifique présente une anomalie vers une température de 0.4 K. Comme Hamaguchi *et al.* ne précisent pas la vitesse de croissance utilisée lors de la fabrication de leur échantillon, on peut penser, au vu de nos résultats, que la croissance de leur échantillon s'est faite plutôt lentement.

Concernant la vitesse de croissance plus rapide (8 mm/h, courbe bleue sur la figure 4.6) la chaleur spécifique ne présente pas, comme on pouvait s'y attendre, d'anomalie

de chaleur spécifique autour de 0.4 K, à l'image des courbes obtenues pour les trois autres échantillons *A*, *B* et *C* (dont les vitesses de croissance sont comprises entre 7 et 8 mm/h).

Ainsi, il serait intéressant de mener de façon détaillée une étude structurale de ce composé, en essayant de comprendre l'influence que peuvent avoir les défauts ou la valence des ions dans les résultats de chaleur spécifique.

4.1.3 Aimantation

Enfin, des mesures d'aimantation ont été réalisées avec le MPMS, à une température fixée de 5 K, pour un champ magnétique compris entre 0 et 5 T, le but étant de comparer nos différents échantillons entre eux, mais aussi avec les résultats obtenus par Yasui *et al.* [92] sur l'échantillon dont la chaleur spécifique est présentée à la figure 4.5 et dans la référence [37].

A la figure 4.7, on présente les résultats obtenus avec un champ magnétique appliqué suivant les directions cristallographiques [001], [110] et [111] pour l'échantillon *A* (à gauche) et l'échantillon *C* (au centre).

A noter qu'on n'a pas pu réaliser les mesures d'aimantation pour l'échantillon *B*. En effet, cet échantillon a été d'abord utilisé pour des mesures de diffusion inélastique de neutrons qui seront présentées à la partie 4.4. A la fin de l'expérience, on a appris que l'échantillon était activé (c'est-à-dire qu'il émet des rayonnements ionisants), et qu'il le serait encore pour quelques années. Il ne peut donc pas être sorti de l'Institut Laue Langevin où les mesures de diffusion inélastique de neutrons ont été réalisées; et nous n'avons donc pas pu faire les mesures d'aimantation sur cet échantillon.

Aussi, l'échantillon *D* ayant été fabriqué pour étudier l'influence de la vitesse de croissance sur la chaleur spécifique, aucun autre type de mesure n'a encore été effectué sur cet échantillon. Nous ne présentons donc, à la figure 4.7, que les courbes d'aimantation pour les échantillons *A* et *C*.

On peut aussi comparer ces courbes d'aimantation à celles obtenues par Yasui *et al.* (à droite sur la figure 4.7). Même s'il n'y a pas de grandes différences entre les échantillons considérés, on constate toutefois que les mesures ne sont pas rigoureusement reproductibles d'un échantillon à un autre. A titre d'exemple, on donne, dans le tableau 4.2, les valeurs de l'aimantation à 3 T, pour chaque échantillon et pour chaque direction cristallographique. On constate alors qu'à ce champ donné, chaque échantillon présente un maximum d'aimantation pour une direction cristallographique différente. En ce qui concerne les valeurs, on remarque aussi que celles obtenues pour l'échantillon *A* sont assez différentes de celles associées aux deux autres échantillons, le *C* et celui de Yasui *et al.*.

4.2 Susceptibilité et indice de frustration

D'autres mesures d'aimantation ont été réalisées avec le MPMS, dans des conditions expérimentales différentes : un champ magnétique de 60 mT a été appliqué suivant la direction cristallographique [110], pour une température comprise entre 1.8 et 300 K. On en déduit ainsi la susceptibilité du composé, quasi identique pour les échantillons *A* et *C* (voir figure 4.8). A noter que l'on a choisi un champ magnétique de 60 mT

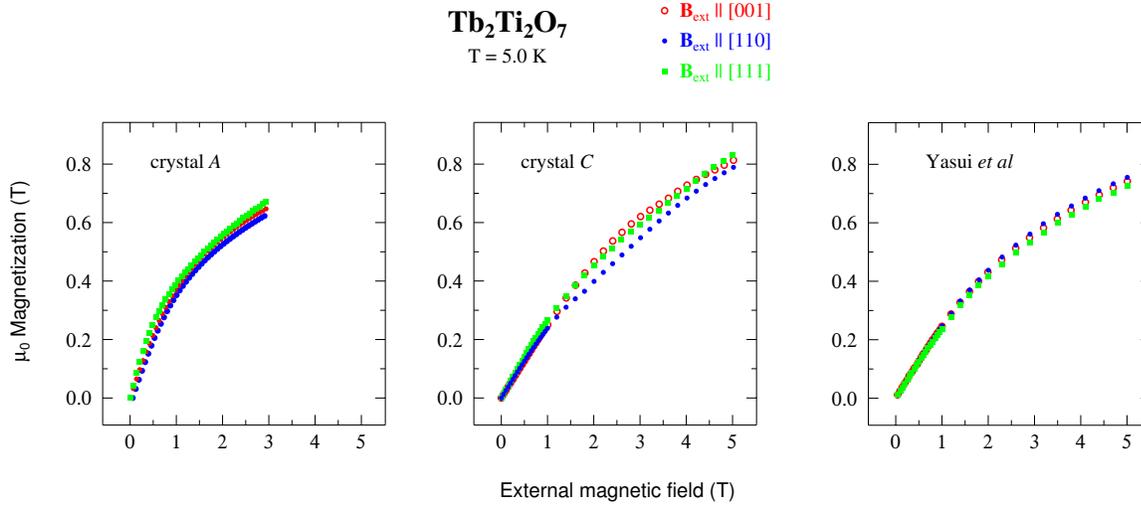


FIGURE 4.7 – Courbes d’aimantation en fonction du champ magnétique, appliqué suivant les directions cristallographiques $[001]$, $[110]$ et $[111]$ pour l’échantillon A (à gauche), l’échantillon C (au centre) et celui de Yasui *et al.* [92] (à droite). Toutes ces mesures ont été réalisées à une température fixe de 5 K.

| directions d’application du champ magnétique | $\mu_0 \times$ aimantation (T) | | |
|---|--------------------------------|---------------|---------------------|
| | échantillon A | échantillon C | Yasui <i>et al.</i> |
| $[001]$ | 0.65 | 0.62 | 0.57 |
| $[110]$ | 0.62 | 0.55 | 0.58 |
| $[111]$ | 0.67 | 0.59 | 0.55 |

TABLE 4.2 – Valeurs de l’aimantation à 5 K et à 3 T, pour les échantillons A et C, et celui de Yasui *et al.*, pour un champ magnétique appliqué suivant trois directions cristallographiques : $[001]$, $[110]$ et $[111]$.

pour pouvoir comparer, par la suite, nos résultats de mesures d’aimantation avec ceux obtenus par relaxation du spin du muon.

On ajuste les données par la loi de Curie-Weiss, avec C la constante de Curie, et θ_{CW} la température de Curie-Weiss (voir la référence [51] par exemple) :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_{\text{CW}}} \quad (4.3)$$

Cet ajustement conduit à une température θ_{CW} égale à $-18.4(5)$ K, ce qui est cohérent avec les valeurs proposées dans la littérature : $\theta_{\text{CW}} = -18.9(3)$ K pour Gingras *et al* [35] et $\theta_{\text{CW}} = -19$ K pour Mirebeau *et al* [61]. A noter que le signe “moins” traduit la nature antiferromagnétique des interactions.

On détermine aussi de cet ajustement la constante de Curie : $C = 3.78(7)$ K. Or, la constante de Curie s’écrit (voir par exemple la référence [51]) :

$$C = \frac{n\mu_0\mu_{\text{para}}^2}{3k_{\text{B}}} \quad (4.4)$$

avec :

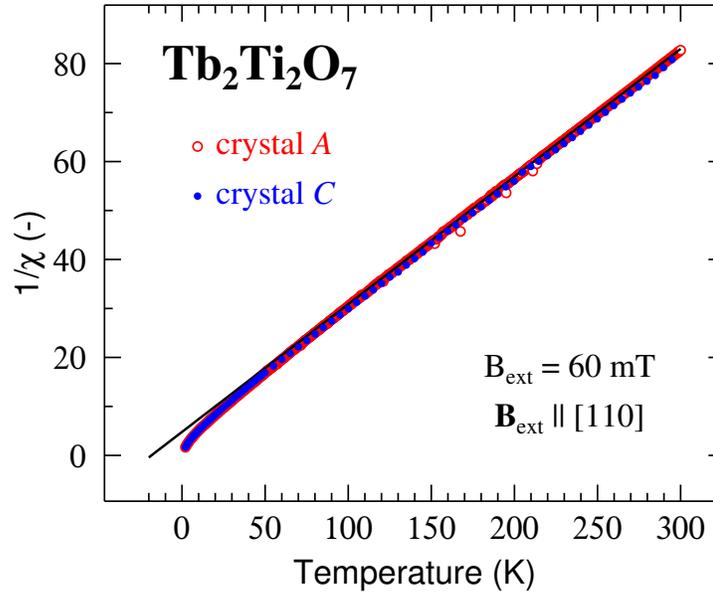


FIGURE 4.8 – Inverse de la susceptibilité en fonction de la température : en rouge, les données mesurées sur le cristal A, en bleu, celles obtenues pour le cristal C, et en noir, l'ajustement par la loi de Curie-Weiss.

- $n = N/a^3$, où $N = 16$ est le nombre d'atomes dans la maille cubique
- μ_0 , la perméabilité du vide
- μ_B , le magnéton de Bohr
- k_B , la constante de Boltzman
- μ_{para} , le moment paramagnétique

On obtient donc le moment paramagnétique $\mu_{\text{para}} = 9.7(2) \mu_B$, cohérent avec le moment paramagnétique de l'ion libre. En effet, celui-ci s'écrit, en fonction du magnéton de Bohr μ_B :

$$\mu_{\text{para}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (4.5)$$

Dans le cas de l'ion terbium, on a donc $\mu_{\text{para}} \simeq 9.72 \mu_B$.

On peut également déduire de la température de Curie-Weiss l'indice de frustration défini dans la partie 1.1. En effet, l'absence de transition de phase en chaleur spécifique, et le fait que θ_{CW} soit finie et non nulle conduit à $f \rightarrow \infty$. Le composé $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ vérifie donc bien la condition de frustration $f \geq 5$.

4.3 Résultats obtenus par relaxation du spin du muon

Les mesures présentées dans cette partie ont été réalisées au laboratoire Rutherford Appleton (sur l'instrument MuSR) et à l'Institut Paul Scherrer. Pour ce dernier, deux instruments ont été utilisés : LTF (Low Temperature Facility) pour les basses températures, et GPS (General Purpose Surface-Muon) pour les plus hautes températures, c'est-à-dire supérieures à 1.8 K.

4.3.1 Susceptibilité locale

Dans un premier temps, nous présentons les résultats en champ magnétique appliqué transverse, en refroidissement en champ nul d'une part (on a refroidi l'échantillon jusqu'à 3 K, annulé le champ magnétique, diminué de nouveau la température jusqu'à 60 mK, puis appliqué un champ magnétique de 60 mT), et en refroidissement sous champ d'autre part (dans ce cas, le champ magnétique de 60 mT est appliqué dès 3 K). Le spin du muon décrit alors un mouvement de précession, caractérisé par la pulsation ω . A gauche dans la figure 4.9 est tracé le décalage en fréquence mesuré par μ SR, défini par $\delta = \omega/(\gamma_\mu B_{\text{ext}}) - 1$, en fonction de la température, avec γ_μ le rapport gyromagnétique du muon et B_{ext} le champ magnétique extérieur. Le décalage en fréquence étant une mesure microscopique de la susceptibilité, on l'a tracé en fonction de la susceptibilité macroscopique déduite des mesures d'aimantation (à droite dans la figure 4.9). C'est ce qu'on appelle le tracé de Clogston-Jaccarino. Le comportement linéaire des données (trait mixte noir sur la figure 4.9, de coefficient directeur égal à $-0.92(8)$) nous montre que le spin du muon ne modifie pas l'environnement magnétique pour des températures supérieures à 3.5 K. Cela montre également que la susceptibilité macroscopique n'est pas affectée par les impuretés éventuellement présentes dans l'échantillon. Pour des températures inférieures, l'ajustement linéaire n'est plus satisfaisant : sur la figure 4.9, il s'agit des deux points à plus grande susceptibilité. On peut alors penser que dans cette zone, la susceptibilité macroscopique est plus sensible aux impuretés. Ce type de déviation entre susceptibilités microscopique et macroscopique se retrouve également avec les mesures de décalage magnétique par Résonance Magnétique Nucléaire (voir par exemple les résultats de Limot *et al.* sur le composé géométriquement frustré $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$ [55]).

Nous comparons maintenant nos données avec celles présentées par Luo *et al.* [56] et mesurées avec un magnétomètre à saturation de flux, en champ statique. On trace, à la figure 4.10, leurs résultats (à droite) et les nôtres (à gauche) sur la même gamme de températures. Contrairement à Luo *et al.*, on n'observe aucune différence entre les mesures réalisées en refroidissement sous champ et celles en refroidissement en champ nul. Par contre, dans les deux cas (nous et Luo *et al.*), on observe un changement de comportement des données à une température de 0.14 K, pour nos données et de 0.10 K, pour celles de Luo *et al.*. Il est possible que cette température corresponde à une transition, qui n'est pas observée par les mesures en champ nul présentée dans la partie suivante. Etant donnée la valeur de la température, il n'est pas surprenant qu'on n'ait rien vu en chaleur spécifique. Tout d'abord, nos mesures réalisées avec le cryostat à dilution ne descendent pas en dessous de 0.13 K, ce qui placerait la température de transition à l'extrême limite, voire même hors, de la gamme de température accessible. De plus, même si on pouvait atteindre des températures plus basses, la contribution nucléaire qui devient très importante dans cette gamme de température pourrait masquer l'influence de la transition sur les mesures de chaleur spécifique. Enfin, un tel comportement (c'est-à-dire une transition observée par susceptibilité mais pas par chaleur spécifique) est une des caractéristiques des verres de spins. A noter qu'une autre propriété des verres de spins est une différence entre les mesures en refroidissement sous champ et en l'absence de champ, ce qui est le cas pour Luo *et al.* mais pas pour nos mesures.

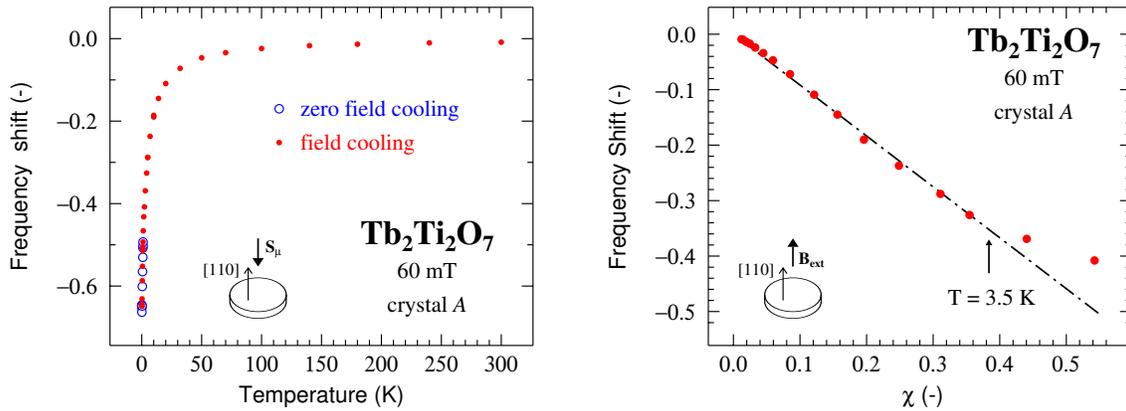


FIGURE 4.9 – A gauche : décalage en fréquence en fonction de la température, en refroidissement en champ nul et sous champ. A droite : tracé de Clogston-Jaccarino : décalage en fréquence en fonction de la susceptibilité mesurée par le MPMS, pour des températures comprises entre 2.3K et 300 K. On remarque que la température est un paramètre implicite, et on rappelle que les mesures avec le MPMS ne permettent pas de descendre en dessous de 2 K : on ne peut donc pas réaliser le tracé de Clogston-Jaccarino pour les températures inférieures à 2 K, c'est-à-dire un décalage en fréquence de -0.42 . Le trait mixte est l'ajustement linéaire des données exceptées les deux points avec une susceptibilité élevée.

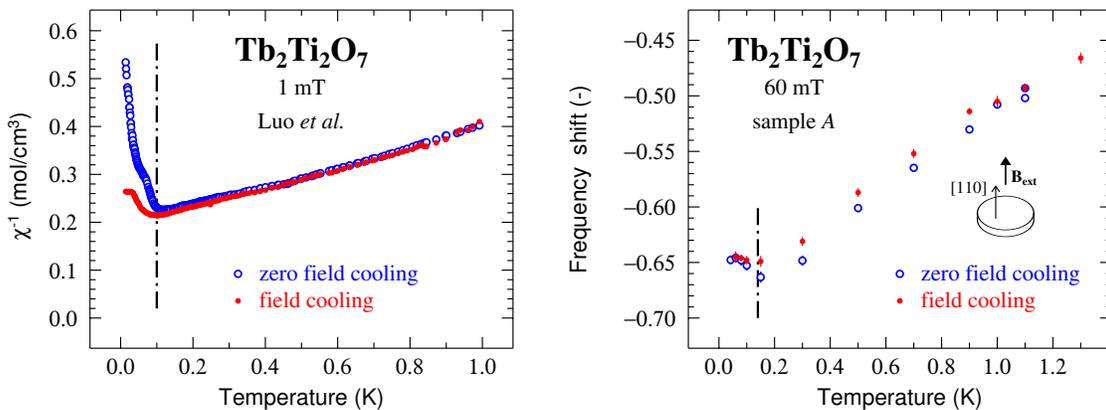


FIGURE 4.10 – A gauche : données de Luo *et al.* (référence [56]). A droite : décalage en fréquence en fonction de la température, en refroidissement en champ nul et sous champ (à noter que les valeurs tracées sont les mêmes qu'à la figure 4.9, à gauche, mais sur une gamme de température plus petite). Le trait mixte noir met en évidence un changement de comportement des données dans les deux figures, à une température de 0.10 K pour Luo *et al.* et de 0.14 K pour nos mesures.

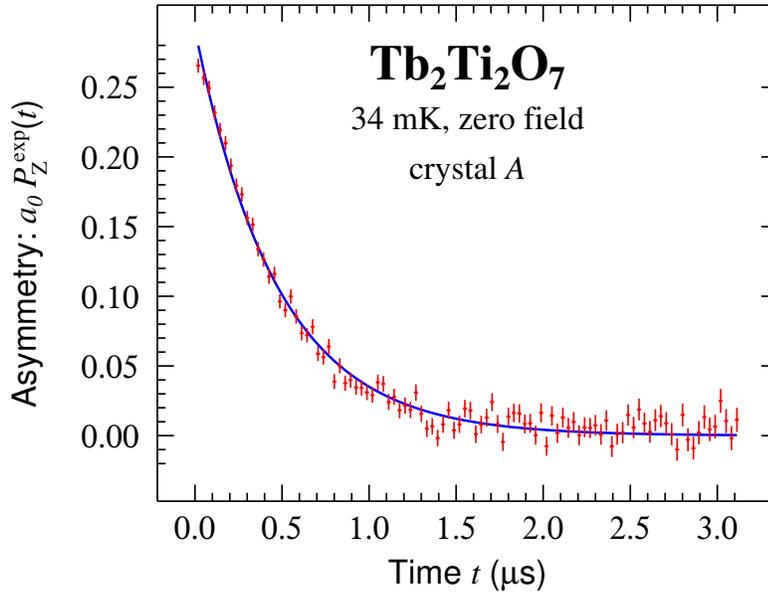


FIGURE 4.11 – Asymétrie en fonction du temps, à très basse température : en rouge, les données mesurées, en bleu un ajustement exponentiel : aucune oscillation n’est observée.

4.3.2 Mesures en champ nul

On a vu, dans la partie 4.1, que la chaleur spécifique des échantillons A , B , C et D (avec la vitesse de croissance de 8 mm/h) ne présente aucun pic en dessous de 20 K. Ceci est la conséquence de l’absence de transition de phase. Pour confirmer ce résultat, on a mesuré, à très basse température, en champ magnétique nul, et en fonction du temps, l’asymétrie, grandeur caractéristique des mesures de μ SR (voir partie 2.4). Le spectre obtenu (sur l’instrument LTF) ne présente aucune oscillation (voir figure 4.11). Ceci suggère l’absence de transition de phase, et c’est pour cette raison qu’on classe le composé de $Tb_2Ti_2O_7$ dans la famille des liquides de spins.

On précise toutefois que l’échantillon D , dont la vitesse de croissance est égale à 3 mm/h et qui présente un pic en chaleur spécifique autour de 0.4 K n’a pas encore été mesuré par μ SR. Il serait intéressant de le faire pour voir si, à basse température, l’asymétrie montre ou non des oscillations.

4.3.3 Mise en évidence d’une température caractéristique

Comme il a été dit à la partie 2.4, on s’attend, quand on trace l’asymétrie en fonction du temps, en champ nul, à pouvoir l’ajuster avec une fonction exponentielle telle que :

$$a_0 P_z(t) = a_s \exp(-\lambda_z t) + a_{bg} \quad (4.6)$$

où a_s/a_0 représente la part de muons implantés dans l’échantillon, et a_{bg}/a_0 celle qui se trouve dans le porte-échantillon.

En réalité, on constate que pour certaines températures (les plus basses), l’ajustement par une exponentielle n’est plus satisfaisant. Nous avons utilisé une exponentielle puissance de la forme :

$$a_0 P_z(t) = a_s \exp[-(\lambda_z t)^\beta] + a_{bg} \quad (4.7)$$

| | a_s | $\lambda_Z (\mu s^{-1})$ | β | a_{bg} |
|----------------------|----------|--------------------------|---------|-----------|
| $T = 6 \text{ K}$ | 0.201(3) | 0.666(10) | 0.97(2) | 0.090(1) |
| $T = 0.06 \text{ K}$ | 0.210(3) | 2.232(28) | 1.30(3) | 0.0851(2) |

TABLE 4.3 – Paramètres d’ajustement des spectres μSR enregistrés à 6 et à 0.06 K.

On présente, à la figure 4.12, les deux cas, pour l’échantillon A : en haut, un spectre obtenu à 6 K, dont les données sont bien ajustées par une fonction exponentielle, et en bas, un spectre obtenu à 0.06 K, dont le meilleur ajustement est une exponentielle puissance, avec $\beta = 1.30(3)$. Dans le tableau 4.3, on donne les différents paramètres d’ajustement des deux spectres.

Pour le premier spectre, on a également tracé la différence (multipliée par 3 pour plus de clarté) entre les données expérimentales et l’ajustement ; pour le second spectre, on a fait figurer la différence entre les données expérimentales et deux ajustements : l’un avec $\beta = 1$ (en bleu), et l’autre, avec $\beta = 1.30(3)$ (en rouge). On voit clairement que le second ajustement est de meilleure qualité. Dans ce cas, à λ_Z égal, l’asymétrie décroît plus vite en fonction du temps. On a donc étudié la variation des paramètres d’ajustement λ_Z et β en fonction de la température (voir figure 4.13) pour les échantillons A et C . On remarque tout d’abord, comme on pouvait s’y attendre, une décroissance du taux de relaxation, caractéristique de l’accélération des fluctuations magnétiques quand la température augmente. Les trois jeux de données concordent et semblent indépendants de l’échantillon et de la direction cristallographique suivant laquelle est appliqué le champ magnétique. D’autre part, le comportement de l’exposant β en fonction de la température met en évidence une température caractéristique d’environ 2 K : pour l’échantillon A , comme on l’a dit précédemment, l’exposant β est environ égal à 1.3 en dessous de 2 K, et à 1 au dessus. Cet exposant β donne une information sur le caractère plus ou moins dynamique des fluctuations : typiquement, $\beta \leq 1$ est caractéristique de fluctuations dynamiques, tandis que $\beta \rightarrow 2$ est associé à des distributions statiques de champ [39, 44]. Ainsi, passer de $\beta = 1$ à $\beta = 1.3$ serait la conséquence d’un ralentissement des fluctuations. Pour l’échantillon C , le comportement de l’exposant β est différent : on observe une sorte de pic autour de 2 K. Devant le peu de données que nous avons pour l’instant, il faudrait faire des mesures complémentaires pour vérifier ce comportement en fonction de la température. De plus, les mesures sur l’échantillon A ont été réalisées sur l’instrument MuSR du laboratoire Rutherford Appleton alors que celles sur l’échantillon C ont été faites sur l’instrument LTF de l’Institut Paul Scherrer. Or, les deux instruments n’ont pas les mêmes caractéristiques : l’instrument LTF présente notamment un bruit de fond absent sur MuSR mais présente un rapport a_{bg}/a_0 négligeable, ce qui n’est pas le cas de MuSR. Compte tenu de ces différences, il serait intéressant de réaliser des mesures complémentaires sur l’échantillon C , avec l’instrument MuSR, afin de comparer des données enregistrées dans des conditions similaires.

D’autres groupes de recherche ont également réalisé des mesures μSR sur des poudres de $Tb_2Ti_2O_7$, préparées à partir de Tb_2O_3 et TiO_2 [31]. On montre, à la figure 4.14, le taux de relaxation obtenu par Gardner *et al.* [31], et celui déduit de l’ajustement de nos mesures. On a vu (figure 4.13) qu’il n’y a pas de différence quand le spin du muon est parallèle à la direction cristallographique [111] et quand il est parallèle à [110]. Par conséquent, pour éviter de surcharger la figure 4.14, nous ne distinguons plus les

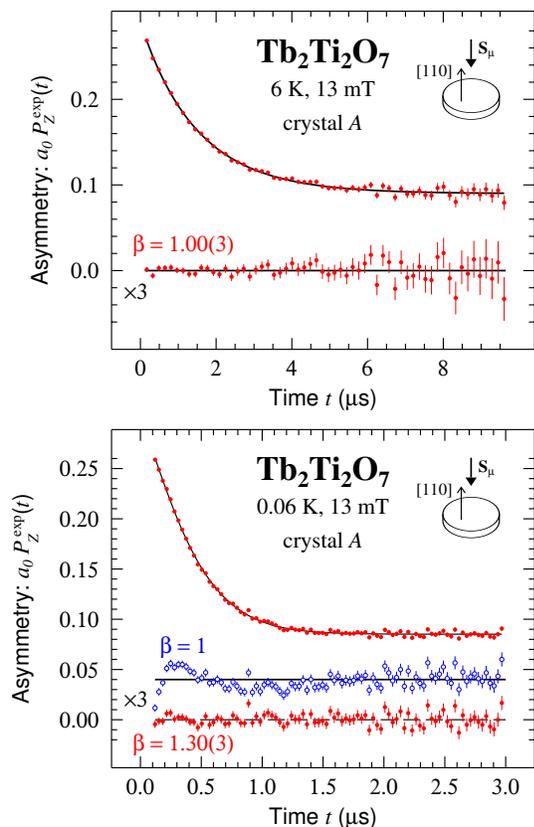


FIGURE 4.12 – Asymétrie en fonction du temps, pour un champ magnétique appliqué de 13 mT; en haut, pour une température de 6 K et en bas, pour une température de 0.06 K. Les différences entre données expérimentales et ajustements (avec $\beta = 1$ ou/et $\beta = 1.3$ selon le cas) ont été également tracées (et multipliées par trois dans un souci de clarté). Les mesures ont été faites dans le cas où le spin du muon est orienté selon la direction cristallographique [110].

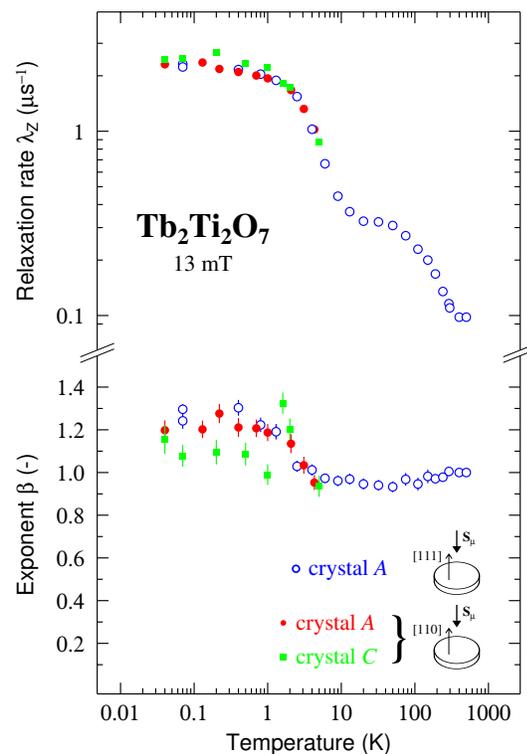


FIGURE 4.13 – Dépendance du taux de relaxation λ_z et de l'exposant β en fonction de la température, pour un champ magnétique appliqué de 13 mT. Les mesures ont été réalisées pour un spin du muon orienté selon deux directions cristallographiques : [111] pour l'échantillon A et [110] pour les échantillons A et C. Pour l'échantillon A, on n'observe aucune différence notable entre les deux directions cristallographiques.

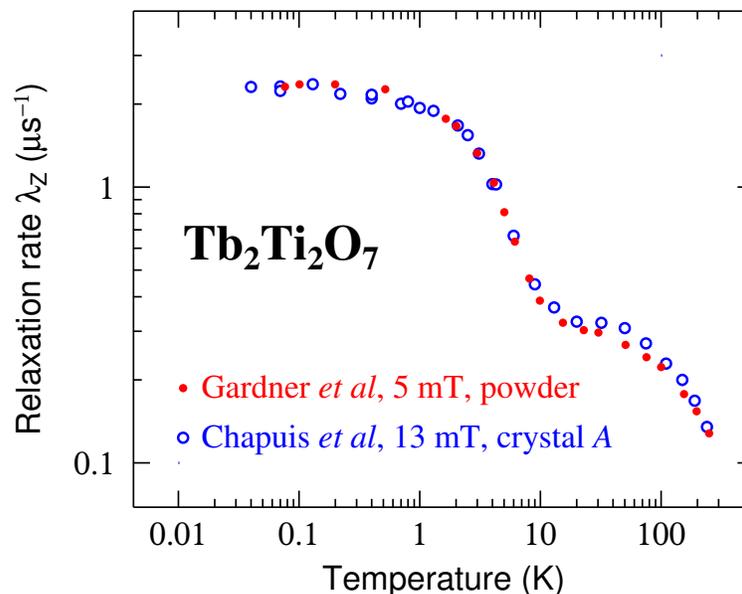


FIGURE 4.14 – Taux de relaxation en fonction de la température. En bleu, nos données, obtenues pour l'échantillon A, et en rouge, les données de Gardner *et al.* mesurées sur une poudre (voir la référence [31]). On notera une légère différence entre les champs magnétiques appliqués.

deux situations. De plus, les valeurs de λ_Z de l'échantillon C sont similaires à celles de l'échantillon A. Pour les mêmes raisons de clarté, sur la figure 4.14, nous ne traçons que les résultats de l'échantillon A.

On constate que les résultats, obtenus pour des échantillons différents, sont cohérents. On peut également tracer le temps de relaxation T_1 , défini comme l'inverse du taux de relaxation, en fonction du champ magnétique, à une température fixée.

A la figure 4.15, à gauche, on présente les résultats obtenus par Keren *et al.* [49] sur le même échantillon que celui utilisé par Gardner *et al.*. Ce temps de relaxation croît linéairement avec le champ magnétique, avec un coefficient directeur moyen de $4.4 \mu\text{s}\cdot\text{T}^{-1}$. A la figure 4.15, à droite, on trace ce temps de relaxation pour nos échantillons A et C. On observe la même évolution du temps de relaxation en fonction du champ magnétique, mais le coefficient directeur moyen est de l'ordre de $1.7 \mu\text{s}\cdot\text{T}^{-1}$. L'écart avec la valeur obtenue par Keren *et al.* s'explique peut-être par la différence de températures à laquelle les mesures ont été réalisées : 100 mK pour Keren *et al.*, et environ 40 mK dans notre cas. Si en champ nul une telle différence de températures ne semble pas changer grand chose (voir figure 4.13), on ne sait pas l'influence qu'elle peut avoir sous champ. Cependant, il semble y avoir des incohérences dans les données publiées par Keren *et al.*. En effet, si on s'intéresse au taux de relaxation obtenu par Gardner *et al.* et repris par Keren *et al.*, on trouve, pour $T = 100 \text{ mK}$ et $B_{\text{ext}} = 5 \text{ mT}$: $\lambda_Z \simeq 2.3 \mu\text{s}^{-1}$; ce qui conduit à $T_1 \simeq 0.45 \mu\text{s}$. Or, Keren *et al.* donne $T_1 \simeq 0.6 \mu\text{s}$ (voir figure 4.15). L'origine de cette différence n'est pas comprise pour le moment.

Enfin, ces différents résultats sur le taux et sur le temps de relaxation peuvent nous laisser penser que les mesures par relaxation du spin du muon sont moins sensibles aux défauts ou aux impuretés que la chaleur spécifique. En effet, nos données concernant λ_Z

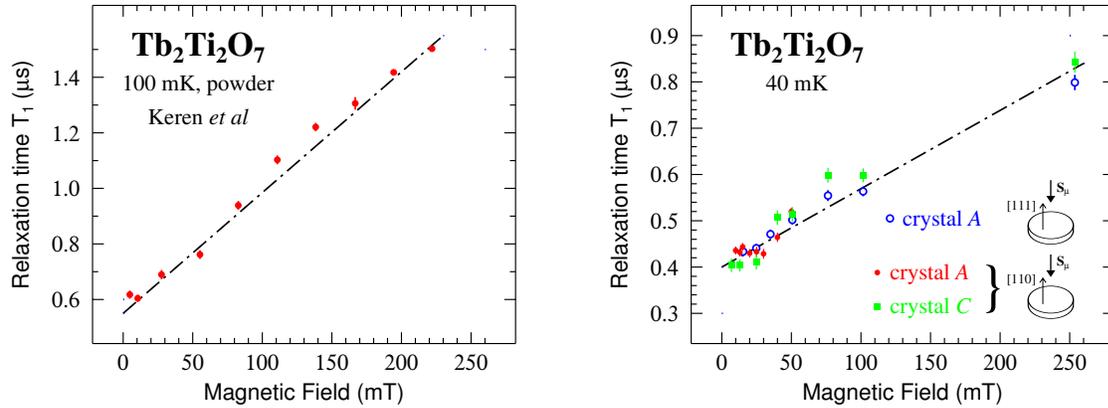


FIGURE 4.15 – Temps de relaxation en fonction du champ magnétique. A gauche, les données de Keren *et al.* [49] obtenues pour une poudre. A droite, nos résultats. En bleu sont représentées les données obtenues pour l'échantillon A, avec le spin du muon parallèle à la direction cristallographique [111]. Les deux autres jeux de données ont été obtenus avec le spin du muon parallèle à [110] : en rouge, l'échantillon A, et en vert, l'échantillon C

et celles de Gardner *et al.* obtenues pour des échantillons différents sont identiques. Et les comportements de T_1 en fonction du champ magnétique observés pour les échantillons A et C sont également très semblables. On constate donc que, si les courbes de chaleur spécifique présentent des différences notables (figure 4.4), cela ne semble pas être aussi évident pour les mesures de μSR . Le taux de relaxation est en effet similaire d'un échantillon à un autre, mais l'exposant β semble présenter des différences entre les échantillons (cette dernière remarque étant à vérifier devant le peu de données que nous avons).

4.4 Mesures par diffusion inélastique de neutrons

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons présentées dans la suite ont été réalisées sur un monocristal, à l'Institut Laue Langevin, sur l'instrument IN12 (voir schéma général de l'instrument à la figure 4.16). On a enregistré des spectres pour différentes températures, allant de 1.6 K à 300 K, et pour différents vecteurs de diffusion (exprimés ici en unité $2\pi/a$, où a est le paramètre de maille du composé) : $(0, 0, 0.6)$, $(0, 0, 2.1)$ et $(2.1, 2.1, 0)$, correspondant respectivement à $Q = 0.374 \text{ \AA}^{-1}$, $Q = 1.296 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q = 1.836 \text{ \AA}^{-1}$ (voir partie 2.5).

Pour avoir accès à ces vecteurs de diffusion, on a orienté le cristal de telle sorte que l'axe $[1\bar{1}0]$ soit vertical. Pour cela, on a utilisé la méthode de Laue par rayons X. Afin d'avoir une quantité de matière suffisante (environ 1 cm^3), on a pris deux parties de l'échantillon B, toutes deux orientées de la même façon. Chacune des parties a été enveloppée dans un film d'aluminium, puis collée sur le support (voir figure 4.17). Le film d'aluminium, à qui on a donné une forme de papillote, permet à la colle de mieux accrocher que sur la surface lisse du cristal.

Pour éliminer les neutrons de vecteurs d'onde supérieurs à 1.57 \AA^{-1} , on a utilisé un filtre de béryllium, qu'on place entre l'échantillon et l'analyseur (contrairement à la

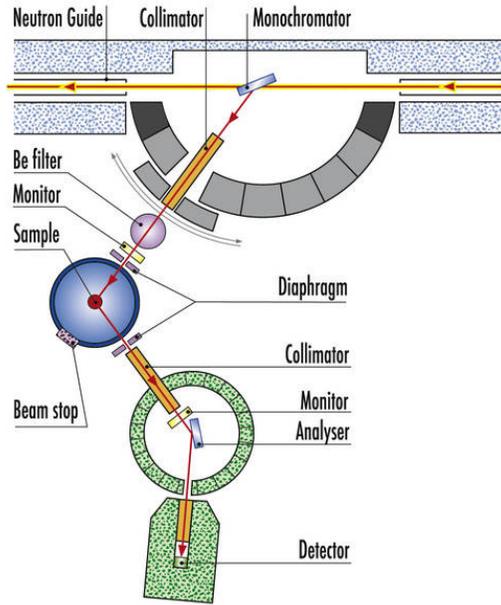


FIGURE 4.16 – Schéma de l'instrument IN12, à l'Institut Laue Langevin [2].



FIGURE 4.17 – Échantillons entourés d'un film d'aluminium et collés sur le support pour l'instrument IN12.

figure 4.16 où il est placé entre le monochromateur et l'échantillon). Les balayages ont été fait à k_f (module du vecteur d'onde final) constant, égal à 1.35 \AA^{-1} . C'est donc le module k_i du vecteur d'onde incident qu'on a fait varier pour pouvoir sonder les vecteurs de diffusion Q souhaités.

A la figure 4.18, on montre un des spectres obtenus. On remarque sur ce spectre un pic bien défini pour un transfert d'énergie proche de 0 meV, et une anomalie moins marquée à plus grand transfert d'énergie, due au champ cristallin. Le tiret noir représente la résolution instrumentale. Dans un premier temps, on s'intéresse uniquement au pic dont le centre est proche de 0 meV.

4.4.1 Ajustement des données

Pour des températures comprises entre 1.6 K et 300 K, et sachant que la température de Debye est de l'ordre de quelques centaines de kelvins, on a $W \lesssim 0.010$, et donc $\exp(-2W) \gtrsim 0.98$ pour les vecteurs de diffusion considérés (voir partie 2.5). Par conséquent, dans la suite, on ne tiendra pas compte du facteur de Debye-Waller, qu'on prendra égal à 1.

L'intensité des neutrons diffusés est la somme de plusieurs termes (voir, par exemple, les références [41, 58]). On peut alors exprimer le signal mesuré en fonction du transfert d'énergie $\hbar\omega$ de la façon suivante :

$$I(Q, \omega) = C_n |F(Q)|^2 R \otimes \left\{ \frac{\hbar\omega}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \left[L_q(\omega, \omega_0, \Gamma, A_L) + L_{\text{inel}}(\omega, \omega_0, \delta, \sigma_{\text{inel}}, A_{\text{inel}}) \right] \right\} + G_{\text{inc}}(\omega, \omega_0, \sigma_{\text{inc}}, A_{\text{inc}}) + C_{\text{bg}} \quad (4.8)$$

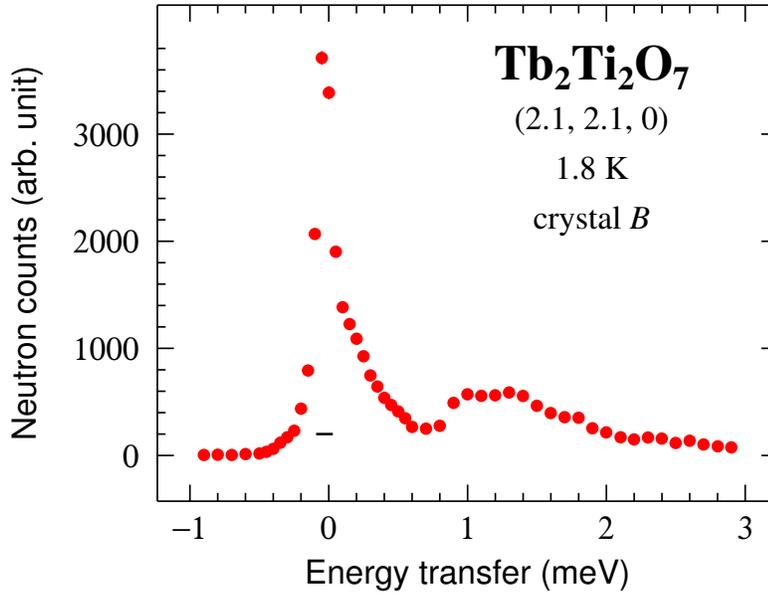


FIGURE 4.18 – Exemple de spectre obtenu par diffusion inélastique de neutrons. On a tracé le nombre de neutrons détectés en fonction de l'énergie sondée dans le cas du vecteur de diffusion $(2.1, 2.1, 0)$ (en unité $2\pi/a$). Le trait noir représente la résolution instrumentale. A noter que la durée moyenne d'acquisition d'un point est de 100 s. De plus, on précise que les barres d'erreurs sont tracées mais sont plus petites que la dimension des symboles.

Le symbole \otimes représente le produit de convolution, défini, pour deux fonctions quelconques f et g , par :

$$(f \otimes g)(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-t)g(t)dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)g(x-t)dt \quad (4.9)$$

La constante C_n tient compte du nombre de neutrons incidents : il est important, pour pouvoir comparer par la suite les différents spectres obtenus, de normaliser les intensités mesurées, qui sont bien évidemment proportionnelles à ce nombre de neutrons incidents. On précise donc que ce terme C_n est constant d'une mesure à une autre.

Le bruit de fond C_{bg} représente notamment les neutrons détectés mais qui n'ont pas été diffusés par l'échantillon. On considère que ce nombre de neutrons est indépendant de la température et du transfert d'énergie auquel on fait la mesure. Pour déterminer sa valeur, on s'intéresse aux spectres mesurés à basse température, pour des transferts d'énergie négatifs : en effet, dans ces zones, c'est la seule contribution au signal mesuré. Pour les vecteurs de diffusion de coordonnées $(2.1, 2.1, 0)$, $(0, 0, 2.1)$ et $(0, 0, 0.6)$, on a C_{bg} respectivement égal à 5(2), 6(3) et 30(9).

La diffusion incohérente, due au désordre isotopique et au spin des noyaux, est représentée par la gaussienne $G_{inc}(\omega, \omega_0, \sigma_{inc}, A_{inc})$. Elle est supposée elle aussi indépendante de la température et s'écrit :

$$G_{inc}(\omega, \omega_0, \sigma_{inc}, A_{inc}) = \frac{A_{inc}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{inc}} \exp \left[-\frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2}{2\sigma_{inc}^2} \right] \quad (4.10)$$

Le terme $\hbar\omega_0$ permet de tenir compte d'un éventuel décalage en énergie du zéro du spectromètre. Pour cette raison, il est présent dans chacun des termes de l'intensité mesurée.

La résolution instrumentale R , considérée comme une gaussienne, a été prise identique à la gaussienne de l'incohérent, mais normalisée à 1 (c'est-à-dire $A_{\text{inc}} = 1$) et centrée sur zéro (c'est-à-dire $\omega_0 = 0$) : $R = G_{\text{inc}}(\omega, \sigma_{\text{inc}})$. Cette résolution est convoluée à deux termes : une fonction lorentzienne quasiélastique $L_q(\omega, \omega_0, \Gamma, A_L)$ qui tient compte de la durée de vie finie des excitations de basses énergies, et une composante faiblement inélastique, également lorentzienne, $L_{\text{inel}}(\omega, \omega_0, \delta, \sigma_{\text{inel}}, A_{\text{inel}})$ qui permet d'améliorer l'ajustement. On considère que le centre de la lorentzienne quasiélastique est le même que celui de la gaussienne incohérente, c'est-à-dire $\hbar\omega_0$. On peut donc écrire :

$$L_q(\omega, \omega_0, \Gamma, A_L) = \frac{\Gamma}{\pi} \frac{A_L}{\Gamma^2 + (\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2} \quad (4.11)$$

La composante faiblement inélastique $L_{\text{inel}}(\omega, \omega_0, \delta, \sigma_{\text{inel}}, A_{\text{inel}})$ est la somme de deux lorentziennes qui sont symétriques par rapport au centre de la lorentzienne quasiélastique. Ceci traduit le fait que les niveaux de très basses énergies peuvent être peuplés et transmettre de l'énergie aux neutrons incidents. On écrit alors :

$$L_{\text{inel}}(\omega, \omega_0, \delta, \sigma_{\text{inel}}, A_{\text{inel}}) = \frac{\sigma_{\text{inel}}}{2\pi} \left(\frac{A_{\text{inel}}}{\sigma_{\text{inel}}^2 + [\hbar\omega - (\hbar\omega_0 - \delta)]^2} + \frac{A_{\text{inel}}}{\sigma_{\text{inel}}^2 + [\hbar\omega - (\hbar\omega_0 + \delta)]^2} \right) \quad (4.12)$$

Ce produit de convolution doit être multiplié par le module du facteur de forme au carré $|F(Q)|^2$ et par le facteur de température $\hbar\omega/(1 - \exp[-\hbar\omega/k_B T])$.

On précise enfin que, pour éviter que l'ajustement ne soit "perturbé" par l'anomalie due au champ cristallin, on n'a considéré que les données telles que le transfert d'énergie soit inférieur à 0.5 meV.

4.4.2 Etude des données expérimentales

Pour les vecteurs de diffusion de coordonnées (2.1, 2.1, 0), (0, 0, 2.1) et (0, 0, 0.6), on a respectivement les facteurs de forme suivants : $|F(Q)|^2 = 0.836$, $|F(Q)|^2 = 0.897$ et $|F(Q)|^2 = 1$ (voir figure 2.15). On présente, à titre d'exemple (figure 4.19, encart A), le spectre obtenu pour le vecteur de diffusion (2.1, 2.1, 0), à une température de 1.8 K. Sur cette figure, en plus des données expérimentales et de leur ajustement, on a tracé la décomposition de cet ajustement afin de mettre en évidence les différentes contributions : la somme de la gaussienne représentant la diffusion incohérente et du bruit de fond, le produit de convolution entre la lorentzienne quasi-élastique et la résolution, et le produit de convolution entre les lorentziennes faiblement inélastiques et la résolution, multipliés, dans les deux cas, par le facteur de température.

Comme pour le vecteur de diffusion (2.1, 2.1, 0), on présente un spectre obtenu à basse température pour (0, 0, 2.1), sur lequel on a également tracé la décomposition de l'ajustement (voir figure 4.19, encart B).

En ajustant les différents spectres mesurés, on constate alors que pour des températures supérieures à environ 10 K, et pour les trois vecteurs de diffusion considérés, les lorentziennes faiblement inélastiques ne sont pas nécessaires pour l'ajustement des données. On ne peut plus en effet distinguer la composante quasi-élastique de la

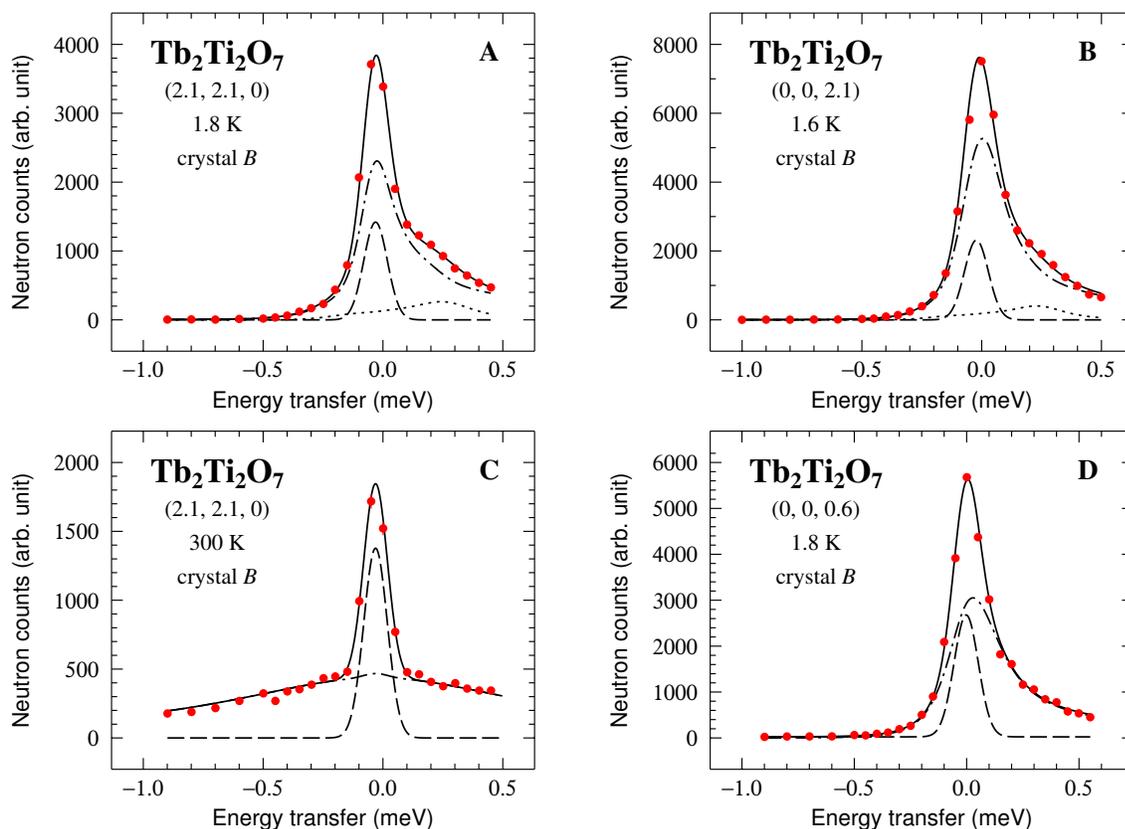


FIGURE 4.19 – Quelques exemples de spectres obtenus. Dans chaque cas, on a tracé, en rouge, les données expérimentales; en trait continu noir, l'ajustement; en tirets, la somme de la gaussienne incohérente et du bruit de fond et en trait mixte, la convolution entre la lorentzienne quasi-élastique et la résolution. Pour les encarts A et B, la convolution entre la composante faiblement inélastique et la résolution est représentée en pointillé. A noter que les vecteurs de diffusion sont exprimés en unité de $2\pi/a$.

| | | | |
|---------|----------------|------------------------------|-------------------------------|
| T (K) | δ (meV) | σ_{inel} (meV) | A_{inel} (arb. unit) |
| 1.8 | 0.16(2) | 0.30(4) | 4.8(5) |
| 10 | 0.19(2) | 0.33(5) | 1.7(3) |
| T (K) | δ (meV) | σ_{inel} (meV) | A_{inel} (arb. unit) |
| 1.6 | 0.18(2) | 0.26(4) | 6.4(4) |
| 10 | 0.21(3) | 0.30(4) | 2.1(3) |

TABLE 4.4 – Paramètres de l’ajustement pour la composante faiblement inélastique : en haut pour le vecteur de diffusion $(2.1, 2.1, 0)$ et en bas pour $(0, 0, 2.1)$ (vecteurs de diffusion exprimés en unité $2\pi/a$).

composante faiblement inélastique (voir, en exemple, la figure 4.19, encart C). Cette distinction n’est également pas possible pour des petits vecteurs de diffusion, c’est-à-dire, dans notre cas, $(0, 0, 0.6)$ (voir, en exemple, la figure 4.19, encart D), et ce, quelle que soit la température. On peut alors penser que le niveau d’énergie associé à cette composante faiblement inélastique présente une dispersion en fonction du vecteur de diffusion. Ce type de comportement a déjà été observé pour le premier doublet excité de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (dont on reparlera à la partie 4.4.5) et pour les deux premiers doublets excités de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [14].

En résumé, on ne met en évidence la composante faiblement inélastique que pour des températures inférieures ou égales à 10 K, et pour des vecteurs de diffusion suffisamment grands, comme $(2.1, 2.1, 0)$ ou $(0, 0, 2.1)$. On donne, dans le tableau 4.4, les paramètres de l’ajustement relatifs à cette contribution faiblement inélastique.

On remarque de plus que la contribution faiblement inélastique améliore la qualité des ajustements, mais ne modifie pas ou très peu la mi-largeur à mi-hauteur et l’amplitude de la lorentzienne. En effet, des ajustements ont été faits dans les deux cas (c’est-à-dire avec ou sans contribution faiblement inélastique), et ils conduisent aux mêmes paramètres. Seule la qualité de l’ajustement change.

Pour les trois vecteurs de diffusion considérés, on a donc tracé l’évolution des paramètres de l’ajustement obtenus pour la lorentzienne quasi-élastique, à savoir la demi-largeur à mi-hauteur Γ et l’inverse de l’amplitude $1/A_L$ (qui est directement proportionnelle à l’inverse de la susceptibilité), en fonction de la température (voir respectivement les figures 4.20 et 4.21).

On constate alors que, pour une température donnée comprise entre 1.6 et 300 K, Γ est indépendant du vecteur de diffusion. On peut distinguer deux régimes : en dessous d’une cinquantaine de kelvins, Γ est quasiment constant, et au dessus de cette température, il croît linéairement avec la température. Pour cette dernière gamme de température, on trouve une pente de $2.7(2) \mu\text{eV}.\text{K}^{-1}$. Cette température caractéristique de 50 K est également mise en évidence par les mesures de μSR (voir figure 4.14), où elle correspond à la fin d’un plateau pour le taux de relaxation λ_Z .

Toutes les mesures ayant été réalisées avec un nombre de neutrons incidents constants (c’est-à-dire C_n constants d’une mesure à une autre), et dans les mêmes conditions expérimentales, on peut comparer les valeurs de A_L pour les trois vecteurs de diffusion. Compte tenu des barres d’erreur sur les mesures, on peut considérer que le paramètre $1/A_L$ est indépendant du vecteur de diffusion. A noter qu’on retrouve bien, pour $1/A_L$, un comportement linéaire en fonction de la température, conformément à la loi de

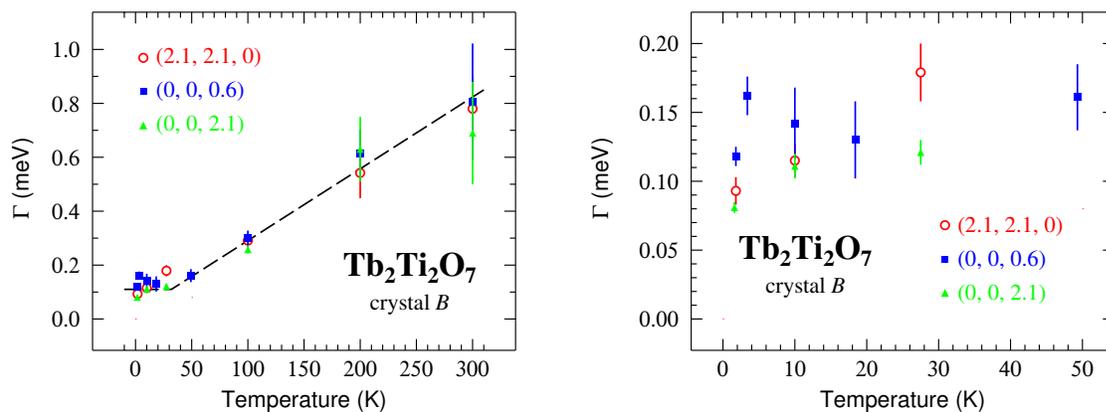


FIGURE 4.20 – Evolution de la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne quasi-élastique, en fonction de la température, pour différents vecteurs de diffusion. A gauche, pour des températures comprises entre 0 et 300 K; à droite, entre 0 et 50 K, ce qui permet de mettre en évidence un plateau dans cette gamme de température.

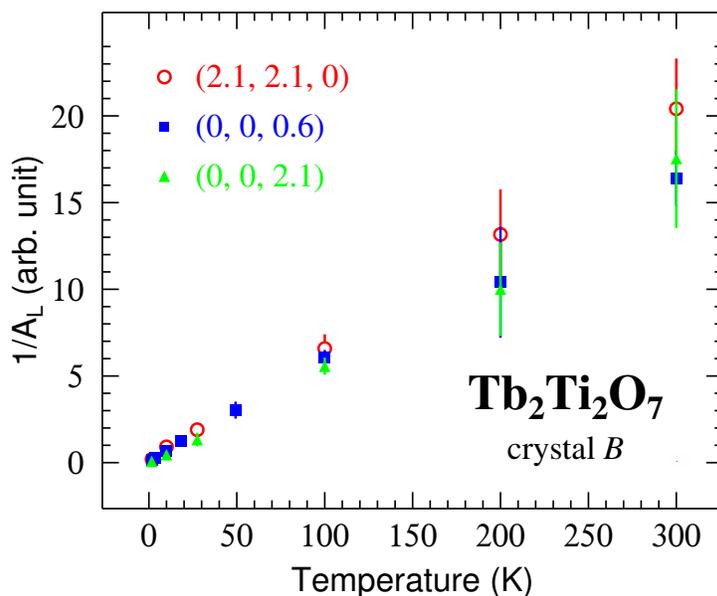


FIGURE 4.21 – Evolution de l'inverse de l'amplitude de la fonction lorentzienne quasi-élastique en fonction de la température, pour différents vecteurs de diffusion.

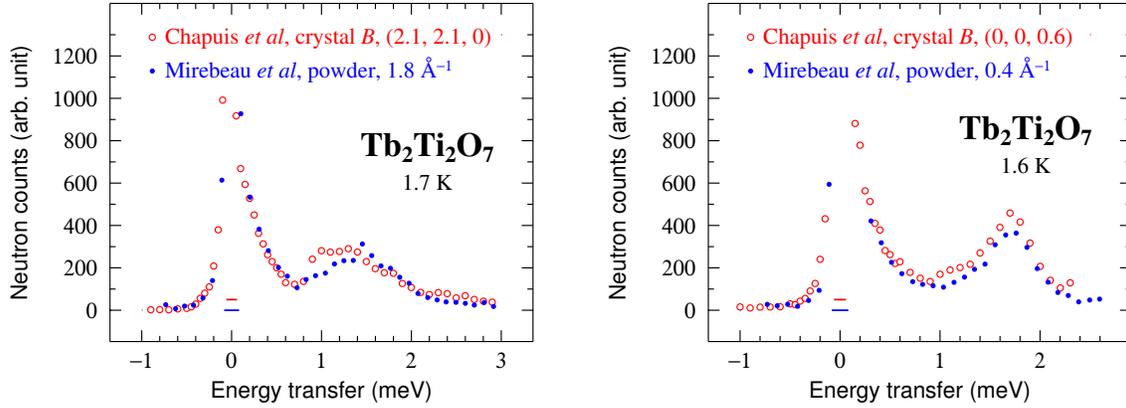


FIGURE 4.22 – Comparaison entre nos données ($Q = 1.836 \text{ \AA}^{-1}$, $T = 1.8 \text{ K}$ à gauche et $Q = 0.374 \text{ \AA}^{-1}$, $T = 1.8 \text{ K}$ à droite) et les spectres obtenus par Mirebeau *et al.* ($Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$, $T = 1.7 \text{ K}$ à gauche et $Q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$, $T = 1.6 \text{ K}$ à droite). Les tirets représentent les résolutions instrumentales.

Curie-Weiss.

4.4.3 Comparaison avec les résultats publiés

Comparons maintenant nos données à celles obtenues par Mirebeau *et al.* [63]. Leurs mesures de diffusion inélastique de neutrons ont été réalisées sur une poudre, au Laboratoire Léon Brillouin, avec les instruments 4F1 et 4F2. Afin de comparer nos données aux leurs, on trace sur la même figure (voir la figure 4.22) des spectres obtenus à des vecteurs de diffusion et des températures comparables. A noter qu'il a fallu convertir les transferts d'énergie exprimés en THz dans l'article de Mirebeau *et al.* en meV. On a également renormalisé le nombre de coups des données de Mirebeau *et al.*, en cherchant à superposer la partie positive du pic quasi-élastique de leurs données et des nôtres. Sur ces figures sont également représentées, par un tiret, les résolutions instrumentales pour les deux expériences, définies comme la largeur à mi-hauteur de la gaussienne associée. On trouve alors une résolution de 0.12 meV dans notre cas, et 0.17 meV pour les mesures réalisées par Mirebeau *et al.*

On constate que nos données sont cohérentes avec celles de Mirebeau *et al.*. Les ajustements utilisés dans les deux cas sont similaires : une contribution quasi-élastique, et une autre faiblement inélastique. Pour la contribution faiblement inélastique, on trace, à la figure 4.23, l'énergie associée déterminée par Mirebeau *et al.* [63], pour un vecteur de diffusion tel que $1 \text{ \AA}^{-1} < Q < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ et nos données, pour les vecteurs de diffusion $(2.1, 2.1, 0)$ et $(0, 0, 2.1)$ (vecteurs exprimés ici en unités $2\pi/a$).

Bien qu'on ait très peu de points à cette température, on constate que les énergies associées à la contribution faiblement inélastique sont similaires avec celles obtenues par Mirebeau *et al.*. Ces résultats semblent donc indépendants de l'échantillon utilisé.

Cette contribution faiblement inélastique correspond à un éclatement du doublet fondamental, cohérent avec la distorsion tétragonale proposée par Rule et Bonville [77] et présentée à la partie 3.4.3. L'ordre de grandeur de cet éclatement est de 1.5 à 2 K.

Un autre groupe de recherche, Yasui *et al.*, a également réalisé des mesures de

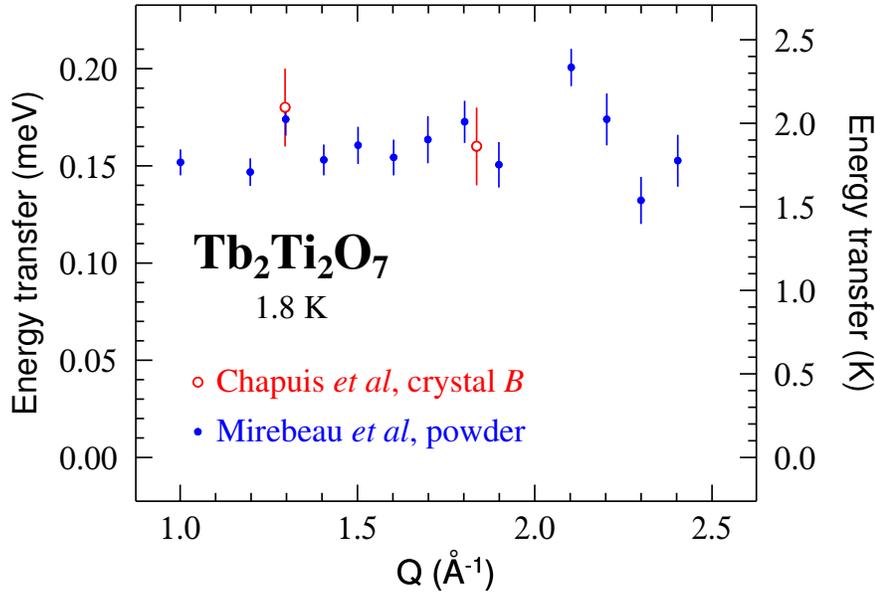


FIGURE 4.23 – Energie de la contribution faiblement inélastique, à une température d'environ 1.8 K, en fonction du vecteur de diffusion : en bleu, les données de Mirebeau *et al.* [63], et en rouge, les nôtres.

diffusion inélastique de neutrons sur ce composé de $Tb_2Ti_2O_7$ [92]. Leur échantillon monocristallin présente une chaleur spécifique différente de la nôtre (voir partie 4.1), avec un pic bien défini autour de 0.4 K (voir la figure 4.5, et la référence [37]). A la figure 4.24, on trace leurs données obtenues à une température de 1.5 K, pour un vecteur de diffusion de coordonnées (0, 0, 2.1). On a ajusté les données de deux façons : comme proposé dans l'article de Yasui *et al.*, c'est-à-dire avec une composante quasi-élastique (trait continu noir sur la figure 4.24), et avec la somme de composantes quasi-élastique et faiblement inélastique (trait pointillé noir sur la figure 4.24). On constate alors que les paramètres d'ajustement relatifs à la lorentzienne quasi-élastique sont inchangés, seule la qualité de l'ajustement est améliorée. A noter que la résolution instrumentale pour l'expérience de Yasui *et al* est environ trois fois meilleure que la nôtre : 46 μeV dans son cas, 120 μeV dans le nôtre. Pour cette raison, il n'est pas pertinent de vouloir superposer leurs données aux nôtres, dans la mesure où leur pic est globalement plus fin que le nôtre.

Cependant, la demi-largeur à mi-hauteur de la lorentzienne qu'ils utilisent dans l'ajustement est comparable à celle que l'on trouve.

Pour le vecteur de diffusion de coordonnées (0, 0, 2.1), et pour des températures comprises entre 1.8 et 50 K, on compare nos résultats à ceux de Yasui *et al.*. On trace à la figure 4.25 l'évolution de Γ en fonction de la température, dans les deux cas. On trouve, pour nos mesures, $0.08 \text{ meV} < \Gamma < 0.15 \text{ meV}$, et, pour celles de Yasui *et al.*, $0.07 \text{ meV} < \Gamma < 0.12 \text{ meV}$. On retrouve également, pour les deux jeux de données, le plateau déjà évoqué précédemment (voir partie 4.4.2). Mais on remarque qu'à partir d'environ 2 K, quand la température diminue, le Γ rediminue lui aussi. Cette observation, faite également par Yasui *et al.*, est d'ailleurs plus évidente avec leurs données qu'avec les nôtres, car ils ont plus de points à basse température. Cette température

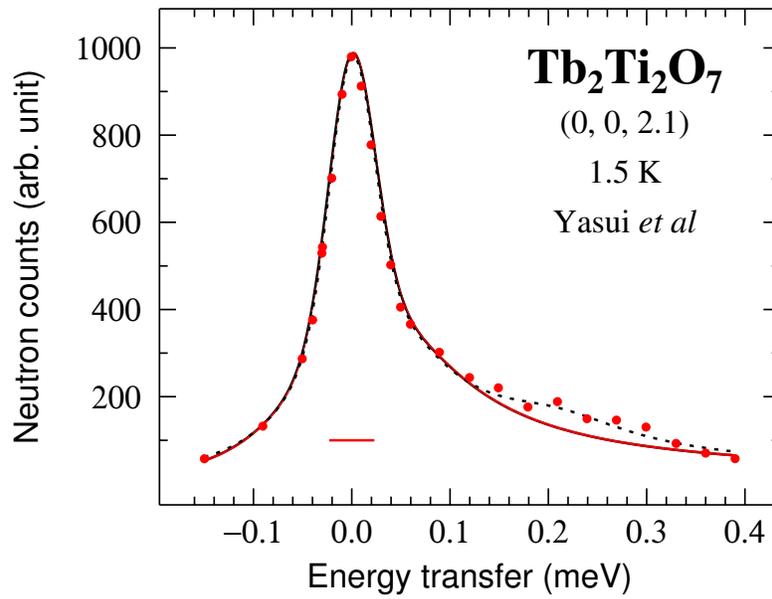


FIGURE 4.24 – Spectre obtenu par Yasui *et al.* pour $Q = (0, 0, 2.1)$ - en unités $2\pi/a$ - et $T \simeq 1.5$ K [92]. Le tiret rouge représente la résolution instrumentale de $46 \mu\text{eV}$; le trait continu noir un ajustement sans composantes faiblement inélastiques; le trait pointillé noir un ajustement avec la composante faiblement inélastique.

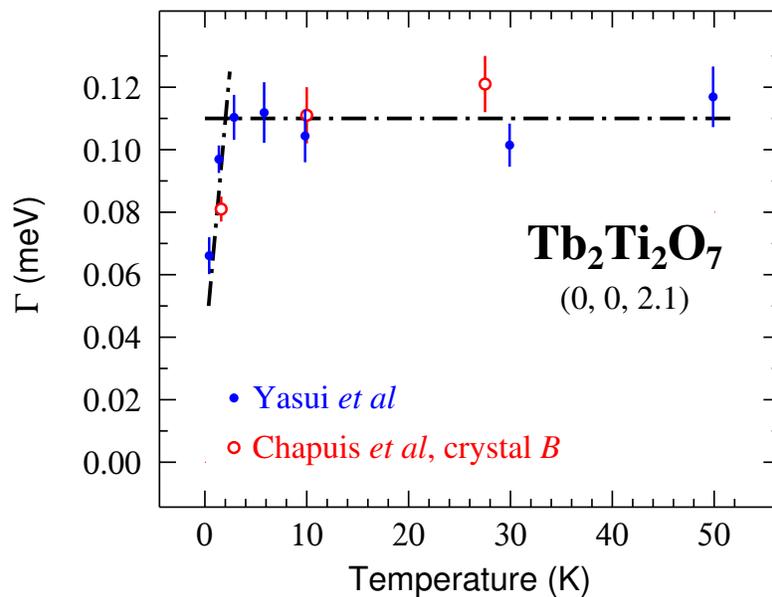


FIGURE 4.25 – Evolution de la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne quasi-élastique en fonction de la température (pour $1.5 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$), pour le vecteur de diffusion $(0, 0, 2.1)$. En rouge, nos données (déjà présentées à la figure 4.20 pour des températures allant jusqu'à 300 K); en bleu, celles de Yasui *et al.* [92].

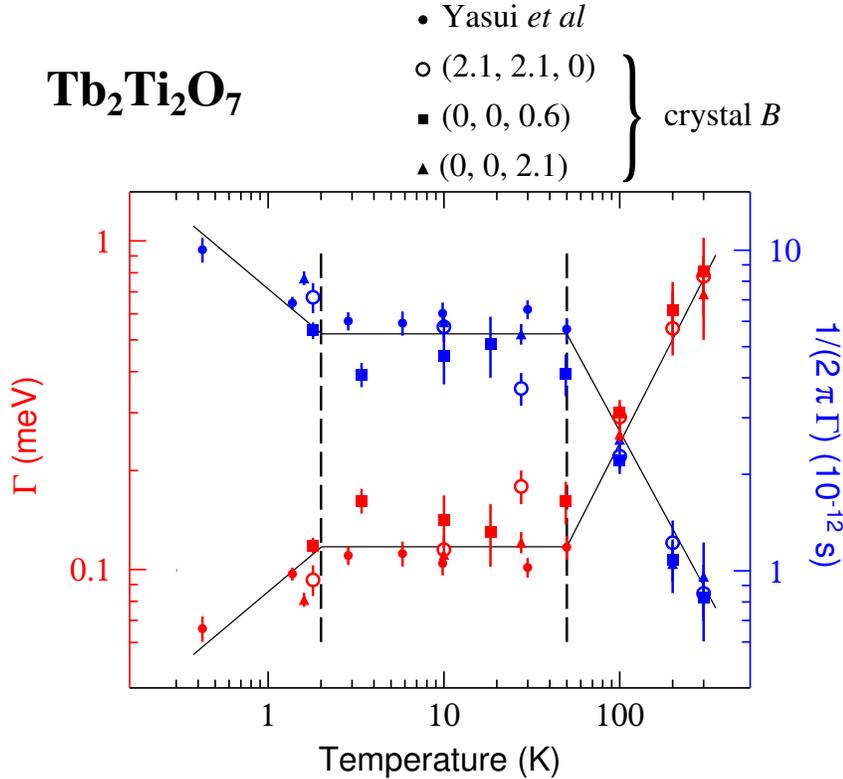


FIGURE 4.26 – En rouge, évolution de la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne quasi-élastique dans la gamme 0.3 K - 300 K, pour nos données et celles de Yasui *et al.* [92]. En bleu, le temps de fluctuations de spin associé. Les deux traits pointillés noirs mettent en évidence les trois régimes observés : $T < 2$ K, 2 K $< T < 50$ K et $T > 50$ K ; les traits noirs sont des lignes pour guidées les yeux.

remarquable de l'ordre de 2 K a déjà été mise en évidence par les mesures de μ SR, pour lesquelles on observe un changement dans la valeur de l'exposant β (voir partie 4.3.3).

On résume, à la figure 4.26, en rouge, les différentes données relatives à Γ sur la gamme de températures comprises entre 0.3 et 300 K. Sur cette même figure, on trace en bleu le temps caractéristique des fluctuations de spin $(2\pi\Gamma)^{-1}$, exprimé en picoseconde. On met alors en évidence les deux températures caractéristiques de 2 et 50 K. L'origine physique de ces deux températures n'est pas bien connue pour le moment. Le ralentissement des fluctuations en dessous de 2 K pourrait être une conséquence de phénomènes liés à la frustration. Quant à la température de 50 K, elle pourrait être la signature d'un changement dans le mécanisme de relaxation : on passerait alors d'une relaxation rapide de type Arrhenius, liée au champ cristallin (pour $T > 50$ K) à une relaxation plus lente, liée à l'échange et dépendant faiblement de la température (pour 2 K $< T < 50$ K). Ce type de comportement a d'ailleurs été observé par Ehlers *et al.* sur le composé $Ho_2Ti_2O_7$ [27].

De plus, la composante faiblement inélastique que l'on rajoute à leur ajustement est comparable à celle utilisée dans l'ajustement de nos données : elle correspond à une énergie de 0.19(3) meV pour Yasui *et al.*, et à 0.18(2) meV pour nous (voir tableau 4.4).

Finalement, en faisant le bilan des différents résultats de diffusion inélastique du neu-

tron, on constate que ceux-ci sont tout à fait cohérents malgré les différences d'échantillons observées par mesure de chaleur spécifique.

4.4.4 Comparaison avec les résultats obtenus par μSR

Nous allons dans cette partie comparer les résultats obtenus précédemment par diffusion inélastique de neutrons, avec ceux obtenus par relaxation du spin du muon (voir partie 4.3). Nous allons plus particulièrement nous intéresser au taux de relaxation λ_Z . On peut alors écrire, d'après les références [20–22, 91], λ_Z comme une intégrale sur la première zone de Brillouin :

$$\lambda_Z = \frac{1}{2V} \gamma_\mu^2 \left(g_J \mu_B \right)^2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \int \sum_{\beta, \gamma} \mathcal{A}^{\beta\gamma}(\mathbf{q}) \Lambda^{\beta\gamma}(\mathbf{q}) \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \quad (4.13)$$

où V est le volume de l'échantillon. Par définition, $\beta, \gamma = x, y, z$ avec x, y, z le référentiel lié au laboratoire, \mathcal{A} représente le couplage entre le spin du muon et les spins des atomes de l'échantillon, et Λ est le tenseur de corrélation spin-spin à énergie nulle.

Dans le cas d'une symétrie cubique, Λ est un tenseur scalaire et est directement relié à χ et à Γ par le théorème de fluctuation-dissipation qui s'écrit, dans la limite $\omega \rightarrow 0$:

$$\Lambda^{\beta\gamma}(\mathbf{q}) = \delta_{\beta\gamma} \Lambda(\mathbf{q}) = \frac{2V}{\mu_0 g_J^2 \mu_B^2} k_B T \frac{\chi(\mathbf{q})}{\Gamma(\mathbf{q})} \quad (4.14)$$

avec T la température.

Or, les mesures de diffusion inélastique de neutrons conduisent à χ et Γ pas ou peu dépendants de \mathbf{q} (voir partie 4.4.2). Ainsi, on peut considérer $\Lambda(\mathbf{q})$ comme indépendant de \mathbf{q} et on peut le sortir de l'intégrale présente dans l'expression du taux de relaxation. On a alors :

$$\lambda_Z = \frac{\mu_0}{(4\pi)^2} \gamma_\mu^2 k_B T \frac{\chi}{\Gamma} \int \sum_{\beta, \gamma} \mathcal{A}^{\beta\gamma}(\mathbf{q}) \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \quad (4.15)$$

D'après les calculs présentés dans l'annexe C, on a finalement :

$$\lambda_Z = \frac{32}{27} \frac{\mu_0}{(4\pi)^2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^3 \gamma_\mu^2 k_B T \frac{\chi}{\Gamma} \quad (4.16)$$

En utilisant les valeurs de Γ obtenues par diffusion inélastique de neutrons (voir la figure 4.20) et les valeurs de χ déduites des mesures d'aimantation (voir la figure 4.8), on peut en déduire l'ordre de grandeur du taux de relaxation. Pour $T \simeq 2$ K, $\Gamma \simeq 1.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ et $\chi \simeq 0.6$; pour $T \simeq 300$ K, $\Gamma \simeq 1.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ et $\chi \simeq 0.01$. Par conséquent, λ_Z décroît quand T augmente, et est compris entre 0.18 et $0.05 \mu\text{s}^{-1}$. Dans cette gamme de température, le taux de relaxation mesuré directement par relaxation du spin du muon était compris entre 1.7 et $0.10 \mu\text{s}^{-1}$ (voir la figure 4.13). Les mesures de diffusion inélastique de neutrons et celles de relaxation du spin du muon donnent à peu près le même ordre de grandeur pour le taux de relaxation.

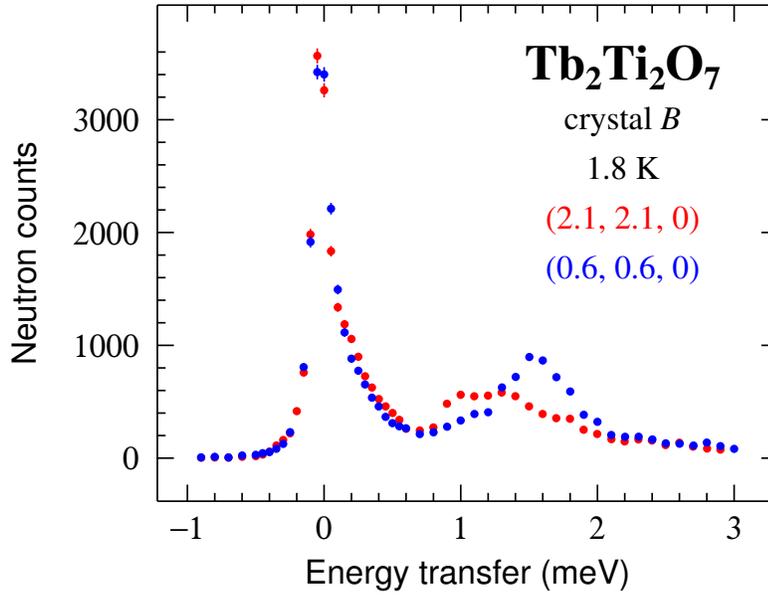


FIGURE 4.27 – Exemple de spectres obtenus par diffusion inélastique de neutrons, pour deux vecteurs de diffusion $(0.6, 0.6, 0)$ et $(2.1, 2.1, 0)$.

4.4.5 Dispersion du champ cristallin

On s'intéresse désormais à l'anomalie à plus grand transfert d'énergie. Les mesures correspondantes ont été faites à basse température, pour $T \simeq 1.8$ K, pour différents vecteurs de diffusion. On trace, à titre d'exemple, les spectres obtenus pour $(0.6, 0.6, 0)$ et $(2.1, 2.1, 0)$, à une température de 1.8 K (voir figure 4.27). Pour des vecteurs de diffusion Q compris entre 0.53 et 1.84 \AA^{-1} , on constate alors une dispersion du niveau de champ cristallin. Le premier niveau de champ cristallin ainsi mesuré a une énergie comprise entre 13 et 19 K. Mirebeau *et al.* observent aussi une dispersion du niveau de champ cristallin, qui est compris entre 14 et 19 K [63], pour $0.5 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 2.5 \text{ \AA}^{-1}$. Cette dispersion du premier niveau excité de champ cristallin est également observée par Gardner *et al.* [31, 32] et Gingras *et al.* [35], sur une gamme comprise entre 16.0 et 18.9 K. Une étude plus détaillée de cette contribution du champ cristallin reste à mener.

4.5 Entropie magnétique

On s'intéresse dans cette partie à l'entropie magnétique déduite des mesures de chaleur spécifique. Pour cela, on soustrait à la chaleur spécifique mesurée la contribution nucléaire et celle du réseau.

La contribution nucléaire, importante à basse température, est une conséquence de l'interaction hyperfine entre le spin nucléaire de l'isotope de terbium ^{159}Tb ($I_N = 3/2$, abondance 100%) et le champ hyperfin effectif créé essentiellement par les électrons de l'atome. Cette remontée nucléaire est observable si le temps de relaxation nucléaire T_1 est inférieur au temps de corrélation électronique τ [8]. L'ajustement correspondant à cette contribution a été réalisé à partir d'un modèle d'écartement Zeeman entre les

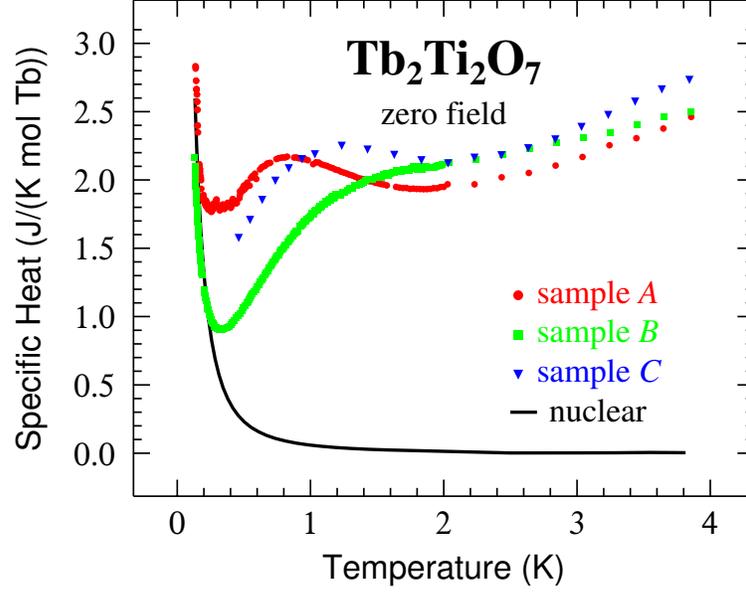


FIGURE 4.28 – Chaleur spécifique des échantillons *A*, *B* et *C*, ainsi que l'ajustement de la contribution nucléaire, pour une gamme de température comprise entre 0 et 4 K.

quatre niveaux séparés successivement les uns des autres de Δ_N . Le terme quadrupolaire est ici négligé (voir la référence [62]). On peut alors exprimer l'énergie nucléaire molaire $E_N(T)$ associée :

$$E_N(T) = R \frac{\sum_{j=0}^3 j \Delta_N \exp\left(-j \frac{\Delta_N}{T}\right)}{\sum_{j=0}^3 \exp\left(-j \frac{\Delta_N}{T}\right)} \quad (4.17)$$

On peut en déduire la chaleur spécifique nucléaire $C_N(T)$, dérivée de $E_N(T)$ par rapport à la température :

$$C_N(T) = R \left(\frac{\Delta_N}{T}\right)^2 \frac{\left[\sum_{j=0}^3 j^2 \exp\left(-j \frac{\Delta_N}{T}\right) \right] \left[\sum_{j=0}^3 \exp\left(-j \frac{\Delta_N}{T}\right) \right] - \left[\sum_{j=0}^3 j \exp\left(-j \frac{\Delta_N}{T}\right) \right]^2}{\left[\sum_{j=0}^3 \exp\left(-j \frac{\Delta_N}{T}\right) \right]^2} \quad (4.18)$$

On trace, à la figure 4.28, la chaleur spécifique des échantillons *A*, *B* et *C*, ainsi que la contribution nucléaire obtenue par la relation 4.18, avec $\Delta_N = 82(5)$ mK.

On peut de plus, à partir de cet écartement Zeeman, retrouver le moment magnétique intrinsèque à l'atome de terbium. On utilise alors la relation suivante :

$$k_B \Delta_N = \gamma_{\text{Tb}} \hbar B_{\text{hf}} \quad (4.19)$$

On obtient alors un champ magnétique hyperfin $B_{\text{hf}} = 180(10)$ T. En utilisant la constante hyperfine de $40(4) \text{T}/\mu_B$ [3], on trouve un moment magnétique intrinsèque

à l'atome de terbium μ^{SH} (déduit de la contribution nucléaire à la chaleur spécifique) de $4.5(7) \mu_B$. A noter que la barre d'erreur tient compte des incertitudes sur le champ magnétique hyperfin obtenu et sur la constante hyperfine. On résume dans le tableau 4.5 les différentes valeurs obtenues ici et dans la partie 3.4.1.

| | | |
|------------------------------|------------|----------------|
| champ cristallin | μ^{CF} | $5.1 \mu_B$ |
| champ cristallin | μ^{CF} | $5 \mu_B$ [35] |
| chaleur spécifique nucléaire | μ^{SH} | $4.5(7) \mu_B$ |

TABLE 4.5 – Moments magnétiques déduits de l'étude de champ cristallin, par nous et par Gingras *et al.* [35] et de l'étude de la contribution nucléaire à la chaleur spécifique.

On constate que les différentes façons d'obtenir le moment magnétique conduisent au même résultat, compte tenu des barres d'erreurs.

Ensuite, pour la contribution due aux vibrations du réseau, les phonons, nous avons utilisé les mesures faites sur un composé non magnétique et isostructural : $Y_2Ti_2O_7$. Les mesures ont été réalisées avec le PPMS, donc pour des températures supérieures à 0.4 K. En effet, la contribution du réseau devient négligeable par rapport à la contribution nucléaire à très basse température, il n'est donc pas utile de faire la mesure de chaleur spécifique avec le cryostat à dilution. Pour passer de la chaleur spécifique C' de $Y_2Ti_2O_7$ à la contribution du réseau C_L de $Tb_2Ti_2O_7$, on a utilisé la relation suivante¹ (voir la référence [38]) :

$$C_L(T) = C'(T/r) \quad (4.20)$$

avec $r = \theta_D/\theta'_D$ le rapport entre les températures de Debye des deux composés. Or les températures de Debye sont proportionnelles à l'inverse de la racine carrée des masses molaires. On a donc :

$$r = \sqrt{\frac{M(Y_2Ti_2O_7)}{M(Tb_2Ti_2O_7)}} \quad (4.21)$$

Compte tenu des valeurs des masses molaires de ces deux composés, on a $r = 0.857$.

Ainsi, en soustrayant ces deux contributions (nucléaire et réseau) à la chaleur spécifique mesurée pour $Tb_2Ti_2O_7$, on en déduit la chaleur spécifique magnétique C_m de ce composé (voir les figures 4.29 et 4.30). Enfin, on peut également tracer la variation d'entropie associée ΔS_m entre deux températures T_1 et T_2 , en utilisant la relation suivante :

$$\Delta S_m(T_1 \rightarrow T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_m}{T} dT \quad (4.22)$$

Mais avant d'aller plus loin dans l'analyse de l'entropie magnétique, comparons deux situations dans lesquelles sont présents quatre niveaux d'énergie : soit deux doublets,

1. Pour déterminer la contribution des phonons, une autre méthode est proposée par Nakatsujii *et al.* [66]. Ils utilisent le fait que la chaleur spécifique dépend entre autres de la température de Debye θ_D . Ainsi, la mesure de la chaleur spécifique C' d'un composé isostructural non magnétique A' permet de déduire l'expression de $\theta'_D(T)$ en fonction de la température. Les températures de Debye étant proportionnelles à l'inverse de la racine carrée des masses molaires, on obtient la température de Debye $\theta_D(T)$ pour le composé étudié. On peut alors calculer la contribution des phonons C_L à la chaleur spécifique en utilisant $\theta_D(T)$. Le passage entre θ_D et C_L est alors assez fastidieux, car le modèle de Debye fait intervenir une intégrale dont la borne supérieure est θ_D . La méthode proposée par Hardy *et al.* est ainsi plus rapide et moins propice aux erreurs de calculs.

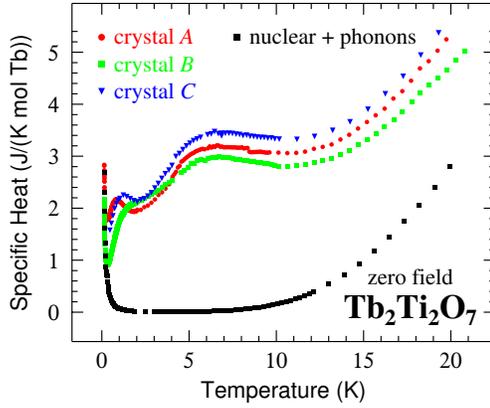


FIGURE 4.29 – Chaleur spécifique totale en fonction de la température, pour les échantillons A, B et C (respectivement en rouge, vert et bleu); en noir, la contribution nucléaire et celle des phonons.

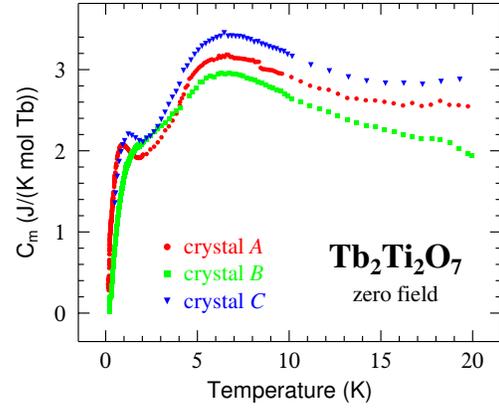


FIGURE 4.30 – Chaleur spécifique magnétique (c'est-à-dire chaleur spécifique totale moins la contribution nucléaire et celle du réseau) en fonction de la température, pour les échantillons A, B, et C.

soit deux singulets et un doublet. Dans le cas des deux doublets, d'énergie ϵ_1 et ϵ_2 , l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ s'écrit, avec $\beta = 1/k_B T$:

$$\langle E \rangle = \frac{2\epsilon_1 \exp(-\beta\epsilon_1) + 2\epsilon_2 \exp(-\beta\epsilon_2)}{2 \exp(-\beta\epsilon_1) + 2 \exp(-\beta\epsilon_2)} = \frac{\epsilon_1 \exp(-\beta\epsilon_1) + \epsilon_2 \exp(-\beta\epsilon_2)}{\exp(-\beta\epsilon_1) + \exp(-\beta\epsilon_2)} \quad (4.23)$$

On constate alors que l'énergie associée à ces deux doublets est égale à l'énergie associée à deux singulets d'énergie ϵ_1 et ϵ_2 . Par conséquent, la variation d'entropie associée à un tel système sera égale à $R \ln 2$.

Considérons maintenant le second cas, avec deux singulets d'énergie ϵ'_1 et ϵ''_1 , et un doublet d'énergie ϵ_2 , tels que $\epsilon'_1 \ll \epsilon''_1 \ll \epsilon_2$. De manière analogue, l'énergie moyenne s'écrit :

$$\langle E \rangle = \frac{\epsilon'_1 \exp(-\beta\epsilon'_1) + \epsilon''_1 \exp(-\beta\epsilon''_1) + 2\epsilon_2 \exp(-\beta\epsilon_2)}{\exp(-\beta\epsilon'_1) + \exp(-\beta\epsilon''_1) + 2 \exp(-\beta\epsilon_2)} \quad (4.24)$$

Ici, aucune factorisation par 2 n'est possible, et tout se passe comme si on avait 4 niveaux d'énergie : la variation d'entropie associée sera alors égale à $R \ln 4$.

Pour se convaincre graphiquement de ce résultat, on calcule la variation d'entropie associée à quatre niveaux d'énergie : 0 K, δ et 2 niveaux à 18 K, δ étant le paramètre dont on cherche à voir l'influence (voir figure 4.31). On trace cette variation d'entropie entre 0.13 et 20 K, qui est la gamme de température étudiée expérimentalement, mais on la calcule entre 0.13 et 200 K pour être sûr de bien tenir compte de toute l'entropie. Afin de pouvoir comparer les différentes courbes, on prend $\Delta S = R \ln(4)$ à $T = 200$ K, ce qui correspond à la variation d'entropie de quatre niveaux (dont au moins deux singulets). On constate alors que pour $\delta = 0$ K, la variation d'entropie est bien égale à $R \ln(2)$. Quand δ augmente, la variation d'entropie augmente également de façon continue, jusqu'à atteindre $R \ln(4)$. Dans le cas où l'on n'a pas accès à des températures très inférieures à δ , le passage, en terme de variation d'entropie, de deux doublets à deux singulets et un doublet est donc bien continu.

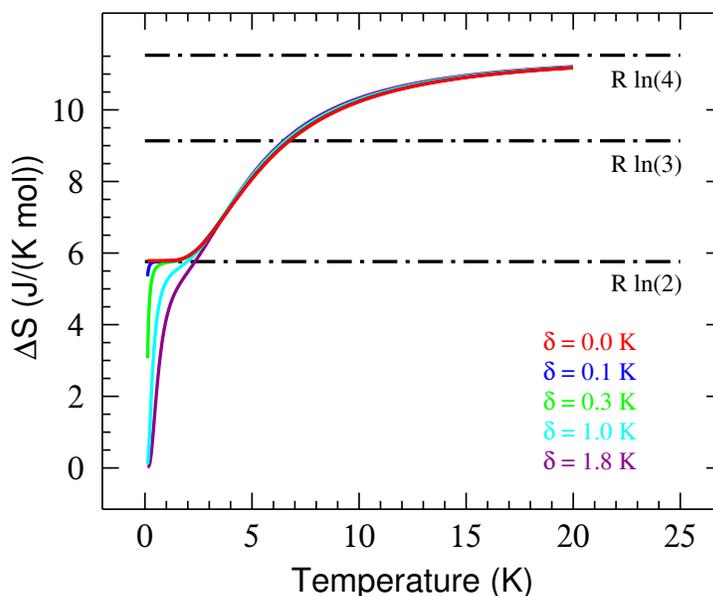


FIGURE 4.31 – Variation d'entropie en fonction de la température associée à quatre niveaux : 0 K, δ et 2 niveaux à 18 K, δ étant compris entre 0 et 1.8 K. A noter que, bien que le tracé soit entre 0.13 et 20 K, on a calculé les variations d'entropie entre 0.13 et 200 K, et on a fixé $\Delta S = R \ln(4)$ à $T = 200$ K.

Après cette parenthèse générale, revenons à la variation d'entropie de notre composé. Dans la gamme de température étudiée, c'est-à-dire en dessous de 20 K, comme on le montrera par la suite, seuls les niveaux à 0, δ et 18 K contribuent à la chaleur spécifique magnétique et donc à l'entropie magnétique, les niveaux suivants étant à trop haute température (au delà de 100 K). D'après l'étude du champ cristallin, à la partie 3.4.1, on doit donc considérer deux doublets, ce qui conduirait à une variation d'entropie bornée par $R \ln(2)$.

A la figure 4.32, on trace la variation d'entropie magnétique. Pour une température égale à 20 K, on fixe cette variation à $R \ln(4)$ (ce qui n'est pas tout à fait exact, d'après la figure 4.31 : on fait alors une erreur d'environ 0.3 J/(K mol Tb) qu'il faudrait soustraire à nos données expérimentales). On constate alors qu'entre les basses températures et 20 K, la variation d'entropie est plus importante que $R \ln(2)$. On a donc un éclatement du doublet fondamental, ce qui a été par ailleurs observé par les mesures de diffusion inélastique du neutron (voir partie 4.4). Sur la figure 4.32, on a donc tracé la variation d'entropie correspondant à quatre niveaux d'énergie : deux singulets à 0 et 1.8 K, et un doublet à 18 K. A noter qu'un léger éclatement du doublet excité (de l'ordre du kelvin) ne change que très peu l'allure de la courbe. De plus, il est difficile d'ajuster correctement les différentes courbes expérimentales car les données de chaleur spécifique associées ne correspondent pas à des anomalies Schottky. On a donc cherché à se rapprocher au mieux des mesures : on peut estimer l'incertitude autour de 0.2 K. On retiendra surtout que seul un éclatement du doublet fondamental permet d'expliquer un tel comportement de la variation d'entropie magnétique, et que cet éclatement est de l'ordre de grandeur de celui déduit des mesures de diffusion inélastique du neutron.

A gauche de la figure 4.32 est tracé un zoom, entre 0 et 2 K, de cette variation

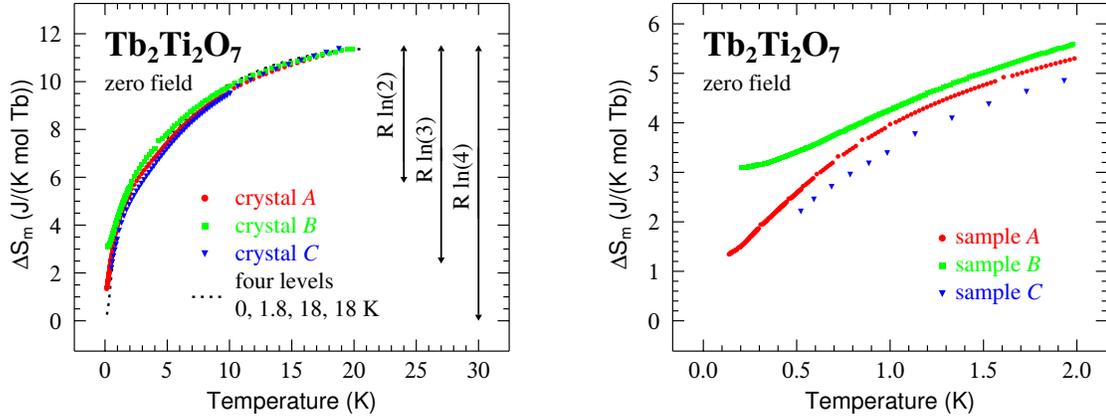


FIGURE 4.32 – Variation d’entropie correspondant à la chaleur spécifique magnétique, en fonction de la température, pour les échantillons A, B, et C. En trait mixte, la variation d’entropie relative à quatre niveaux d’énergie. A gauche, pour une température comprise entre 0 et 20 K ; à droite, entre 0 et 2 K.

d’entropie pour les trois cristaux A, B et C. On constate alors qu’il est difficile de savoir s’il peut y avoir de l’entropie résiduelle à basse température, contrairement au $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, par exemple, pour lequel c’était évident (voir figure 1.4). Si la variation d’entropie pour les échantillons A et B semble tendre vers une valeur finie à basse température, c’est difficile d’en dire autant pour l’échantillon C, nos mesures ne descendant pas en dessous de 0.4 K. Des mesures à encore plus basse température pourraient nous renseigner sur l’existence ou non d’une entropie résiduelle.

Dans cet ajustement, comme il a été dit précédemment, on n’a pas considéré les niveaux d’énergie supérieure. Pour justifier ce choix, on trace, à la figure 4.33 la chaleur spécifique associée à quatre niveaux d’énergie : deux singulets à 0 et 1.8 K, et un doublet à 18 K (en rouge), et celle associée à cinq niveaux d’énergie : deux singulets à 0 et 1.8 K, et un doublet à 18 K et un singulet à 123 K (en bleu), le singulet à 123 K étant le niveau le plus proche de 18 K prédit par l’étude du champ cristallin (voir partie 3.4.1). A la figure 4.34, on trace les variations d’entropie correspondantes. Dans les deux cas, on constate que pour une température inférieure à 20 K, tenir compte du singulet à 123 K ne change rien : seuls les singulets à 0 et 1.8 K et le doublet à 18 K sont importants.

4.6 Conclusion

A travers cette étude, on peut donc se rendre compte de la difficulté de synthétiser des échantillons de bonne qualité, qui permettent une parfaite reproductibilité des mesures. Cependant, malgré les différences évidentes observées en chaleur spécifique, on est quand même parvenu à déduire un certain nombre de caractéristiques pour ce composé. Tout d’abord, les mesures de chaleur spécifique mettent en évidence l’absence de transition, et ce jusqu’à très basse température, alors que les mesures de susceptibilité suggèrent une transition vers 0.1 K. Ensuite, deux températures caractéristiques, vers 2 et 50 K, sont observés par μSR et par diffusion inélastique du neutron. Enfin, cette dernière technique permet de montrer l’éclatement du doublet fondamental, éclatement

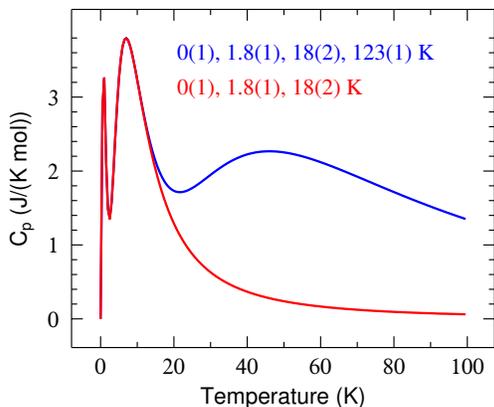


FIGURE 4.33 – Chaleur spécifique pour un système à plusieurs niveaux d'énergie. En rouge, pour quatre niveaux : $0(1)$, $1.8(1)$, $18(2)$ K ; en bleu, $0(1)$, $1.8(1)$, $18(2)$ et $123(1)$ K - entre parenthèses sont notées la dégénérescence de chaque niveau -. Pour les températures inférieures à une quinzaine de kelvin, les deux systèmes conduisent à une chaleur spécifique identique.

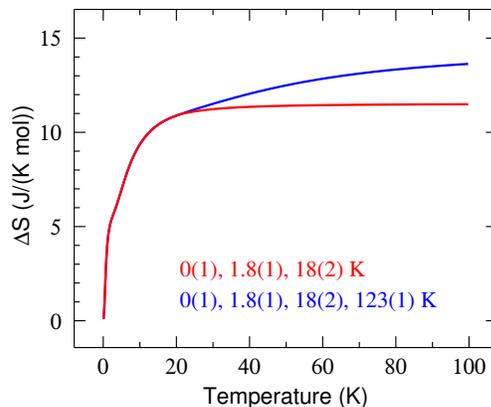


FIGURE 4.34 – Variation d'entropie pour un système à plusieurs niveaux d'énergie. En rouge, pour quatre niveaux : $0(1)$, $1.8(1)$, et $18(2)$ K ; en bleu, $0(1)$, $1.8(1)$, $18(2)$ et $123(1)$ K - entre parenthèses sont notées la dégénérescence de chaque niveau -. Pour les températures inférieures à 20 K, les deux systèmes conduisent à une variation d'entropie identique.

confirmé par l'évolution de la variation d'entropie en fonction de la température. Cet éclatement du doublet fondamental, déjà mis en évidence par des mesures microscopiques l'est désormais par des mesures macroscopiques, et son ordre de grandeur a été estimée à $1.8(2)$ K.

Chapitre 5

Tb₂Sn₂O₇, une glace de spins ordonnée

5.1 Caractérisation de l'échantillon

L'échantillon de Tb₂Sn₂O₇ a été fabriqué au Service de Physique de l'Etat Condensé, à l'Institut Rayonnement Matière du CEA/Saclay.

L'affinement de structure par la méthode de Rietveld des spectres obtenus par diffraction de rayons X et par diffraction de neutrons est cohérent avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. L'indexation complète des raies laisse penser que l'échantillon ne présente aucune phase parasite [23].

Les mesures de chaleur spécifique réalisées avec le PPMS, au CEA/Grenoble, mettent en évidence une transition magnétique à une température $T_c = 0.88(1)$ K (voir la figure 5.1 et la référence [23]). Cette température est cohérente avec celle obtenue par Mirebeau *et al.* ($T_c = 0.87$ K, d'après la référence [62]).

On présente aussi, à la figure 5.2, les mesures de susceptibilité réalisées par Matsuhira *et al.* [59]. En ajustant leurs données par la loi de Curie-Weiss, ils trouvent un moment paramagnétique $\mu_{\text{para}} = 9.68 \mu_B$, en accord avec le moment paramagnétique de l'ion libre, égal à $9.72 \mu_B$ (voir partie 4.2). Ils obtiennent de plus une température de Curie-Weiss $\theta_{\text{CW}} = -12$ K. On peut alors déterminer l'indice de frustration de ce composé (défini à la partie 1.1) :

$$f = \frac{|-12|}{0.88} \sim 14 \quad (5.1)$$

Ce composé vérifie bien la condition de frustration $f \geq 5$.

5.2 Moments magnétiques

Les mesures de diffraction de neutrons sur poudre présentées à la figure 5.3 permettent de déterminer le moment magnétique de l'ion Tb³⁺ dans le composé Tb₂Sn₂O₇. Ces mesures ont été réalisées à l'Institut Paul Scherrer, sur l'instrument DMC, avec des neutrons de longueurs d'onde $\lambda = 0.2453$ nm. Pour ne conserver que la contribution magnétique, on soustrait aux données enregistrées à 0.11 K (en dessous de T_c) celles obtenues à 1.23 K (au dessus de T_c). L'analyse des réflexions magnétiques conduit à un moment magnétique vu par les neutrons $\mu_{\text{LRO}}^{\text{ND}} = 5.4(1) \mu_B$ [23]. Ce résultat est comparable à celui déduit du même type de mesures par Mirebeau *et al.* : $\mu_{\text{LRO}}^{\text{ND}} = 5.9(1) \mu_B$ [62].

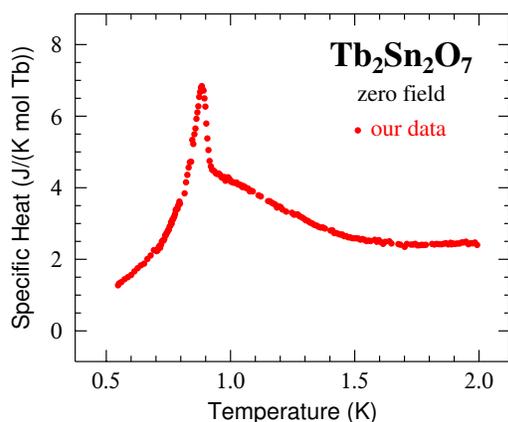


FIGURE 5.1 – Chaleur spécifique en fonction de la température. Le maximum de cette chaleur spécifique est la signature d'une transition magnétique, qui se produit à la température $T_c = 0.88(1)$ K [23].

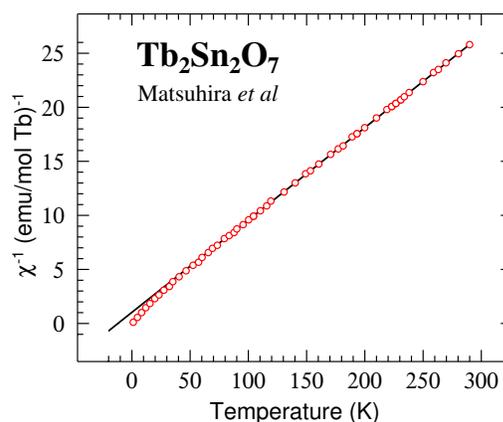


FIGURE 5.2 – Inverse de la susceptibilité en fonction de la température, obtenue par Matsuhira et al.. La température de Curie-Weiss déduite de l'ajustement des données est alors : $\theta_{CW} = -12$ K [59].

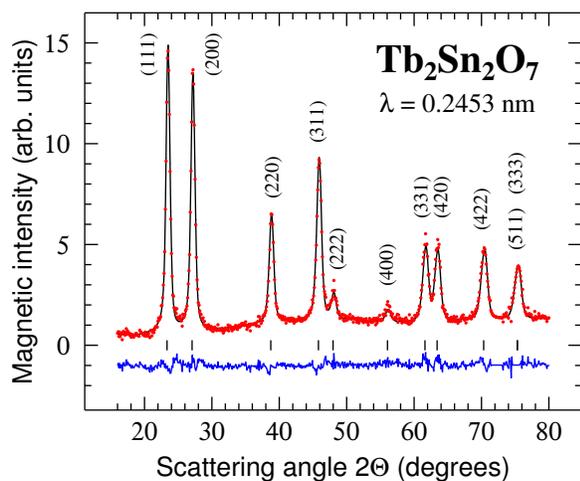


FIGURE 5.3 – Intensité magnétique obtenue par diffraction de neutrons sur poudre, en soustrayant aux données mesurées à 0.11 K celles à 1.23 K. En rouge, l'intensité observée ; en noir, celle calculée ; en bleu, la différence entre les deux [23].

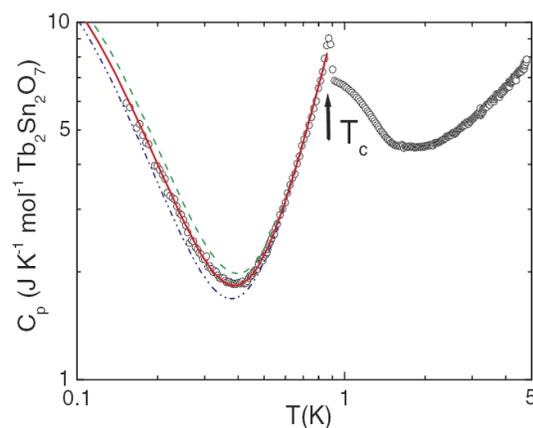


FIGURE 5.4 – Chaleur spécifique en fonction de la température, en échelle log-log, mesurée par Mirebeau et al. [62] : on s'intéresse ici plus particulièrement à la contribution nucléaire dont le meilleur ajustement des données expérimentales est représenté en rouge.

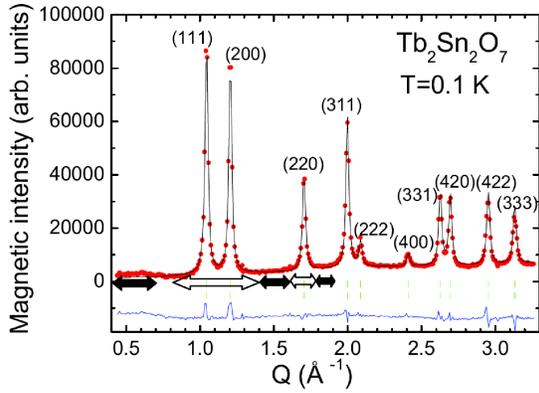


FIGURE 5.5 – Spectre de diffraction magnétique obtenu par Mirebeau *et al.* [64]. Les données enregistrées à 1.2 K ont été soustraites à celles mesurées à 0.1 K. En rouge, les données expérimentales, en noir l’ajustement, en bleu la différence entre les deux.

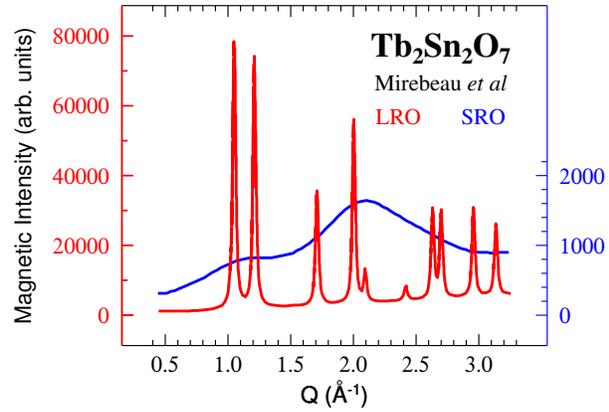


FIGURE 5.6 – Contributions au spectre de diffraction magnétique (présenté à la figure 5.5) déterminées par Mirebeau *et al.* [64] : en rouge, celle de l’ordre à longue portée (noté LRO) ; en bleu, celle de l’ordre à courte portée (noté SRO).

En utilisant les relations 4.18 et 4.19, Mirebeau *et al.* ont ajusté la contribution nucléaire de la chaleur spécifique, présentée à la figure 5.4. Ils trouvent alors un moment magnétique déduit de la chaleur spécifique $\mu^{\text{SH}} = 4.5(3) \mu_{\text{B}}$ [61, 62] différent de celui obtenu par les mesures de diffraction du neutron. Cette différence suggère la présence de fluctuations électroniques : l’état fondamental serait donc dynamique. De plus, Mirebeau *et al.* ont réalisé des mesures de diffraction de poudre, à l’Institut Laue Langevin sur l’instrument D1B. On présente, à la figure 5.5, le spectre obtenu : ils ont soustrait les données enregistrées à 1.2 K à celles mesurées à 0.1 K, afin de ne conserver que la diffraction magnétique. Ils mettent alors en évidence deux contributions dans le spectre de diffraction magnétique, dont les origines sont un ordre à longue portée, et un ordre à courte portée, alors que jusque là, on ne s’était intéressé qu’aux pics de Bragg et donc à un ordre à longue portée [62, 64].

Les réflexions magnétiques observés sont ainsi la conséquence d’un ordre à longue portée (LRO), mais cette seule contribution ne permet pas d’ajuster correctement le profil obtenu. Pour cette raison, Mirebeau *et al.* ont rajouté une contribution liée à un ordre à courte portée (SRO), qui permet d’ajuster la diffusion magnétique diffuse observée à 0.1 K. Ils estiment alors les longueurs associées à ces deux contributions : $L_{\text{LRO}} = 190 \text{ \AA}$ et $L_{\text{SRO}} = 4(1) \text{ \AA}$. On constate d’ailleurs que la longueur relative à l’ordre à courte portée est comparable à la distance entre les ions Tb^{3+} premiers voisins (3.686 \AA) [64]. Ils déterminent également des échelles de temps caractéristiques pour les fluctuations de spins : elles seront présentées à la partie 5.6.

Revenons à la détermination des moments magnétiques du composé. On trace à la figure 5.6 les deux contributions : en rouge, celle de l’ordre à longue portée, et en bleu, celle de l’ordre à courte portée. L’ajustement du spectre de diffraction magnétique permet de déduire les valeurs des moments associés aux ordres à longue et à courte portées. Ils obtiennent alors : $\mu_{\text{LRO}}^{\text{ND}} = 5.8(1) \mu_{\text{B}}$ et $\mu_{\text{SRO}}^{\text{ND}} = 3.3(3) \mu_{\text{B}}$. La valeur du moment LRO est comparable à celles déterminées précédemment : $5.4(1) \mu_{\text{B}}$ [23] et

| μ^{CF} | μ_{LRO}^{ND} | μ_{SRO}^{ND} | μ_{tot}^{ND} | μ^{SH} |
|-------------|---|---------------------|---------------------|-------------------------|
| 6.0 μ_B | 5.9(1) μ_B [62] 5.4(1) μ_B [23] 5.8(1) μ_B [64] | 3.3(3) μ_B [64] | 6.6(2) μ_B [64] | 4.5(3) μ_B [61, 62] |

TABLE 5.1 – Moments magnétiques déduits des différentes analyses : μ^{CF} est celui déduit de l'étude du champ cristallin, μ_{LRO}^{ND} , μ_{SRO}^{ND} et μ_{tot}^{ND} ceux déduits des mesures de diffraction de neutrons sur poudre et μ^{SH} celui obtenu par l'analyse de la contribution nucléaire à la chaleur spécifique.

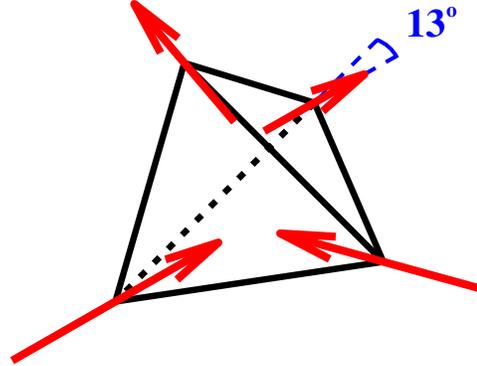


FIGURE 5.7 – Schéma de la glace de spins ordonnée : deux spins sont dirigés vers l'intérieur du tétraèdre, et deux vers l'extérieur. A noter que les spins font un angle de 13° (dans le cas de cette figure) avec les axes locaux $\langle 111 \rangle$.

5.9(1) μ_B [62]. Pour le moment SRO, la valeur obtenue par Mirebeau *et al.* est également comparable à l'ordre de grandeur ($\sim 3 \mu_B$) proposé par Rule *et al.* [78]. A partir de ces mesures de diffraction de neutrons, Mirebeau *et al.* estiment enfin le moment total $\mu_{tot}^{ND} = 6.6(2) \mu_B$ [64], défini par :

$$\mu_{tot}^{ND} = \sqrt{(\mu_{LRO}^{ND})^2 + (\mu_{SRO}^{ND})^2} \quad (5.2)$$

On résume, dans le tableau 5.1, les moments magnétiques obtenus par les différentes analyses présentées précédemment.

5.3 Une glace de spins ordonnée

L'analyse du profil du spectre de diffraction donne de plus des renseignements sur la structure magnétique du composé [23, 61, 62, 78] : les corrélations entre premiers voisins sont ferromagnétiques, le vecteur d'onde de propagation est $\mathbf{k} = 0$, et en dessous de la température T_c , on a un état de glace de spins ordonnée, c'est-à-dire une structure locale semblable à la glace de spins (présentée dans la partie 1), mais qui présente un ordre à longue portée. De plus, les moments magnétiques font un angle de 13° [62] à 14.2° [23] par rapport aux axes locaux $\langle 111 \rangle$ (voir figure 5.7).

Nous nous intéressons maintenant à la variation d'entropie. On a vu, au chapitre 1, que pour une glace de spins, la variation d'entropie ne tend pas vers zéro quand la

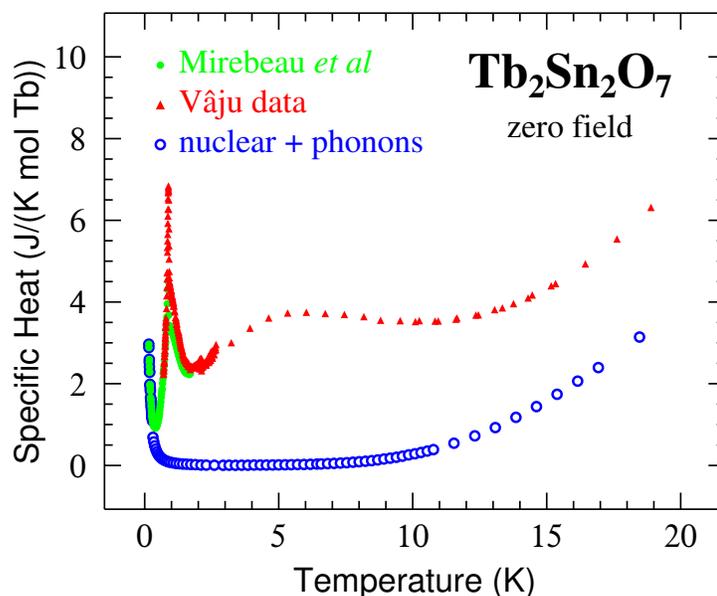


FIGURE 5.8 – Chaleur spécifique mesurée par Mirebeau *et al.* [62] pour $T < 1.7$ K (en vert) et par C. Vâju [88] pour $T > 0.6$ K (en rouge). En bleu sont tracées la contribution nucléaire et celle des phonons.

température s'annule. On trace d'abord (figure 5.8) la chaleur spécifique totale pour des températures comprises entre 0 et 20 K, ainsi que la contribution nucléaire déterminée par Mirebeau *et al.* et discutée à la partie précédente, et celle des phonons, obtenue par la mesure de la chaleur spécifique d'un composé isostructural non magnétique, $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Alors qu'on a utilisé $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour déterminer la contribution des phonons dans la chaleur spécifique du composé $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, on a utilisé $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ dans le cas du composé $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. En prenant un stannate non magnétique, on a en effet pensé que sa structure cristallographique serait plus proche de celle de $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, que ne l'aurait été celle d'un titanate. Pour déterminer la contribution des phonons à partir des mesures que nous avons faites sur $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, on a utilisé la relation 4.20, avec le paramètre $r = 1.024$.

On soustrait alors la contribution nucléaire et celle des phonons à la chaleur spécifique totale mesurée pour obtenir la chaleur spécifique magnétique C_m . Avec la relation 4.22, on déduit la variation d'entropie magnétique ΔS_m . Ces deux courbes sont tracées à la figure 5.9.

On constate alors que, contrairement à une glace de spins (voir partie 1.2), la glace de spins ordonnée ne présente pas d'entropie résiduelle quand la température tend vers zéro.

5.4 Nature de l'état fondamental et comparaison avec $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Comme pour le composé $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, on a cherché à ajuster la variation d'entropie magnétique avec un modèle à plusieurs niveaux d'énergie. On trouve alors un résultat

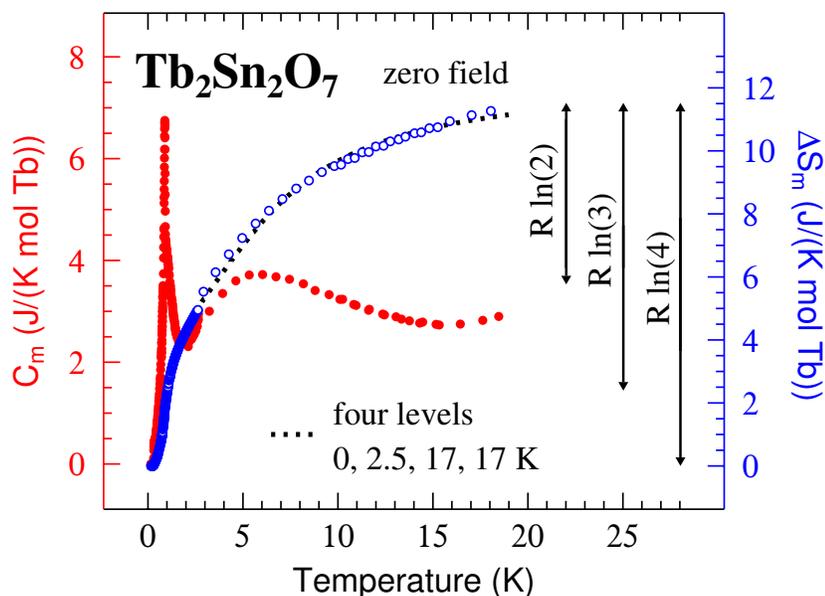


FIGURE 5.9 – En rouge, la chaleur spécifique magnétique, c'est-à-dire après soustraction de la contribution nucléaire et de celle des phonons. En bleu, la variation d'entropie associée. En trait mixte noir, la variation d'entropie correspondant à quatre niveaux : deux singulets à 0 et 2.5 K, et un doublet à 17 K.

similaire : alors que l'étude du champ cristallin conduisait, pour une simple symétrie trigonale au site de la terre rare, à l'existence d'un doublet fondamental et d'un premier doublet excité, la variation d'entropie, strictement supérieure à $R \ln 2$ et atteignant même $R \ln 4$ autour de 20 K (voir figure 5.9), suggère un éclatement du doublet fondamental (voir l'étude analogue menée dans la partie 4.5). Pour ajuster les données expérimentales, on a considéré trois niveaux : deux singulets à 0 et 2.5(2) K, et un doublet à 17 K. L'ajustement des données a été fait de manière analogue à celui des données de $Tb_2Ti_2O_7$: les données de chaleur spécifique ne correspondant pas à des anomalies Schottky, la variation d'entropie ne peut pas être rigoureusement ajustée par des niveaux d'énergie. On a donc cherché à se rapprocher au mieux des mesures : l'incertitude sur le singulet à 2.5 K a été obtenue graphiquement, en estimant qu'à ± 0.2 K l'ajustement n'est plus satisfaisant.

Ce résultat est cohérent avec les mesures de diffusion inélastique du neutron réalisées par Mirebeau *et al.* [63]. Leurs mesures ont montré, comme pour le composé $Tb_2Ti_2O_7$ (voir partie 4.4.3), la présence d'une composante faiblement inélastique dans les spectres obtenus. Elle traduit l'éclatement du doublet fondamental en deux singulets, séparés d'environ 1.5 à 1.9 K. On peut alors penser que, comme pour les niveaux de champ cristallin de $Tb_2Ti_2O_7$, il y a une dispersion de ce premier niveau excité en fonction du vecteur de diffusion (voir parties 4.4.2 et 4.4.5). A noter que, comme pour le composé $Tb_2Ti_2O_7$, cette composante n'est mise en évidence que pour un transfert de moment relativement élevé : en ce qui concerne les mesures de Mirebeau *et al.*, ils la distinguent pour $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ mais pas pour $Q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ (voir figure 5.10). La valeur obtenue par notre étude de la variation d'entropie est légèrement supérieure, mais on reste toutefois dans le même ordre de grandeur que Mirebeau *et al.*

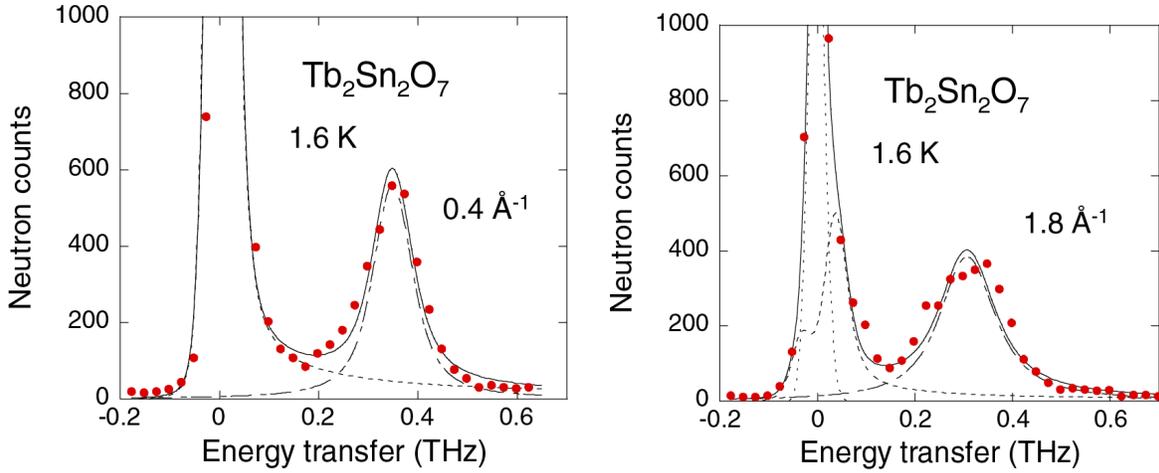


FIGURE 5.10 – Spectres obtenus par des mesures de diffusion inélastique du neutron, réalisées par Mirebeau *et al.* à une température de 1.6 K [63]. A gauche, pour un transfert de moment $Q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$; à droite, pour un transfert de moment $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$.

On précise de plus que, comme pour le composé $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, les niveaux excités suivants, d'énergie supérieure à 100 K, ne contribuent pas à la variation d'entropie en dessous de 20 K. Pour les deux composés, le cinquième niveau excité à considérer est à une énergie d'environ 120 K : on retrouve donc le même type de courbes que celles présentées à la figure 4.34.

Enfin, ces résultats obtenus par Mirebeau *et al.* peuvent être compris et analysés avec la distorsion tétragonale du réseau discutée à la partie 3.4.3 et dans la référence [77].

5.5 Etude par relaxation du spin du muon

Comme l'étude de la contribution nucléaire de la chaleur spécifique, les mesures de relaxation du spin du muon suggèrent un comportement dynamique à basse température. En effet, des spectres ont été enregistrés à différentes températures ; on présente à la figure 5.11 deux d'entre eux : un obtenu au dessus de la température critique, à 2.4 K (en rouge) et un autre en dessous de T_c , à 0.17 K (en bleu). Si on s'attend, au dessus de T_c , à avoir une asymétrie qui suit une loi exponentielle décroissante (voir partie 2.4), l'absence d'oscillations spontanées pour $T < T_c$ est caractéristique d'une dynamique de spins. Sur la figure 5.11, les traits noirs représentent les ajustements exponentiels utilisés. On trace alors le taux de relaxation en fonction de la température, de 0.17 K à 100 K (voir figure 5.12).

En considérant un champ magnétique transverse stochastique, variant entre deux directions opposées, Dalmas *et al.* déterminent le temps associé à cette dynamique de spins [23]. Leur modèle conduit à la relation :

$$\lambda_Z = \gamma_\mu^2 B_{\text{loc}}^2 \tau_{\mu SR} \quad (5.3)$$

où le champ local B_{loc} est estimé à 0.2 T [23] et le taux de relaxation λ_Z est tracé à la figure 5.12 en fonction de la température. Ainsi, ils obtiennent un temps caractéristique

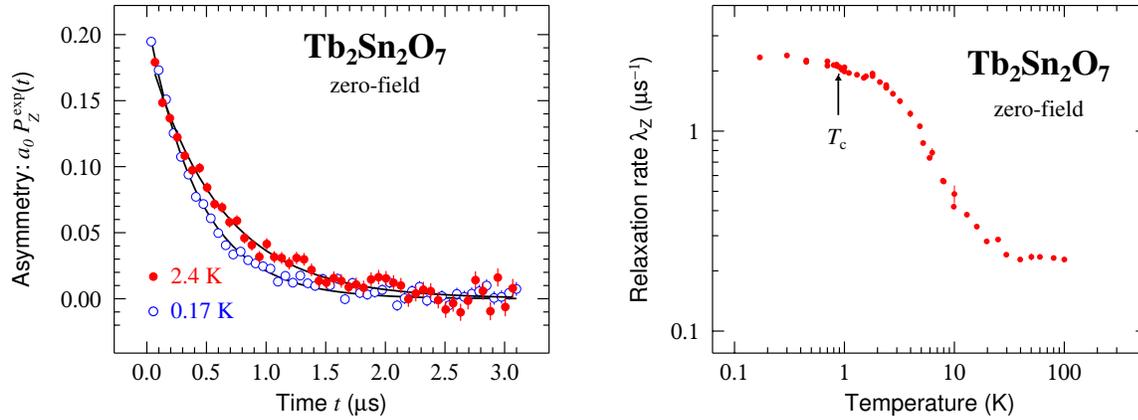


FIGURE 5.11 – Spectres enregistrés en champ appliqué nul, en dessous de T_c , à $T = 0.17$ K (en bleu) et au dessus de T_c , à $T = 2.4$ K (en rouge) [23].

FIGURE 5.12 – Evolution du taux de relaxation λ_z en fonction de la température. La température T_c déduite des mesures de chaleur spécifique est également indiquée [23].

de fluctuations vu par relaxation du spin du muon de :

$$\tau_{\mu SR} \sim 10^{-10} \text{s} \quad (5.4)$$

De plus, à la figure 5.12, on constate qu’il n’y a aucune signature de la transition magnétique : le taux de relaxation ne présente aucune particularité à T_c . On observe uniquement une décroissance de λ_z quand la température augmente, caractéristique de l’accélération des fluctuations magnétiques.

Cependant, d’autres mesures de μSR réalisées par Giblin *et al.* semblent contradictoires avec l’existence de ces fluctuations [34]. Leur méthode de mesure est assez originale : les muons ne sont pas implantés dans l’échantillon de $Tb_2Sn_2O_7$ directement, mais dans une feuille d’argent placée devant l’échantillon. En l’absence de l’échantillon de $Tb_2Sn_2O_7$, les muons présents dans de l’argent ont une relaxation négligeable. Ainsi, toute modification de la relaxation des muons sera une conséquence des champs magnétiques créés par l’échantillon de $Tb_2Sn_2O_7$. Leurs mesures montrent, qu’en champ magnétique nul, après un refroidissement sous champ, il y a apparition d’oscillations dans le spectre μSR . L’existence de ces oscillations suggère un comportement statique de l’aimantation due à la contribution ferromagnétique de $Tb_2Sn_2O_7$, contraire à la dynamique de spins déduite de nos mesures μSR (voir figure 5.11 et référence [23]).

On verra dans la partie 5.6 que d’autres types de mesures utilisant le neutron comme sonde magnétique confirment la dynamique de spins mises en évidence avec nos mesures μSR . Pour “réconcilier” ces différents résultats, on pourrait penser qu’il existe deux composantes aux moments magnétiques dans le composé de $Tb_2Sn_2O_7$: une statique (responsable des oscillations observées par Giblin *et al.*) et une dynamique (responsable de la décroissance exponentielle de l’asymétrie mesurée par Dalmas *et al.*). Toutefois, la présence d’une composante statique devrait conduire à la présence d’oscillations dans les spectres d’asymétrie présentés à la figure 5.11. Et même en admettant que la résolution expérimentale ne permette pas de distinguer ces oscillations, on devrait alors observer un changement dans l’asymétrie tracée en fonction de la température (voir figure 5.13) :

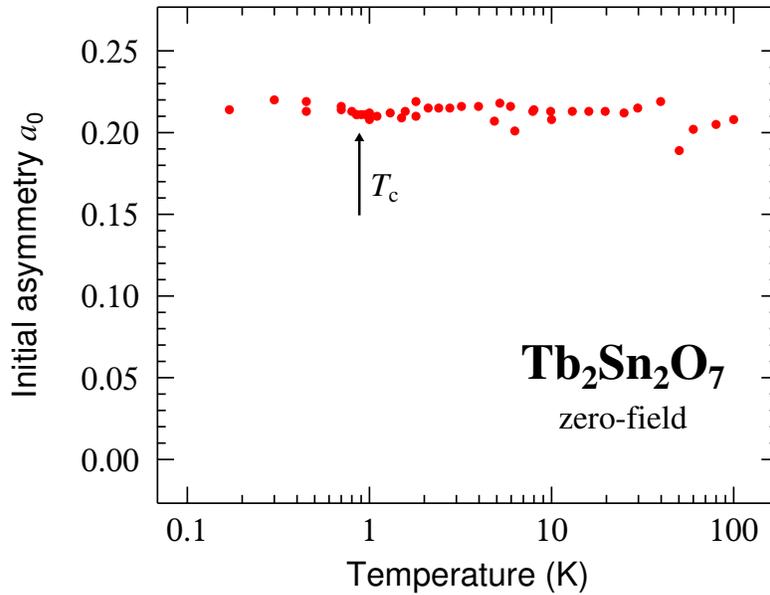


FIGURE 5.13 – Asymétrie en fonction de la température; la température T_c est celle déduite des mesures de chaleur spécifique. Aucune variation significative de l’asymétrie n’est observée.

il devrait en effet y avoir un manque d’asymétrie en dessous de la transition, ce qui n’est pas le cas. Tout n’est donc pas encore compris concernant ces différentes mesures μ SR.

5.6 Caractérisation des temps de fluctuations

On a vu, dans la partie précédente, que l’analyse des résultats de μ SR obtenus par Dalmas *et al.* conduisait à un temps caractéristique des fluctuations de l’ordre de 10^{-10} s [23]. En complément, on a réalisé des mesures d’écho de spin du neutron [16].

On présente à la figure 5.14 les différents spectres obtenus par écho de spin du neutron. La fenêtre temporelle accessible dans nos conditions expérimentales est comprise entre 4×10^{-12} et 8×10^{-9} s. Pour tenir compte de la résolution instrumentale (voir partie 2.5.3), on a utilisé un échantillon de $\text{Ho}_{1.3}\text{Y}_{0.7}\text{Ti}_2\text{O}_7$, caractérisé par une diffusion élastique, étudié auparavant à l’Institut Laue Langevin par S. T. Bramwell, G. Ehlers et J. Lago.

Pour les températures égales ou supérieures à 0.85 K, on constate que les données tendent vers une valeur constante quand le temps $t \rightarrow 8 \times 10^{-9}$ s : ceci signifie qu’il existe donc au moins un autre temps caractéristique au delà de cette valeur, qu’on ne peut pas sonder avec cette technique d’écho de spin du neutron car la fenêtre temporelle est trop restreinte. De plus, on ne peut pas ajuster les données avec une simple exponentielle, mais on doit utiliser une exponentielle puissance, qui est caractéristique d’une relaxation multi-canaux. On constate donc que les spectres obtenus suggèrent un mécanisme complexe de relaxation, avec plusieurs temps caractéristiques.

Pour des températures supérieures ou égales à 0.85 K, on ajuste alors les données

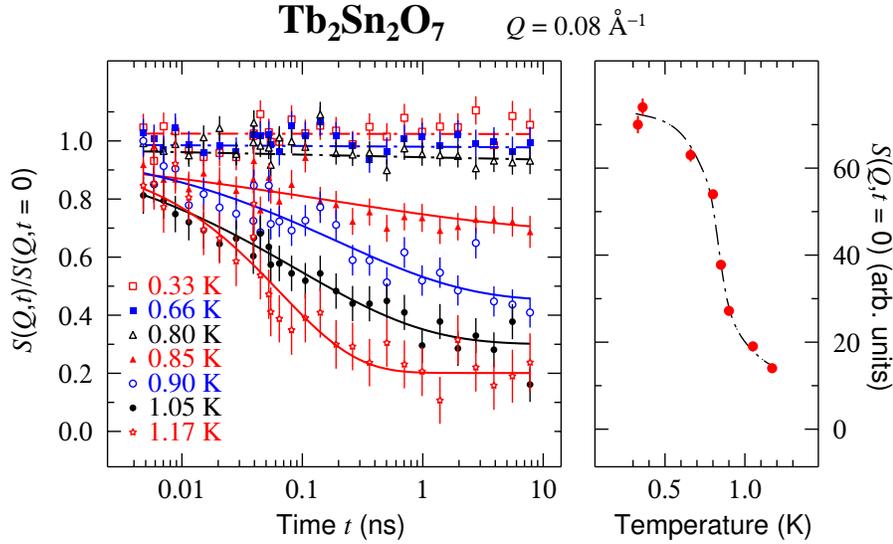


FIGURE 5.14 – Spectres obtenus par écho de spin du neutron, pour un transfert de moment $Q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$. A gauche, les signaux d'écho de spin pour différentes températures. En traits continus sont représentés les ajustements présentés dans le texte principal; les traits mixtes sont des lignes pour guider les yeux. A droite, le facteur de structure magnétique $S(Q, t = 0)$ en fonction de la température. Le trait mixte sert juste à guider les yeux [16].

par la somme d'une exponentielle puissance et d'une constante :

$$S(Q, t)/S(Q, t = 0) = A \{ \exp [-(t/\tau_{NSE})^\beta] - 1 \} + 1 \quad (5.5)$$

On trace, à la figure 5.15, les paramètres de l'ajustement : l'amplitude A de l'exponentielle puissance, l'exposant β et le temps caractéristique de fluctuations mesuré par écho de spin du neutron τ_{NSE} . On constate alors que ce temps de fluctuations est cohérent avec celui observé par μ SR : $\tau_{NSE} \simeq 10^{-10}$ s.

Pour les températures inférieures à 0.85 K, on remarque, à la figure 5.14, que les données sont quasiment constantes : aucune dynamique n'est donc mise en évidence par écho de spin du neutron. A noter que pour ces températures, le faisceau de neutrons est légèrement dépolarisé par l'échantillon, de l'ordre de quelques pourcents. Les valeurs de $S(Q, t = 0)$ sont par conséquent plus petites que ce qu'elles devraient être, et la fonction $S(Q, t)/S(Q, t = 0)$ est donc plus importante, sans toutefois changer de forme.

On a également, pour étudier les temps de fluctuations caractéristiques de la dynamique de spins, analysé le spectre obtenu par diffraction de neutrons sur poudre (voir figure 5.3). On constate alors que les réflexions magnétiques sont élargies en Q : cet élargissement, de forme lorentzien, est le même pour toutes les réflexions mesurées, c'est-à-dire de (111) à (511). A la figure 5.16, on trace, à titre d'exemple, le profil de la réflexion magnétique (220). On rappelle que ce profil est obtenu en soustrayant les données enregistrées à 1.23 K à celles obtenues à 0.11 K.

Dans un premier temps, on a cherché à expliquer cet élargissement par la présence de domaines magnétiques (voir chapitre 5 de la référence [33], par exemple). Ainsi, on a ajusté les données à l'aide d'une distribution discrète $P(R_k)$ de tailles de domaines, de rayon R_k . Pour cela, on a utilisé les distributions de tailles log-normal et gamma, qui

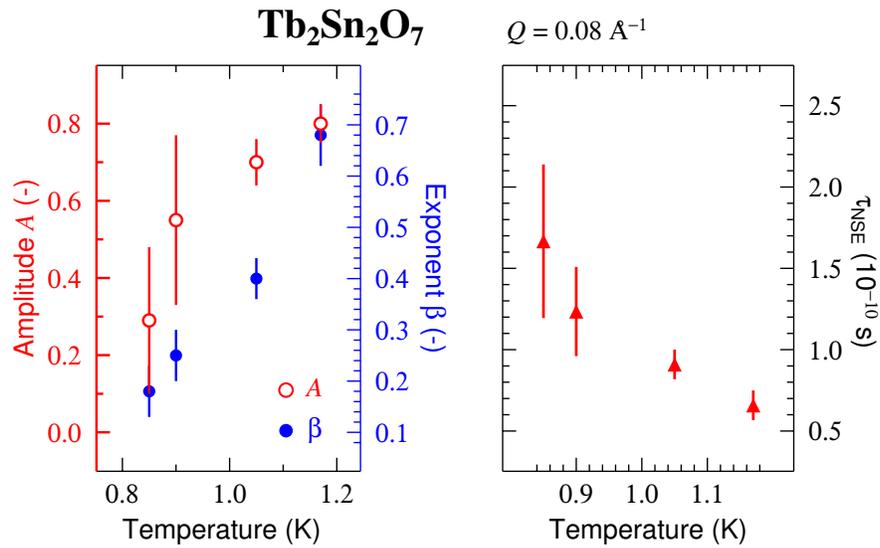


FIGURE 5.15 – A gauche : l'amplitude A en rouge, l'exposant β en bleu. A droite : le taux de fluctuation des spins τ_{NSE} déterminé par écho de spin du neutron [16].

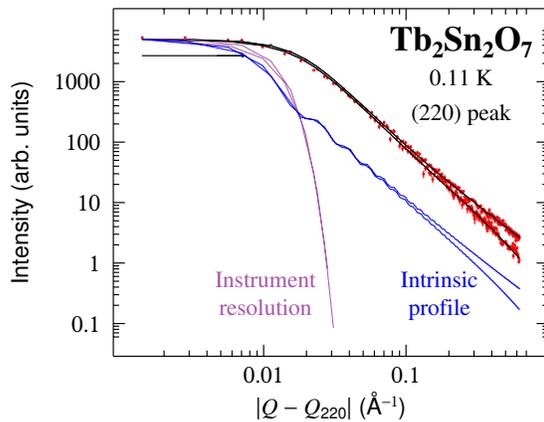


FIGURE 5.16 – Profil de la réflexion magnétique (220). Les vecteurs d'onde Q et Q_{220} sont exprimés en \AA^{-1} . Les données expérimentales sont tracées en rouge, et les différentes lignes représentent la résolution instrumentale, le profil intrinsèque et l'ajustement des données; la flèche met en évidence la demi-largeur à mi-hauteur du profil intrinsèque [16].

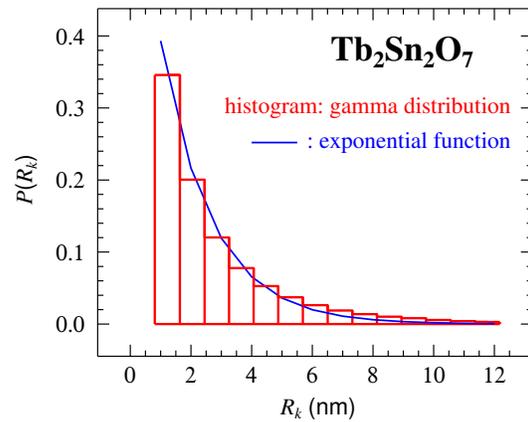


FIGURE 5.17 – Distribution de tailles de domaines $P(R_k)$ obtenu par l'ajustement des réflexions magnétiques en fonction du rayon R_k [16]. En rouge l'histogramme de la distribution gamma; en bleu son approximation par une fonction exponentielle décroissante.

sont respectivement appropriées pour une poudre cristalline [50] et des polycristaux [93]. A noter qu'on appelle poudre cristalline un ensemble de grains dissociés, et polycristal un ensemble de cristaux compacts mais d'orientations cristallographiques différentes. Ces deux distributions s'écrivent respectivement, en fonction du rayon moyen R_a et de sa déviation standard σ_R :

$$P_{\text{Ln}}(R_k) = \frac{1}{R_k \sqrt{2\pi \log(c)}} \exp \left[-\frac{\log^2(\rho\sqrt{c})}{2 \log(c)} \right] \quad (5.6)$$

$$P_\gamma(R_k) = \frac{R_k^{\alpha-1}}{\theta^\alpha \Gamma(\alpha)} \exp \left[-\frac{R_k}{\theta} \right] \quad (5.7)$$

avec, $c = 1 + \sigma_R^2/R_a^2$, $\rho = R_k/R_a$, $\alpha = (R_a/\sigma_R)^2$, $\theta = \sigma_R^2/R_a$ et la fonction Gamma : $\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} \exp(-t) dt$.

Le rayon s'écrit $R_k = (k + 1/2)\Delta R$ avec $k = 0, \dots, k_{\text{max}}$ et $\Delta R = a(2\pi/3)^{-1/3}$, avec a le paramètre de maille. Ainsi, R_k croit avec un pas constant, et chaque fois que R_k augmente d'un pas, l'augmentation du volume correspond exactement à un nombre entier de cellules unitaires.

Ces deux distributions donnent des résultats comparables, et on ne présente, à la figure 5.17, que la distribution gamma utilisée pour ajuster le profil des réflexions magnétiques. Les paramètres d'ajustement sont alors : $R_a = 2.9(3)$ nm et $\sigma_R = 2.6(3)$ nm. En général, le maximum de $P_\gamma(R_k)$ donne la taille de domaine la plus probable [70]. On constate alors, à la figure 5.17, que la distribution décroît de façon monotone. Elle peut d'ailleurs être approximée par une fonction exponentielle proportionnelle à $\exp(-R_k/U)$, avec $U = 1.68(5)$ nm. Ainsi, les domaines les plus probables ne contiendraient que quelques spins, ce qui, d'un point de vue de la diffraction, ne contribue qu'à un bruit de fond plat dans le profil. Cette explication n'est donc pas adaptée pour comprendre l'élargissement des réflexions magnétiques, qui serait alors dû à une diffusion quasi-élastique.

Une telle situation est représentée à la figure 5.18. On note \mathbf{K}_f le vecteur d'onde final dans le cas d'une diffusion élastique, et $\Delta\mathbf{K}_f$ est la contribution qu'on ajoute à \mathbf{K}_f pour tenir compte du caractère quasi-élastique. On a de plus $|\mathbf{K}_i| = |\mathbf{K}_f| = 2\pi/\lambda$.

On va chercher à estimer une borne inférieure pour le temps caractéristique de fluctuation des spins. Pour cela, et afin de simplifier les calculs, on fait différentes hypothèses. On considère que $\Delta\mathbf{K}_f$ appartient au plan de diffusion et on prend $\Delta K_f/K_f \ll 1$. Le transfert d'énergie entre le neutron et l'échantillon s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{\hbar^2}{2m_n} [(\mathbf{K}_f + \Delta\mathbf{K}_f)^2 - \mathbf{K}_i^2] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_n} 2K_f \Delta K_f \cos \varphi \end{aligned} \quad (5.8)$$

On note ΔQ la demi-largeur à mi-hauteur du profil intrinsèque : on a alors, en se reportant à la figure 5.16, $\Delta Q = 0.0075 \text{ \AA}^{-1}$. Or, l'élargissement des réflexions est dû à la composante de $\Delta\mathbf{K}_f$ perpendiculaire à \mathbf{K}_f ; ainsi, si φ est égal à zéro, on ne verra aucun élargissement des réflexions. On peut alors relier ΔK_f et ΔQ (voir figure 5.18) :

$$\Delta K_f = \Delta Q / \sin \varphi \quad (5.9)$$

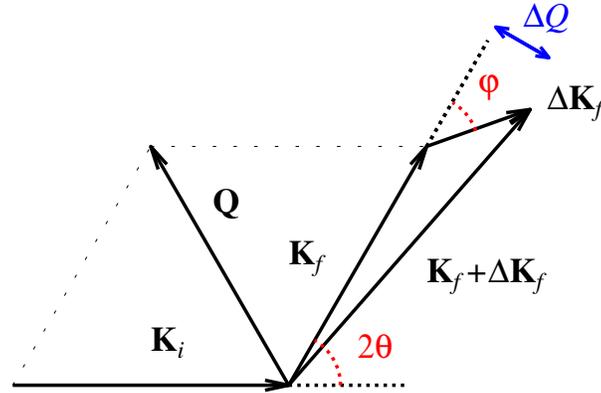


FIGURE 5.18 – Schéma de la diffusion quasi-élastique ; \mathbf{K}_i et \mathbf{K}_f sont respectivement les vecteurs d'onde incident et final du neutron, et le terme $\Delta\mathbf{K}_f$ permet de tenir compte du caractère quasi-élastique de la diffusion du neutron. En bleu, ΔQ qui représente la demi-largeur à mi-hauteur du profil intrinsèque obtenu dans une telle configuration.

Pour les calculs, on prend $\varphi = \pi/4$; on obtient alors : $\Delta E \sim 80 \mu\text{eV}$. En utilisant la relation d'incertitude d'Heisenberg reliant l'énergie au temps, on a :

$$\tau_{\text{ND}} > \hbar/\Delta E \sim 8 \times 10^{-12} \text{ s} \quad (5.10)$$

Ainsi, la borne temporelle déduite des mesures de diffraction du neutron est cohérente avec les ordres de grandeurs obtenus par μSR et écho de spin du neutron.

D'autres groupes de recherche ont estimé le ou les temps caractéristique(s) associé(s) à la dynamique de spins. Tout d'abord, Mirebeau *et al.* ont réalisé des mesures de rétro-diffusion du neutron sur le spectromètre IN16 de l'Institut Laue Langevin. Ils ont sondé une gamme de vecteurs de diffusion compris entre 0.1 et 1.9 \AA^{-1} , divisée en cinq bandes qui sont mises en évidence par les flèches à la figure 5.5 : ils ont ainsi sondé trois bandes hors des pics de Bragg (flèches noires) et deux au niveau des pics de Bragg (flèches blanches). En mesurant la demi-largeur à mi-hauteur Γ de la contribution quasi-élastique au signal mesuré, et en utilisant la relation $\tau_{\text{BS}} = \hbar/\Gamma$, ils déduisent le temps caractéristique des fluctuations en fonction de la température (voir figure 5.19). Cette gamme de temps est comprise entre 0.1×10^{-9} et 1.6×10^{-9} s, les temps les plus courts correspondants à l'ordre à courte portée.

Ces résultats sont cohérents avec ceux que nous avons obtenus avec les mesures d'écho de spin du neutron dans la zone de transition. Ils suggèrent de plus, dans cette gamme de températures, une indépendance du temps de fluctuations vis-à-vis du vecteur de diffusion Q . En effet, les mesures d'écho de spin du neutron ont été réalisées avec $Q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$, alors que les résultats présentés à la figure 5.19 ont été obtenus pour $Q = 1.1 \pm 0.3 \text{ \AA}^{-1}$. Cependant, en dessous de la température de transition, Mirebeau *et al.* obtiennent un temps caractéristique des fluctuations de l'ordre de 10^{-9} s : un tel temps aurait dû être observé dans les mesures d'écho de spin du neutron, sensibles jusqu'à 8×10^{-9} s. Or, comme on peut le constater sur la figure 5.14, les spectres obtenus pour les températures inférieures ou égales à 0.80 K ne présentent aucune relaxation,

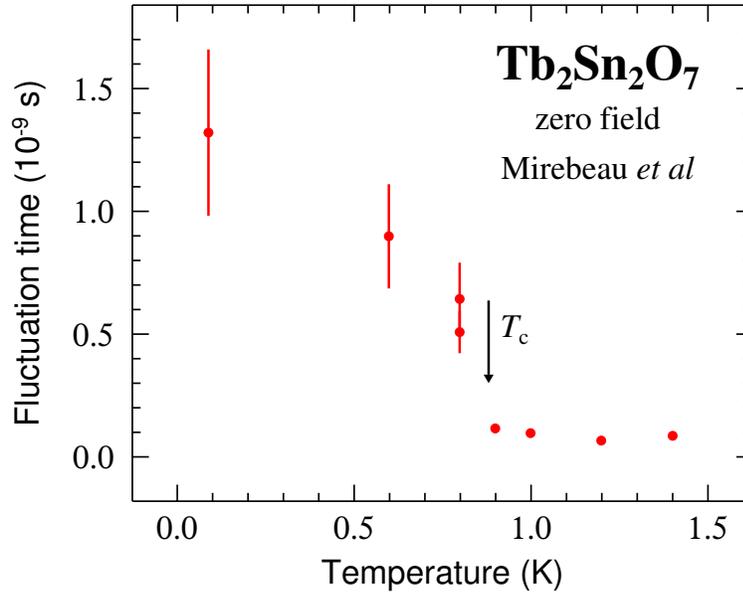


FIGURE 5.19 – Temps caractéristique de fluctuations en fonction de la température et déterminé par des mesures de rétro-diffusion du neutron, réalisées par Mirebeau *et al.* [64]. On ne présente ici que le τ_{BS} obtenu pour $Q = 1.1 \pm 0.3 \text{ \AA}^{-1}$; les résultats sont similaires dans la bande du pic (220).

qui serait caractéristique de fluctuations. Cette différence entre les deux types de mesures reste inexpliquée pour le moment. On peut toutefois penser qu'en dessous de la température de transition, les fluctuations dépendent du vecteur de diffusion. Ainsi, les résultats obtenus pour des vecteurs de diffusion très différents peuvent conduire à une dynamique différente. Aussi, on rappelle que le moment magnétique de ce composé a une composante ferromagnétique et une autre antiferromagnétique. Or, aux petits vecteurs de diffusion (c'est-à-dire tels que $Q \ll 2\pi/R_{nn} \simeq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$, avec $R_{nn} \sim 3.5 \text{ \AA}$, la distance entre plus proches voisins magnétiques), on est sensible à la composante ferromagnétique, tandis qu'aux plus grands vecteurs de diffusion ($Q \gtrsim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$), on a accès à la composante antiferromagnétique. On peut alors penser que la composante ferromagnétique est statique (ce qui expliquerait qu'on ne voit aucune dynamique en dessous de T_c avec les mesures d'écho de spin du neutron réalisées à $Q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$), tandis que la composante antiferromagnétique est dynamique et serait responsable des fluctuations observées par les mesures de rétro-diffusion du neutron faites par Mirebeau *et al.* (à $Q = 1.1 \pm 0.3 \text{ \AA}^{-1}$).

Un autre groupe de recherche, Rule *et al.*, a estimé ce temps de fluctuations. Ils ont, pour cela, réalisé des mesures de diffraction de neutrons polarisés, sur l'instrument D7, à l'Institut Laue Langevin [78]. On présente à la figure 5.20 leurs résultats. Pour ne mesurer que la diffraction élastique, ils insèrent sur le faisceau de neutrons incidents des choppers de Fermi. Le transfert d'énergie possible entre les neutrons et l'échantillon est alors compris entre -0.15 et 0.15 meV. Le bruit de fond est alors significativement réduit, ce qui suggère la présence des fluctuations de spins. Rule *et al.* estiment alors que le taux de fluctuations est supérieur ou égal à 0.04 THz, ce qui correspond à un temps associé inférieur ou égal à 2.5×10^{-11} s.

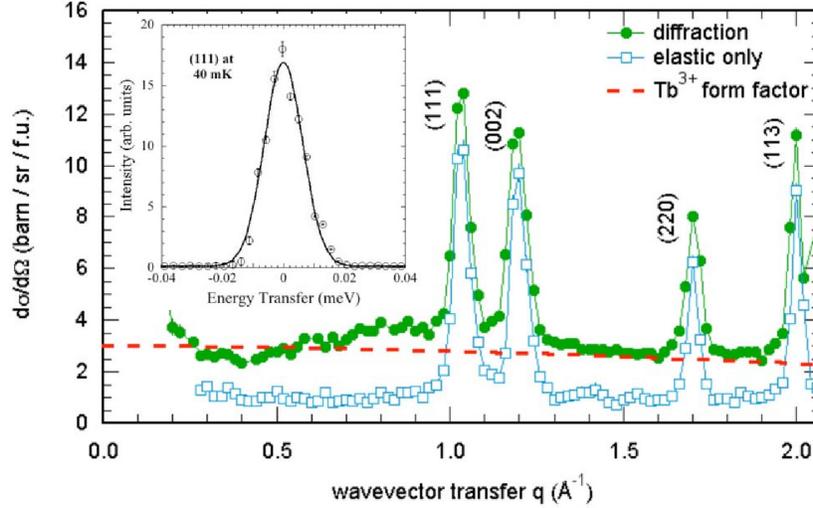


FIGURE 5.20 – Spectre de diffraction enregistré à 60 mK (en vert) par Rule *et al.* [78]. En bleu est représentée la contribution élastique et en rouge le facteur de forme de Tb^{3+} .

Il est donc possible qu'il existe un temps caractéristique de fluctuations inférieur à 10^{-10} s, que l'on n'aurait pas observé par écho de spin du neutron. Ceci confirmerait la présence d'un mécanisme complexe de relaxation, caractérisé par plusieurs temps de fluctuations. On rappelle de plus que la valeur obtenue par l'analyse des données de μ SR est un ordre de grandeur et qu'il n'est pas, de ce fait, incompatible avec le résultat de Rule *et al.* En effet, si on considère par exemple une erreur d'un facteur deux sur le champ local B_{loc} (c'est-à-dire qu'il peut être compris entre 0.1 et 0.4 T), le temps caractéristique $\tau_{\mu SR}$ varie d'un facteur quatre : la gamme de temps comprise entre 0.25 et 4×10^{-10} s est donc raisonnable. De plus, ce temps obtenu par Rule *et al.* est également cohérent avec la borne déduite des mesures de diffraction de neutrons sur poudre (voir équation 5.10).

On résume, à la figure 5.21 les temps caractéristiques de fluctuations obtenus par les différentes techniques, et par les différents groupes de recherche, pour des températures inférieures à la température de transition. Les gammes de temps mises en évidence sur ce schéma suggèrent donc bien l'existence de plusieurs temps de fluctuation, caractéristiques de la dynamique de spins.

5.7 Conclusion

Ainsi, dans ce chapitre, et comme pour le composé $Tb_2Ti_2O_7$, on a constaté que la détermination des niveaux d'énergie de champ cristallin basée sur la seule symétrie trigonale n'est pas suffisante. Elle ne permet pas en effet d'expliquer l'existence d'un singulet fondamental et d'un premier singulet excité mise en évidence par l'étude de la chaleur spécifique et de la variation d'entropie associée. Une distorsion tétragonale suivant la direction cristallographique [001] permet quant à elle de comprendre cet éclatement du doublet fondamental, aussi bien pour $Tb_2Sn_2O_7$ que pour $Tb_2Ti_2O_7$.

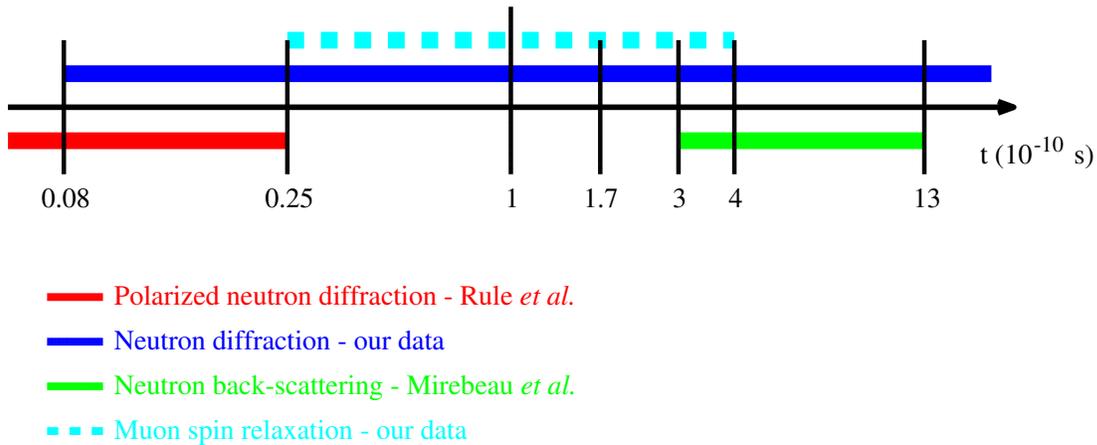


FIGURE 5.21 – Résumé des différents temps de fluctuations présentées dans ce chapitre, pour $T \leq T_c$, et obtenues par diverse techniques expérimentales : diffraction de neutrons polarisés (en rouge) par Rule *et al.* [78], diffraction de neutrons (en bleu) par Chapuis *et al.* [16], rétro-diffusion de neutrons (en vert) par Mirebeau *et al.* [64] et relaxation du spin du muon (en bleu clair) par Dalmas *et al.* [23]. Dans la mesure où les mesures μ SR conduisent à un ordre de grandeur, on a représenté par des traits pointillés la plage de valeurs acceptables déduites de l'analyse de ces mesures (voir texte principal). A noter que pour ce schéma récapitulatif, on n'a pas tenu compte des vecteurs de diffusion auxquels ces temps ont été obtenus. De plus, on ne trace pas les résultats d'écho de spin du neutron : l'absence de décroissance des spectres enregistrés en dessous de T_c suggèrent des temps caractéristiques très grands par rapport à l'échelle de cette figure.

De plus, on a vu que le mécanisme de dynamique de spins était complexe, caractérisé par plusieurs temps de fluctuations. Les différentes mesures réalisées ont permis d'en déterminer deux, un de l'ordre de 10^{-10} s, et un autre inférieur ou égal à 2.5×10^{-11} s.

Chapitre 6

$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, antiferromagnétique de type XY

6.1 Caractérisation de l'échantillon

L'échantillon de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été fabriqué par le groupe IMAPEC du CEA/Grenoble, par la technique de fusion de zone (voir partie 2.1.2). Les poudres commerciales TiO_2 et Er_2O_3 sont d'abord broyées, mélangées et subissent des traitements thermiques à l'air à 1180°C puis à 1350°C , sur plusieurs jours. La réaction s'écrit :



La fusion de zone se fait alors sous flux d'oxygène, à une vitesse de 2 mm/h. On obtient alors un barreau monocristallin, de couleur rosée (voir figure 6.1).

A noter que pour ce composé, contrairement à $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (voir partie 4.1), il n'y a pas de problème de valence pour la terre rare : il n'existe qu'une seule valence pour l'erbium, Er^{3+} .

La première étape dans l'étude de ce composé a été sa caractérisation. Pour cela, on a réalisé des mesures de diffraction de poudre par rayons X, avec la radiation K_α du cobalt. On présente le spectre obtenu à la figure 6.2. Comme le montre la différence (en bleu) entre les spectres observé (en rouge) et calculé (en noir), toutes les raies ont pu être indexées en utilisant le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. On peut donc penser qu'il n'y a aucune phase parasite dans ce composé.

De plus, l'échantillon a subi un certain nombre de traitements thermiques, et des mesures de chaleur spécifique, réalisées avec le PPMS, ont permis de voir l'influence

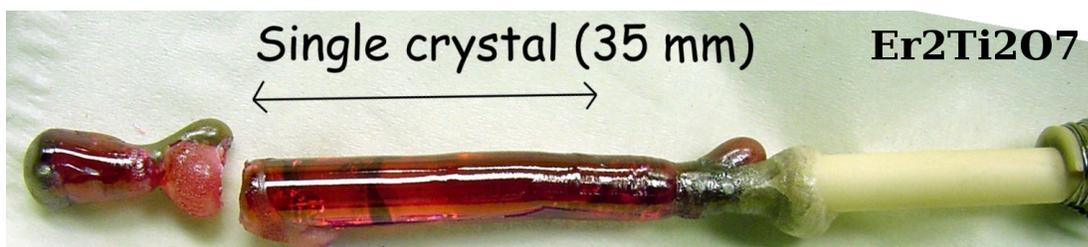


FIGURE 6.1 – Cristal de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, à la sortie du four à image.

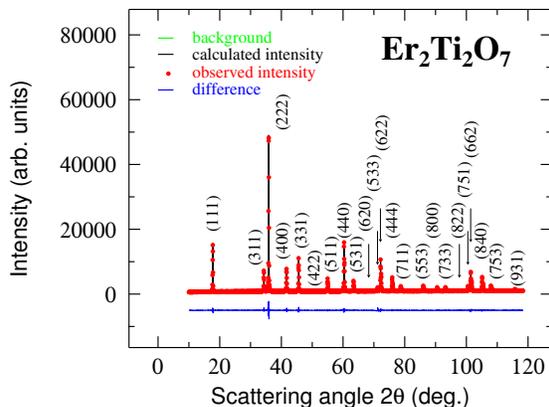


FIGURE 6.2 – Spectre obtenu par diffraction de poudre par rayons X : en rouge, l’intensité observée ; en noir, l’intensité calculée ; en vert, le bruit de fond (caché par les données expérimentales) et en bleu, la différence entre les intensités observée et calculée, translatée de -5000 pour plus de clarté.

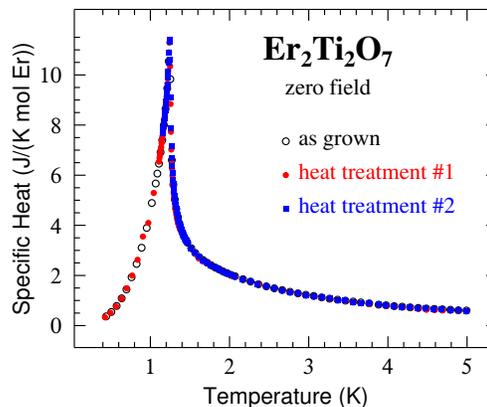


FIGURE 6.3 – Chaleur spécifique mesurée avec le PPMS en fonction de la température : en noir, l’échantillon à sa sortie de croissance ; en rouge et en bleu, après des traitements thermiques. Les détails de ces traitements thermiques sont présentés dans le texte principal.

de ces traitements. A la figure 6.3, on présente la chaleur spécifique de l’échantillon à sa sortie de croissance - en noir -, après le traitement thermique #1 (7 jours sous un flux d’oxygène à 1150°C , suivi par un refroidissement lent jusqu’à 400°C) - en rouge - et après un second traitement thermique #2 (7 jours sous un flux d’argon à 1150°C , suivi par un refroidissement lent jusqu’à 400°C) - en bleu -.

On constate alors que les différents traitements thermiques n’ont aucune influence sur la chaleur spécifique, et on observe un pic bien défini, caractéristique d’une transition de phase pour une température $T_N = 1.245(3)$ K. Dans la littérature, on trouve des résultats du même ordre de grandeur : 1.25 K d’après Blöte *et al.* [9] et $1.173(2)$ K d’après Champion *et al.* [14].

6.2 Susceptibilité et indice de frustration

Les mesures d’aimantation, qui permettent de déduire la susceptibilité du composé, ont été réalisées avec le MPMS. L’échantillon a été découpé de telle manière qu’il ait une forme allongée, de base carrée, dont la plus grande dimension est environ 5 fois plus grande que la petite. On applique un champ magnétique de 1 mT suivant l’axe cristallographique $[111]$ qui correspond à la grande dimension de l’échantillon. Ainsi, on réduit au mieux le champ démagnétisant au sein de l’échantillon. On choisit cette valeur de champ magnétique pour pouvoir, par la suite, comparer nos résultats à ceux présentés par Bramwell *et al.* [12]. On peut alors tracer l’inverse de la susceptibilité en fonction de la température (voir figure 6.4), et en déduire la température de Curie-Weiss en ajustant les données mesurées au dessus de 100 K par la loi de Curie-Weiss (voir équation 4.3).

On obtient alors une température de Curie-Weiss de $-17.5(3)$ K, le signe “moins”

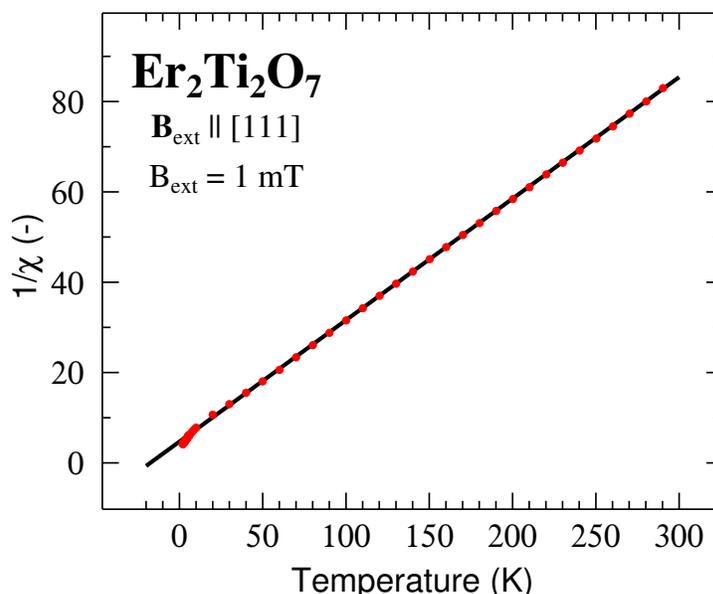


FIGURE 6.4 – Inverse de la susceptibilité en fonction de la température : en rouge, les données expérimentales ; en noir, l’ajustement par la loi de Curie-Weiss.

caractérisant le comportement antiferromagnétique du composé, tout comme le composé $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. On peut comparer notre résultat à celui obtenu par la même méthode par Bramwell *et al.* [12] : ils donnent $\theta_{\text{CW}} = -22.3(3) \text{ K}$, soit une différence de 24% entre les deux résultats. A noter que Bramwell *et al.* utilisent les données mesurées entre 20 et 50 K pour déduire la température de Curie-Weiss, alors que nous considérons des données enregistrées jusqu’à 300 K.

On déduit également de cet ajustement la constante de Curie : $C = 3.72(4) \text{ K}$. En utilisant la relation 4.4, on déduit le moment paramagnétique : $\mu_{\text{para}} = 9.6(1) \mu_{\text{B}}$, ce qui est cohérent avec la valeur pour l’ion libre (voir équation 4.5) : $\mu_{\text{para}} = 9.58 \mu_{\text{B}}$, et assez différent de la valeur proposée par Bramwell *et al.* : $\mu_{\text{para}} = 8.936(4) \mu_{\text{B}}$.

D’autre part, si on s’intéresse plus particulièrement aux basses températures, en dessous de 5 K, la susceptibilité présentée par Bramwell *et al.* fait apparaître une différence entre les refroidissements sous champ et en champ nul (figure 6.5, à gauche).

On a fait le même type de mesures, afin de savoir si notre échantillon présentait le même comportement. Pour le refroidissement en champ nul, on a annulé le champ magnétique à 300 K, on a diminué la température jusqu’à 2 K et on a appliqué un champ magnétique de 1 mT. Pour le refroidissement sous champ, le champ magnétique de 1 mT a été appliqué dès 300 K, et on a diminué la température en présence de ce champ magnétique. Les résultats obtenus sont tracés à la figure 6.5, à droite. Et on ne constate aucune différence entre les deux types de refroidissements. Si on compare les valeurs de susceptibilité, on constate qu’à basse température, vers 2 K, nos données sont similaires à celles de Bramwell *et al.* en refroidissement sous champ ($\chi \sim 0.024$). En revanche, à plus haute température, vers 5 K, la susceptibilité mesurée par Bramwell *et al.* atteint des valeurs plus basses que celle que nous avons obtenue (environ 0.014 pour eux, et 0.017 pour nous). Ces différences entre les données de Bramwell *et al.* et les nôtres ne sont pas encore expliquées.

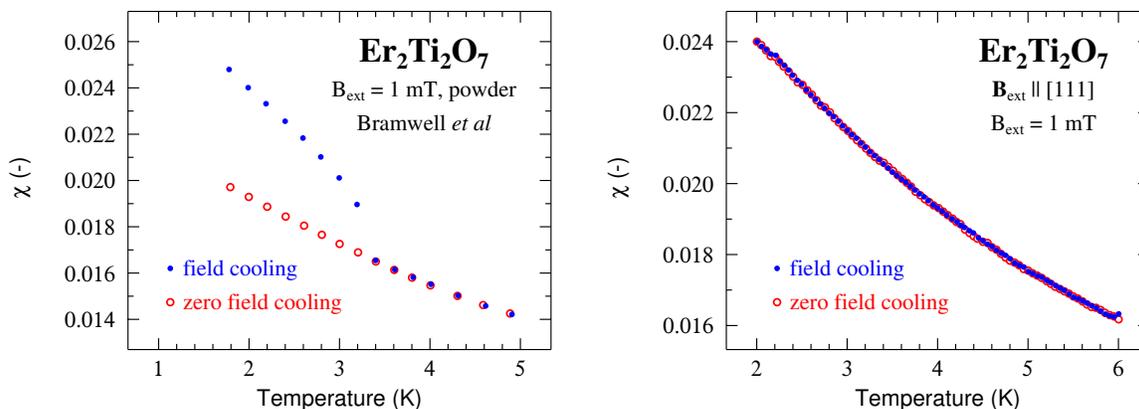


FIGURE 6.5 – Susceptibilité en fonction de la température, pour un refroidissement sous champ (en bleu) et pour un refroidissement en champ nul (en rouge). À gauche, les résultats de Bramwell *et al.* [12]; à droite nos mesures.

Avant d’analyser plus précisément la chaleur spécifique, on peut déterminer l’indice de frustration (voir partie 1.1). De $T_N = 1.245(3) \text{ K}$ et $\theta_{\text{CW}} = -17.5(3) \text{ K}$, on déduit $f \sim 14$, ce qui vérifie bien la condition de frustration $f \geq 5$.

6.3 Etude de la chaleur spécifique

On a montré à la partie 6.1 que les traitements thermiques n’avaient aucune influence sur les courbes de chaleur spécifique. On va maintenant comparer nos résultats à ceux publiés dans la littérature. On présente alors, à la figure 6.6, nos résultats obtenus avec le PPMS (en rouge) et avec le cryostat à dilution (en vert), ceux de Siddharthan *et al.* [81] (en bleu) et ceux de Blöte *et al.* [9] (en noir).

On constate alors que les résultats obtenus par Blöte *et al.* sont très différents des nôtres et de ceux de Siddharthan *et al.* (jusqu’à un facteur 3, pour une température de 0.25 K). On ne sait pas d’où provient cette différence. Cependant, même si on ne comprend pas entièrement la méthode de mesure de Blöte *et al.*, elle semble être différente de la nôtre et de celle de Siddharthan *et al.* : en effet, Blöte *et al.* n’utilisent pas de cryostat à dilution. De plus, Blöte *et al.* mélangent leur échantillon sous forme de poudre à de la graisse Apiezon N; mais on ne sait pas s’ils ont soustrait cette contribution de leur mesure totale de chaleur spécifique, ce que nous avons fait pour nos mesures. On rappelle en effet que pour les mesures de chaleur spécifique en dilution, on soustrait à la chaleur spécifique totale mesurée les contributions de la graisse et du support (voir partie 2.2). Par conséquent, dans la suite, on ne va considérer que nos différentes mesures (dilution et PPMS) et celles de Siddharthan *et al.*.

Dans un premier temps, nous allons étudier la contribution nucléaire à la chaleur spécifique. Cette contribution est la conséquence de l’éclatement Zeeman dû à l’interaction hyperfine entre le spin nucléaire de l’isotope d’erbium ^{167}Er ($I_N = 7/2$, abondance de 23%) et le champ hyperfin effectif créé essentiellement par les électrons de l’atome. On néglige ici le terme quadrupolaire (voir la référence [62]). On a donc, pour la contri-

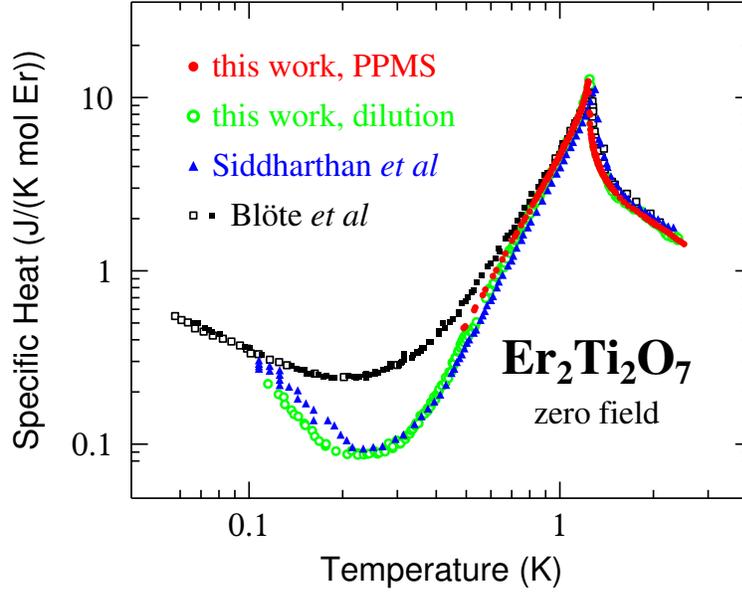


FIGURE 6.6 – Chaleur spécifique en fonction de la température en échelle log-log. En rouge, la mesure avec le PPMS; en vert, celle en dilution; en bleu, les données de Siddharthan *et al.* [81]; et en noir, celles de Blöte *et al.* (on remarque l'utilisation de deux symboles, qui permettent de différencier les deux échantillons mesurés) [9].

bution nucléaire de la chaleur spécifique (voir partie 4.5) :

$$\frac{C_N(T)}{R} = 0.23 \left(\frac{\Delta_N}{T} \right)^2 \frac{\left[\sum_{j=0}^7 j^2 \exp\left(-j \frac{\Delta_N}{T}\right) \right] \left[\sum_{j=0}^7 \exp\left(-j \frac{\Delta_N}{T}\right) \right] - \left[\sum_{j=0}^7 j \exp\left(-j \frac{\Delta_N}{T}\right) \right]^2}{\left[\sum_{j=0}^7 \exp\left(-j \frac{\Delta_N}{T}\right) \right]^2} \quad (6.2)$$

avec Δ_N l'énergie entre deux niveaux éclatés; le pré-facteur 0.23 représente l'abondance de l'isotope ^{167}Er , le seul à posséder un spin nucléaire non nul.

On ajuste les données de chaleur spécifique obtenues à basse température, où la seule contribution est la contribution nucléaire. On rappelle que le PPMS ne permet pas de descendre à des températures assez basses pour voir apparaître la contribution nucléaire : on ne considère donc que les données obtenues avec le cryostat à dilution et celles de Siddharthan *et al.*. A la figure 6.7, on présente les différents jeux de données ainsi que le résultat des ajustements.

L'ajustement conduit, pour les données de Siddharthan *et al.*, à $\Delta_N = 19.5(5)$ mK et pour les nôtres, à $\Delta_N = 17.5(3)$ mK.

De plus, avec ces valeurs de Δ_N , on peut en déduire le moment magnétique de l'atome d'erbium μ^{SH} , déduit de la contribution nucléaire à la chaleur spécifique, en utilisant la relation 4.19 adaptée au cas de l'erbium, c'est-à-dire :

$$k_B \Delta_N = \gamma_{\text{Er}} \hbar B_{\text{hf}} \quad (6.3)$$

On obtient alors respectivement $B_{\text{hf}} = 332(8)$ et $298(5)$ T pour les données de

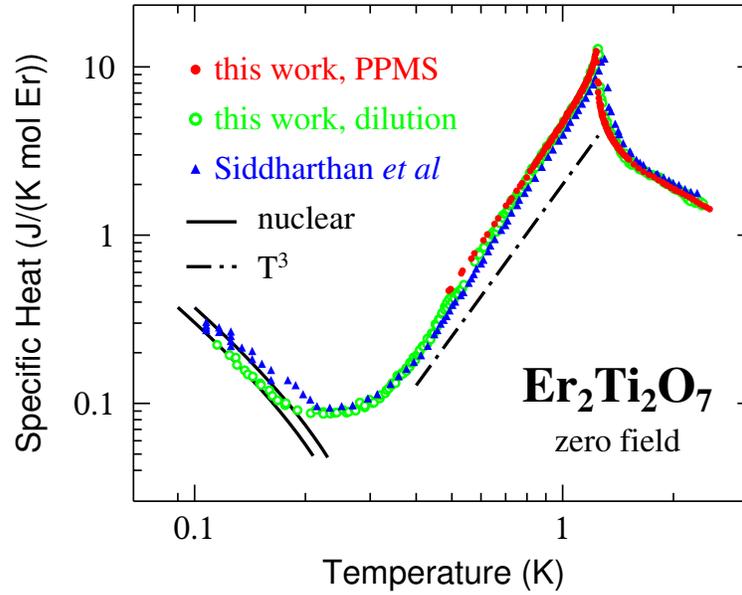


FIGURE 6.7 – Chaleur spécifique en fonction de la température en échelle log-log. En rouge, la mesure avec le PPMS; en vert, celle en dilution; en bleu, les données de Siddharthan *et al.* [81]; et en trait continu noir, l’ajustement de la contribution nucléaire de chaque jeu de données et en trait mixte noir, une courbe proportionnelle à T^3 .

| | | |
|------------------------------------|--------------------|--|
| champ cristallin | μ^{CF} | $3.2 \mu_{\text{B}}$ |
| diffraction de neutrons | μ^{ND} | $3.01(5) \mu_{\text{B}}$ [14] |
| polarimétrie neutronique sphérique | μ^{SNP} | $3.25(9) \mu_{\text{B}}$ [69] |
| chaleur spécifique nucléaire | μ^{SH} | $3.8(1)$ [81] et $3.4(1) \mu_{\text{B}}$ |

TABLE 6.1 – Moments magnétiques déduits de l’étude du champ cristallin, de la diffraction de neutrons réalisée par Champion *et al.* [14], de polarimétrie neutronique sphérique réalisée par Poole *et al.* [69], de l’analyse de la contribution nucléaire de la chaleur spécifique, mesurée par nous et par Siddharthan *et al.* [81].

Siddharthan *et al.* et les nôtres. Sachant que la constante hyperfine pour l’ion Er^{3+} est égal à $87(1)\text{T}/\mu_{\text{B}}$ [79], on obtient les moments magnétiques, pour Siddharthan *et al.* et pour nous, $\mu^{\text{SH}} = 3.8(1)$ et $3.4(1) \mu_{\text{B}}$. Ce dernier résultat est cohérent avec la valeur trouvée à la partie 3.4.4 où l’étude du champ cristallin conduisait à un moment magnétique d’environ $3.2 \mu_{\text{B}}$. On résume dans le tableau 6.1 les moments magnétiques déduits des différentes mesures présentées dans ce chapitre ou dans la partie 3.4.4.

Connaissant désormais la contribution nucléaire, on peut la soustraire à la chaleur spécifique totale, afin d’obtenir la chaleur spécifique électronique à basse température (dans cette gamme de température, la contribution des phonons est négligeable). Pour un composé antiferromagnétique 3D qui ne présente aucun gap d’énergie, c’est-à-dire dont la relation de dispersion est linéaire en fonction du vecteur de diffusion, on s’attend à ce que la chaleur spécifique électronique soit proportionnelle à T^3 . En effet, dans l’approximation des petits k et donc des basses températures, la relation de dispersion peut s’écrire : $\hbar\omega(k) = Dk$, où D est une constante. Ainsi, l’énergie des magnons associée

est :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{mag}} &= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega(k)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(k)}{k_B T}\right) - 1} \\
 &= D \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{k^3 dk}{\exp\left(\frac{Dk}{k_B T}\right) - 1}
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

A noter qu'on a considéré ici un espace des k isotrope, ce qui nous permet d'écrire $d^3\mathbf{k} = 4\pi k^2 dk$. En posant $x = (Dk)/(k_B T)$, et en utilisant la relation :

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \frac{\pi^4}{15} \tag{6.5}$$

Ainsi, on obtient :

$$E_{\text{mag}} = \frac{\pi^2}{30} \frac{k_B^4}{D^3} T^4 \tag{6.6}$$

En dérivant par rapport à la température, on en déduit alors la chaleur spécifique des magnons, proportionnelle à T^3 :

$$C_{\text{mag}} = \frac{2\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{D^3} T^3 \tag{6.7}$$

On trace alors, à la figure 6.7, en plus des différentes données de chaleur spécifique électronique, la courbe proportionnelle à T^3 . En échelle log-log, cette courbe est une droite. On constate que nos données et celles de Siddharthan s'écartent de cette loi en T^3 .

Si on ajuste plus précisément les données par une loi en T^β , on trouve respectivement $\beta = 3.3(1)$, $3.6(2)$ et $3.5(1)$ pour les données du PPMS, de la dilution et de Siddharthan *et al.*. Dans les trois cas, la chaleur spécifique électronique ne suit pas la loi en T^3 : on peut donc penser que l'hypothèse d'une relation de dispersion linéaire n'est pas valable dans la gamme de température étudiée.

Enfin, on s'intéresse aux données obtenues au dessus de T_N . On cherche à exprimer la chaleur spécifique paramagnétique de la façon suivante :

$$C_p(T) = C_{\text{sh}} \left(\frac{T - T_N}{T_N} \right)^{-\alpha} \tag{6.8}$$

où C_{sh} est une constante et α est appelé exposant critique. On précise qu'on n'a pas ajusté les données en dessous de T_N car la contribution, entre autres, des magnons modifie l'allure de la courbe de chaleur spécifique ; il est donc difficile d'en tirer l'exposant critique.

Pour les différents jeux de données (PPMS, dilution, Siddharthan *et al.*), l'exposant critique est compris entre 0.35 et 0.40 (voir figure 6.8). Plus précisément, si on ajuste sur une gamme de température comprise entre 1.25 et 2.5 K la chaleur spécifique avec la relation 6.8, on trouve $\alpha = 0.39(1)$, $0.36(1)$ et $0.38(1)$ pour les données respectives de Siddharthan *et al.*, du PPMS et de la dilution. Cette gamme de valeurs est très

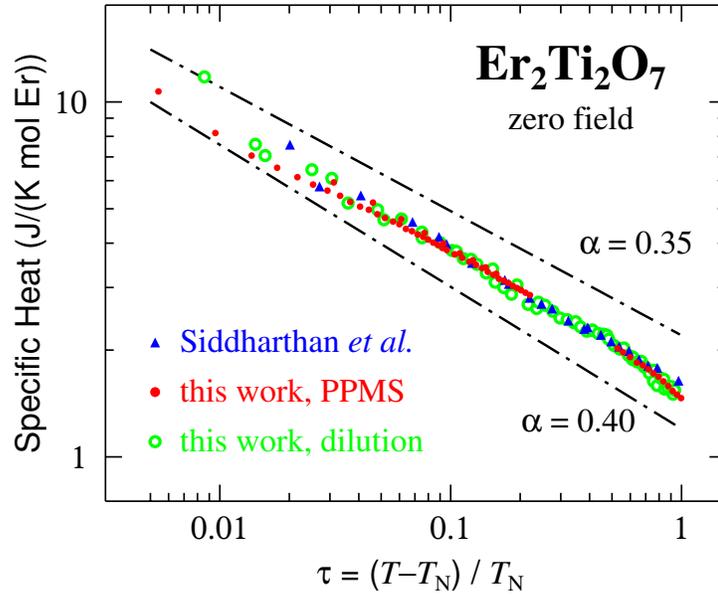


FIGURE 6.8 – Chaleur spécifique en fonction de τ , échelle réduite de température. En rouge, les données du PPMS; en vert celles obtenues avec le cryostat à dilution et en bleu celles de Siddharthan *et al.* [81]. Les traits mixtes noirs représentent les exposants critiques minimum et maximum entre lesquels les données sont comprises.

différente de l'exposant critique attendu pour un système de spins à trois dimensions XY ($\alpha = -0.015$) ou Heisenberg ($\alpha = -0.134$) [68]. Par contre, on est plus proche des valeurs attendues pour un empilement de réseaux triangulaires antiferromagnétiques, où $\alpha = 0.34(6)$ pour des spins XY et $0.24(8)$ pour des spins Heisenberg, d'après des simulations de Monte Carlo [47].

On peut également définir trois autres exposants critiques, α' , γ' et β , définis pour $T \leq T_N$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 C_p(T) &= C'_{\text{sh}} \left(\frac{T_N - T}{T_N} \right)^{-\alpha'} \\
 \chi(T) &= C_{\text{susc}} \left(\frac{T_N - T}{T_N} \right)^{-\gamma'} \\
 M(T) &= C_{\text{aim}} \left(\frac{T_N - T}{T_N} \right)^{-\beta}
 \end{aligned} \tag{6.9}$$

avec χ la susceptibilité, M l'aimantation, C'_{sh} , C_{susc} et C_{aim} des constantes.

La valeur de l'exposant critique β a été déterminée par Champion *et al.*. Ils trouvent comme valeur : $\beta = 0.33(2)$ [14]. Or, il existe une relation entre les trois exposants critiques définis précédemment : il s'agit de l'inégalité dite de Rushbrooke (voir par exemple la référence [17]) :

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \tag{6.10}$$

D'après les lois d'échelle, on peut identifier les exposants critiques associés à la chaleur spécifique de part et d'autre de la transition : $\alpha' = \alpha$. On peut faire de même pour

la susceptibilité : $\gamma' = \gamma$. De plus, d'après les résultats du groupe de renormalisation, l'inégalité de Rushbrooke (relation 6.10) est une égalité. On a ainsi :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (6.11)$$

On peut donc en déduire l'exposant γ . On a ainsi $\gamma = 0.95(5)$, $0.98(5)$ et $0.96(5)$ en utilisant l'exposant α résultant des données respectives de Siddharthan *et al.*, du PPMS et de la dilution. Ces résultats sont cohérents avec la valeur prédite par la théorie de champ moyen de Ginzburg-Landau : $\gamma = 1$ [17]. Comme pour l'exposant α , les exposants γ ainsi obtenus sont assez différents de ceux attendus pour un système de spins à trois dimensions XY ($\gamma = 1.32$) ou Heisenberg ($\gamma = 1.40$) [68]. Ils sont également peu cohérents avec les valeurs attendues pour un empilement de réseaux triangulaires antiferromagnétiques avec des spins XY ($\gamma = 1.13(5)$) ou Heisenberg ($\gamma = 1.17(7)$) [47]. Pour confirmer les valeurs obtenues à partir de la relation 6.11, on pourrait réaliser des mesures de susceptibilité (décalage en fréquence) par relaxation du spin du muon, le MPMS ne permettant pas d'atteindre des températures suffisamment basses.

6.4 Etude de l'entropie magnétique

Pour déterminer la chaleur spécifique magnétique C_m , il faut soustraire, comme on l'a vu à la partie 4.5 pour le composé $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, la contribution nucléaire et celle des phonons. La partie nucléaire a été étudiée dans la partie précédente, et pour la contribution des phonons, on utilise les mesures réalisées sur un composé isostructural, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, et on en déduit la chaleur spécifique du réseau avec la relation 4.20. Ici, compte tenu des masses molaires des composés d' $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et d' $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, on a $r = 0.843$ (d'après la relation 4.21). Ensuite, pour obtenir la variation d'entropie correspondante ΔS_m , on utilise la relation 4.22.

A la figure 6.9, on trace la chaleur spécifique magnétique obtenue avec le PPMS et le cryostat à dilution. On constate alors qu'il n'y a pas de différences entre les résultats de ces deux types de mesures, aux incertitudes de mesures près. On précise toutefois, qu'en pratique, les mesures de dilution s'étendent sur une gamme de températures comprises entre 0.1 K et 2.5 K, tandis que les mesures avec le PPMS sont comprises entre 0.4 K et 20 K. Dans l'insert sont tracées, en rouge, la chaleur spécifique totale, et en bleu la contribution nucléaire et celle des phonons. Le tracé principal, en rouge, représente la chaleur spécifique magnétique. A la figure 6.10 on a représenté la variation d'entropie correspondante.

On observe, à la figure 6.10, que la variation d'entropie dépasse $R \ln(2)$ vers une température de l'ordre de 9 K. Pour expliquer ce comportement, on rappelle tout d'abord (voir partie 3.4.4) que les deux premiers doublets excités pour $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont pour énergie 74 et 86 K [14]. On trace alors, à la figure 6.11, la chaleur spécifique et la variation d'entropie relative à trois doublets d'énergie égale à 0, 74 et 86 K. On constate alors que les doublets excités commencent à contribuer à la variation d'entropie dès 10 K environ. Ainsi, à la figure 6.10 la variation d'entropie observée pour des températures inférieures à 10 K et égale à $R \ln(2)$ correspond à la transition magnétique et au doublet fondamental, et celle pour des températures supérieures à 10 K est due aux doublets excités d'énergie 74 et 86 K.

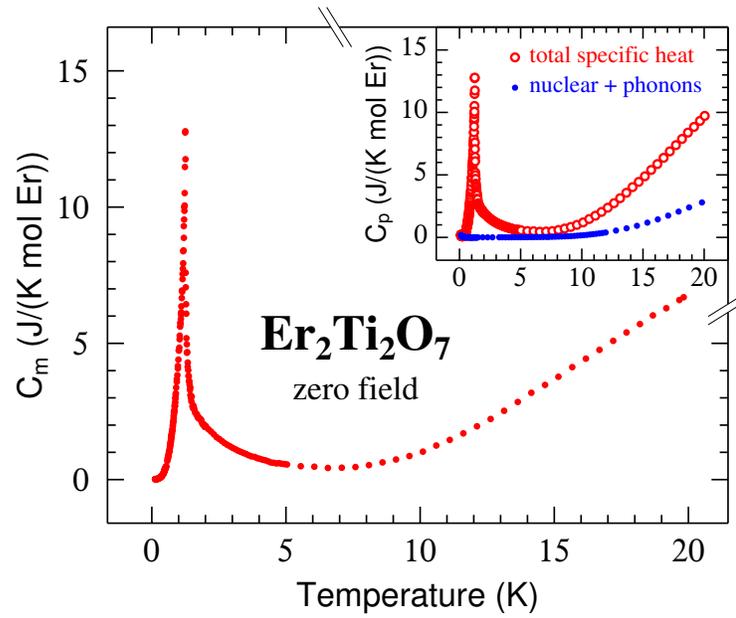


FIGURE 6.9 – Chaleur spécifique magnétique en fonction de la température : on a soustrait les contributions nucléaire et des phonons (en bleu dans l'insert) à la chaleur spécifique totale (en rouge, dans l'insert).

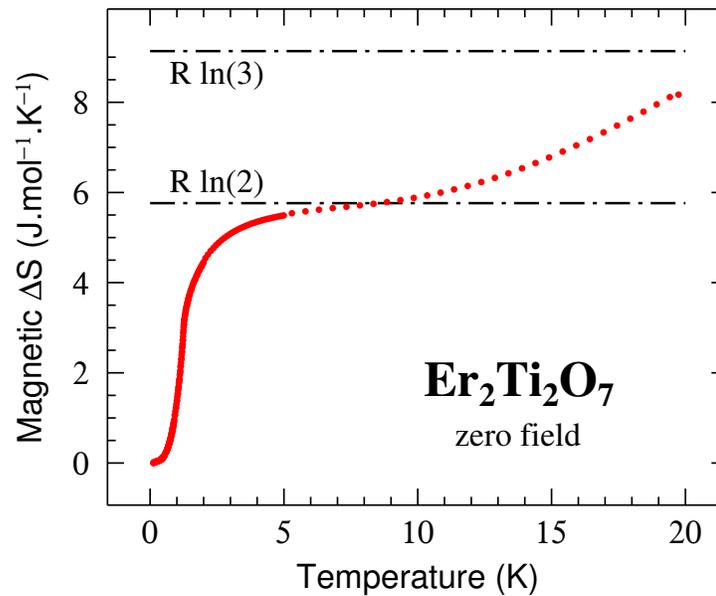


FIGURE 6.10 – Variation d'entropie magnétique correspondante à la chaleur spécifique magnétique : les traits mixtes noirs représentent $R \ln(2)$ et $R \ln(3)$.

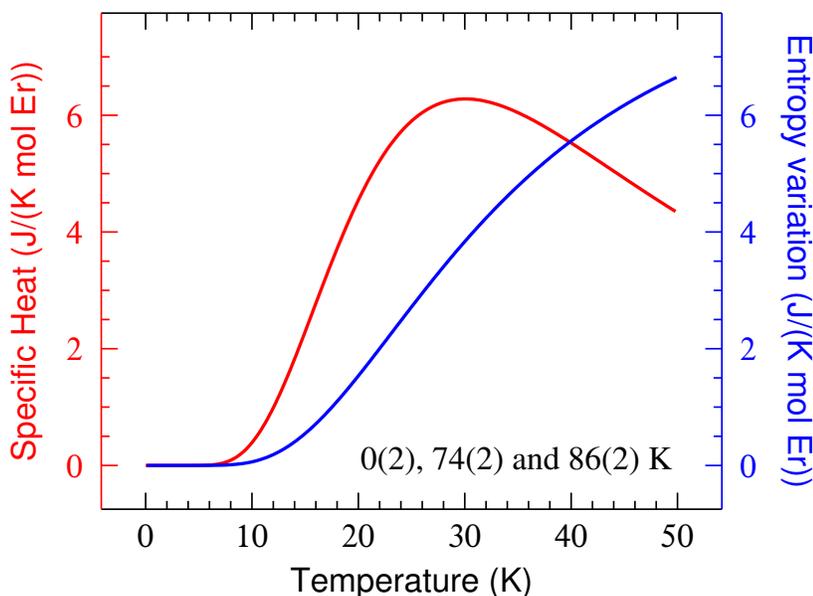


FIGURE 6.11 – Chaleur spécifique et variation d’entropie associée à trois doublets, à 0, 74 et 86 K. On constate que les doublets excités commencent à contribuer à la variation d’entropie pour $T \gtrsim 10$ K.

6.5 Diffraction de neutrons

Des mesures de diffraction de neutrons [14] et de polarimétrie neutronique sphérique [69] ont tout d’abord permis de déterminer la structure magnétique du composé, caractérisée par un vecteur d’onde de propagation $\mathbf{k} = 0$. A la figure 6.12, on trace un des six états fondamentaux : deux autres sont obtenus par des rotations globales discrètes, et les trois derniers en inversant le sens des spins des trois premiers.

On présente aussi les résultats de diffraction obtenus par les mesures de temps de vol du neutron réalisées par Ruff *et al.* [75]. Ils se sont alors intéressés au pic de Bragg (220), et ont fait les mesures pour trois champs magnétiques : 0, 0.5 et 3 T. On présente leurs résultats à la figure 6.13. Ils observent alors un élargissement du pic en champ nul, ce qui indique la coexistence entre un ordre à longue portée et des corrélations à courte portée. Pour mettre en évidence cette élargissement, on trace leurs données en champ nul dans une double échelle logarithmique, avec le nombre de coups en ordonnées, et $|Q - Q_{220}|$ en abscisses (on a déjà présenté ce type de tracé dans l’étude du composé de $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, à la partie 5.6).

Sur ce tracé, on fait figurer la résolution instrumentale, qui correspond, d’après Ruff *et al.* aux données à 3 T. Pour s’affranchir de la dispersion des points à 3 T, on a ajusté ceux-ci par une fonction gaussienne. C’est donc cette fonction gaussienne qui est tracée en bleu à la figure 6.14. Même si l’élargissement de la raie est moins évident que pour le composé $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (voir figure 5.16), il n’est pas négligeable pour autant. Ce tracé met donc bien en évidence l’élargissement observé par Ruff *et al.*. Comme pour $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, cet élargissement du pic de Bragg suggère une dynamique de spins à basse température.

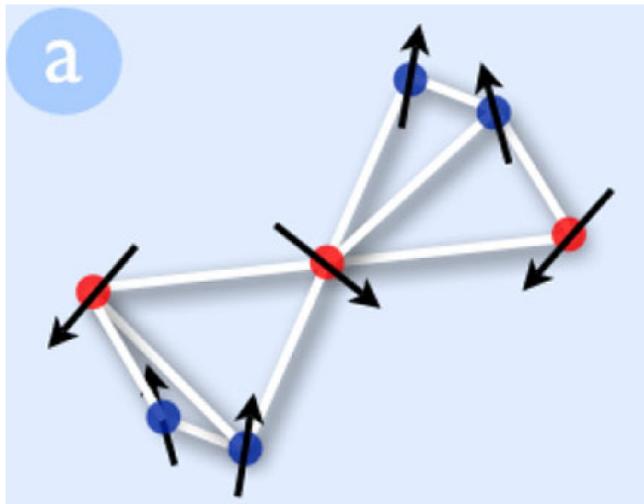


FIGURE 6.12 – Un des six états fondamentaux possibles : deux autres sont obtenus par des rotations globales discrètes, et les trois derniers en inversant le sens des spins des trois premiers. Chaque spin est perpendiculaire à l'une des directions locales $\langle 111 \rangle$. Ce schéma est extrait de la référence [75].

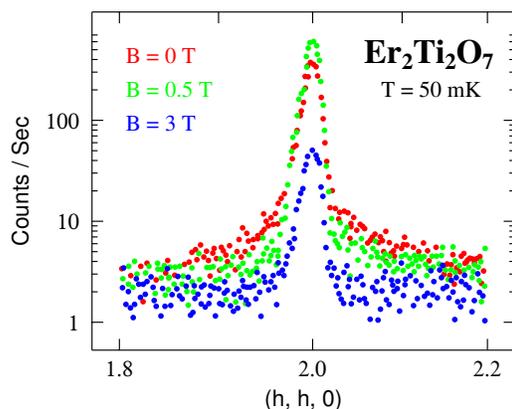


FIGURE 6.13 – Mesures de diffraction de neutrons réalisées par Ruff *et al.* [75], à une température de 50 mK, pour le pic de Bragg (220), et pour trois champs magnétiques : 0, 0.5 et 3 T.

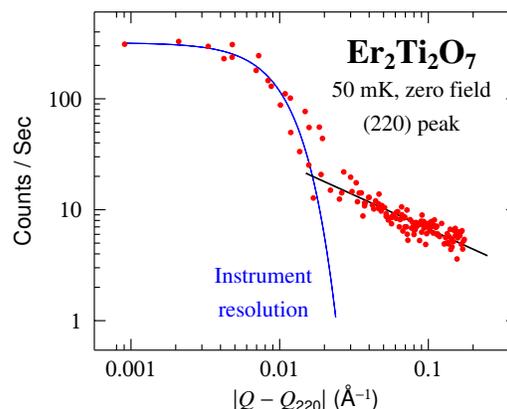


FIGURE 6.14 – Intensité de diffraction élastique de neutrons, tracée en fonction de $|Q - Q_{220}|$. En rouge, les données expérimentales obtenues par Ruff *et al.* [75]; en bleu la résolution expérimentale; et en noir, un ajustement en $|Q - Q_{220}|^{-\eta}$, avec $\eta = 0.6$.

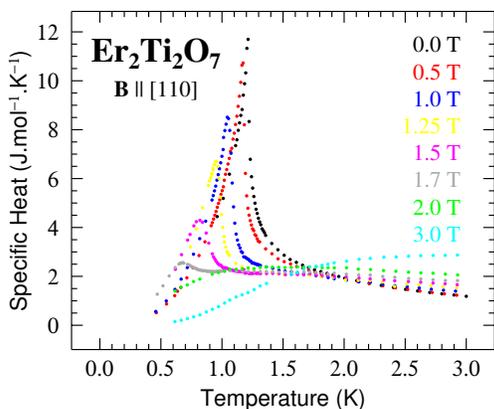


FIGURE 6.15 – Chaleur spécifique en fonction de la température pour différentes valeurs de champ magnétique, appliqué suivant la direction cristallographique $[110]$, et pour des températures comprises entre 0.4 et 3 K.

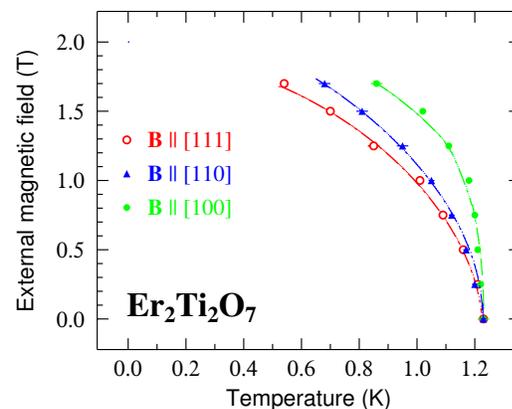


FIGURE 6.16 – Diagramme de phase $B - T$: le champ magnétique est appliqué suivant les directions cristallographiques $[111]$ (en rouge), $[110]$ (en bleu), et $[100]$ (en vert); les traits mixtes sont des lignes pour guider les yeux.

6.6 Diagramme de phase $B - T$

En l'absence de champ magnétique appliqué, on observe un pic en chaleur spécifique à une température $T_N = 1.245(3)$ K (voir partie 6.1). Maintenant, on cherche à étudier l'évolution de cette température de transition en présence d'un champ magnétique. Les mesures ont été faites pour des champs magnétiques appliqués suivant différentes directions cristallographiques : $[111]$, $[110]$, $[100]$. Les mesures ont été réalisées à champ magnétique fixe, et on a fait varier la température. On présente, à la figure 6.15, quelques courbes parmi celles mesurées. Afin de ne pas trop "écraser" le pic de chaleur spécifique, on ne montre que les données entre 0.4 et 3 K. On rappelle que le PPMS ne permet pas de descendre en dessous d'une température de 0.4 K, et on précise que les données au dessus de 3 K n'apportent pas d'informations supplémentaires, raison pour laquelle nous ne les montrons pas.

On constate alors que lorsque le champ magnétique appliqué augmente, le pic de chaleur spécifique se déplace vers les plus basses températures, et semble disparaître pour des champs magnétiques supérieurs à 1.7 T. Il serait cependant intéressant de pouvoir faire des mesures de chaleur spécifique sous champ et en dilution, afin de savoir ce qui se passe dans la gamme des très basses températures. L'amplitude du pic de chaleur spécifique pourrait par exemple ré-augmenter pour des champs magnétiques plus élevés et pour de très basses températures. Il semble en effet surprenant que le pic de chaleur spécifique disparaisse entièrement, ce qui signifierait qu'il n'existe aucune transition de phase pour des champs magnétiques supérieurs à 1.7 K.

A la figure 6.16, on trace le diagramme de phase $B - T$, pour chacune des directions cristallographiques. Les points de ce diagramme de phase sont obtenus en relevant, pour chaque valeur de champ magnétique appliqué, la température pour laquelle la chaleur spécifique est maximum. Concernant les incertitudes, on considère que celles relatives au champ magnétique appliqué sont nulles ou négligeables : le champ magnétique est en

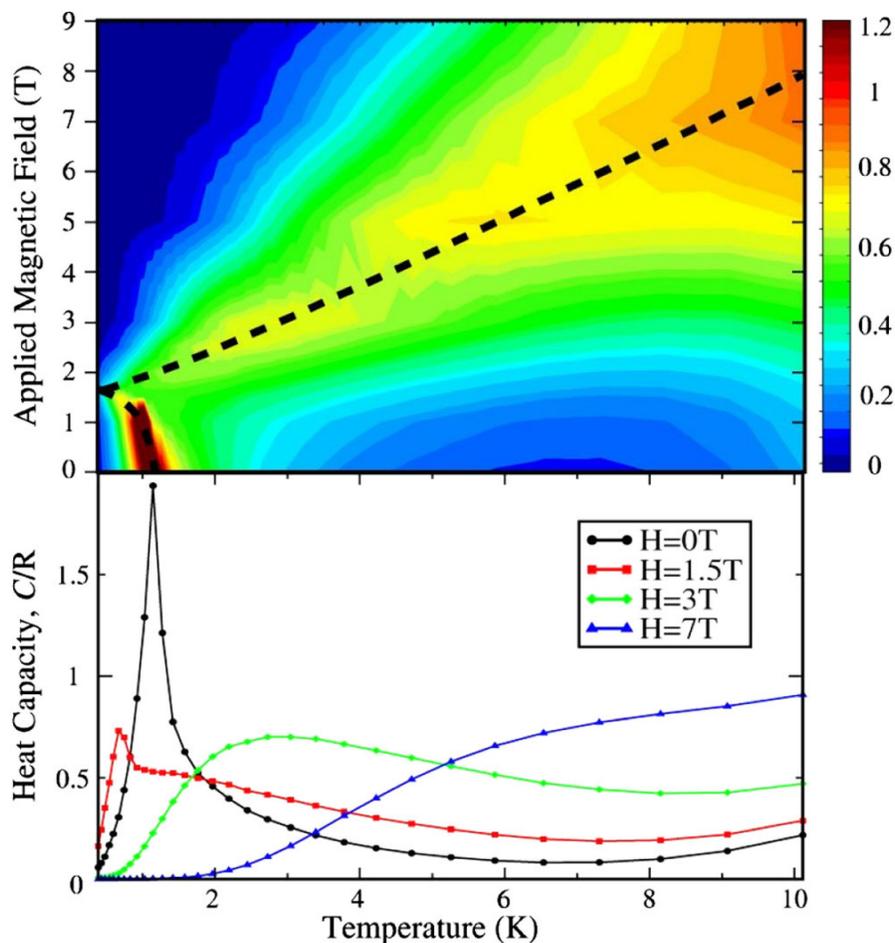


FIGURE 6.17 – En haut, diagramme de phase obtenu par Ruff *et al.* pour un champ magnétique appliqué selon la direction cristallographique $[110]$: en abscisses est tracée la température, en ordonnées le champ magnétique appliqué, et le dégradé de couleur représente les valeurs de chaleur spécifique. Seule la courbe pointillée à bas champ et à basse température correspond à une véritable transition de phase [75]. En bas, quelques exemples de courbes de chaleur spécifique utilisées pour obtenir le diagramme de phase.

effet très stable et précis à quelques 10^{-4} T. Les mesures de température par le PPMS sont également très précises. Cependant, la détermination de la position du maximum de chaleur spécifique conduit à une incertitude sur la température, qu'on a estimée graphiquement, de l'ordre de 0.01 ou 0.02 K (les pics sont en effet très bien définis, et le pas en température autour du maximum du pic est de 0.01 K). Les traits mixtes, dans le diagramme de phase, sont des lignes pour guider les yeux. On constate que ce diagramme de phase $B - T$ est nettement anisotrope.

Des mesures similaires de chaleur spécifique ont été réalisées par Ruff *et al.*, avec un champ magnétique appliqué selon la direction cristallographique $[110]$ et pour des températures comprises entre 0.4 et 10 K [75]. On présente à la figure 6.17, en haut, le diagramme de phase ainsi obtenu par Ruff *et al.*. En bas de cette même figure sont tracées quelques courbes de chaleur spécifique qu'ils ont utilisées pour tracer leur diagramme de phase.

| | champ magnétique (T) | température (K) |
|--------------------|----------------------|-----------------|
| Chapuis | 0 | 1.23 |
| | 1.5 | 0.81 |
| Ruff <i>et al.</i> | 0 | 1.13 |
| | 1.5 | 0.67 |

TABLE 6.2 – Valeurs des températures de transition de phase pour deux valeurs de champ magnétique : 0 et 1.5 T, d’après nos mesures et celles de Ruff *et al.* [75].

On peut alors comparer nos données et les leurs. Comme il est difficile de décoder leur diagramme de phase, on s’intéresse uniquement aux quatre courbes présentées en bas de la figure 6.17. On constate d’abord que pour des champs magnétiques supérieurs ou égaux à 3 T, ils n’observent aucune transition, ce qui est cohérent avec nos résultats. Pour les deux autres champs présentés par Ruff *et al.*, on résume les valeurs obtenues dans le tableau 6.2. Même si leur diagramme de phase est similaire au nôtre, on constate que les valeurs des températures de transition sont différentes : ils obtiennent d’ailleurs une température de transition en champ nul en dessous des valeurs publiées dans la littérature (voir partie 6.1). On remarque d’ailleurs une certaine distribution de ces valeurs : de 1.13 K d’après Ruff *et al.* à 1.25 K d’après Blöte *et al.* [9]. Il semble qu’il y ait un décalage d’environ 0.1 K entre les deux jeux de données : il pourrait alors s’agir d’un problème de thermométrie chez Ruff *et al.*. On peut cependant constater que les résultats qu’ils obtiennent sont qualitativement cohérents avec les nôtres. Leurs mesures n’ayant été réalisées, comme les nôtres, qu’au dessus de 0.4 K, il est toujours aussi difficile de prévoir le comportement de ce diagramme de phase à basse température.

Ce diagramme de phase reliant le champ magnétique et la température de transition nous a notamment servi lors des mesures de μ SR sous champ magnétique, afin de savoir dans quelle phase les mesures étaient réalisées.

6.7 Absence d’oscillations en μ SR

Des mesures de μ SR ont également été réalisées à l’Institut Paul Scherrer et au laboratoire Rutherford Appleton.

Un spectre obtenu à basse température (21 mK) et en champ nul est tracé en rouge à la figure 6.18 : on n’observe pas d’oscillations, signatures habituelles d’un ordre magnétique. Ces spectres, obtenus à l’Institut Paul Scherrer, ont été confirmés par des mesures similaires au Laboratoire Rutherford Appleton. On peut ajuster les données par la somme de deux fonctions exponentielles puissance : cette forme un peu particulière de l’asymétrie n’est pas encore expliquée. Si cette absence d’oscillations a également été observée sur une poudre par Lago *et al.* [52], ils ajustent par contre les spectres par une seule exponentielle puissance décroissante. Après discussion avec l’auteur principal, il s’avère que leurs données sont mieux ajustées par une somme de deux exponentielles puissance.

Cette absence d’oscillations est la conséquence de fluctuations de spins à basse température, déjà suggérée par les mesures de diffraction du neutron [75] (voir partie 6.5). De plus, par des mesures de diffusion inélastique du neutron à 50 mK, Ruff *et al.* mettent en évidence l’existence d’ondes de spins [75]. Ces différents résultats sont donc

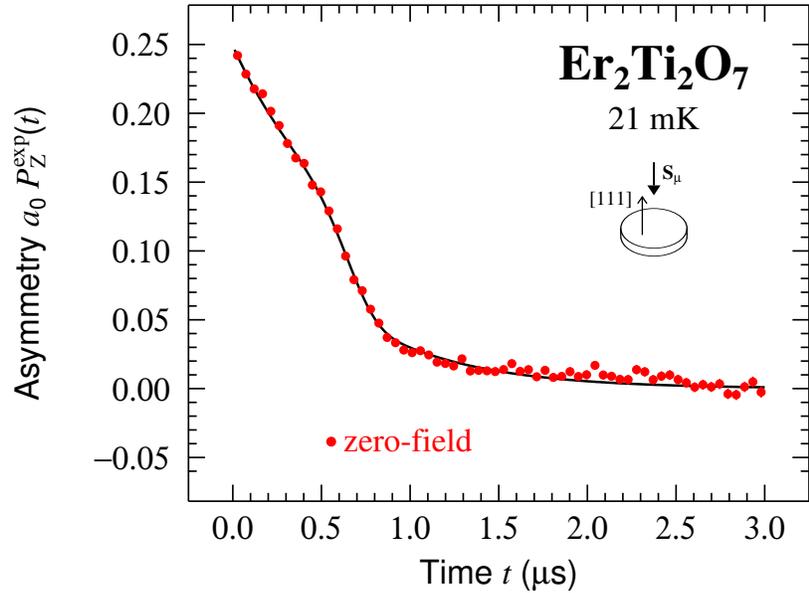


FIGURE 6.18 – Spectre obtenu par des mesures μ SR en champ nul à l’Institut Paul Scherrer. La ligne noire a été tracée pour guider les yeux.

cohérents avec une dynamique de spins jusqu’aux plus basses températures.

6.8 Corrélations magnétiques

Afin d’observer et de cartographier les corrélations magnétiques à courte portée entre les spins dans la phase paramagnétique, on a réalisé des mesures de diffraction du neutron, à l’Institut Laue Langevin, sur l’instrument D23, un diffractomètre à neutrons thermiques. On a sondé deux plans du réseau réciproque : $(hk0)$ et (hhl) . Pour ce faire, les échantillons ont été orientés de telle façon que les directions cristallographiques $[1\bar{1}0]$ et $[001]$ soient dirigées suivant la verticale.

On présente les cartes obtenues à la figure 6.19. A gauche, la carte des corrélations magnétiques dans le plan $(hk0)$ et à droite celles dans le plan (hhl) , mesurées dans les conditions expérimentales suivantes : la longueur d’onde des neutrons incidents est respectivement $\lambda = 2.377$ et 1.275 Å, et le monochromateur est respectivement en graphite et en cuivre. Dans les deux cas, on a soustrait les données enregistrées à 50 K de celles à basses températures (1.6 et 2 K respectivement) pour ne faire apparaître que la contribution magnétique. De plus, on a divisé l’ensemble par le module au carré du facteur de forme $|F(Q)|^2$ (représenté à la figure 2.15 dans le cas de l’ion Er^{3+}).

Bien qu’on ait éliminé graphiquement les points correspondant aux pics de Bragg, il est difficile de déterminer précisément l’étendue de la diffusion critique, qui apparaît autour de ceux-ci, proche de la température de transition. On a cependant retiré un certain nombre de points autour des pics de Bragg, considérés comme étant associés à la diffusion critique.

On constate alors, pour la carte dans le plan $(hk0)$, une forte intensité dans une large zone autour du pic de Bragg situé en (220) , qui n’est, compte-tenu de l’étendue de cette zone, sûrement pas entièrement liée à la diffusion critique. Au contraire, la zone

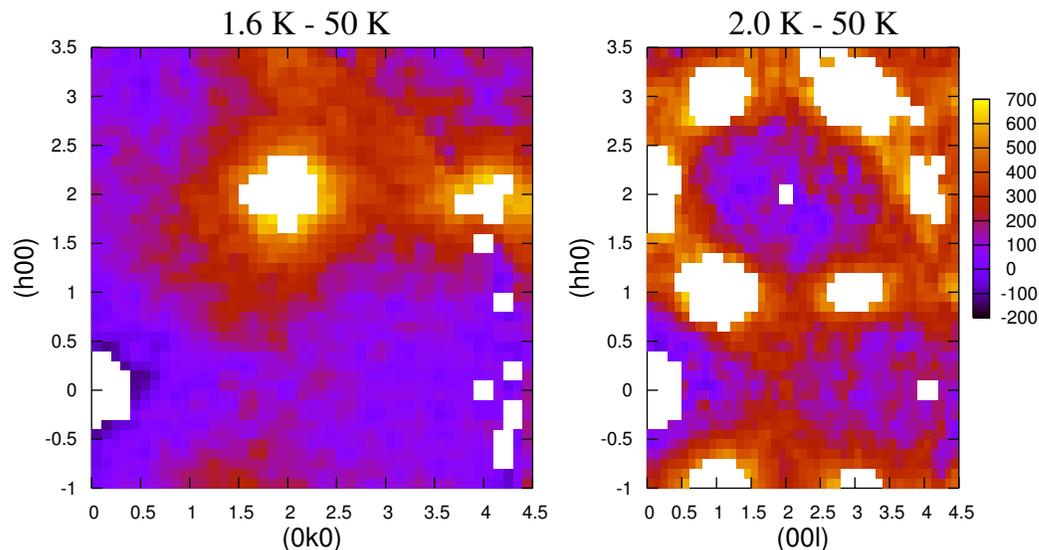
$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, zero-field

FIGURE 6.19 – Cartes des corrélations magnétiques, obtenues à l’Institut Laue Langevin; à gauche, dans le plan $(hk0)$; à droite, dans le plan (hhl) . Afin de ne faire apparaître que la contribution magnétique, on a soustrait les données à 50 K de celles enregistrées dans la phase paramagnétique, respectivement à 1.6 et 2 K. A noter que pour ne pas être gêné par les pics de Bragg et par la diffusion critique autour de ceux-ci, on a graphiquement éliminé les points associés : ce sont les zones blanches présentes sur les cartes. Pour la carte $(hk0)$ (à gauche), les points blancs autour de $k = 4$ et $h \leq 1$ ne sont pas liés aux pics de Bragg ou à la diffusion critique, mais à l’environnement de l’échantillon en aluminium : pour une raison mal comprise, lorsqu’on effectue la soustraction entre les données à 1.6 K et celles à 50 K, la contribution de l’environnement ne s’annule pas rigoureusement. Pour ne pas être gêné, on a donc supprimé ces points graphiquement.

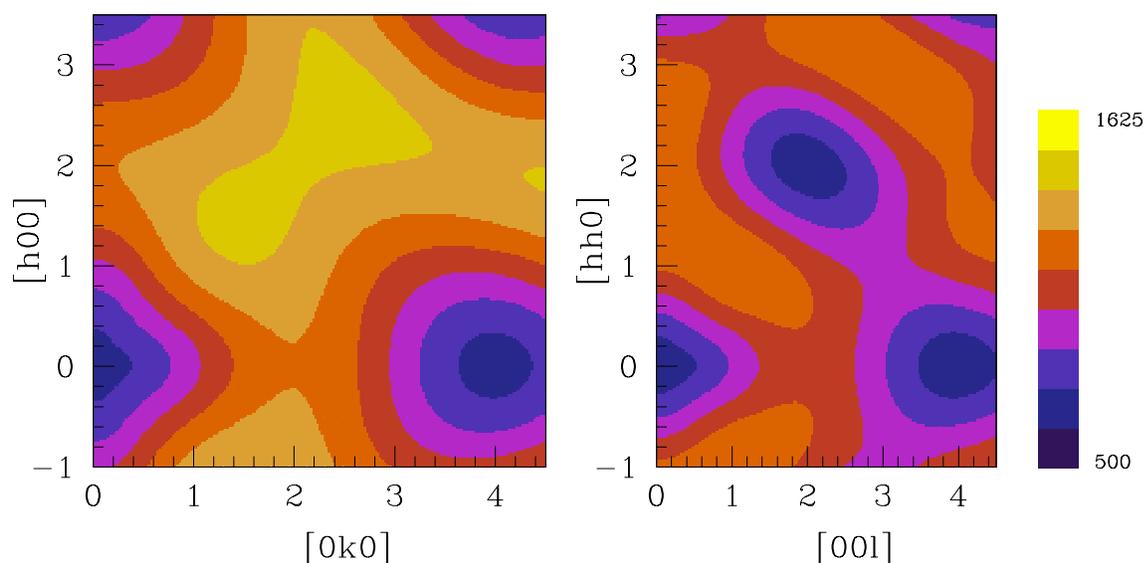


FIGURE 6.20 – Simulations des corrélations magnétiques dans les plans cristallographiques $(hk0)$ à gauche et (hhl) à droite, réalisées par S. H. Curnoe.

autour du point situé en $h = 0$ et $k = 3.5$ présente une très faible intensité. Pour la seconde carte, dans le plan (hhl) , on remarque une intensité relativement faible autour du point défini par $h = 0$ et $l = 3.5$, et une intensité plus marquée autour du point (002) .

On peut alors comparer nos résultats expérimentaux avec des simulations réalisées par S. H. Curnoe de la Memorial University of Newfoundland, au Canada. Ses cartes théoriques sont présentées à la figure 6.20. On constate alors un bon accord entre les cartes expérimentales et les simulations. Pour générer ces cartes, S. H. Curnoe considère un seul tétraèdre, et suppose que les interactions entre plus proches voisins sont isotropes. Elle ne tient compte de plus que du doublet fondamental déterminé lors de l'étude de champ cristallin, négligeant ainsi les doublets de plus hautes énergies, ce qui semble raisonnable à basse température. Pour chaque atome d'erbium, on a donc deux états liés au doublet. Le tétraèdre ayant quatre ions d'erbium, il y a donc seize états fondamentaux pour chaque cellule unité (c'est-à-dire pour chaque tétraèdre). Dans l'approximation dipolaire, l'intensité neutronique diffusée est proportionnelle à :

$$I(\mathbf{q}) \propto \exp[-2W(q)] |F(\mathbf{q})|^2 \sum_m \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) f_m(q) \quad (6.12)$$

avec $W(q)$ le facteur de Debye-Waller, $F(\mathbf{q})$ le facteur de forme de Er^{3+} et :

$$f_m(\mathbf{q}) = \sum_{k,j} \sum_{a,b} \sum_n (\delta^{kj} - \hat{q}^k \hat{q}^j) \langle m | J_a^k | n \rangle \langle n | J_b^j | m \rangle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a)] \quad (6.13)$$

Les indices a et b représentent les quatre sites aux sommets du tétraèdre, n et m sont les seize états, E_m étant l'énergie associée à l'état m et les termes \hat{q} sont les vecteurs de diffusion normalisés. A noter que les températures utilisées dans les simulations sont la même que celles auxquelles les cartes expérimentales ont été réalisées.

Parmi les seize états possibles, l'état fondamental qui conduit à ces simulations est un triplet, qu'on peut écrire, dans la représentation irréductible O_h , de la façon suivante (voir référence [19]) :

$$\begin{aligned} |T_{2x}\rangle &= \left(\varepsilon^2 \left[-|+++-\rangle + |++-+\rangle + |+-++\rangle - |-+++\rangle \right] \right. \\ &\quad \left. - \varepsilon \left[|+---\rangle - |-+--\rangle - |--+-\rangle + |----\rangle \right] \right) / 2\sqrt{2} \\ |T_{2y}\rangle &= \left(\varepsilon \left[|+++-\rangle - |++-+\rangle + |+-++\rangle - |-+++\rangle \right] \right. \\ &\quad \left. - \varepsilon^2 \left[|+---\rangle - |-+--\rangle + |--+-\rangle - |----\rangle \right] \right) / 2\sqrt{2} \\ |T_{2z}\rangle &= \left(|+++-\rangle + |++-+\rangle - |+-++\rangle - |-+++\rangle \right. \\ &\quad \left. - |+---\rangle + |-+--\rangle + |--+-\rangle + |----\rangle \right) / 2\sqrt{2} \quad (6.14) \end{aligned}$$

avec $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$. A noter que ces fonctions d'onde tiennent compte de l'influence du champ cristallin.

Ainsi, l'état fondamental serait la combinaison linéaire d'états de base associés à trois spins pointant vers l'extérieur et un vers l'intérieur de chaque tétraèdre, ou inversement. Le modèle utilisé par S. H. Curnoe conduit donc à des simulations cohérentes avec les cartes de corrélations magnétiques obtenues expérimentalement

6.9 Conclusion

En conclusion, les différents types de mesures réalisées mettent en évidence une dynamique de spins à basse température. Comme pour le composé de $Tb_2Sn_2O_7$, un élargissement des pics de Bragg suggère cette dynamique, cohérente avec l'absence d'oscillations dans le spectre μ SR enregistré à 21 mK et les ondes de spins mesurées par diffusion inélastique du neutron par Ruff *et al.* [75]. Certains comportements restent cependant inexplicables, à l'image de la forme originale (somme d'exponentielles puissance) de l'asymétrie mesurée par μ SR à basse température. De même, on a vu que la chaleur spécifique des magnons ne suivait pas la loi en T^3 , ce qui laisse penser que l'hypothèse d'une relation de dispersion linéaire n'est pas valable. On trouve alors une chaleur spécifique proportionnelle à T^β , avec β de l'ordre de 3.5.

Chapitre 7

Gd₂Sn₂O₇, antiferromagnétique de type Heisenberg

7.1 Caractérisation de l'échantillon

Tout d'abord, avant de donner les étapes de fabrication de l'échantillon et de donner les résultats de sa caractérisation, on donne dans le tableau 7.1 les valeurs du spin électronique total S , du moment orbital total L , du moment cinétique total J et du facteur de Landé g_J .

La couche externe $4f$ étant à moitié remplie, le champ cristallin n'a pas d'influence sur l'ion magnétique Gd³⁺. C'est d'ailleurs pour cette raison que nous n'avons pas parlé du composé Gd₂Sn₂O₇ dans le chapitre 3. Après ces généralités sur l'ion Gd³⁺, intéres-

| | S | L | J | g_J |
|------------------|-----|-----|-----|-------|
| Gd ³⁺ | 7/2 | 0 | 7/2 | 2 |

TABLE 7.1 – Valeurs du spin électronique total S , du moment orbital total L , du moment cinétique total J et du facteur de Landé g_J pour l'ion Gd³⁺.

sons nous maintenant aux échantillons de Gd₂Sn₂O₇ étudiés. La poudre polycristalline de Gd₂Sn₂O₇ est obtenue par réaction à l'état solide des poudres Gd₂O₃ et SnO₂ selon la réaction :



La synthèse se fait sous air et consiste en des traitements thermiques de quelques jours à 850°C puis à 1400°C. Avant et après chaque traitement, la poudre obtenue est broyée afin de faciliter le mélange des poudres initiales.

Dans la suite, on considère trois échantillons. Le premier, noté “#1” a été synthétisé au Service de Physique de l'Etat Condensé, à l'Institut Rayonnement Matière du CEA/Saclay. Le second, noté “#2” a été fabriqué par le groupe IMAPEC du CEA/Grenoble. Enfin, le troisième est celui de Quilliam *et al.* [71].

A la figure 7.1 sont tracés les spectres de diffraction de rayons X obtenus pour les échantillons #1 (en rouge) et #2 (en bleu). L'analyse des données relatives à l'échantillon #1 montre l'existence d'une phase parasite de SnO₂ en faible quantité (dont les pics associés sont marqués par des tirets noirs à la figure 7.1), tandis que l'échantillon

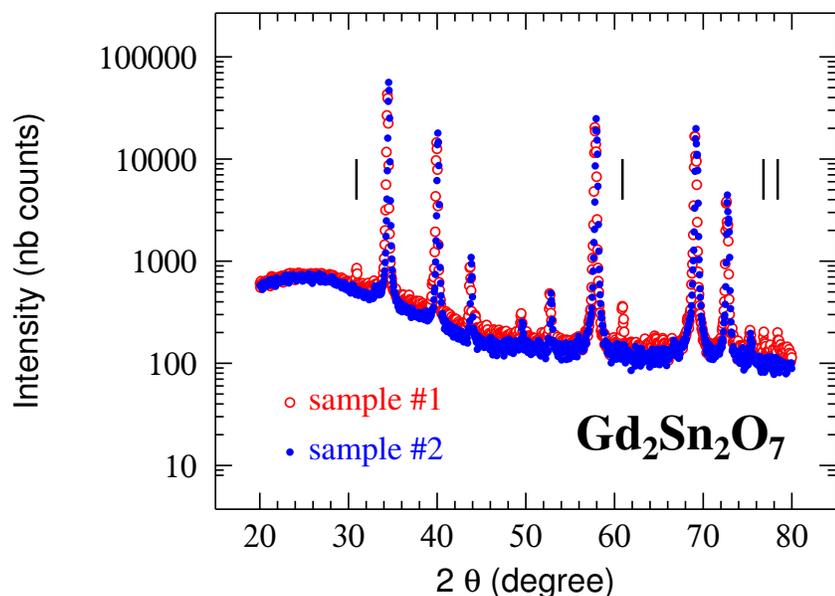


FIGURE 7.1 – Spectres de diffraction de poudre par rayons X : en rouge, l'échantillon #1 et en bleu, l'échantillon #2. Les tirets noirs mettent en évidence les pics relatifs à la phase parasite SnO_2 présente dans l'échantillon #1. A noter que l'utilisation d'une échelle semi-logarithmique permet de mieux comparer les deux spectres.

#2 présente quelques traces de Gd_2O_3 excédentaires, trop faibles pour être vues avec l'échelle utilisée à la figure 7.1.

De plus, on présente à la figure 7.2 différentes courbes de chaleur spécifique. Celle de l'échantillon #1 a été mesurée par Bonville *et al.* [11] (en vert), et par Sosin *et al.* [82] (en violet et en bleu clair pour des rampes en température respectivement rapides et lentes). En rouge sont tracées nos mesures obtenues pour l'échantillon #2 fabriqué au CEA/Grenoble. A noter que les mesures réalisées aux plus basses températures sur les échantillons #1 (par Sosin *et al.*) et #2 (par nous) ont été faites avec le cryostat à dilution du Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité au CEA/Grenoble. Les données de Quilliam *et al.* sont tracées en bleu sur la figure 7.2 [71]. On constate que les cinq jeux de données sont cohérents. Les courbes de chaleur spécifique présentent une transition magnétique du premier ordre, à une température $T_N = 1.004(2)$ K pour notre échantillon (échantillon #2), $T_N = 1.0$ K d'après Quilliam *et al.*, $T_N = 1.015$ K d'après Bonville *et al.* et $T_N = 1.01$ K d'après Sosin *et al.* (échantillon #1 pour ces deux derniers). Concernant les résultats à basse température, en dessous de 0.12 K, le thermomètre utilisé dans le cryostat à dilution est mal calibré. Ainsi, les différences observées dans cette gamme de température ne sont pas significatives. Sosin *et al.* estiment même que les mesures qu'ils présentent en dessous de 0.15 K sont à prendre avec précaution [82].

Comme pour les autres composés, et avant de poursuivre l'étude de $Gd_2Sn_2O_7$, on peut déterminer son indice de frustration. D'après Bonville *et al.* [11], la température de Curie-Weiss est $\theta_{CW} = -8.6(1)$ K et est donc caractéristique de couplages antiferromagnétiques. Cette valeur de la température de Curie-Weiss est la même que celle proposée par Bertin *et al.* [8]. Ainsi, l'indice de frustration (voir partie 1.1) est $f \sim 8.6$

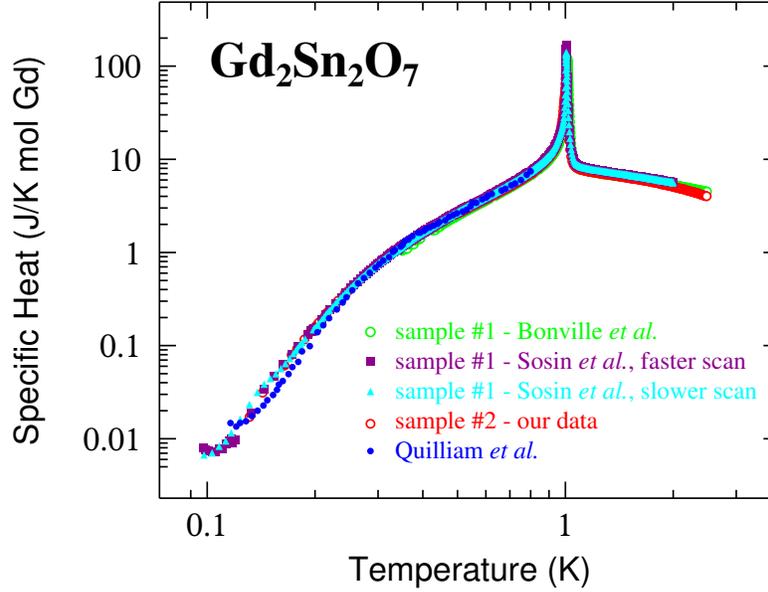


FIGURE 7.2 – Chaleur spécifique par mole de Gd. En vert, les données de Bonville *et al.* [11], en violet (balayage rapide) et en bleu clair (balayage lent) celles de Sosin *et al.* [82] : les trois jeux de données sont relatifs à l'échantillon #1. En rouge, nos données obtenues avec le cryostat à dilution sur l'échantillon #2 ; et en bleu, celles de Quilliam *et al.* [71].

et vérifie bien la condition de frustration $f \geq 5$.

7.2 Etude de la variation d'entropie

On étudie maintenant la chaleur spécifique magnétique jusqu'à des températures de 20 K. La contribution nucléaire qui tient compte des interactions hyperfines Zeeman et quadrupolaires a été déterminée par Quilliam *et al.* [71]. A la figure 7.3, on trace alors la chaleur spécifique totale, mesurée jusqu'à 20 K (en rouge), ainsi que la contribution nucléaire (en vert). A partir de 10 K, on constate une remontée de la chaleur spécifique, probablement due aux vibrations du réseau. Pour retirer la contribution des phonons, nous avons fait des mesures sur un composé isostructural non magnétique. Comme pour $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (voir partie 5.3), on a choisi le composé de $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Mais les résultats obtenus ne sont pas cohérents avec la chaleur spécifique de $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. En effet, en utilisant la relation 4.20, avec $r = 1.026$, on obtient une contribution du réseau plus importante que la chaleur spécifique totale (la contribution des phonons ainsi obtenue est tracée en bleu sur la figure 7.3). On peut donc penser que les spectres de phonons de $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ et de $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ne sont pas identiques, ce qui signifierait que la relation 4.20 n'est pas valable dans ce cas. On a alors envisagé le fait que les vibrations du réseau, dans le composé $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, pouvaient présenter des modes mous. Mais ce n'est pas une hypothèse satisfaisante car ces derniers conduiraient à un supplément de chaleur spécifique, et non à une diminution (voir par exemple la référence [5]). N'ayant donc pas trouvé pour le moment l'origine de ce problème, nous ne soustrayons pas, dans cette partie la contribution du réseau.

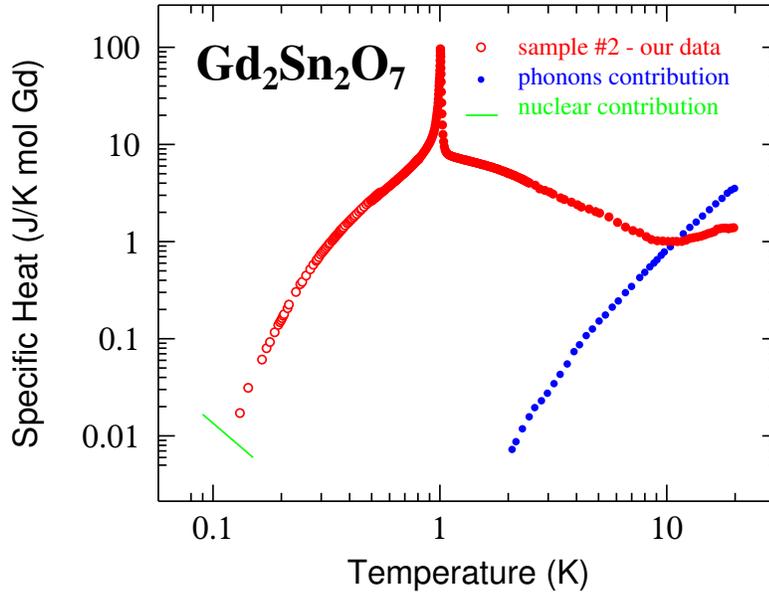


FIGURE 7.3 – En rouge, chaleur spécifique totale, jusqu’à 20 K. En vert, la contribution du nucléaire, déterminée par Quilliam *et al.* [71]. En bleu, la contribution des phonons, estimée à partir de la relation 4.20.

On trace alors, à la figure 7.4, la chaleur spécifique totale à laquelle on a soustrait la contribution nucléaire (à gauche), et la variation d’entropie associée (à droite) déduite de la relation 4.22. Dans le tableau 7.1, on donne $J = 7/2$. Par conséquent, la variation d’entropie magnétique totale ne doit pas dépasser la valeur $R \ln(2J + 1) = R \ln(8)$, tracée en trait mixte noir sur la figure 7.4, à droite. Sur cette figure, on remarque que la variation d’entropie tend bien vers cette valeur de façon quasi-asymptotique quand la température atteint 20 K. Compte tenu du fait qu’il faudrait soustraire la contribution des phonons pour n’obtenir que la variation d’entropie magnétique, on peut penser que cette valeur de $R \ln(8)$ ne sera pas dépassée. Il semblerait même qu’il manque de l’entropie, ce qui serait cohérent avec la dynamique de spins suggérée par les mesures Mössbauer réalisées par Bonville *et al.* [10, 11] et Bertin *et al.* [8]. En effet, leurs spectres Mössbauer obtenus à basse température, à 27 mK, montrent que les populations hyperfines sont hors-équilibre, ce qui révèle la présence d’une dynamique de spins.

7.3 La structure magnétique

Des mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées par Wills *et al.* à l’Institut Laue Langevin, sur le diffractomètre D20, avec une poudre enrichie en ^{160}Gd , afin de réduire l’absorption des neutrons [90]. A la figure 7.5, on présente le spectre obtenu en soustrayant les mesures faites dans la phase paramagnétique ($T = 1.4$ K), à celles faites en dessous de T_N ($T = 0.1$ K). La longueur d’onde des neutrons utilisés est égale à 2.4 Å. Les pics peuvent être indexés avec le groupe d’espace $Fd\bar{3}m$, avec un vecteur de propagation $\mathbf{k} = (0,0,0)$; la structure magnétique correspond à une structure antiferromagnétique de type Heisenberg, avec des interactions dipolaires, conforme au

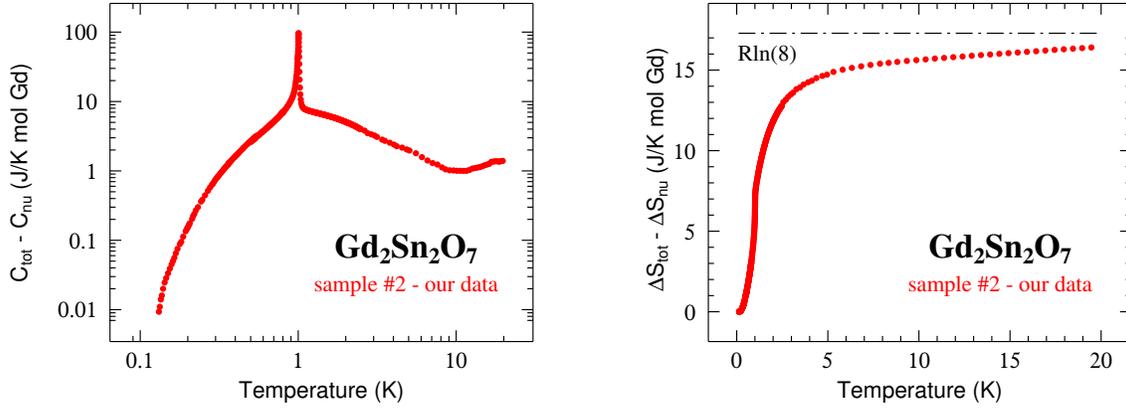


FIGURE 7.4 – A gauche, la chaleur spécifique “totale – nucléaire” en fonction de la température, jusqu’à 20 K, en échelle logarithmique. A droite, la variation d’entropie correspondante, en échelle linéaire; le trait mixte noir représente la limite de variation d’entropie associée à $J = 7/2 : R \ln(8)$.

modèle de Palmer-Chalker [90].

En ajustant les données de diffraction de neutrons, Wills *et al.* ont obtenu la structure magnétique représentée à la figure 7.6 : chaque spin est parallèle à un côté opposé du tétraèdre; deux à deux de même direction et de sens opposé. Il existe alors six configurations équivalentes possibles. Sur la figure 7.6, seules trois des six configurations sont représentées. Pour obtenir les trois autres, il suffit de renverser les spins. Sur cette figure, les spins en rouge sont parallèles au côté en rouge, et les spins en bleu sont quant à eux parallèles au côté en bleu.

7.4 Mise en évidence d’un gap

On s’intéresse de nouveau à la chaleur spécifique électronique, et plus particulièrement aux températures en dessous de T_N . On trace, à la figure 7.7, les chaleurs spécifiques totales et électroniques multipliées par T^2 , en fonction de T^{-1} , pour nos données (à gauche) et celles de Quilliam *et al.* à droite [71].

Un tel tracé permet de mettre en évidence la présence d’un gap Δ_{sh} . En effet, l’ajustement linéaire dans une échelle log-linéaire traduit la présence d’une exponentielle $\exp(-\Delta_{sh}/T)$ dans la chaleur spécifique, qui est ajustée par la fonction :

$$C = \frac{A}{T^2} \exp(-\Delta_{sh}/T) \quad (7.2)$$

Pour justifier la forme de cet ajustement, on peut considérer qu’on a un système à deux niveaux : 0 et Δ_{sh} . L’énergie associée à un tel système s’écrit :

$$E \propto \frac{\Delta_{sh} \exp(-\Delta_{sh}/T)}{1 + \exp(-\Delta_{sh}/T)} \quad (7.3)$$

Si on se place dans la limite où T est très inférieure à Δ_{sh} , hypothèse qu’on vérifiera par la suite, on obtient alors la relation approchée :

$$E \propto \Delta_{sh} \exp(-\Delta_{sh}/T) \quad (7.4)$$

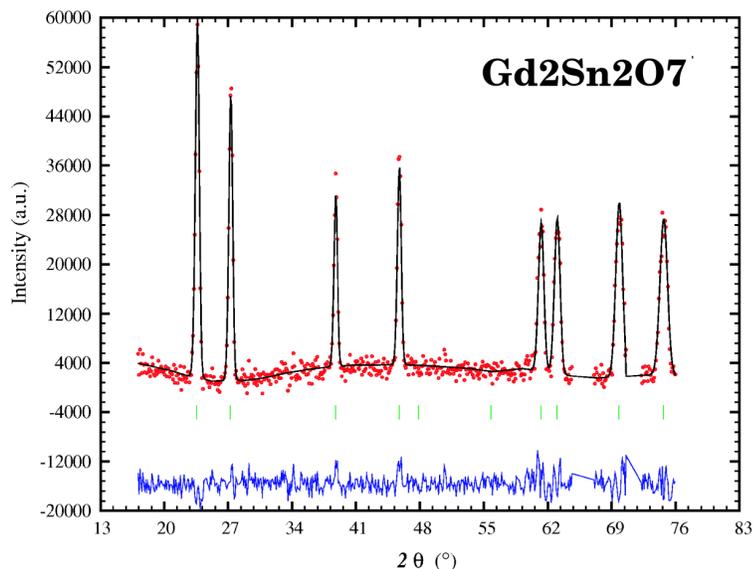


FIGURE 7.5 – Spectre de diffraction de neutrons sur une poudre de $Gd_2Sn_2O_7$ obtenu par Wills *et al.* [90]. En rouge, les données enregistrées à 0.1 K auxquelles ont été soustraites celles à 1.4 K; en noir, l’ajustement et en bleu la différence entre données expérimentales et ajustement. Les marqueurs verticaux, en vert, mettent en évidence les réflexions magnétiques.

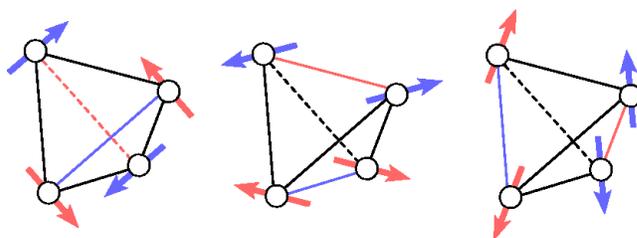


FIGURE 7.6 – Les 6 états fondamentaux possibles : 3 sont dessinés, pour les 3 autres configurations, il suffit de prendre les spins renversés (Del Maestro et Gingras [24]). NB : les spins “rouges” sont parallèles au côté “rouge” du tétraèdre; les spins “bleus” sont parallèles au côté bleu.

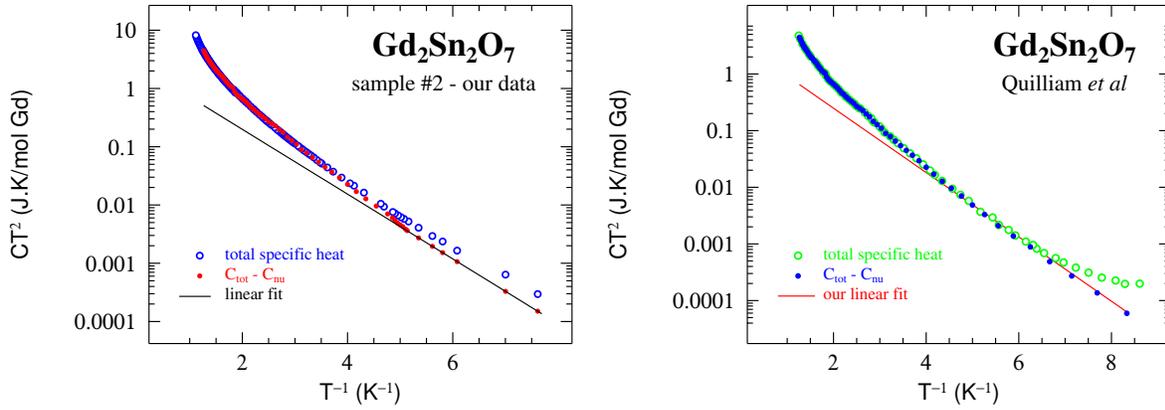


FIGURE 7.7 – Chaleurs spécifiques totale et “totale – nucléaire” multipliées par T^2 en fonction de T^{-1} : à gauche, nos données, à droite, celles de Quilliam *et al.* [71]. En traits continus sont représentés les ajustements linéaires dans l’échelle log-linéaire.

En dérivant l’énergie par rapport à la température, on retrouve bien la relation 7.2.

La valeur du gap est alors $\Delta_{\text{sh}} = 1.40(1)$ K pour Quilliam *et al.* et $1.28(2)$ K pour nos données. Aussi, Quilliam *et al.* considèrent un modèle incluant des interactions faiblement ferromagnétiques entre seconds voisins, et antiferromagnétiques entre premiers et troisièmes voisins. Leur modèle permet d’estimer le gap à 1.24 K, ce qui est cohérent avec nos données expérimentales. Avant de poursuivre la discussion de ce gap, vérifions l’hypothèse qui nous a conduit à considérer la relation 7.2 pour ajuster les données expérimentales. Les températures maximales pour lesquelles l’ajustement de la relation 7.2 est utilisé sont de l’ordre de $T \simeq 0.2$ K (voir figure 7.7), pour un gap de l’ordre de $\Delta_{\text{sh}} \simeq 1.35$ K, soit un facteur d’environ 7 entre les deux, ce qui justifie l’approximation faite précédemment.

Ce gap observé en chaleur spécifique par Quilliam *et al.* [71] a également été mis en évidence par le calcul par Del Maestro et Gingras [24] et par des mesures de diffusion neutronique par Stewart *et al.* qui trouvent une valeur pour le gap d’environ 1.5 K [85]. L’existence de ce gap laisse supposer qu’il n’y a pas de dynamique de spins à basse température.

De plus, Sosin *et al.* (voir la figure 7.2 et la référence [82]) estiment également le gap observé par chaleur spécifique. En ajustant leurs données par une fonction proportionnelle à $T^2 \exp(-\Delta_{\text{sh}}/T)$, ils trouvent : $\Delta_{\text{sh}} \sim 1.0$ K. Cette valeur, qui semble n’être qu’un ordre de grandeur, est inférieure à celles présentées précédemment.

Aussi, ils présentent des mesures de résonance de spin de l’électron pour lesquelles ils détectent trois modes de résonance en champ nul. Deux d’entre eux sont dégénérés et ont un gap de $\Delta_{2,3} = 1.61$ K et l’autre a un gap de $\Delta_4 = 4.1$ K. La borne minimum de la gamme de fréquences accessibles expérimentalement est d’environ 25 GHz, ce qui ne permet pas d’observer le gap déduit des mesures de chaleur spécifique, de l’ordre de 26 GHz. Leurs calculs sur les ondes de spins, similaires à ceux de Quilliam *et al.* leur permettent cependant de donner les valeurs théoriques des différents gaps : $\Delta_1 = 1.24$ K, $\Delta_{2,3} = 1.77$ K et $\Delta_4 = 4.51$ K. Ces résultats théoriques sont cohérents avec les données expérimentales, obtenues par mesures de la chaleur spécifique et de la résonance de spin de l’électron. A noter que leur résultat est différent de celui obtenu par Del Maestro

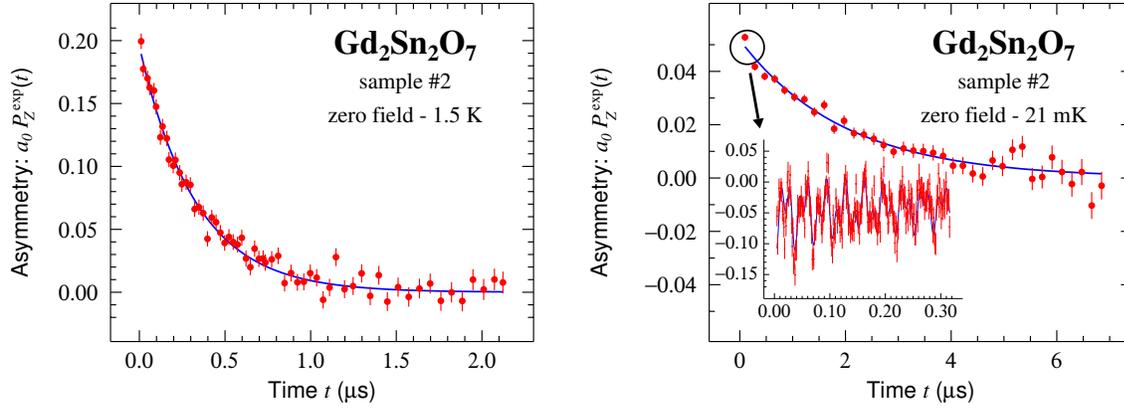


FIGURE 7.8 – Asymétrie en fonction du temps; en rouge, les données; en bleu, l’ajustement. Pour le spectre de gauche, enregistré à 1.5 K, l’ajustement est une simple exponentielle. Pour le spectre de droite, enregistré à 21 mK, on observe la présence d’oscillations aux temps courts, jusqu’à 0.30 μ s.

et Gingras [24] dont les calculs conduisent à l’existence de deux gaps non dégénérés $\Delta_2 = 1.76$ K et $\Delta_3 = 1.93$ K au lieu du gap dégénéré $\Delta_{2,3}$ [82].

7.5 Etude du composé par μ SR

Des mesures de relaxation du spin du muon ont été réalisées à l’Institut Paul Scherrer et au Laboratoire Rutherford Appleton. On présente les mesures faites en l’absence de champ magnétique appliqué. A la figure 7.8, on présente deux spectres obtenus pour l’échantillon #2 : l’un enregistré au dessus de T_N , à 1.5 K (à gauche), l’autre en dessous de T_N , à 21 mK (à droite).

Au dessus de la température de transition, l’asymétrie en fonction du temps est une exponentielle décroissante, ce qui est caractéristique d’une phase paramagnétique. On peut alors écrire :

$$a_0 P_Z^{exp}(t) = a_r \exp(-\lambda_Z t) \quad (7.5)$$

avec, dans le cas du spectre présenté à 1.5 K : $a_r = 0.195(3)$ et $\lambda_Z = 3.048(139) \mu s^{-1}$.

En dessous de la température de transition, on observe des oscillations jusqu’à des temps de l’ordre de 0.3 μ s, indiquant un ordre magnétique à longue portée. La fonction qui ajuste de telles données est de la forme :

$$\begin{aligned} a_0 P_Z^{exp}(t) &= a_r \exp(-\lambda_Z t) + a_{os1} \exp(-\lambda_1 t) \cos(\nu_1 t + \phi_1) \\ &+ a_{os2} \exp(-\lambda_2 t) \cos(\nu_2 t + \phi_2) \end{aligned} \quad (7.6)$$

Au cours des ajustements, on a remarqué que les coefficients a_{os1} et a_{os2} étaient identiques, aux barres d’erreur près. Pour faciliter ces ajustements, on a donc choisi de prendre $a_{os1} = a_{os2}$, qu’on note dans la suite a_{os} . Les paramètres d’ajustement sont donnés dans le tableau 7.2.

On a réalisé ce type de mesures pour différentes températures comprises entre 20 mK et 5 K environ. On trace donc, pour cet échantillon #2, les différents paramètres d’ajustement en fonction de la température (en bleu sur la figure 7.9). On distingue, sur cette

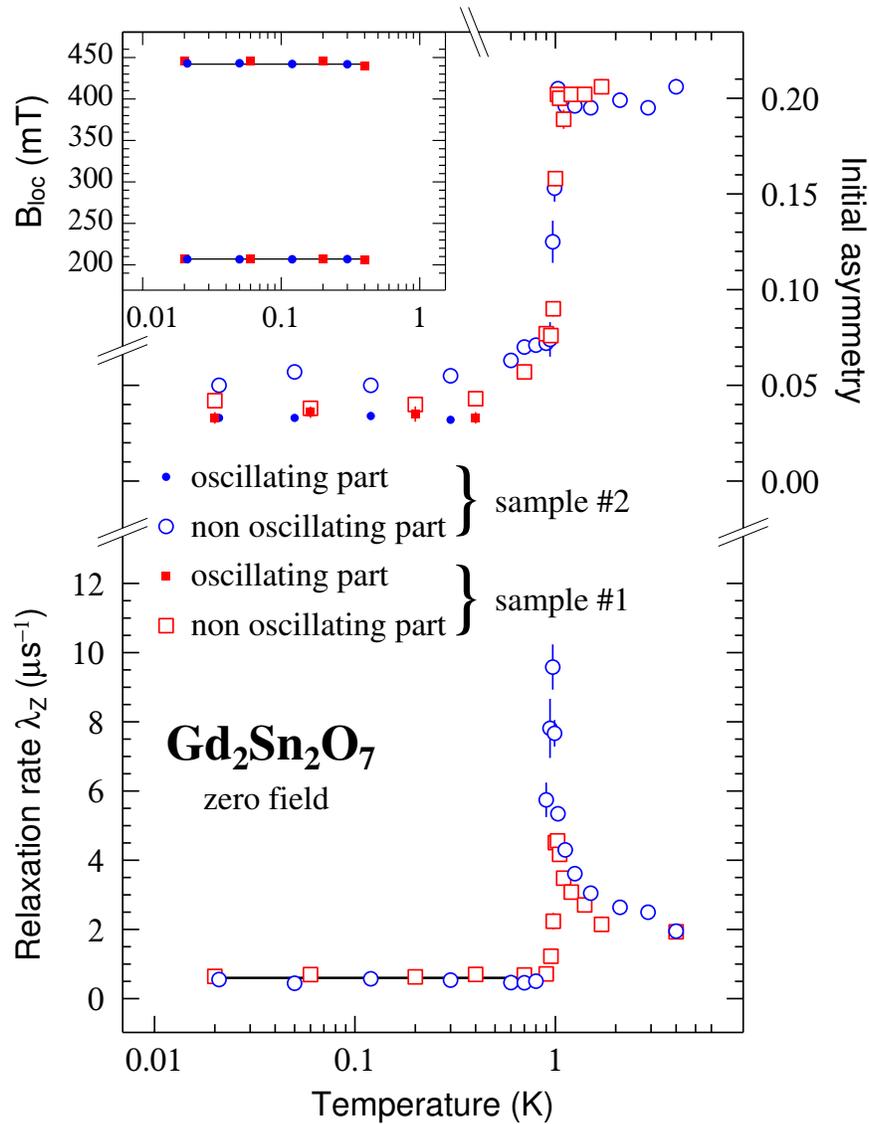


FIGURE 7.9 – Les différents paramètres de l’ajustement décrit dans le texte principal, en fonction de la température. Dans l’insert, on trace le champ magnétique local B_{loc} correspondant aux fréquences ν_1 et ν_2 . En haut sont tracées les asymétries des composantes oscillantes et non oscillantes; et en bas est représentée le taux de relaxation λ_z . Pour B_{loc} et λ_z , les traits noirs permettent de mettre en évidence le comportement constant de ces paramètres en fonction de la température.

| | | |
|-------------------------|--|--|
| composante relaxante | $a_r = 0.049(2)$ $\lambda_Z = 0.576(62) \mu s^{-1}$ | |
| composantes oscillantes | $\lambda_1 = 1.817(169) \mu s^{-1}$ $\nu_1 = 60.061(32) \text{ MHz}$ $\phi_1 = 285(4)^\circ$ | $\lambda_2 = 1.179(103) \mu s^{-1}$ $\nu_2 = 28.045(18) \text{ MHz}$ $\phi_2 = 339(3)^\circ$ |

TABLE 7.2 – Paramètres d’ajustement obtenus pour le spectre enregistré à 21 mK pour les composantes relaxante et oscillantes (voir la figure 7.8 et la relation 7.6).

figure, les contributions oscillante et non oscillante. De plus, en rouge, on trace les paramètres obtenus pour l’échantillon #1 quelques années avant ma thèse, et dont certains résultats sont présentés à la référence [10]. Les deux jeux de paramètres sont également discutés dans la référence [15].

Tout d’abord, on remarque que les champs magnétiques locaux B_{loc} (tels que, pour $i = 1$ ou 2 , $B_{loc,i} = 2\pi\nu_i/\gamma_\mu$, où γ_μ est le rapport gyromagnétique du muon) sont indépendants de la température, ce qui est cohérent avec une transition du premier ordre. A noter de plus que cette transition est, comme attendue, mise en évidence par une anomalie très marquée du taux de relaxation spin-réseau. On remarque toutefois que cette anomalie est plus intense pour l’échantillon #2 que pour l’échantillon #1, ce qui pourrait être une conséquence de la meilleure qualité de l’échantillon #2, conformément aux spectres obtenus par diffraction des rayons X (voir partie 7.1).

Toujours concernant λ_Z , on constate qu’il est différent de zéro à basse température, ce qui implique l’existence d’une dynamique de spins à basse température, ce qui est consistant avec les résultats des mesures de spectroscopie Mössbauer réalisées par Bonville *et al.* [10]. En revanche, ces conclusions sont en désaccord avec l’étude de la chaleur spécifique qui suggère la présence d’un gap Δ_{sh} .

Enfin, concernant l’asymétrie totale a_{tot} , c’est à dire la somme des composantes oscillantes et non oscillante, elle devrait rester constante en fonction de la température. En se reportant à la figure 7.9, on constate qu’au dessus de T_N , $a_{tot} \simeq 0.20$ (la seule composante à l’asymétrie totale est la composante non oscillante). En dessous de T_N , on a, pour la composante non oscillante, $a_r \simeq 0.05$, et pour chacune des composantes oscillantes : $a_{os} \simeq 0.03$. Ainsi, on a comme asymétrie totale : $a_{tot} = a_r + 2 a_{os} \simeq 0.11$. Cette variation de l’asymétrie au passage de la transition n’est pour le moment pas comprise. C’est d’ailleurs cette originalité observée en premier lieu avec l’échantillon #1 qui nous a conduit à refaire des mesures μ SR sur un autre échantillon (#2), afin de s’assurer que ce comportement particulier n’était pas dû à un problème expérimental, et que les mesures étaient bien reproductibles. Pour essayer de comprendre une telle évolution de l’asymétrie en fonction de la température, il reste à étudier les distributions de champ magnétique présentes sur les sites possibles du muon.

7.6 Conclusion

Au cours de l’étude du composé de $Gd_2Sn_2O_7$, on a donc pu constater un certain nombre de contradictions dans les résultats obtenus : l’existence d’un gap observé en chaleur spécifique, par diffusion neutronique et par résonance de spin de l’électron ne

semble en effet pas compatible avec une dynamique de spins à basse température, suggérée par le manque d'entropie magnétique, un taux de relaxation non nul en μ SR et les mesures de spectroscopie Mössbauer. De plus, l'étude de la chaleur spécifique met en évidence un résultat surprenant : la contribution des phonons est plus importante que la chaleur spécifique mesurée (voir figure 7.3). Enfin, le comportement de l'asymétrie en fonction de la température déduite des mesures de μ SR reste encore à comprendre : elle est en effet deux fois moins importante en dessous de la température de transition qu'au dessus.

Chapitre 8

Conclusion générale

Dans ce dernier chapitre, nous allons reprendre les points essentiels discutés précédemment. Tout d'abord, nous nous focaliserons sur les deux composés dont la terre rare est le terbium : $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Ensuite, nous discuterons de la présence ou non d'oscillations dans les spectres obtenus par relaxation du spin du muon, pour les composés présentant une transition de phase clairement identifiée, c'est-à-dire $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Enfin, nous résumerons les principaux résultats concernant les deux derniers composés étudiés dans ce manuscrit : $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, qui présentent notamment des résultats de chaleur spécifique et de μSR originaux.

8.1 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ versus $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Dans un premier temps, on discute donc des composés $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Commençons d'abord par le principal point commun entre le titanate et le stannate : le résultat de l'étude du champ cristallin. En effet, si on ne considère que la symétrie ponctuelle D_{3d} (ou $\bar{3}m$) au site de l'ion Tb^{3+} , on obtient un doublet fondamental et un premier doublet excité, à 18 K pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et à 16 K pour $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Mais ce résultat est en contradiction avec les mesures de diffusion inélastique du neutron qui suggèrent en effet un éclatement du doublet fondamental ; les niveaux de plus basse énergie de ces deux composés seraient alors un singulet fondamental et un singulet excité à environ 2 K [63]. On a alors confirmé ce résultat par l'étude de la variation d'entropie, incompatible avec l'existence de deux doublets. L'ajustement de cette variation d'entropie conduit alors à une séparation entre les singulets fondamental et excité du même ordre de grandeur que celle déduite des mesures de diffusion inélastique du neutron. Pour concilier ces résultats expérimentaux avec l'étude du champ cristallin, il faut alors tenir compte d'une distorsion tétragonale du réseau suivant la direction cristallographique [001] [77].

Mais, si les spectres d'énergie de ces deux composés présentent des similitudes, l'étude du champ cristallin conduit également à des différences significatives. On a ainsi vu qu'il y avait une inversion de l'état de base dominant entre le doublet fondamental initialement prévu par l'étude du champ cristallin et le doublet excité, quand on passe de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. En effet, pour le titanate, on a :

$$\begin{aligned} |\phi_0^\pm\rangle &= -0.958|\pm 4\rangle \pm 0.129|\pm 1\rangle - 0.121|\mp 2\rangle \mp 0.226|\mp 5\rangle \\ |\phi_e^\pm\rangle &= -0.937|\pm 5\rangle \pm 0.241|\pm 2\rangle - 0.078|\mp 1\rangle \mp 0.241|\mp 4\rangle, \end{aligned} \quad (8.1)$$

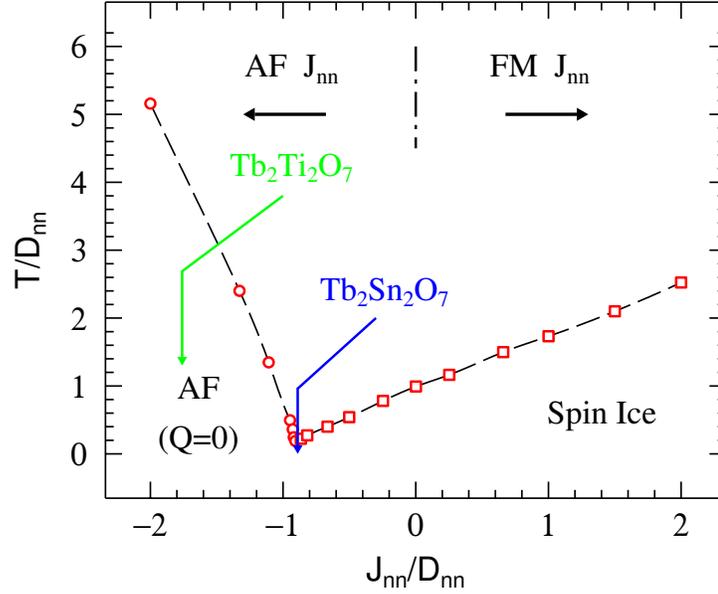


FIGURE 8.1 – Diagramme de phase des pyrochlores de type Ising proposé par Den Hertog et Gingras [25]. D_{nn} et J_{nn} sont les paramètres Ising relatifs aux interactions dipolaires et d'échange entre deux plus proches voisins. La flèche bleue indique la valeur du rapport J_{nn}/D_{nn} pour le composé $Tb_2Sn_2O_7$, et la verte celle pour $Tb_2Ti_2O_7$.

alors que pour le stannate, on trouve :

$$\begin{aligned} |\phi_0^\pm\rangle &= 0.922|\pm 5\rangle \mp 0.243|\pm 2\rangle + 0.016|\mp 1\rangle \mp 0.301|\mp 4\rangle \\ |\phi_e^\pm\rangle &= \pm 0.938|\pm 4\rangle - 0.156|\pm 1\rangle \pm 0.019|\mp 2\rangle - 0.309|\mp 5\rangle \end{aligned} \quad (8.2)$$

Cette inversion de l'état de base dominant, dont l'origine est pour le moment mal comprise, a des conséquences sur le moment magnétique associé à ce champ cristallin. En effet, son calcul conduit à $\mu^{CF} = 5.1 \mu_B$ pour $Tb_2Ti_2O_7$, et à $\mu^{CF} = 6.0 \mu_B$ pour $Tb_2Sn_2O_7$.

Ces deux composés présentent d'autres différences, dont la principale est peut-être l'absence de transition de phase pour $Tb_2Ti_2O_7$, faisant de lui un bon candidat pour être un liquide de spins, alors que $Tb_2Sn_2O_7$ s'ordonne en dessous de 0.88(1) K pour devenir une glace de spins ordonnée [23, 62]. Pour essayer de comprendre cette différence de comportements, on utilise un diagramme de phase proposé par Den Hertog et Gingras [25] et représenté à la figure 8.1. Les abscisses correspondent au rapport J_{nn}/D_{nn} , avec J_{nn} et D_{nn} les paramètres relatifs aux interactions dipolaires et d'échange entre plus proches voisins. Les ordonnées correspondent au rapport T/D_{nn} , où T est la température. Il existe alors trois phases dans ce diagramme : paramagnétique, antiferromagnétique avec $Q = 0$ (et dans laquelle tous les spins d'un tétraèdre donné pointent vers l'intérieur ou vers l'extérieur de celui-ci) et glace de spins. Nous allons donc chercher à estimer les deux paramètres d'interactions entre plus proches voisins J_{nn} et D_{nn} .

Tout d'abord, le paramètre D_{nn} s'exprime en fonction de l'énergie dipolaire \mathcal{D} selon [28] :

$$D_{nn} = \frac{5\mathcal{D}}{3} \text{ avec } \mathcal{D} = \frac{\mu_0}{4\pi k_B} \frac{(\mu^{CF})^2}{R_{nn}^3} \quad (8.3)$$

Dans cette deuxième relation, R_{nn} est la distance entre plus proches voisins (pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $R_{nn} = 3.59 \text{ \AA}$; pour $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $R_{nn} = 3.69 \text{ \AA}$).

Concernant l'interaction d'échange, on peut écrire l'hamiltonien correspondant de la façon suivante :

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J}' \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -\frac{\mathcal{J}'}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -\mathcal{J} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (8.4)$$

avec, d'après la référence [51] :

$$\mathcal{J}' = \frac{3\theta_{\text{CW}}}{2zS(S+1)} = 2\mathcal{J} \quad (8.5)$$

Dans notre cas, le nombre de plus proches voisins est $z = 6$. On considère de plus un système de type Ising [28], de spin effectif $S = 1/2$. Pour les températures de Curie-Weiss θ_{CW} , déterminées dans les parties 4.2 et 5.1, on rappelle qu'on a trouvé : -18.4 K pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et -12 K pour $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Enfin, compte tenu des angles entre les axes $\langle 111 \rangle$, le paramètre J_{nn} que l'on cherche à évaluer s'exprime en fonction de l'énergie d'échange \mathcal{J} [28] :

$$J_{nn} = \frac{\mathcal{J}}{3} \quad (8.6)$$

Dans le tableau 8.1, on donne les paramètres \mathcal{J} , \mathcal{D} , J_{nn} et D_{nn} et le rapport J_{nn}/D_{nn} ainsi obtenus.

| | $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ |
|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| \mathcal{D} (K) | 0.35 | 0.45 |
| \mathcal{J} (K) | -3.07 | -2 |
| D_{nn} (K) | 0.58 | 0.75 |
| J_{nn} (K) | -1.02 | -0.67 |
| J_{nn}/D_{nn} | -1.76 | -0.89 |

TABLE 8.1 – Paramètres J_{nn} et D_{nn} et rapport J_{nn}/D_{nn} calculés pour les composés $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Comparons dans un premier temps les résultats obtenus pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec ceux présentés par Enjalran et Gingras [28]. Ils donnent : $\mathcal{J} = -2.64 \text{ K}$, $\mathcal{D} = 0.48 \text{ K}$ et $J_{nn}/D_{nn} = -1.1 \text{ K}$. On constate que nos valeurs sont inférieures aux leurs. Cela est notamment dû au fait que, contrairement à Enjalran et Gingras, on tient compte de la température de Curie-Weiss totale, et non de la seule contribution de l'échange [35]. De même, en soustrayant la température de Curie-Weiss associée au champ cristallin à la température de Curie-Weiss totale, Mirebeau *et al.* obtiennent un rapport J_{nn}/D_{nn} de l'ordre de -0.4 pour les deux composés [63]. Ainsi, les nombres que l'on donne sont plus des ordres de grandeur : une détermination rigoureuse de l'échange est nécessaire si l'on veut obtenir des valeurs plus précises.

Sur le diagramme de la figure 8.1, on a représenté d'une flèche bleue la valeur du rapport J_{nn}/D_{nn} pour $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ et d'une flèche verte celle pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. On précise

que le changement de régime dans la phase ordonnée (entre “spin ice” et “AF (Q=0)”) se situe à $J_{nn}/D_{nn} = -0.91$ [25].

En ce qui concerne le composé de $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, les résultats présentés dans le chapitre 5 sont en accord avec ce diagramme qui ne fait en effet pas la distinction entre glace de spins et glace de spins *ordonnée*. On remarque que ce composé se situe à la limite de la phase “spin ice”, mais on rappelle qu’en prenant la température de Curie-Weiss totale, on a tendance à diminuer la valeur du rapport J_{nn}/D_{nn} . Une meilleure détermination de l’échange pourrait augmenter cette valeur et situerait plus clairement le composé $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ dans la phase “spin ice”.

Le cas de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ semble plus complexe. Alors que ce diagramme de phase laisse entendre qu’il existe une phase ordonnée dans laquelle tous les spins d’un tétraèdre donné pointent vers l’intérieur ou vers l’extérieur de celui-ci, les résultats expérimentaux ne sont pas tous convergents. Ainsi, les spectres μ SR enregistrés à très basse température suggèrent une absence de transition de phase, tandis que des mesures de susceptibilité mettent en évidence une anomalie vers 0.1 K, signature d’une possible transition. Dans tous les cas, une question reste pour l’instant en suspens : quel est l’état de ce composé à très basse température ? Pour terminer avec ce diagramme de phase, qui apporte peut être un élément de réponse à cette question, on peut toutefois penser que la physique de ces systèmes est trop complexe pour être réduite au rapport J_{nn}/D_{nn} . Devant la difficulté de synthétiser des cristaux permettant une bonne reproductibilité de certaines mesures, une prise en compte du désordre possible dans ce type de composé semble par exemple nécessaire.

Ainsi, les résultats de chaleur spécifique sont très dépendants des échantillons. Une étude structurale est nécessaire pour comprendre l’origine de ces différences, et voir l’influence de possibles défauts dans le composé. L’analyse de spectres obtenus par rayons X sur différents échantillons est en cours et devrait, on peut l’espérer, donner un certain nombre de réponses. Cependant, tous les résultats obtenus ne sont pas dépendants de l’échantillon étudié. Ainsi, on a pu constater que la variation d’entropie et les mesures de diffusion inélastique du neutron notamment conduisaient à des résultats cohérents.

Enfin, concernant le composé de $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, une étude de la dynamique de spins a été menée : il semble qu’elle soit caractérisée par un mécanisme complexe faisant intervenir plusieurs temps de fluctuations de l’ordre de $\sim 10^{-11}$ à 10^{-9} s. Un résumé de ces différents temps ou gamme de temps et distinguant les techniques expérimentales mises en jeu est donné à la figure 5.21.

8.2 Oscillations μ SR dans les phases ordonnées

Dans cette partie, on s’intéresse aux conditions nécessaires pour observer, par relaxation du spin du muon, des oscillations dans une phase ordonnée. On rappelle que le composé de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ne présente à priori aucune transition de phase ; on ne considère donc ici que les trois autres composés étudiés : $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Les spectres obtenus par μ SR pour les deux premiers composés ne présentent aucune oscillation dans la phase ordonnée (voir les figures 5.11 et 6.18) alors que le spectre relatif à $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ présente des oscillations jusqu’à un temps de 0.3 μ s (voir figure 7.8).

Lorsqu’on n’observe aucune oscillation dans les spectres μ SR, cela signifie que les fluctuations du champ magnétique créées par l’échantillon sont trop rapides pour rendre

le mouvement de précession du spin du muon détectable. Au contraire, la présence d'oscillations dans les spectres μ SR est la conséquence d'un champ magnétique suffisamment statique pour permettre une précession du spin du muon observable.

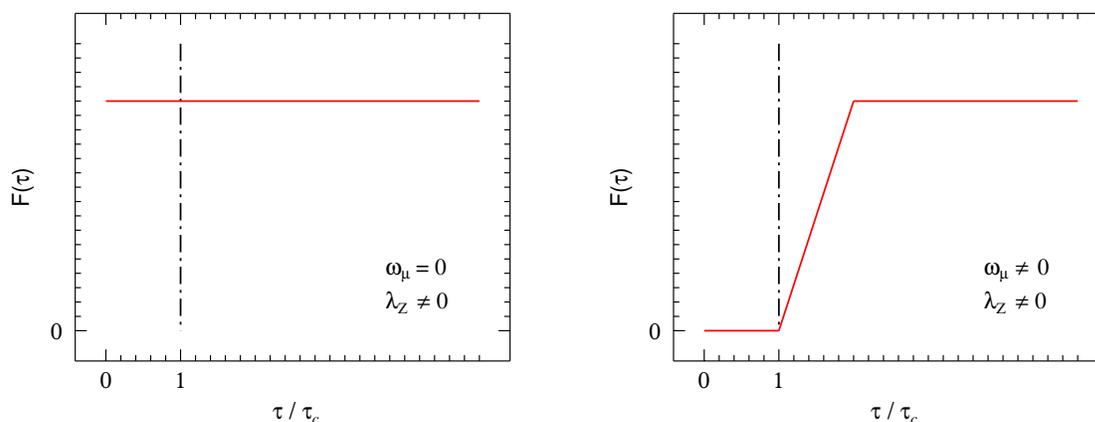


FIGURE 8.2 – Comportements possibles de la fonction temporelle représentant le poids des fluctuations ou fonction spectrale. A gauche, une situation cohérente avec les données relatives à $Tb_2Sn_2O_7$ et $Er_2Ti_2O_7$. A droite, une situation cohérente avec les résultats obtenus pour $Gd_2Sn_2O_7$.

A la figure 8.2, on trace de façon schématisée comment se comportent les fluctuations, ou plus précisément le poids des fluctuations ou fonction spectrale. A gauche de cette figure est représentée la situation envisagée pour $Tb_2Sn_2O_7$ et $Er_2Ti_2O_7$: l'absence d'oscillations μ SR dans la phase ordonnée traduit le fait que le poids des fluctuations est toujours non nul, quelle que soit l'échelle de temps à laquelle on s'intéresse. Les spectres μ SR obtenus en dessous de la température de transition sont caractérisés par une pulsation ω_μ nulle et par un taux de relaxation λ_Z non nul. A droite de la figure 8.2, est tracé le poids des fluctuations pour le composé $Gd_2Sn_2O_7$: pour un temps τ inférieur à un temps caractéristique τ_c , le poids des fluctuations est nul : on peut alors observer des oscillations dans les spectres de μ SR. Pour des temps plus grands que τ_c , le poids des fluctuations devient non nul, et les oscillations de l'asymétrie disparaissent. Les spectres μ SR obtenus sont alors caractérisés par une pulsation ω_μ et par un taux de relaxation λ_Z non nuls. A noter que pour estimer la borne temporelle τ_c , on peut considérer un modèle unidimensionnel dans lequel un champ magnétique spontané bascule entre deux valeurs : \mathbf{B}_{loc} et $-\mathbf{B}_{loc}$. Cette borne est alors $\tau_c = 1/(2\gamma_\mu B_{loc})$.

En résumé, concernant les composés qui présentent une transition magnétique, il existe deux types de comportements dans la phase ordonnée, schématisés par la figure 8.2. On retiendra que l'absence d'oscillations dans les spectres représentant l'asymétrie est caractéristique d'un poids de fluctuations non nul. Et on peut donc faire deux “catégories” pour les composés étudiés : 1) celle dont le poids des fluctuations est toujours non nulle et à laquelle appartiennent $Tb_2Sn_2O_7$ et $Er_2Ti_2O_7$, et 2) celle dont le poids des fluctuations est nulle pour des temps inférieurs à un temps critique, et à laquelle appartient $Gd_2Sn_2O_7$.

Pour finir, concernant $Tb_2Ti_2O_7$, s'il existe réellement une transition de phase vers 0.1 K, comme peuvent le laisser penser les résultats de susceptibilité, alors dans ce cas, ce composé appartient à la première catégorie. Le spectre obtenu par relaxation du spin

du muon à 34 mK (voir figure 4.11) ne présente en effet aucune oscillation. Des mesures de diffraction de neutrons en dessous de cette température de 0.1 K pourrait être utile afin de savoir si le spectre ainsi obtenu présente ou non des réflexions magnétiques.

A noter qu'un groupe de recherche, Tsuneishi *et al.*, a réalisé des simulations Monte-Carlo sur des pyrochlores antiferromagnétiques de type Heisenberg, avec des interactions ferromagnétiques entre seconds voisins. Cette étude a mis en évidence l'existence d'états exotiques, pour lesquels des pics de Bragg sont observés par diffraction de neutrons, mais dont aucun ordre à longue portée n'est observé par RMN ou par μ SR [87]. Ce type de résultats théoriques n'est pas sans rappeler ce qu'on observe pour les composés $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ et $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

8.3 Originalités en chaleur spécifique et μ SR

Enfin, dans cette toute dernière partie, et après cette parenthèse sur les oscillations dans les spectres μ SR, revenons sur les principaux résultats obtenus pour les composés de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ et notamment les comportements originaux de la chaleur spécifique et des spectres μ SR.

Mais avant cela, intéressons nous tout d'abord à l'existence d'une dynamique de spins à basse température. Concernant le composé de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, les différents résultats expérimentaux obtenus sont cohérents entre eux. En effet, l'élargissement des pics de Bragg dans les spectres de diffraction de neutron, l'absence d'oscillations dans les spectres μ SR et les mesures de diffusion inélastique du neutron suggèrent l'existence de fluctuations de spins. La situation du composé de $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ est en revanche différente. En effet, pour ce composé, tous les résultats ne semblent pas cohérents : alors que les mesures de μ SR (avec un taux de relaxation non nul jusqu'à 21 mK) et de spectroscopie Mössbauer suggèrent bien une dynamique de spins à basse température, l'existence d'un gap de l'ordre de 1.3 à 1.4 K mis en évidence par l'analyse de la chaleur spécifique semble contredire ce résultat.

De plus, un certain nombre de résultats témoigne de comportements originaux. Intéressons nous tout d'abord à la chaleur spécifique et au composé de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Alors qu'on s'attend, si on considère une relation de dispersion linéaire, à une contribution des magnons proportionnelle à T^3 , on constate que l'évolution de la chaleur spécifique est en T^β , avec β de l'ordre de 3.5, ce qui suggère que l'hypothèse d'une dispersion linéaire des magnons n'est pas valable dans la gamme de température étudiée. En ce qui concerne $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, si on cherche à déterminer la contribution des vibrations du réseau à partir de mesures réalisées sur un composé isostructural non magnétique ($\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ dans notre cas), on obtient une contribution des phonons pour $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ plus importante que la chaleur spécifique totale. On peut alors penser que les spectres de phonons de ces deux stannates sont trop différents pour utiliser la méthode présentée dans le texte principal. Si on ne sait pas pour le moment estimer la contribution des phonons, on peut toutefois affirmer que cette originalité n'est pas la conséquence de l'existence de modes mous dans les vibrations du réseau de $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Revenons maintenant sur les mesures réalisées par relaxation du spin du muon qui présentent également leur part de comportements originaux, et commençons dans un premier temps par le composé de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Le spectre tracé à la figure 6.18 (représentant l'asymétrie en fonction du temps) et obtenu à basse température a un compor-

tement peu ordinaire : deux fonctions exponentielles puissance sont nécessaires pour ajuster les données. Si la raison de cette originalité n'est pas encore expliquée, on peut toutefois préciser qu'elle n'est ni la conséquence des conditions expérimentales (des mesures en dessous de T_N ayant été réalisées sur deux instruments différents, LTF à l'Institut Paul Scherrer et EMU au Laboratoire Rutherford Appleton), ni celle d'un problème de synthèse du composé, un autre groupe de recherche ayant obtenu des résultats similaires [52]. La question reste donc ouverte : que signifie un tel comportement de l'asymétrie en fonction du temps ?

Concernant le composé de $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, le tracé de l'asymétrie en fonction de la température est lui aussi original : alors que l'asymétrie devrait rester constante pour toute température, on observe un changement de valeur significatif au passage de la transition : en dessous de T_N , l'asymétrie totale est presque deux fois moins importante qu'au dessus de T_N (voir figure 7.9). Là encore, on n'explique pas ce comportement peu conventionnel. On peut cependant penser que ce n'est pas lié à un problème de qualité de l'échantillon : on a en effet réalisé ce type de mesure sur deux échantillons différents, et on observe une bonne reproductibilité des résultats. Il serait donc intéressant de comprendre la raison d'un tel comportement.

Annexe A

Grandeurs et constantes utiles

A.1 Paramètres de maille et masses molaires

Dans le tableau A.1 sont répertoriés les paramètres de maille, paramètres de la position de l'oxygène O_{48f} et les masses molaires des différents composés étudiés.

| composé | paramètre de maille a | O_{48f} , paramètre x | masse molaire M |
|---------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $Y_2Ti_2O_7$ | 10.095 Å [45] | 0.328 [86] | 385.6 g.mol ⁻¹ |
| $Tb_2Ti_2O_7$ | 10.149 Å [35] | 0.3281(5) [40] | 525.6 g.mol ⁻¹ |
| $Ho_2Ti_2O_7$ | 10.0831(1) Å [12] | 0.3285(5) [40] | 537.7 g.mol ⁻¹ |
| $Er_2Ti_2O_7$ | 10.068(1) Å [12] | 0.3278(8) [40] | 542.3 g.mol ⁻¹ |
| $Tm_2Ti_2O_7$ | 10.0638(5) Å [54] | 0.3292(3) [40] | 545.7 g.mol ⁻¹ |
| $Yb_2Ti_2O_7$ | 10.024(1) Å [12] | 0.3309(4) [40] | 553.9 g.mol ⁻¹ |
| $Pr_2Sn_2O_7$ | 10.6004(1) Å [48] | 0.33148(5) [48] | 631.2 g.mol ⁻¹ |
| $Gd_2Sn_2O_7$ | 10.46438(3) Å [48] | 0.3348(9) [48] | 663.9 g.mol ⁻¹ |
| $Tb_2Sn_2O_7$ | 10.426 Å [63] | 0.3356(1) [48] | 667.2 g.mol ⁻¹ |
| $Lu_2Sn_2O_7$ | 10.2917(2) Å [48] | 0.3397(1) [48] | 699.1 g.mol ⁻¹ |

TABLE A.1 – Paramètres de maille, paramètres de la position de l'oxygène O_{48f} et masses molaires des composés présentés dans le texte principal. Les paramètres présentés dans ce tableau viennent de sources différentes : Jonas *et al.* [45], Gingras *et al.* [35], Bramwell *et al.* [12], Lian *et al.* [54], Mirebeau *et al.* [63], Kennedy *et al.* [48], Helean *et al.* [40] et Subramanian *et al.* [86].

A.2 Positions cristallographiques

On donne dans le tableau A.2 les positions, dans la notation de Wyckoff, des atomes dans les composés pyrochlores étudiés, ainsi que la symétrie ponctuelle associée. Il existe (voir partie 3.1) deux types d'oxygène, qu'on note dans ce tableau O1 et O2. On précise de plus que l'origine des coordonnées est choisie en un point de symétrie $\bar{3}m$. Enfin, pour obtenir toutes les positions possibles, il faut tenir compte des quatre translations suivantes : (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2) et (1/2, 1/2, 0).

| atomes | position | symétrie | coordonnées | | | | |
|--------|----------|-------------|---|---|---|---|-------------------------------|
| R | 16d | $\bar{3}m$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0$ | $\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}$ | $0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ | |
| M | 16c | $\bar{3}m$ | 0,0,0 | $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ | $\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ | |
| O1 | 48f | 2.mm | $x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ | $\bar{x} + \frac{3}{4}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}$ | $\frac{1}{8}, x, \frac{1}{8}$ | $\frac{5}{8}, \bar{x} + \frac{3}{4}, \frac{1}{8}$ | $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, x$ |
| | | | $\frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \bar{x} + \frac{3}{4}$ | $\frac{7}{8}, x + \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ | $\frac{7}{8}, \bar{x}, \frac{7}{8}$ | $x + \frac{3}{4}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ | |
| | | | $\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{7}{8}, \frac{3}{8}$ | $\frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ | $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, x + \frac{3}{4}$ | | |
| O2 | 8b | $\bar{4}3m$ | $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ | $\frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}$ | | | |

TABLE A.2 – Positions, dans la notation de Wyckoff, des atomes des composés étudiés, et symétrie ponctuelle associée. L'origine des coordonnées est choisie en un point de symétrie $\bar{3}m$. R est la terre rare, M le métal, et O1 et O2 les deux types d'oxygènes (voir par exemple la référence [36]).

A.3 Les différentes unités d'énergie

Dans les articles figurant dans la bibliographie, les énergies ne sont pas toujours exprimées dans les mêmes unités. Pour pouvoir comparer plus facilement les différents résultats, on a donc été amené à les convertir dans une seule et même unité. Dans le tableau A.3, on donne les relations reliant ces différentes unités d'énergie.

| | | | |
|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 meV | 0.24 THz | 11.645 K | 1.602×10^{-22} J |
| 1 THz | 4.17 meV | 48.52 K | 6.675×10^{-22} J |
| 1 K | 8.59×10^{-2} meV | 2.06×10^{-2} THz | 1.376×10^{-23} J |

TABLE A.3 – Relations entre les différentes unités d'énergie.

A.4 Les constantes physiques

Dans le tableau A.4 sont présentées les différentes constantes physiques utilisées dans le texte principal.

| nom | symbole | valeur |
|---|----------------------|---|
| perméabilité du vide | μ_0 | $4 \pi 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$ |
| permittivité du vide | ε_0 | $8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ |
| magnéton de Bohr | μ_B | $9.27 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ |
| constante de Boltzman | k_B | $1.38 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ |
| rapport gyromagnétique du muon | γ_μ | $851.6 \text{ Mrad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$ |
| masse du neutron | m_n | $1.675 10^{-27} \text{ kg}$ |
| constante de Dirac | \hbar | $1.05 10^{-34} \text{ J.s}$ |
| constante de Planck | h | $6.635 10^{-34} \text{ J.s}$ |
| constante des gaz parfaits | R | $8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ |
| célérité de la lumière dans le vide | c | $2.998 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ |
| rapport gyromagnétique de ^{159}Tb | γ_{Tb} | $60 \text{ Mrad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$ |
| rapport gyromagnétique de ^{167}Er | γ_{Er} | $7.72 \text{ Mrad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$ |

TABLE A.4 – Quelques constantes physiques utiles.

Annexe B

Opérateurs de Stevens

Pour déterminer les coefficients B_n^m de l'hamiltonien de champ cristallin, on s'est reporté à différentes références [35, 42, 57, 63, 74]. Comme certains auteurs n'utilisent pas la même convention que nous, il a fallu faire quelques conversions.

Dans notre convention (c'est-à-dire celle utilisée dans notre programme informatique qui calcule les niveaux de champ cristallin à partir des paramètres B_n^m), on a :

$$\begin{aligned} O_2^0 &= 4\sqrt{\frac{\pi}{5}}\frac{1}{\theta_2}\mathcal{Y}_2^0, \\ O_4^0 &= \frac{16}{3}\sqrt{\frac{\pi}{\theta_4}}\frac{1}{\theta_4}\mathcal{Y}_4^0, \\ O_4^3 &= \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{140}}\frac{1}{\theta_4}(\mathcal{Y}_4^{-3} - \mathcal{Y}_4^3), \\ O_6^0 &= 32\sqrt{\frac{\pi}{13}}\frac{1}{\theta_6}\mathcal{Y}_6^0, \\ O_6^3 &= 32\sqrt{\frac{\pi}{5460}}\frac{1}{\theta_6}(\mathcal{Y}_6^{-3} - \mathcal{Y}_6^3), \\ O_6^6 &= 32\sqrt{\frac{\pi}{3003}}\frac{1}{\theta_6}(\mathcal{Y}_6^{-6} + \mathcal{Y}_6^6). \end{aligned} \tag{B.1}$$

où les \mathcal{Y}_n^m sont les opérateurs d'harmoniques sphériques.

Hodges *et al.* [42] utilisent la même convention que nous. En revanche, la convention utilisée par Rosenkranz *et al.* [74], Gingras *et al.* [35], Malkin *et al.* [57] et Mirebeau *et al.* [63] conduit à :

$$\begin{aligned}
\tilde{O}_2^0 &= 2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\mathcal{Y}_2^0, \\
\tilde{O}_4^0 &= \frac{2}{3}\sqrt{\pi}\mathcal{Y}_4^0, \\
\tilde{O}_4^3 &= \frac{2}{3}\sqrt{\pi}(\mathcal{Y}_4^3 - \mathcal{Y}_4^{-3}), \\
\tilde{O}_6^0 &= 2\sqrt{\frac{\pi}{13}}\mathcal{Y}_6^0, \\
\tilde{O}_6^3 &= 2\sqrt{\frac{\pi}{13}}(\mathcal{Y}_6^3 - \mathcal{Y}_6^{-3}), \\
\tilde{O}_6^6 &= 2\sqrt{\frac{\pi}{13}}(\mathcal{Y}_6^{-6} + \mathcal{Y}_6^6).
\end{aligned} \tag{B.2}$$

Dans les deux cas, l'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}^{CF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m = \sum_{n,m} \tilde{B}_n^m \tilde{O}_n^m \tag{B.3}$$

Ainsi, les relations pour passer d'une notation à l'autre s'écrivent :

$$\begin{aligned}
B_2^0 &= \frac{1}{2}\theta_2\tilde{B}_2^0, \\
B_4^0 &= \frac{1}{8}\theta_4\tilde{B}_4^0, \\
B_4^3 &= -\frac{\sqrt{35}}{2}\theta_4\tilde{B}_4^3, \\
B_6^0 &= \frac{1}{16}\theta_6\tilde{B}_6^0, \\
B_6^3 &= -\sqrt{\frac{1365}{832}}\theta_6\tilde{B}_6^3, \\
B_6^6 &= \sqrt{\frac{231}{256}}\theta_6\tilde{B}_6^6.
\end{aligned} \tag{B.4}$$

Cependant, selon les références, les paramètres B_n^m ne sont pas tous écrits dans les mêmes unités. Une seconde transformation est alors nécessaire pour se ramener à notre convention des B_n^m qu'on exprime en kelvin.

Ainsi, pour Rosenkranz *et al.*, qui expriment les B_n^m en meV, on a :

$$\begin{aligned}
B_2^0(\text{Chapuis}) &= 11.645 \frac{1}{2} \theta_2 B_2^0(\text{Rosenkranz}), \\
B_4^0(\text{Chapuis}) &= 11.645 \frac{1}{8} \theta_4 B_4^0(\text{Rosenkranz}), \\
B_4^3(\text{Chapuis}) &= -11.645 \frac{\sqrt{35}}{2} \theta_4 B_4^3(\text{Rosenkranz}), \\
B_6^0(\text{Chapuis}) &= 11.645 \frac{1}{16} \theta_6 B_6^0(\text{Rosenkranz}), \\
B_6^3(\text{Chapuis}) &= -11.645 \sqrt{\frac{1365}{832}} \theta_6 B_6^3(\text{Rosenkranz}), \\
B_6^6(\text{Chapuis}) &= 11.645 \sqrt{\frac{231}{256}} \theta_6 B_6^6(\text{Rosenkranz}). \tag{B.5}
\end{aligned}$$

Pour Gingras *et al.*, qui expriment les B_n^m en K, on a directement :

$$\begin{aligned}
B_2^0(\text{Chapuis}) &= \frac{1}{2} \theta_2 B_2^0(\text{Gingras}), \\
B_4^0(\text{Chapuis}) &= \frac{1}{8} \theta_4 B_4^0(\text{Gingras}), \\
B_4^3(\text{Chapuis}) &= -\frac{\sqrt{35}}{2} \theta_4 B_4^3(\text{Gingras}), \\
B_6^0(\text{Chapuis}) &= \frac{1}{16} \theta_6 B_6^0(\text{Gingras}), \\
B_6^3(\text{Chapuis}) &= -\sqrt{\frac{1365}{832}} \theta_6 B_6^3(\text{Gingras}), \\
B_6^6(\text{Chapuis}) &= \sqrt{\frac{231}{256}} \theta_6 B_6^6(\text{Gingras}). \tag{B.6}
\end{aligned}$$

Pour Malkin *et al.*, qui expriment les B_n^m en cm^{-1} , on a :

$$\begin{aligned}
B_2^0(\text{Chapuis}) &= 100 \frac{hc}{k_B} \frac{1}{2} \theta_2 B_2^0(\text{Malkin}), \\
B_4^0(\text{Chapuis}) &= 100 \frac{hc}{k_B} \frac{1}{8} \theta_4 B_4^0(\text{Malkin}), \\
B_4^3(\text{Chapuis}) &= -100 \frac{hc}{k_B} \frac{\sqrt{35}}{2} \theta_4 B_4^3(\text{Malkin}), \\
B_6^0(\text{Chapuis}) &= 100 \frac{hc}{k_B} \frac{1}{16} \theta_6 B_6^0(\text{Malkin}), \\
B_6^3(\text{Chapuis}) &= -100 \frac{hc}{k_B} \sqrt{\frac{1365}{832}} \theta_6 B_6^3(\text{Malkin}), \\
B_6^6(\text{Chapuis}) &= 100 \frac{hc}{k_B} \sqrt{\frac{231}{256}} \theta_6 B_6^6(\text{Malkin}). \tag{B.7}
\end{aligned}$$

Pour Mirebeau *et al.*, qui expriment également les B_n^m en cm^{-1} , on a :

$$\begin{aligned}
 B_2^0(\text{Chapuis}) &= 100 \frac{hc}{k_B} \frac{1}{2} \theta_2 B_2^0(\text{Mirebeau}), \\
 B_4^0(\text{Chapuis}) &= 100 \frac{hc}{k_B} \frac{1}{8} \theta_4 B_4^0(\text{Mirebeau}), \\
 B_4^3(\text{Chapuis}) &= -100 \frac{hc}{k_B} \frac{\sqrt{35}}{2} \theta_4 B_4^3(\text{Mirebeau}), \\
 B_6^0(\text{Chapuis}) &= 100 \frac{hc}{k_B} \frac{1}{16} \theta_6 B_6^0(\text{Mirebeau}), \\
 B_6^3(\text{Chapuis}) &= -100 \frac{hc}{k_B} \sqrt{\frac{1365}{832}} \theta_6 B_6^3(\text{Mirebeau}), \\
 B_6^6(\text{Chapuis}) &= 100 \frac{hc}{k_B} \sqrt{\frac{231}{256}} \theta_6 B_6^6(\text{Mirebeau}). \tag{B.8}
 \end{aligned}$$

Dans le texte principal, à la partie 3, les paramètres B_n^m sont toujours exprimés dans notre convention, avec comme unité, le kelvin.

Annexe C

Couplage entre les spins des atomes et du muon

Dans cette annexe, nous allons estimer le couplage entre le spin du muon et les spins des atomes, c'est-à-dire la quantité $\int \sum_{\beta,\gamma} \mathcal{A}^{\beta\gamma}(\mathbf{q}) \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3}$. D'après les références [20–22, 91], on a la relation suivante :

$$\int \sum_{\beta,\gamma} \mathcal{A}^{\beta\gamma}(\mathbf{q}) \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} = \int \sum_{\beta,\gamma} \left[G^{x\beta}(\mathbf{q})G^{x\gamma}(-\mathbf{q}) + G^{y\beta}(\mathbf{q})G^{y\gamma}(-\mathbf{q}) \right] \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \quad (\text{C.1})$$

avec, pour un site du muon de symétrie cubique, et quand $\mathbf{q} \rightarrow 0$:

$$G^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = -4\pi \left[\frac{q^\alpha q^\beta}{q^2} - \frac{1}{3} \delta^{\alpha\beta} \right] \quad (\text{C.2})$$

Le composé de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ n'ayant pas d'électron de conduction, on a négligé l'interaction hyperfine. On remarque de plus que $G^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = G^{\alpha\beta}(-\mathbf{q})$. Pour simplifier les expressions, on écrira, à partir de maintenant, $G^{\alpha\beta}$. Sachant que $\{\beta, \gamma\} = \{x, y, z\}$, avec x, y, z le référentiel lié au laboratoire, on a 9 termes à évaluer. Mais comme l'intégration se fait sur la première zone de Brillouin, les termes faisant apparaître des q^x, q^y ou q^z à la puissance impaire sont nuls. Il reste donc uniquement les termes tels que $\beta = \gamma = x, \beta = \gamma = y$ et $\beta = \gamma = z$. En utilisant les coordonnées sphériques, on a ainsi :

$$\begin{aligned} q^x &= q \sin \theta \cos \varphi \\ q^y &= q \sin \theta \sin \varphi \\ q^z &= q \cos \theta \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \int \sum_{\beta,\gamma} \mathcal{A}^{\beta\gamma}(\mathbf{q}) \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int q^2 dq \int d\varphi \int \sin \theta d\theta \left[G^{xx} G^{xx} \right. \\ &\quad \left. + G^{yx} G^{yx} + G^{xy} G^{xy} + G^{yy} G^{yy} + G^{xz} G^{xz} + G^{yz} G^{yz} \right] \\ &= \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^3} \int q^2 dq \int d\varphi \int \sin \theta d\theta \left[(\sin^2 \theta \cos^2 \varphi - 1/3)^2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2(\sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi)^2 + (\sin^2 \theta \sin^2 \varphi - 1/3)^2 \\
& + (\sin \theta \cos \theta \cos \varphi)^2 + (\sin \theta \cos \theta \sin \varphi)^2 \Big] \quad (C.4)
\end{aligned}$$

On fait l'approximation que la zone de Brillouin décrit une sphère de rayon π/a , avec a le paramètre de maille du composé. Dans ce cas, θ varie de 0 à π , φ de 0 à 2π et q de 0 à π/a .

$$\begin{aligned}
\int \sum_{\beta, \gamma} \mathcal{A}^{\beta\gamma}(\mathbf{q}) \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} &= \frac{2}{3\pi} \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \int d\varphi \int \sin \theta d\theta \left[\frac{2}{9} + \sin^4 \theta (\cos^4 \varphi + \sin^4 \varphi) \right. \\
& \left. - \frac{2}{3} \sin^2 \theta + 2(\sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi)^2 + \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right] \\
&= \frac{2}{3\pi} \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \int d\varphi \int \sin \theta d\theta \left[\frac{2}{9} + \sin^4 \theta - \frac{2}{3} \sin^2 \theta + \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right] \\
&= \frac{4}{3} \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \int d\theta \left[\frac{2}{9} \sin \theta + \sin^5 \theta - \frac{2}{3} \sin^3 \theta + \sin^3 \theta \cos^2 \theta \right] \\
&= \frac{4}{3} \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \frac{8}{9} \quad (C.5)
\end{aligned}$$

Finalement, on a donc :

$$\int \sum_{\beta, \gamma} \mathcal{A}^{\beta\gamma}(\mathbf{q}) \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} = \frac{32}{27} \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \quad (C.6)$$

Table des figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Exemple de frustration 2D | 3 |
| 1.2 | Exemple de frustration 3D | 3 |
| 1.3 | Glace d'eau et glace de spins | 4 |
| 1.4 | Entropie de la glace de spins | 4 |
| 1.5 | Etat fondamental de la glace de spins | 4 |
| 1.6 | Réseaux frustrés 2D | 6 |
| 1.7 | Réseaux frustrés 3D | 6 |
| 1.8 | Connectivité et dégénérescence | 7 |
| 1.9 | Projection de la structure pyrochlore | 9 |
| 2.1 | Photographie du four à image | 12 |
| 2.2 | Schéma du four à image | 13 |
| 2.3 | Chaleur spécifique de la graisse Apiezon N | 14 |
| 2.4 | Le cryostat à dilution | 15 |
| 2.5 | Cryostat à dilution : cadre et porte-échantillon | 16 |
| 2.6 | Exemple de mesures avec le cryostat à dilution | 17 |
| 2.7 | Chaleur spécifique et contribution du porte-échantillon | 18 |
| 2.8 | Le PPMS de Quantum Design | 20 |
| 2.9 | Préparation d'un échantillon pour le MPMS | 21 |
| 2.10 | Désintégration du muon et émission du positron | 22 |
| 2.11 | Technique en champ transverse | 23 |
| 2.12 | Technique en champ longitudinal | 24 |
| 2.13 | Etat fondamental du spin du muon | 24 |
| 2.14 | La diffusion neutronique | 27 |
| 2.15 | Facteur de forme des ions Tb^{3+} et Er^{3+} | 28 |
| 2.16 | Echo de spin du neutron | 29 |
| 2.17 | Diffusion magnétique en écho de spin du neutron | 30 |
| 3.1 | Champ cristallin et couplage spin-orbite | 32 |
| 3.2 | Environnement de la terre rare dans la structure pyrochlore | 34 |
| 3.3 | Niveaux d'énergie de champ cristallin pour les titanates | 40 |
| 3.4 | Niveaux d'énergie de champ cristallin pour les stannates | 43 |
| 3.5 | Niveaux d'énergie de champ cristallin pour $Tb_2Ti_2O_7$ | 44 |
| 3.6 | Niveaux d'énergie de champ cristallin pour $Tb_2Sn_2O_7$ | 45 |
| 3.7 | Schéma de la distorsion tétragonale | 47 |
| 3.8 | Influence d'une distorsion tétragonale sur le champ cristallin | 48 |
| 3.9 | Niveaux d'énergie de champ cristallin pour $Er_2Ti_2O_7$ | 49 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.1 | Photographie d'un cristal de $Tb_2Ti_2O_7$ | 50 |
| 4.2 | Rayons X - cristal A | 52 |
| 4.3 | Rayons X - cristaux B et C | 52 |
| 4.4 | Chaleur spécifique des cristaux A , B et C | 53 |
| 4.5 | Chaleur spécifique de l'échantillon de Hamaguchi <i>et al.</i> | 54 |
| 4.6 | Chaleur spécifique du cristal D | 54 |
| 4.7 | Aimantation à température fixe | 56 |
| 4.8 | Susceptibilité et loi de Curie-Weiss | 57 |
| 4.9 | Décalage en fréquence et tracé de Clogston-Jaccarino | 59 |
| 4.10 | Susceptibilité de Luo <i>et al.</i> et décalage en fréquence | 59 |
| 4.11 | Spectre μ SR à basse température | 60 |
| 4.12 | Asymétrie à 0.06 et 6 K | 62 |
| 4.13 | Taux de relaxation et exposant β | 62 |
| 4.14 | Comparaison avec le λ_z de Gardner <i>et al.</i> | 63 |
| 4.15 | Comparaison avec le temps de relaxation de Keren <i>et al.</i> | 64 |
| 4.16 | Schéma de IN12, à l'ILL | 65 |
| 4.17 | Préparation de l'échantillon pour IN12 | 65 |
| 4.18 | Exemple de spectre de diffusion inélastique du neutron | 66 |
| 4.19 | Quelques exemples de spectres obtenus sur IN12 | 68 |
| 4.20 | Γ en fonction de la température | 70 |
| 4.21 | $1/A_L$ en fonction de la température | 70 |
| 4.22 | Comparaison avec les données de Mirebeau <i>et al.</i> | 71 |
| 4.23 | Energie de la contribution faiblement inélastique | 72 |
| 4.24 | Diffusion inélastique du neutron : données de Yasui <i>et al.</i> | 73 |
| 4.25 | Comparaison avec le Γ de Yasui <i>et al.</i> | 73 |
| 4.26 | Γ et temps de fluctuations associé | 74 |
| 4.27 | Contribution du champ cristallin | 76 |
| 4.28 | Etude de la chaleur spécifique nucléaire | 77 |
| 4.29 | Chaleur spécifique totale des cristaux A , B et C | 79 |
| 4.30 | Chaleur spécifique magnétique des cristaux A , B et C | 79 |
| 4.31 | Variation d'entropie et splitting du doublet fondamental | 80 |
| 4.32 | Variation de l'entropie magnétique des cristaux A , B et C | 81 |
| 4.33 | Chaleur spécifique d'un système à plusieurs niveaux d'énergie | 82 |
| 4.34 | Variation d'entropie d'un système à plusieurs niveaux d'énergie | 82 |
| 5.1 | Chaleur spécifique | 84 |
| 5.2 | Susceptibilité obtenue par Matsuhira <i>et al.</i> | 84 |
| 5.3 | Diffraction de poudre | 84 |
| 5.4 | Chaleur spécifique mesurée par Mirebeau <i>et al.</i> | 84 |
| 5.5 | Spectre de diffraction magnétique obtenu par Mirebeau <i>et al.</i> | 85 |
| 5.6 | Ordres à longue et à courte portées | 85 |
| 5.7 | Glace de spins ordonnée | 86 |
| 5.8 | Chaleur spécifique et contribution nucléaire et des phonons | 87 |
| 5.9 | Chaleur spécifique magnétique et variation d'entropie | 88 |
| 5.10 | Diffusion inélastique du neutron - Mirebeau <i>et al.</i> | 89 |
| 5.11 | Spectres μ SR | 90 |
| 5.12 | Taux de relaxation en fonction de la température | 90 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.13 | Asymétrie en fonction de la température | 91 |
| 5.14 | Spectres obtenus par écho de spin du neutron | 92 |
| 5.15 | Evolution des paramètres d'ajustements | 93 |
| 5.16 | Profil de la réflexion magnétique (220) | 93 |
| 5.17 | Distribution de tailles de domaines | 93 |
| 5.18 | Schéma de la diffusion quasi-élastique | 95 |
| 5.19 | Temps de fluctuations vu par neutrons rétro-diffusés | 96 |
| 5.20 | Diffraction du neutron - Rule <i>et al.</i> | 97 |
| 5.21 | Résumé des temps de fluctuations | 98 |
| 6.1 | Photographie d'un cristal de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | 100 |
| 6.2 | Rayons X | 101 |
| 6.3 | Chaleur spécifique mesurée après différents traitements thermiques | 101 |
| 6.4 | Susceptibilité et loi de Curie-Weiss | 102 |
| 6.5 | Comparaison avec la susceptibilité mesurée par Bramwell <i>et al.</i> | 103 |
| 6.6 | Comparaison avec les chaleurs spécifiques publiées | 104 |
| 6.7 | Chaleur spécifique et contribution nucléaire | 105 |
| 6.8 | Exposants critiques | 107 |
| 6.9 | Chaleur spécifique magnétique | 109 |
| 6.10 | Variation d'entropie magnétique | 109 |
| 6.11 | Chaleur spécifique et variation d'entropie associée à trois doublets | 110 |
| 6.12 | Etat fondamental de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | 111 |
| 6.13 | Diffraction de neutrons - Ruff <i>et al.</i> | 111 |
| 6.14 | Elargissement des pics de Bragg | 111 |
| 6.15 | Chaleur spécifique pour différents champs magnétiques | 112 |
| 6.16 | Diagramme de phase $B - T$ | 112 |
| 6.17 | Diagramme de phase de Ruff <i>et al.</i> | 113 |
| 6.18 | Spectre μSR en champ nul | 115 |
| 6.19 | Cartes des corrélations magnétiques | 116 |
| 6.20 | Simulations des corrélations magnétiques | 116 |
| 7.1 | Diffraction de poudre par rayons X | 120 |
| 7.2 | Comparaison avec les chaleurs spécifiques publiées | 121 |
| 7.3 | Contribution à la chaleur spécifique | 122 |
| 7.4 | Chaleur spécifique et variation d'entropie correspondante | 123 |
| 7.5 | Diffraction de poudre - Wills <i>et al.</i> | 124 |
| 7.6 | Les 6 états fondamentaux | 124 |
| 7.7 | CT^2 en fonction de T^{-1} | 125 |
| 7.8 | Spectres μSR | 126 |
| 7.9 | Paramètres d'ajustements μSR | 127 |
| 8.1 | Diagramme de phase de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 131 |
| 8.2 | Poids des fluctuations | 134 |

Liste des publications

Ground state of the geometrically frustrated compound $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Y. Chapuis, A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, S. Pouget, P. Fouquet, A. Cervellino and A. Forget

J. Phys. : Condens. Matter **19**, 446206 (2007)

Short-range magnetic ordering process for the triangular lattice compound NiGa_2S_4 : A positive muon spin rotation and relaxation study

A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, Y. Chapuis, C. Marin, G. Lapertot, A. Cervellino and A. Amato

Phys. Rev. B **77**, 092403 (2008)

Observation of the topological phase transition in the triangular Heisenberg antiferromagnet NiGa_2S_4

P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, Y. Chapuis, C. Marin, G. Lapertot, A. Cervellino and A. Amato

J. Phys. : Conf. Ser. **145**, 012045 (2009)

Probing the ground state of $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ through μSR measurements

Y. Chapuis, P. Dalmas de Réotier, C. Marin, A. Yaouanc, A. Forget, A. Amato and C. Baines

Physica B **404**, 686-688 (2009)

Bibliographie

- [1] <http://neutron.ornl.gov/~zhelud/useful/formfac/index.html>.
- [2] <http://www.ill.fr>.
- [3] A. ABRAGAM et B. BLEANEY : *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Clarendon Press - Oxford, (1970).
- [4] P. W. ANDERSON : The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity. *Science*, **235**:1196–1198, (1987).
- [5] N. W. ASHCROFT et N. D. MERMIN : *Physique des solides*. EDP Sciences, Les Ulis, (2002).
- [6] R. BALLOU et C. LACROIX : Liquides et glaces de spin. *Pour la Science*, **364**:62–69, (2008).
- [7] J. BARUCHEL, J. L. HODEAU, M. S. LEHMANN, J. R. REGNARD et C. SCHLENKER, éditeurs. *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*, volume I. EDP Sciences and Springer-Verlag, (1993).
- [8] E. BERTIN, P. BONVILLE, J. P. BOUCHARD, J. A. HODGES, J. P. SANCHEZ et P. VULLIET : Effective hyperfine temperature in frustrated $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ two level model and ^{155}Gd Mössbauer measurements. *Eur. Phys. J. B*, **27**:347–354, (2002).
- [9] H. W. BLÖTE, R. F. WIELINGA et W. J. HUISKAMP : Heat-capacity measurements on rare-earth double-oxides $\text{R}_2\text{M}_2\text{O}_7$. *Physica*, **43**:549–568, (1969).
- [10] P. BONVILLE, J. A. HODGES, E. BERTIN, J. Ph. BOUCHAUD, P. DALMAS DE RÉOTIER, L. P. REGNAULT, H. M. RONNOW, J. P. SANCHEZ, S. SOSIN et A. YAOUANC : Transitions and spin dynamics at very low temperature in the pyrochlores $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Hyperfine Interactions*, **156/157**:103–111, (2004).
- [11] P. BONVILLE, J. A. HODGES, M. OCIO, J. P. SANCHEZ, P. VULLIET, S. SOSIN et D. BRAITHWAITE : Low temperature magnetic properties of geometrically frustrated $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *J. Phys. : Condens. Matter*, **15**:7777–7787, (2003).
- [12] S. T. BRAMWELL, M. N. FIELD, M. J. HARRIS et I. P. PARKIN : Bulk magnetization of the heavy rare earth titanate pyrochlores - a serie of model frustrated magnets. *J. Phys. : Condens. Matter*, **12**:483–495, (2000).

- [13] H. CAO, A. GUKASOV, I. MIREBEAU, P. BONVILLE, C. DECORSE et G. DHALLENNE : Ising versus XY anisotropy in frustrated $R_2Ti_2O_7$ compounds as seen by polarized neutrons. *arXiv : 0904.4440v1 [cond-mat.str.el]*, (2009).
- [14] J. D. M. CHAMPION, M. J. HARRIS, P. C. W. HOLDSWORTH, A. S. WILLS, G. BALAKRISHNAN, S. T. BRAMWELL, E. CIZMAR, T. FENNELL, J. S. GARDNER, J. LAGO, D. F. MCMORROW, M. ORENDACOVA, D. MCK. PAUL, R. I. SMITH, M. T. F. TELLING et A. WILDES : $Er_2Ti_2O_7$: evidence of quantum order by disorder in frustrated antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, **68**:020401(R), (2003).
- [15] Y. CHAPUIS, P. DALMAS DE RÉOTIER, C. MARIN, A. YAOUANC, A. FORGET, A. AMATO et C. BAINES : Probing the ground state of $Gd_2Sn_2O_7$ through μ SR measurements. *Physica B*, **404**:686–688, (2009).
- [16] Y. CHAPUIS, A. YAOUANC, P. DALMAS DE RÉOTIER, S. POUGET, P. FOUQUET, A. CERVELLINO et A. FORGET : Ground state of the geometrically frustrated compound $Tb_2Sn_2O_7$. *J. Phys. : Condens. Matter*, **19**:446206, (2007).
- [17] M. F. COLLINS : *Magnetic critical scattering*. Oxford University Press, New York, Oxford, (1989).
- [18] R. R. CONTE : *Éléments de cryogénie*. Masson & Cie, Paris, (1970).
- [19] S. H. CURNOE : Quantum spin configurations in $Tb_2Ti_2O_7$. *Phys. Rev. B*, **75**:212404, (2007).
- [20] P. DALMAS DE RÉOTIER, P. C. M. GUBBENS et A. YAOUANC : Probing magnetic excitations, fluctuations and correlation lengths by muon spin relaxation and rotation techniques. *J. Phys. : Condens. Matter*, **16**:S4687–S4705, (2004).
- [21] P. DALMAS DE RÉOTIER et A. YAOUANC : Muon spin rotation and relaxation in magnetic materials. *J. Phys. : Condens. Matter*, **9**:9113–9166, (1997).
- [22] P. DALMAS DE RÉOTIER, A. YAOUANC et P. BONVILLE : What does the muon spin-relaxation rate measure in 4f paramagnets with strong crystal fields and weak inter-site correlations? *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**:5113–5123, (1996).
- [23] P. DALMAS DE RÉOTIER, A. YAOUANC, L. KELLER, A. CERVELLINO, B. ROESSLI, C. BAINES, A. FORGET, C. VAJU, P. C. M. GUBBENS, A. AMATO et P. J. C. KING : Spin dynamics and magnetic order in magnetically frustrated $Tb_2Sn_2O_7$. *Phys. Rev. Lett.*, **96**:127202, (2006).
- [24] A. DEL MAESTRO et M. J. P. GINGRAS : Low-temperature specific heat and possible gap to magnetic excitations in the Heisenberg pyrochlore antiferromagnet $Gd_2Sn_2O_7$. *Phys. Rev. B*, **76**:064418, (2007).
- [25] B. C. DEN HERTOOG et M. J. P. GINGRAS : Dipolar interactions and origin of spin ice in Ising pyrochlore magnets. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:3430, (2000).
- [26] G. EHLERS : Study of slow dynamic processes in magnetic systems by neutron spin-echo spectroscopy. *J. Phys. : Condens. Matter*, **18**:R231–R244, (2006).

- [27] G. EHLERS, A. L. CORNELIUS, M. ORENDAC, M. KAJNAKOVA, T. FENNEL, S. T. BRAMWELL et J. S. GARDNER : Dynamical crossover in "hot" spin ice. *J. Phys. : Condens. Matter*, **15**:L9–L15, (2003).
- [28] M. ENJALRAN et M. J. P. GINGRAS : Theory of paramagnetic scattering in highly frustrated magnets with long-range dipole-dipole interactions : the case of the $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, **70**:174426, (2004).
- [29] A. J. FREEMAN et J. P. DESCLAUX : Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions. *J. Mag. Mag. Mat.*, **12**:11, (1979).
- [30] A. J. FREEMAN et R. E. WATSON : Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, **127**:2058, (1962).
- [31] J. S. GARDNER, S. R. DUNSIGER, B. D. GAULIN, M. J. P. GINGRAS, J. E. GREEDAN, R. F. KIEFL, M. D. LUMSDEN, W. A. MACFARLANE, N. P. RAJU, J. E. SONIER, I. SWAINSON et Z. TUN : Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:1012, (1999).
- [32] J. S. GARDNER, B. D. GAULIN, A. J. BERLINSKY, P. WALDRON, S. R. DUNSIGER, N. P. RAJU et J. E. GREEDAN : Neutron scattering studies of the cooperative paramagnet pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, **64**:224416, (2000).
- [33] C. GIACOVAZZO, H. L. MONACO, G. ARTIOLI, D. VITERBO, G. FERRARIS, G. GILLI, G. ZANOTTI et M. CATTI : *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, Oxford, (2002).
- [34] S. R. GIBLIN, J. D. M. CHAMPION, H. D. ZHOU, C. R. WIEBE, J. S. GARDNER, I. TERRY, S. CALDER, T. FENNEL et S. T. BRAMWELL : Static magnetic order in $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ revealed by muon spin relaxation with exterior muon implantation. *Phys. Rev. Lett.*, **101**:237201, (2008).
- [35] M. J. P. GINGRAS, B. C. den HERTOEG, M. FAUCHER, J. S. GARDNER, S. R. DUNSIGER, L. J. CHANG, B. D. GAULIN, N. P. RAJU et J. E. GREEDAN : Thermodynamics and single-ion properties of Tb^{3+} within the collective paramagnetic-spin liquid state of the frustrated pyrochlore antiferromagnet $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, **62**:6496, (2000).
- [36] Th. HAHN, éditeur. *International tables for crystallography*, volume A. Springer, (2005).
- [37] N. HAMAGUCHI, T. MATSUSHITA, N. WADA, Y. YASUI et M. SATO : Low-temperature phases of the pyrochlore compound $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, **69**:132413, (2004).
- [38] V. HARDY, S. LAMBERT, M. R. LEES et D. MCK. PAUL : Specific heat and magnetization study on single crystals of the frustrated quasi-one-dimensional oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. *Phys. Rev. B*, **68**:014424, (2003).

- [39] R. S. HAYANO, Y. J. UEMURA, J. IMAZATO, N. NISHIDA, T. YAMAZAKI et R. KUBO : Zero- and low-field spin relaxation studied by positive muons. *Phys. Rev. B*, **20**:850, (1979).
- [40] K. B. HELEAN, S. V. USHAKOV, C. E. BROWN, A. NAVROTSKY, J. LIAN, R. C. EWING, J. M. FARMER et L. A. BOATNER : Formation enthalpies of rare earth titanate pyrochlores. *J. Solid State Chem.*, **177**:1858–1866, (2004).
- [41] F. HIPPERT, E. GEISSLER, J. L. HODEAU, E. LELIÈVRE-BERNA et J. R. REGNARD, éditeurs. *Neutron and X-ray spectroscopy*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, (2006).
- [42] J. A. HODGES, P. BONVILLE, A. FORGET, M. RAMS, K. KRÓLAS et G. DHALLENNE : The crystal field and exchange interactions in $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *J. Phys. : Condens. Matter*, **13**:9301–9310, (2001).
- [43] M. T. HUTCHINGS : Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. *Solid State Physics*, **16**:227, (1964).
- [44] D. C. JOHNSTON : Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays. *Phys. Rev. B*, **74**:184430, (2006).
- [45] F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKY : Dielectric, X-ray and optical study of ferroelectric $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and related compounds. *Phys. Rev.*, **98**:903, (1955).
- [46] Y.-J. KAO, M. ENJALRAN, A. DEL MAESTRO, H. R. MOLAVIAN et M. J. P. GINGRAS : Understanding paramagnetic spin correlations in the spin-liquid pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, **68**:172407, (2003).
- [47] H. KAWAMURA : Monte Carlo study of chiral criticality - XY and Heisenberg stacked-triangular antiferromagnets. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**:1299–1325, (1992).
- [48] B. J. KENNEDY, B. A. HUNTER et C. J. HOWARD : Structural and bonding trends in tin pyrochlore oxides. *J. Solid State Chem.*, **130**:58–65, (1997).
- [49] A. KEREN, J. S. GARDNER, G. EHLERS, A. FUKAYA, E. SEGAL et Y. J. UEMURA : Dynamic properties of a diluted pyrochlore cooperative paramagnet $(\text{Tb}_p\text{Y}_{1-p})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, **92**:107204–1, (2004).
- [50] L. F. KISS, J. SÖDERLUND, G. A. NIKLASSON et C. G. GRANQVIST : *Nanotechnology*, **10**:25, (1999).
- [51] C. KITTEL : *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, Paris, (1972).
- [52] J. LAGO, T. LANCASTER, S. J. BLUNDELL, S. T. BRAMWELL, F. L. PRATT, M. SHIRAI et C. BAINES : Magnetic ordering and dynamics in the XY pyrochlore antiferromagnet : a muon-spin relaxation study of $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *J. Phys. : Condens. Matter*, **17**:979–988, (2005).

- [53] J. C. LASHLEY, M. F. HUNDLEY, A. MIGLIORI, J. L. SARRAO, P. G. PAGLIUSO, T. W. DARLING, M. JAIME, J. C. COOLEY, W. L. HULTS, L. MORALES, D. J. THOMA, J. L. SMITH, J. BOERIO-GOATES, B. F. WOODFIELD, G. R. STEWART, R. A. FISHER et N. E. PHILLIPS : Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system. *Cryogenics*, **43**:369–378, (2003).
- [54] J. LIAN, J. CHEN, L. M. WANG, R. C. EWING, J. MATT FARMER, L. A. BOATNER et K. B. HELEAN : Radiation-induced amorphization of rare-earth titanate pyrochlores. *Phys. Rev. B*, **68**:134107, (2003).
- [55] L. LIMOT, P. MENDELS, G. COLLIN, C. MONDELLI, B. OULADDIAF, H. MUTKA, N. BLANCHARD et M. MEKATA : Susceptibility and dilution effects of the kagomé bilayer geometrically frustrated network : a Ga NMR study of $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. *Europhys. Lett.*, **21**:93–98, (1993).
- [56] G. LUO, S. T. HESS et L. R. CORRUCINI : Low temperature magnetic properties of the geometrically frustrated pyrochlores $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Phys. Lett. A*, **291**:306–310, (2001).
- [57] B. Z. MALKIN, A. R. ZAKIROV, M. N. POPOVA, S. A. KLIMIN, E. P. CHUKALINA, E. ANTIC-FIDANCEV, Ph. GOLDNER, P. ASCHEHOUG et G. DHALENNE : Optical spectroscopy of $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Yb^{3+} and crystal-field parameters in rare-earth titanate pyrochlores. *Phys. Rev. B*, **70**:075112, (2004).
- [58] W. MARSHALL et S. W. LOVESEY : *The use of neutrons for the investigation of condensed matter*. Oxford University Press, Ely House, London W. 1, (1971).
- [59] K. MATSUHIRA, Y. HINATSU, K. TENYA, H. AMITSUKA et T. SAKAKIBARA : Low-temperature magnetic properties of pyrochlore stannates. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**:1576–1582, (2002).
- [60] F. MEZEI : *Lecture Notes in Physics*, volume **128**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1979).
- [61] I. MIREBEAU, A. APETREI, I. N. GONCHARENKO et R. MOESSNER : Two geometrically frustrated magnets studied by neutron diffraction. *Physica B*, **385-386**:307–312, (2006).
- [62] I. MIREBEAU, A. APETREI, J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, P. BONVILLE, A. FORGET, D. COLSON, V. GLAZKOV, J. P. SANCHEZ, O. ISNARD et E. SUARD : Ordered spin ice state and magnetic fluctuations in $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, **94**:246402, (2005).
- [63] I. MIREBEAU, P. BONVILLE et M. HENNION : Magnetic excitations in $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ as measured by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, **76**:184436, (2007).
- [64] I. MIREBEAU, H. MUTKA, P. BONVILLE, A. APETREI et A. FORGET : Investigation of magnetic fluctuations in $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ordered spin ice by high-resolution energy-resolved neutron scattering. *Phys. Rev. B*, **78**:174416, (2008).

- [65] R. MOESSNER et A. P. RAMIREZ : Geometrical frustration. *Phys. Today*, pages 24–29, (2006).
- [66] S. NAKATSUJI, Y. NAMBU, H. TONOMURA, O. SAKAI, S. JONAS, C. BROHOLM, H. TSUNETSUGU, Y. QIU et Y. MAENO : Spin disorder on a triangular lattice. *Science*, **309**:1697, (2005).
- [67] L. PAULING : The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**:2680–2684, (1935).
- [68] A. PELISSETTO et E. VICARI : Critical phenomena and renormalization group theory. *Physics Reports*, **368**:549, (2002).
- [69] A. POOLE, A. S. WILLS et E. LELIÈVRE-BERNA : Magnetic ordering in the XY pyrochlore antiferromagnet $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a spherical neutron polarimetry study. *J. Phys. : Condens. Matter*, **19**:452201, (2007).
- [70] N. C. POPA et D. BALZAR : An analytical approximation for a size-broadened profile given by lognormal and gamma distributions. *J. Appl. Cryst.*, **35**:338–346, (2002).
- [71] J. A. QUILLIAM, K. A. ROSS, A. G. Del Maestro M. J. P. GINGRAS, L. R. CORRUCINI et J. B. KYCIA : Evidence for gapped spin-wave excitations in the frustrated $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlore antiferromagnet from low-temperature specific heat measurements. *Phys. Rev. Lett.*, **99**:097201, (2007).
- [72] A. P. RAMIREZ : Magic moments. *Nature*, **421**:483, (2003).
- [73] A. P. RAMIREZ, A. HAYASHI, R. J. CAVA, R. SIDDHARTHAN et B.S. SHASTRY : Zero-point entropy in spin ice. *Nature*, **399**:333–335, (1999).
- [74] S. ROSENKRANZ, A. P. RAMIREZ, A. HAYASHI, R. J. CAVA, R. SIDDHARTHAN et B. S. SHASTRY : Crystal-field interaction in the pyrochlore magnet $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *J. Appl. Phys.*, **87**:5914, (2000).
- [75] J. P. C. RUFF, J. P. CLANCY, A. BOURQUE, M. A. WHITE, M. RAMAZANOGLU, J. S. GARDNER, Y. QIU, J. R. D. COPLEY, M. B. JOHNSON, H. A. DABKOWSKA et B. D. GAULIN : Spin waves and quantum criticality in the frustrated XY pyrochlore antiferromagnet $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, **101**:147205, (2008).
- [76] J. P. C. RUFF, B. D. GAULIN, J. P. CASTELLAN, K. C. RULE, J. P. CLANCY, J. RODRIGUEZ et H. A. DABKOWSKA : Structural fluctuations in the spin-liquid state of $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, **99**:237202, (2007).
- [77] K. C. RULE et P. BONVILLE : Tetragonal distortion in $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ seen by inelastic neutron scattering. *J. Phys. : Conf. Series*, **145**:012027, (2009).
- [78] K. C. RULE, G. EHLERS, J. R. STEWART, A. L. CORNELIUS, P. P. DEEN, Y. QIU, C. R. WIEBE, J. A. JANIK, H. D. ZHOU, D. ANTONIO, B. W. WOYTKO, J. P. RUFF, H. A. DABKOWSKA, B. D. GAULIN et J. S. GARDNER : Polarized inelastic neutron scattering of the partially ordered $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, **76**:212405, (2007).

- [79] D. H. RYAN, J. M. CADOGAN et R. GAGNON : ^{166}Er Mössbauer study of magnetic ordering in Er_3Ge_4 . *Phys. Rev. B*, **68**:014413, (2003).
- [80] O. SCHÄRPF : *Lecture Notes in Physics*, volume **128**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1979).
- [81] R. SIDDHARTHAN, B. S. SHASTRY, A. P. RAMIREZ, A. HAYASHI, R. J. CAVA et S. ROSENKRANZ : Ising pyrochlore magnets : low-temperature properties, "ice rules", and beyond. *Phys. Rev. Lett.*, **83**:1854, (1999).
- [82] S. S. SOSIN, L. A. PROZOROVA, P. BONVILLE et M. E. ZHITOMIRSKY : Magnetic excitations in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ studied by electron spin resonance. *Phys. Rev. B*, **79**:014419, (2009).
- [83] S. S. SOSIN, L. A. PROZOROVA, A. I. SMIRNOV, A. I. GOLOV, I. B. BERKUTOV, O. A. PETRENKO, G. BALAKRISHNAN et M. E. ZHITOMIRSKY : Magnetocaloric effect in pyrochlore antiferromagnet $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, **71**:094413, (2005).
- [84] G. L. SQUIRES : *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Dover publications, Mineola, New York, (1978).
- [85] J. R. STEWART, J. S. GARDNER, Y. QIU et G. EHLERS : Collective dynamics in the heisenberg pyrochlore antiferromagnet $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, **78**:132410, (2008).
- [86] M. A. SUBRAMANIAN, G. ARAVAMUDAN et G.V.S. RAO : Oxide pyrochlores - a review. *Prog. Solid State Chem.*, **15**:55, (1983).
- [87] D. TSUNEISHI, M. IOKI et H. KAWAMURA : Novel ordering of the pyrochlore Heisenberg antiferromagnet with the ferromagnetic next-nearest-neighbour interaction. *J. Phys. : Condens. Matter*, **19**:145273, (2007).
- [88] C. VÂJU : Synthèse et premières caractérisations des oxydes $\text{Tb}_2\text{M}_2\text{O}_7$; $\text{M}=\text{Ti}$, Sn . Mémoire de D.E.A., Université Joseph Fourier, (2005). Master2 Physique des Matériaux : des Nanostructures aux Grands Instruments.
- [89] G. K. WHITE : *Experimental techniques in low-temperature physics*. Oxford University Press, London, (1968).
- [90] A. S. WILLS, M. E. ZHITOMIRSKY, B. CANALS, J. P. SANCHEZ, B. BONVILLE, P. DALMAS DE RÉOTIER et A. YAOUANC : Magnetic ordering in $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: the archetypal Heisenberg pyrochlore antiferromagnet. *J. Phys. : Condens. Matter*, **18**:L37–L42, (2006).
- [91] A. YAOUANC, P. DALMAS DE RÉOTIER et E. FREY : Probing longitudinal and transverse spin dynamics of paramagnets near T_c by zero-field μSR measurements. *Europhys. Lett.*, **21**:93–98, (1993).
- [92] Y. YASUI, M. KANADA, M. ITO, H. HARASHINA, M. SATO, H. OKUMURA, K. KAKURAI et H. KADOWAKI : Static correlation and dynamical properties of Tb^{3+} -moments in $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - neutron scattering study -. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**:599, (2002).

- [93] H. YU, G. LIU et X. SONG : *Metall. Mater. Trans.*, **A 29**:3081, (1998).
- [94] H. D. ZHOU, C. R. WIEBE, J. A. JANIK, L. BALICAS, Y. J. YO, Y. QIU, J. R. D. COPLEY et J. S. GARDNER : Dynamic spin ice : $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, **101**:227204, (2008).
- [95] M. P. ZINKIN, M. J. HARRIS, Z. TUN, R. A. COWLEY et B. M. WANKLYN : Lifting of the ground-state degeneracy by crystal-field interactions in the pyrochlore $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**:193–197, (1996).

Résumé

Cette thèse traite de composés magnétiques géométriquement frustrés, cristallisant dans la structure pyrochlore, c'est-à-dire un arrangement tri-dimensionnel de tétraèdres reliés entre eux par leurs sommets. Tout d'abord, on montre que le liquide de spins $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pose un certain nombre de difficultés quant à sa fabrication, certaines propriétés physiques mesurées étant très dépendantes des conditions de croissance. Cependant, deux températures caractéristiques, indépendantes des échantillons, à 2 et 50 K, ont pu être mises en évidence par différentes techniques expérimentales, et ce, sur différents échantillons. Ensuite, l'étude de la dynamique de spins dans $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, une glace de spins ordonnée, suggère l'existence d'un mécanisme complexe, caractérisé par plusieurs temps de fluctuations, dont l'un est de l'ordre de 10^{-10} s. Pour ces deux composés, il est montré, par des mesures microscopiques mais également macroscopiques, que les niveaux de champ cristallin de plus basse énergie sont deux singulets, séparés d'environ 2 K, et non un doublet comme généralement admis. Concernant l'étude du composé antiferromagnétique $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de symétrie XY, certaines mesures suggèrent une dynamique de spins à basse température, conséquence d'excitations. Enfin, l'analyse des résultats obtenus pour le composé antiferromagnétique Heisenberg $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ met en évidence des contradictions concernant l'existence ou non d'une dynamique de spins à basse température.

Mots Clés : magnétisme - frustration géométrique - structure pyrochlore - liquide de spins - glace de spins - dynamique de spins - chaleur spécifique - diffusion neutronique - relaxation du spin du muon

Abstract

This PhD thesis is about geometrically frustrated magnetic materials which crystallise in the pyrochlore structure, made of corner sharing regular tetrahedra. Firstly, we show that the growth of the spin liquid $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ presents many difficulties : some physical properties are sample dependent. Anyhow, two characteristic temperatures (2 and 50 K) are deduced by different experimental techniques, irrespective of the sample. Then, about the ordered spin ice $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, the study of spin dynamics suggests the existence of a complex relaxation mechanism, characterized by several fluctuation times. One of them is $\tau \simeq 10^{-10}$ s. Microscopic and macroscopic measurements carried out on these two compounds show that the lowest two crystal field levels are singlets, and they are separated by an energy of about 2 K. About the XY antiferromagnet $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, some results suggest the existence of excitations, responsible for low temperature spin dynamics. Finally, there are inconsistencies between the interpretation of some experimental results about the existence of a low temperature spin dynamics in the Heisenberg antiferromagnet $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Keywords : magnetism - geometrical frustration - pyrochlore structure - spin liquid - spin ice - spin dynamics - specific heat - neutron scattering - muon spin relaxation