



**HAL**  
open science

# Nouveaux états quantiques de spin induits par frustration magnétique sur le réseau kagome

Edwin Kermarrec

► **To cite this version:**

Edwin Kermarrec. Nouveaux états quantiques de spin induits par frustration magnétique sur le réseau kagome. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112346 . tel-00783605

**HAL Id: tel-00783605**

**<https://theses.hal.science/tel-00783605>**

Submitted on 1 Feb 2013

**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 PARIS SUD

École Doctorale de Physique de la Région Parisienne ED107

Laboratoire de Physique des Solides

DISCIPLINE : Physique

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 5 décembre 2012

par

**Edwin KERMARREC**

---

Nouveaux états quantiques de spin induits par  
frustration magnétique sur le réseau kagome

---

**Composition du jury :**

<i>Président du jury :</i>	Marcelo ROZENBERG	Directeur de recherche
<i>Directeur de thèse :</i>	Fabrice BERT	Maître de conférences
<i>Co-directeur de thèse :</i>	Philippe MENDELS	Professeur des universités
<i>Rapporteurs :</i>	Sylvain CAPPONI	Professeur des universités
	Hans-Henning KLAUSS	Professeur des universités
<i>Examineurs :</i>	Pierre DALMAS DE RÉOTIER	Chercheur CEA
	Andrew S. WILLS	Enseignant-chercheur



# Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord adresser des remerciements aux deux directeurs du LPS qui se sont succédés lors de mes trois années de thèse au laboratoire, Jean-Paul Pouget et Dominique Chandèsris, pour leur accueil chaleureux au sein du bâtiment 510, ainsi que les directeurs de l'école doctorale ED107 à Orsay, Michel Héritier et Gilles Montambaux, pour leur encadrement administratif.

À la suite de mon stage de M2 auprès de Philippe et Fabrice, je dois avouer que je partais avec un excellent *a priori* pour ma poursuite en thèse. Et avant tout, je voudrais simplement les remercier pour avoir su ne pas décevoir les attentes du jeune étudiant que j'étais, tout au long de ces trois années passées dans l'équipe. Je crois sincèrement que j'ai eu de la chance de pouvoir bénéficier pour moi tout seul de deux directeurs de thèse à temps plein, aussi compétents. Je souhaiterais les remercier pour leur grande disponibilité, pour toutes les discussions physiques, profondes ou naïves, que nous avons partagées et bien entendu pour avoir réussi à me démontrer l'importance de ces deux techniques locales que sont la RMN et la  $\mu$ SR.

Merci à toi Fabrice, pour avoir eu la patience de m'inculquer les arcanes à la fois de la RMN et de la  $\mu$ SR, et en particulier des subtilités liées aux *backgrounds* en  $\mu$ SR... Sans oublier ton huile de coude salvatrice, qui on le sait désormais, vaut au moins ses 7 T. Merci à toi Philippe, pour avoir su transmettre ton intérêt pour le travail expérimental, pour ton oreille sensible aux différents régimes de la pompe – qui l'a sans doute par ailleurs sauvée plus d'une fois –, pour la science des manips du « vendredi soir », et pour toutes nos discussions sur les modèles de relaxation en  $\mu$ SR, qui, outre leur intérêt scientifique, m'ont aidé à forger ma propre définition de la recherche.

Je remercie sincèrement Marcelo Rozenberg d'avoir présidé mon jury de thèse. Un merci particulier à mes deux rapporteurs, Sylvain Capponi et Hans-Henning Klauss, pour avoir su apprécié mon travail avec leur regard complémentaire de théoricien et d'expérimentateur. Je remercie de même Andrew S. Wills et Pierre Dalmas de Réotier, non seulement pour leur présence lors de la soutenance, mais également pour leur relecture et corrections du manuscrit.

Le fruit du travail de la recherche est bien souvent issu de discussions et d'échanges entre collaborateurs. J'ai pu au cours de ma thèse largement apprécier cet aspect en particulier lors de mon travail sur la kapellasite. C'est un grand plaisir de remercier ici Laura, Claire, Bernard et Björn pour les nombreuses réunions Jussieu-Orsay-Grenoble qui ont été particulièrement enrichissantes, et qui ont toujours su raviver notre flamme scientifique.

Évidemment, tout ce travail n'aurait jamais pu voir le jour sans la synthèse initiale de nouveaux composés. Mes remerciements vont ainsi naturellement vers nos collaborateurs physiciens-chimistes, Andrew, Ross, David et Pierre pour leur acharnement à synthétiser ces matériaux kagome, le plus rapidement possible alors que la Nature a, elle, pris tout son temps pour les créer. Un grand merci à Pierre Bonville pour son VSM qui était souvent froid mais jamais *en*

---

*froid* avec nous, Frédéric Bouquet pour son initiation rigoureuse au PPMS, Andrej pour ses mesures d'ESR et son accueil à Ljubljana, ainsi qu'à Albin Demuer tant pour son acharnement d'expérimentateur que pour m'avoir accueilli au sein du LNCMI et fait découvrir les mesures de chaleur spécifique sous champ.

Beaucoup de mes résultats de thèse s'appuient des expériences de  $\mu$ SR, effectuées à ISIS ou à PSI, et qui n'auraient évidemment pas été possibles sans l'aide visible et invisible des *instruments scientists* : un merci global d'une part aux invisibles et d'autre part à Adrian H., Peter B., Alex A., Hubertus L., Christopher B. et Rustem K.

Je voudrais également remercier chaque membre de l'équipe « RMN » au sens large, pour l'excellente ambiance générale ainsi que le brassage scientifique et culturel si enrichissant. Un grand et chaleureux *danke schön* à mon principal co-bureau du 324, Yannis, pour sa constante bonne humeur et nos discussions scientifiques – petites et grandes – sur la profonde nature de l'hyperfin ou du facteur de Sternheimer, ainsi que son constant souci de partager ses connaissances de RMN en général. Un amical salut au dernier occupant en date de ce bureau qui me survivra, JC, dont je ne doute pas que ses efforts seront couronnés de succès. N'oublie pas de t'approprier l'étiquette de la porte !

Merci à Véronique pour m'avoir aidé à éclaircir quelques mystères conceptuels de la technique ARPES, et à Julien pour l'efficacité et le dynamisme qu'il apporte à l'équipe, et ce, dans tous les domaines ! Merci également à la force vive, les jeunes, passés ou présents, de l'équipe : Antoine, Yoan, Joy – notamment pour le calendrier de ses deux amours poilus qui m'a accompagné pendant les mois de rédaction –, Mingee, Marko, Maria, Yoshiko, et bien sûr Jeff. Un grand merci particulier à ce dernier pour son amitié et ses conseils toujours avisés, en espérant sincèrement que nos chemins se recroiseront outre-Atlantique !

Sincères amitiés aux visiteurs étrangers de passage dans le groupe, et en particulier à ceux que j'ai pu côtoyer : Yoshiko, Irek, Takeshi (merci de m'avoir fait goûter ces inimitables *Umeboshi* !). Parmi mes différentes expériences de RMN, j'ai particulièrement apprécié celles qui m'ont permis de découvrir les joies de la pression, grâce aux conseils de Pawel et de Pascale, experts en la matière. Qu'ils en soient également remerciés.

Enfin je ne manquerais certainement pas d'adresser de chaleureux remerciements au « père » historique du groupe, Henri, pour n'avoir jamais été avare de partage scientifique. Je n'oublierai pas ces pauses-café (ou thé) qui m'auront permis d'en apprendre plus sur un de tes sujets de prédilection, les supraconducteurs HT<sub>c</sub>.

Ces trois années n'auraient pas été aussi agréables sans l'aide sans faille du personnel administratif du LPS au quotidien, merci notamment à Sophie, Sylvie, Sandrine – pour les nombreux ordres de mission –, Marie-France – pour sa bonne humeur –, Sabine et bien sûr Martine, pour son accueil souriant chaque matin si efficace pour bien commencer la journée.

Grand consommateur d'hélium, notre groupe doit évidemment beaucoup à ceux qui font tourner le récent liquéfacteur, Gilles Guillier et Jean-Pierre Dalac, merci à eux de nous procurer ce liquide rare devenant si précieux. Merci aussi à tous les membres de l'équipe méso, notre voisine de l'aile Nord, pour leurs sympathiques bonjours matinaux et les prêts – réciproques – du matériel de cryo !

À tous les thésard(e)s et postdocs rencontrés au 510, qui ont su également « gravir la colline (montagne) » au sens propre comme au figuré, au fil de ces années de thèse/postdoc : François, Bastien, Julien, Laurie, Édouard, Mahdi, Colin, Alexis, Céline C. et D., Jon, Gabriel, Emilio, Jean-Yves, Areta, tous les Nicolas, Jean-René, Raphaël, Clémence, et tous les autres...

---

Ces dernières années furent aussi l'occasion pour moi de m'adonner aux joies de l'enseignement, sous ses formes diverses. Je voudrais donc saluer ici ceux qui m'ont permis de m'intégrer à une équipe enseignante déjà en place et qui ont toujours été de précieux conseils pour mener à bien cette lourde mais gratifiante tâche : Frédéric, Hervé, Djamel, Tahar et Anu. J'ai tout particulièrement apprécié ma première année de mission hors recherche, dédiée à la vulgarisation scientifique, grâce à Julien et aux deux Frédéric. Ce fut une expérience à la fois agréable et très instructive sur la façon de transmettre des connaissances ainsi que la passion scientifique qui nous anime.

Nous avons tous le souvenir émouvant de professeur(e)s nous ayant donné l'envie d'aller plus loin. Je ne voudrais pas rater l'occasion, même fugace, de pouvoir en remercier certains ici : M. Jullien, M. Béharelle, M. Pouillhac, Mme Drevelle, Mme Poinssot, Mme Liévain, M. Lecourt. Je souhaiterais aussi remercier tous ceux, qui, par un moyen ou un autre, m'ont permis d'avancer dans le monde de la recherche, avec une pensée spéciale pour : Claudine Lacroix, Grégoire Misguich, Alain Sacuto, Frédéric Mila, Vincent Repain et Vincent Berger. Sans oublier tous les moustachus, parfois sibyllins, et qui apportent souvent plus de questions que de réponses.

Il ne serait pas tout à fait honnête de conclure ces remerciements sans mentionner les personnes proches, amis ou familles, constituant la vie en dehors (le plus souvent...) de la recherche. Merci aux amis de toujours qui se reconnaîtront, dont certains ont même fait le déplacement de très loin pour la soutenance, pour les trop nombreuses et trop anciennes après-midi et soirées passées autour d'une table, garnie de livres ou de mets, voire bien souvent des deux.

À mes parents, pour leur confiance constante et inébranlable qui m'a fait arriver jusqu'ici aujourd'hui, à mon frère et ma sœur pour leur soutien affectif. Merci à ma belle-famille pour son soutien, notamment le jour J, en n'hésitant pas à venir découvrir le monde des liquides de spin.

Enfin, pour le soutien qui compte le plus à mes yeux, pour être devenue la deuxième spécialiste du réseau kagome de la famille, et pour avoir accepté de me suivre au bout du monde, merci à toi, Nadège.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Introduction au réseau kagome quantique</b>	<b>7</b>
<b>1 Liquides de spin quantiques et frustration</b>	<b>9</b>
1.1 Le liquide de spin à une dimension . . . . .	9
1.2 La frustration magnétique ou comment déstabiliser l'ordre de Néel . . . . .	12
1.2.1 Frustration par la géométrie du réseau . . . . .	12
1.2.2 Frustration par la compétition des interactions . . . . .	16
1.3 Vers le concept de liquide de spin à $D = 2$ . . . . .	16
1.4 Fondamental du réseau kagome quantique . . . . .	21
<b>2 Matériaux kagome quantiques</b>	<b>25</b>
2.1 État de l'art sur l'herbertsmithite . . . . .	25
2.1.1 Structure et interactions . . . . .	25
2.1.2 Magnétisme des plans kagome . . . . .	28
2.1.3 Quel état fondamental pour l'herbertsmithite? . . . . .	31
2.2 Autres systèmes à réseau kagome quantique . . . . .	34
2.2.1 Des composés kagome naturels . . . . .	34
2.2.2 Autres approches pour la réalisation d'un réseau kagome . . . . .	37
<b>II Introduction aux techniques expérimentales RMN et <math>\mu</math>SR</b>	<b>43</b>
<b>3 Principes de mesure des techniques spectroscopiques locales RMN et <math>\mu</math>SR</b>	<b>45</b>
3.1 Résonance magnétique nucléaire . . . . .	45
3.1.1 Hamiltonien Zeeman et résonance . . . . .	45
3.1.2 Technique de RMN pulsée . . . . .	47
3.1.3 Écho de spin . . . . .	49
3.1.4 RMN par transformée de Fourier . . . . .	50
3.1.5 Dispositif expérimental . . . . .	51
3.2 Relaxation de spin du muon . . . . .	54
3.2.1 Production du muon . . . . .	54
3.2.2 Le muon : une sonde du magnétisme local . . . . .	54
3.2.3 Caractéristiques techniques d'une mesure de $\mu$ SR . . . . .	58

---

<b>4 Interactions locales</b>	<b>61</b>
4.1 Interactions d'un spin avec un électron . . . . .	61
4.1.1 Hamiltonien hyperfin magnétique . . . . .	61
4.1.2 Hamiltonien électrique quadrupolaire . . . . .	63
4.2 Étude spectrale : Aspects statiques . . . . .	64
4.2.1 Spectres expérimentaux en RMN . . . . .	64
4.2.2 Mesures de la polarisation en $\mu$ SR . . . . .	68
4.3 Relaxation : Étude de la dynamique de spin . . . . .	71
4.3.1 Temps de relaxation longitudinal spin-réseau $T_1$ . . . . .	72
4.3.2 Mesure de dynamique en RMN . . . . .	72
4.3.3 Mesure de dynamique en $\mu$ SR . . . . .	74
4.3.4 Quelques expressions du temps de relaxation $T_1$ . . . . .	75
4.4 Conclusions . . . . .	77

**III Réseau Heisenberg kagome de spin  $S = \frac{1}{2}$  à interaction premiers voisins** **79**

<b>5 Relaxation de spin sondée par <math>\mu</math>SR dans les composés Mg/Zn-herbertsmithite : influence des substitutions</b>	<b>81</b>
5.1 Mg-herbertsmithite : vers un taux de défauts contrôlable . . . . .	82
5.1.1 Évaluation du taux de substitution . . . . .	82
5.1.2 Chaleur spécifique en champ intense : un moyen pour s'affranchir des défauts ? . . . . .	88
5.2 Un état liquide de spin dans Mg-herbertsmithite . . . . .	89
5.3 Étude de la dynamique de spin en température . . . . .	91
5.4 Le muon : une sonde couplée au spin interplan . . . . .	93
5.4.1 Susceptibilité locale . . . . .	93
5.4.2 Temps de relaxation spin-réseau $T_1^\mu$ à haute température . . . . .	93
5.4.3 Évolution de la relaxation en fonction de la concentration en spins interplans	95
5.5 Vers une interprétation de la relaxation . . . . .	97
5.6 Conclusion . . . . .	100

**IV Kapellasite et Haydéite : des composés kagome  $S = \frac{1}{2}$  à interactions en compétition** **101**

<b>6 Kapellasite-Haydéite : de nouveaux composés kagome quantiques</b>	<b>103</b>
6.1 Une structure cristallographique bidimensionnelle . . . . .	103
6.2 Stabilisation du réseau kagome par effet Jahn-Teller . . . . .	104
6.3 Chemins d'échange . . . . .	107
6.4 Structure électronique : Étude par DFT . . . . .	108
6.5 Des composés non-stœchiométriques . . . . .	111
6.6 Apport de la RMN aux études structurales . . . . .	112
6.6.1 Kapellasite . . . . .	113
6.6.2 Haydéite . . . . .	120

---

<b>7</b>	<b>Kapellasite : un système <math>J_1 - J_d</math> kagome frustré par les interactions</b>	<b>125</b>
7.1	Susceptibilité magnétique et aimantation macroscopique . . . . .	125
7.2	Chaleur spécifique et entropie magnétique . . . . .	129
7.3	Susceptibilité locale sondée par $^{35}\text{Cl}$ -RMN . . . . .	134
7.3.1	Susceptibilité locale du site principal . . . . .	134
7.3.2	Susceptibilités des sites de configurations diluées . . . . .	137
7.4	Détermination des interactions $J_1 - J_d$ . . . . .	139
7.5	Largeurs de raies RMN . . . . .	143
<b>8</b>	<b>Nature du fondamental de la kapellasite : un nouveau liquide de spin à corrélations « cuboc2 »</b>	<b>147</b>
8.1	Localisation du $\mu^+$ et phase haute température . . . . .	147
8.2	Un état fondamental de type liquide de spin . . . . .	149
8.3	Évolution de la dynamique de spin en température . . . . .	152
8.3.1	Dynamique de spin sondée par $\mu\text{SR}$ . . . . .	152
8.3.2	Dynamique de spin sondée par RMN . . . . .	153
8.3.3	Comparaison entre les résultats de $\mu\text{SR}$ et de RMN . . . . .	156
8.4	Apport de la diffusion de neutrons . . . . .	158
8.5	Discussion de la nature du fondamental . . . . .	159
8.5.1	États réguliers classiques sur le réseau kagome . . . . .	159
8.5.2	Diagramme de phases classique $J_1 - J_2 - J_d$ sur le réseau kagome . . . . .	160
8.5.3	Prise en compte des fluctuations quantiques . . . . .	162
8.5.4	Calcul des grandeurs physiques observables pour le modèle cuboc2 : Comparaison aux résultats expérimentaux . . . . .	165
<b>9</b>	<b>Propriétés physiques de l'haydéite <math>\text{Cu}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2</math></b>	<b>169</b>
9.1	Susceptibilité magnétique et aimantation macroscopique . . . . .	169
9.2	Susceptibilité locale de l'haydéite . . . . .	172
9.3	Chaleur spécifique . . . . .	174
9.4	Dynamique de spin sondée par $\mu\text{SR}$ . . . . .	176
9.4.1	Un état fondamental partiellement gelé . . . . .	176
9.4.2	Paramètre d'ordre et température de la transition . . . . .	179
9.4.3	Évolution de la dynamique de spin en température . . . . .	179
9.5	Discussion de l'état fondamental . . . . .	181



# Introduction

« *The beauty and clearness of the dynamical theory, which asserts heat and light to be modes of motion, is at present obscured by two clouds.* »

Lord Kelvin (1824–1907), Royal Institution lecture 27 avril 1900  
*Philosophical Magazine*, Série 6, vol. 2, 1–40 (1901)

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, nombreux sont les physiciens à penser, tel W. Thomson alias Lord Kelvin, que la physique classique a su répondre à toutes leurs interrogations malgré la présence de deux « nuages » encore inexpliqués. L'un d'eux, le spectre d'émission du corps noir, nécessitera pourtant la révolution des concepts fondamentaux en physique avec le développement de la mécanique quantique. Parmi les nombreuses découvertes en physique qui jalonnent tout le XX<sup>ème</sup> siècle, citons celle de la supraconductivité en 1911 ainsi que celle de l'état antiferromagnétique prédit par L. Néel et observé par diffraction de neutrons en 1949 par C. G. Shull et J. S. Smart dans le composé MnO. Ces deux découvertes trouveront une résonance particulière dans ce travail de thèse.

Plus récemment, la physique de la matière condensée s'est intéressée aux problèmes soulevés par les systèmes à fortes corrélations électroniques. Alors que le comportement des électrons dans un métal est bien décrit dans le cadre de la théorie de Landau des liquides de Fermi, l'apparition de systèmes tels les isolants de Mott, dans lesquelles les interactions entre électrons sont trop fortes pour être correctement décrites dans le cadre de cette théorie, nécessitent l'invention de concepts novateurs. En magnétisme, ce sont dans les composés de basse dimension, telles les chaînes de spins, que se manifeste l'effet maximal des fortes corrélations. En effet, dans une image simpliste, le mouvement d'un spin à une dimension affecte nécessairement de proche en proche tous les autres spins de la chaîne, de sorte que seules les excitations collectives ont un sens. Cette idée, conceptualisée par Tomonaga et Luttinger dans les années 1960, a abouti à la prévision d'un nouvel état quantique, *le liquide de spin*.

Aujourd'hui, les physiciens du magnétisme quantique se demandent si cet état liquide de spin pourrait exister à deux dimensions et sous quelle forme. L'état quantique RVB, pour *Resonating Valence Bond*, introduit pour la première fois par P. W. Anderson comme fondamental possible du réseau triangulaire antiferromagnétique en 1973, pourrait représenter une image intuitive de cet état quantique non magnétique et désordonné à toute température. Il est formé de la *superposition* de toutes les configurations de singulets possibles sur le réseau, à l'image des configurations mésomères (résonantes) de la molécule de benzène. Cependant, en dimension  $D = 2$ , l'ordre magnétique de Néel est très stable et la majorité des systèmes s'ordonnent à  $T = 0$ . Un des moyens actuellement envisagé pour déstabiliser cet ordre est le phénomène de *frustration* magnétique.

Les travaux pionniers de H.G. Wannier sur le système triangulaire de spins antiferromagnétiques Ising ont, dès 1950, souligné l'intérêt des réseaux à géométrie frustrante pour la déstabilisation de l'ordre de Néel à deux dimensions. Le réseau bidimensionnel faiblement connecté *kagome*, formé de triangles joints uniquement par leurs sommets, permet de maximiser l'effet de

---

la frustration obtenue dans le cas d'interaction antiferromagnétique entre spins proches voisins. Les premières études expérimentales sur ce type de réseau, initiées par X. Obradors et A. P. Ramirez dans les années 1990, ont été menées sur les composés de spins classiques  $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$  ( $S = \frac{3}{2}$ ) puis dans la famille des jarosites ( $S \geq 1$ ). Cependant, la présence d'un état ordonné ou d'un gel des spins à basse température dans ces composés montre la nécessité de considérer des composés de spins  $S = \frac{1}{2}$ , où les fluctuations quantiques sont plus importantes, pour étudier l'état liquide de spin.

La découverte en 2005 de l'herbertsmithite  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , le premier composé kagome de spins  $S = \frac{1}{2}$  couplés antiferromagnétiquement, a été salué comme « *an end to the drought of quantum spin liquids* »[1]. Son absence d'ordre ou de gel démontrée jusqu'à des températures de l'ordre de  $J/10^4$  a très vite généré une effervescence parmi la communauté des physiciens des systèmes magnétiques frustrés. Cependant, ce composé possède une faible quantité de spins faiblement couplés isolés, résultant de substitutions Cu/Zn, dont les réponses masquent la physique intrinsèque kagome à basse température, et constituent de fait un facteur limitant pour une meilleure compréhension de l'état fondamental de ce composé.

C'est à partir de ce constat, et dans le but de surmonter cet obstacle, que fut initialement envisagé le sujet de cette thèse avec deux approches complémentaires. La première consiste à étudier le rôle des défauts à partir d'échantillons contrôlés présentant des taux de substitutions différents. Cet objectif, difficile à réaliser dans le cas de l'herbertsmithite à cause notamment de l'absence de contraste aux rayons X entre le Cu et le Zn, est désormais atteignable grâce à la synthèse par nos collaborateurs chimistes d'une variante de l'herbertsmithite où le Zn est remplacé par le Mg, plus facilement distinguable du Cu. La seconde approche s'est imposée « naturellement » à la suite de la découverte récente de deux minéraux, la kapellasite et l'haydéite, qui possèdent tous les deux une structure fortement bidimensionnelle avec des plans kagome de spins  $S = \frac{1}{2}$  et qui *interdit* l'existence d'atome entre les plans. Toutefois, nos études ont par la suite révélé un Hamiltonien très différent de celui de l'herbertsmithite, avec des interactions multiples, où la frustration est réalisée par la *compétition* de ces interactions. L'étude de ce nouveau système a permis d'engager une collaboration scientifique Paris–Orsay–Londres–Grenoble où la complémentarité des différentes techniques et approches a permis de mettre en évidence la physique riche de ces composés.

Ce travail de thèse présente donc l'étude expérimentale, à l'aide des techniques locales de RMN et de  $\mu\text{SR}$  ainsi que de mesures thermodynamiques, d'une variante de l'herbertsmithite, Mg-herbertsmithite, ainsi que de deux nouveaux composés kagome quantiques, la kapellasite et l'haydéite.

Ce manuscrit de thèse est composé de quatre parties, organisées de la façon suivante :

**Introduction au réseau kagome quantique.** Dans le premier chapitre de cette partie, nous introduisons la physique des liquides de spin à l'aide de l'exemple canonique de la chaîne de spins Heisenberg  $S = \frac{1}{2}$  antiferromagnétique. Nous décrivons l'intérêt du phénomène de frustration magnétique pour déstabiliser l'ordre de Néel à deux dimensions et favoriser l'émergence de ces nouvelles phases quantiques. Enfin nous présentons les tentatives actuelles de définitions de l'état liquide de spin en dimension deux avant de discuter des résultats théoriques récents sur la détermination du fondamental du principal modèle pressenti pour la réalisation de cet état quantique : le réseau kagome Heisenberg de spins  $S = \frac{1}{2}$  antiferromagnétique. Le second chapitre est consacré à la description des candidats expérimentaux à la réalisation de ce modèle, avec une emphase particulière sur un des meilleurs candidats sur lequel se sont principalement concentrées les recherches de ces dernières années : l'herbertsmithite.

---

**Introduction aux techniques expérimentales RMN et  $\mu$ SR.** Nous présentons les deux techniques expérimentales principales utilisées au cours de cette thèse : la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la Relaxation de Spin du Muon ( $\mu$ SR). Le premier chapitre aborde les caractéristiques techniques relatives à ces deux types de mesures ayant de nombreux concepts physiques communs. Dans un deuxième temps, nous insistons sur le caractère *local* de ces deux techniques en décrivant comment, grâce aux interactions locales entre le spin du noyau (RMN) ou du muon ( $\mu$ SR) et l'environnement, les propriétés magnétiques peuvent être sondées à l'échelle atomique. Finalement, nous séparons la description des mesures statiques et dynamiques en donnant les outils essentiels nécessaires à la compréhension de nos résultats expérimentaux exposés dans la suite.

**Réseau Heisenberg kagome de spin  $S = \frac{1}{2}$  à interaction premiers voisins.** Dans cette partie, nous présentons l'analyse du composé Mg-herbertsmithite. Par rapport à son analogue au Zn, ce dernier autorise une évaluation précise du taux de substitutions Cu/Mg permettant ainsi une meilleure compréhension de l'impact de ces défauts. Le comportement de liquide de spin dans ces nouveaux composés est établi par nos mesures de  $\mu$ SR dans le régime de basse température jusqu'à  $J/10^4$ . En s'appuyant sur l'étude d'une série d'échantillons bien caractérisés, nous proposons une origine commune aux plateaux de relaxation détectés en  $\mu$ SR dans ces composés, basée sur le fait que le muon est principalement couplé aux spins interplans. La mesure du spectre d'excitations de basse énergie traduit l'existence d'une dynamique non conventionnelle dans le régime de liquide de spin, discutée dans le cadre de notre interprétation.

**Kapellasite et Haydéite : des composés kagome  $S = \frac{1}{2}$  à interactions en compétition.** Cette dernière partie regroupe nos résultats expérimentaux obtenus sur les nouveaux composés kagome quantiques kapellasite et haydéite, et s'organise en quatre chapitres. Le premier s'attache à décrire la structure fortement bidimensionnelle de ces nouveaux composés et leur réseau magnétique. Nous montrons dans un deuxième temps à partir de nos mesures de susceptibilité magnétique, d'aimantation et de chaleur spécifique, que la kapellasite est un système kagome quantique avec des interactions *en compétition*. Les constantes d'échanges sont déterminées plus précisément grâce à des ajustements de la susceptibilité magnétique et de la chaleur spécifique dans un modèle de séries haute température développé par B. Bernu (LPTMC, Paris). La question du fondamental d'un tel système est abordé dans le troisième chapitre, où nous confrontons nos résultats de  $\mu$ SR et de RMN à basse température aux études théoriques réalisées à partir de l'Hamiltonien modèle de ce système par nos collaborateurs. Nos résultats suggèrent que la kapellasite pourrait être une représentation expérimentale d'un nouvel état liquide de spin de type cuboc2 identifié d'après ses fluctuations de spin originales. Enfin, le dernier chapitre de cette partie est consacré à l'étude de l'haydéite, dont l'Hamiltonien possède également des interactions en compétition mais dans un rapport différent. L'observation d'un état fondamental partiellement statique en  $\mu$ SR est cohérent avec ces nouvelles valeurs d'échanges, et conforte le diagramme de phases théorique établi par nos collaborateurs.

---

Ce travail a bénéficié de collaborations avec des chercheurs de différentes institutions mentionnées ci-dessous :

*Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (LPTMC), Université Paris 6*

L. Messio<sup>1</sup>, B. Bernu, C. Lhuillier

*Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA)*

P. Bonville (Saclay), B. Fåk (Grenoble)

*University College London (UCL), Department of Chemistry*

R. H. Colman, D. Boldrin, A. S. Wills

*Institut Néel, CNRS*

P. Strobel

*Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI), Grenoble*

A. Demuer

---

---

1. Actuellement à l'Institut de Physique Théorique du CEA Saclay

---

Les travaux de recherche exposés dans cette thèse, ainsi que des études sur d'autres systèmes frustrés non présentées dans ce manuscrit, sont l'objet des publications énumérées ci-dessous :

*Spin-liquid ground state in the frustrated kagome antiferromagnet  $MgCu_3(OH)_6Cl_2$*

E. Kermarrec, P. Mendels, F. Bert, R. H. Colman, A. S. Wills, P. Strobel, P. Bonville, A. Hillier, et A. Amato  
Phys. Rev. B 84, 100401(R) (2011)

*Kapellasite : A Kagome Quantum Spin Liquid with Competing Interactions*

B. Fåk, E. Kermarrec, L. Messio, B. Bernu, C. Lhuillier, F. Bert, P. Mendels, B. Koteswararao, F. Bouquet, J. Ollivier, A. Hillier, A. Amato, R. H. Colman, et A. S. Wills  
Phys. Rev. Lett. 109, 037208 (2012)

*Exchange energies of kapellasite from high-temperature series analysis of the kagome lattice  $J_1 - J_2 - J_d$ -Heisenberg model*

B. Bernu, E. Kermarrec, C. Lhuillier, F. Bert, et P. Mendels  
Soumis à Phys. Rev. B, arXiv :1210.2549 (2012)

*Singlet Ground State of the Quantum Antiferromagnet  $Ba_3CuSb_2O_9$*

J. A. Quilliam, F. Bert, E. Kermarrec, C. Payen, C. Guillot-Deudon, P. Bonville, C. Baines, H. Luetkens et P. Mendels  
Phys. Rev. Lett. 109, 117203 (2012)

*Effects of competing interactions on the quantum kagome lattice of kapellasite*

E. Kermarrec, A. Zorko, F. Bert, B. Koteswararao, F. Bouquet, P. Bonville, A. Hillier, A. Amato, R.H. Colman, A.S. Wills, J. van Tol, A. Ozarowski, et P. Mendels  
En préparation.

*Crystal Field Disorder in the Quantum Spin Ice Ground State of  $Tb_2Sn_{2-x}Ti_xO_7$*

B.D. Gaulin, M. J. Mathews, F. Bert, J. Zhang, E. Kermarrec, K. Fritsch, G. E. Granroth, P. Jiramongkolchai, A. Amato, C. Baines, R. J. Cava, P. Mendels, et P.E. Schiffer  
En préparation.



Première partie

Introduction au réseau kagome  
quantique



# Chapitre 1

## Liquides de spin quantiques et frustration

### 1.1 Le liquide de spin à une dimension

**Absence d'ordre à basses dimensions.** Le théorème de Mermin-Wagner énonce qu'aucune symétrie continue ne peut être brisée en dimensions  $D \leq 2$  en présence d'interactions à courte portée à température non nulle [2]. En effet, pour  $T > 0$ , on peut montrer que les fluctuations thermiques engendrent des excitations de grandes longueurs d'onde (Modes de Goldstones) qui déstabilisent tout état ordonné éventuel. Le concept d'ordre peut être défini plus précisément pour un système de spins d'après la forme de la fonction de corrélation spatiale de spin  $G(\mathbf{r}_{ij}) = \langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \rangle$ . Le comportement à grande distance de  $G(\mathbf{r}_{ij})$  permet de définir plusieurs types d'ordre (Tableau 1.1). La terminologie associée à l'adjectif « liquide » provient initialement de l'analogie avec la fonction de corrélation spatiale des molécules dans une phase liquide où  $G(\mathbf{r}_{ij})$  décroît rapidement avec la distance entre molécules. Le théorème de Mermin-Wagner montre donc que les systèmes de basse dimensionnalité ( $D \leq 2$ ) sont des systèmes de choix pour la recherche d'états désordonnés particuliers tel que le *liquide de spin*. Les chaînes de spins ( $D = 1$ ) constituent des systèmes modèles bien compris théoriquement, qui permettent d'illustrer la richesse de la physique en jeu de ces nouvelles phases. L'extension de cette nouvelle phase à la dimension  $D = 2$  est une des grandes questions théoriques actuelles en matière condensée et sera l'objet de cette thèse expérimentale.

**La chaîne de spins  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg antiferromagnétique.** L'exemple canonique d'un système physique sans brisure de symétrie à  $T = 0$  est celui de la chaîne de spins  $S = \frac{1}{2}$

Type d'ordre	$\lim_{r_{ij} \rightarrow +\infty} G(\mathbf{r}_{ij})$	Caractère de l'état	Exemples de système de spins
Ordre	constante $\neq 0$	solide	Ordre de Néel (F, AF)
Quasi-ordre	$1/r_{ij}^\eta$	critique	Chaîne de spins $S = \frac{1}{2}$
Désordre	$\exp(-r_{ij}/\xi)$	liquide	Chaîne de spins $S = 1$

TABLE 1.1 – Définitions de différents types d'ordres.

Heisenberg antiferromagnétique en champ nul modélisée par le Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{n=1}^N \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+1} \quad (1.1)$$

$$\mathcal{H} = -J \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} (S_n^+ S_{n+1}^- + S_n^- S_{n+1}^+) + S_n^z S_{n+1}^z \quad (1.2)$$

avec  $J < 0$  l'intégrale d'échange antiferromagnétique,  $N$  le nombre de spins total et  $S_n^+, S_n^-, S_n^z$  les opérateurs de spin usuels. Afin de mieux appréhender la question de l'état fondamental de ce système, il est utile d'étudier une solution de structure simple bien connue tel que l'état antiferromagnétique de Néel, décrit par les deux vecteurs :

$$|\sigma_\uparrow\rangle = |\uparrow\downarrow\uparrow\cdots\uparrow\rangle \text{ et } |\sigma_\downarrow\rangle = |\downarrow\uparrow\downarrow\cdots\downarrow\rangle \quad (1.3)$$

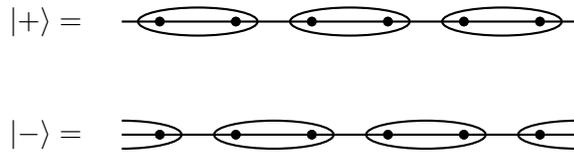
Un calcul simple permet de montrer d'une part que ces deux états (ou une combinaison linéaire des deux  $|\sigma_\pm\rangle$ ) ne sont en fait pas des états propres du Hamiltonien 1.2 et que d'autre part l'énergie de cet état de Néel est donnée par :

$$E_N = \langle \sigma_\pm | \mathcal{H} | \sigma_\pm \rangle = \frac{JN}{4} \quad (1.4)$$

En réalité, la chaîne de spins Heisenberg  $S = \frac{1}{2}$  antiferromagnétique est un des rares modèles exactement soluble en physique de la matière condensée. Grâce à l'Ansatz de Bethe [3], l'énergie de son fondamental peut-être exactement calculée et vaut :

$$E_A = \langle A | \mathcal{H} | A \rangle = (4 \ln 2 - 1) \frac{JN}{4} \quad (1.5)$$

La conclusion immédiate est que  $E_A < E_N$ , et que par conséquent l'état de Néel antiferromagnétique à une dimension est déstabilisé au profit d'une nouvelle phase quantique désordonnée : le liquide de spin. Cette phase ayant une aimantation strictement nulle, il est naturel de considérer l'état singulet entre deux spins  $i$  et  $j$ ,  $(|\uparrow_i\downarrow_j\rangle - |\downarrow_i\uparrow_j\rangle)/\sqrt{2}$ , comme brique de base élémentaire de sa fonction d'onde. En considérant des interactions à courte portée, il n'y a alors que deux configurations de singlets possibles sur la chaîne 1D définissant deux états de *liens de valence* :



L'énergie identique de ces deux configurations peut être calculée et vaut  $\langle \pm | \mathcal{H} | \pm \rangle = 3JN/8$ . Notons que cette énergie est effectivement plus faible que celle de l'état de Néel évaluée précédemment mais qu'elle ne correspond pas exactement à l'énergie du fondamental (éq. 1.5). Par ailleurs, l'état  $|+\rangle$  ( $|-\rangle$ ) ne peut être le vrai fondamental puisqu'il est dégénéré avec l'état  $|-\rangle$  ( $|+\rangle$ ) alors que cette dégénérescence est interdite par le théorème de Marshall [4]. La solution est de considérer un état *résonant* qui est la superposition des deux états possibles  $|\alpha\rangle$  ( $\alpha = +/-$ ) :

$$|\mathbf{R}\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\alpha\rangle \quad (1.6)$$

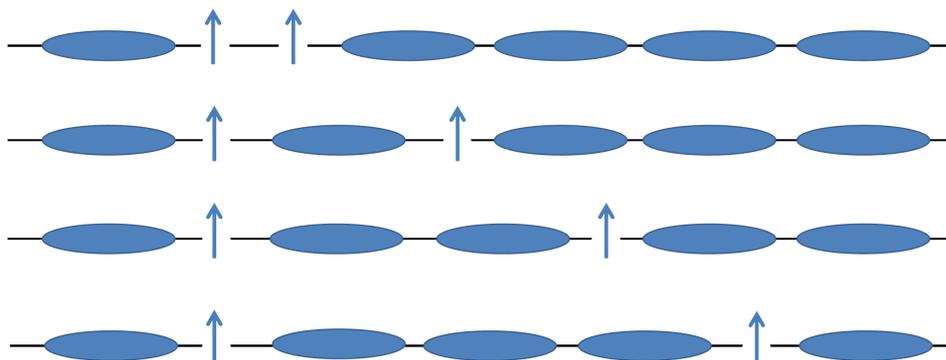


FIGURE 1.1 – Schéma de décomposition d'une excitation de spin  $|\Delta S^z| = 1$  (ligne du haut) en deux excitations fractionnaires portant chacune un spin  $|\Delta S^z| = \frac{1}{2}$  et se propageant librement dans une chaîne 1D (lignes suivantes).

Cet état  $|R\rangle$  restaure la symétrie de translation et ne brise ainsi aucune symétrie du Hamiltonien. Il représente à ce titre une image physique cohérente d'un liquide quantique de spins. C'est cette même idée de résonance que l'on retrouvera dans l'état RVB<sup>1</sup> d'Anderson pour les systèmes bidimensionnels.

L'Ansatz de Bethe a également permis d'obtenir la fonction de corrélation de spin ainsi que la nature des excitations élémentaires de ce système. Il possède un quasi-ordre à grande distance ( $\eta = 1$ ) et des excitations fractionnaires portant un spin  $S = \frac{1}{2}$  [5] : les spinons. Cette excitation particulière peut se comprendre intuitivement à une dimension (voir Fig. 1.1). Alors qu'une excitation élémentaire, consistant en un retournement d'un spin, porte un spin  $|\Delta S^z| = 1$  et coûte une énergie  $\Delta E$ , dans le cas d'une chaîne elle peut se décomposer en deux excitations portant chacune un spin  $|\Delta S^z| = \frac{1}{2}$  et coûtant une énergie  $\Delta E/2$ , analogues à des parois de domaines, libres de se propager de part et d'autre le long de la chaîne sans coût d'énergie additionnel : on parle de spinons déconfinés. La superposition de ces excitations élémentaires constitue le spectre d'excitations des spinons dont la caractéristique est de présenter un continuum d'excitations pour un moment  $q$  donné (voir Fig. 1.2). L'observation de cette dispersion particulière a été rapportée expérimentalement par diffraction de neutrons dans le composé  $\text{KCuF}_3$  [6]. S. Sachdev [7] a montré que de telles excitations sont responsables en RMN d'un temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  indépendant de la température, effectivement observé dans le composé  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  [8].

L'état de liquide de spins quantique est donc non seulement désordonné jusqu'à  $T = 0$  mais possède malgré tout une structure originale pour laquelle les effets de cohérence quantiques jouent un rôle prépondérant et permettent *in fine* l'observation d'excitations exotiques fractionnaires. Les premiers modèles théoriques à 1D, principalement développés à partir des années 1950 à la suite des travaux de Tomonaga [10], ont initié l'intérêt pour cette physique d'état liquide. Plus récemment, les théoriciens et expérimentateurs se sont mis en quête de découvrir un état équivalent en dimension  $D = 2$ . Cependant, à  $D = 2$ , l'ordre à longue portée est plus stable et la plupart des systèmes s'ordonnent à  $T = 0$ . Il est nécessaire d'avoir recours à un ingrédient supplémentaire : la frustration des interactions, mis en avant par P. W. Anderson dès 1973 [11].

1. *Resonating Valence Bond state*

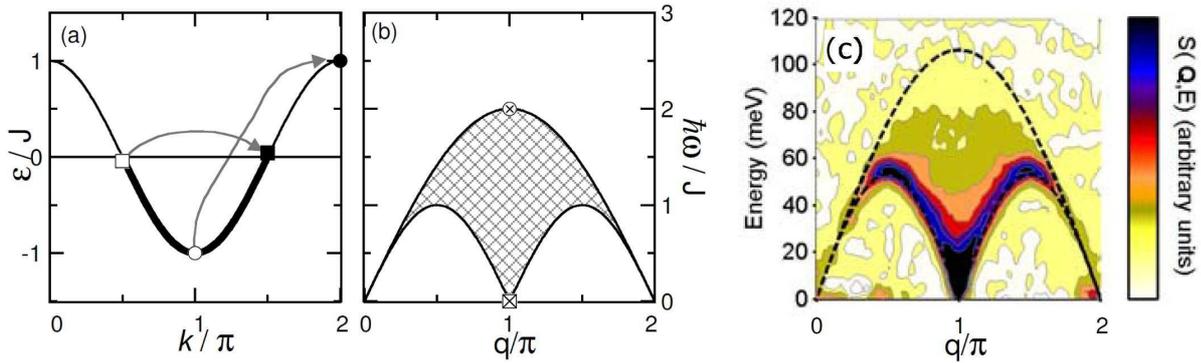


FIGURE 1.2 – (a) Branche d’excitations des spinons en champ nul. Les processus d’excitations matérialisés par des flèches correspondent aux transferts d’énergies signalés dans (b) (carré et cercle). (b) Simulation du continuum d’excitations de type spinon impliquant un transfert d’énergie  $\hbar\omega$  pour une excitation de vecteur d’onde  $q = \Delta k$ . Extrait de [9]. (c) Continuum d’excitations de type spinons observé dans le composé de chaîne de spins antiferromagnétique  $S = \frac{1}{2}$  KCuF<sub>3</sub>. D’après [6].

## 1.2 La frustration magnétique ou comment déstabiliser l’ordre de Néel

Le phénomène de *frustration* est un concept s’étendant à de nombreux domaines de la physique. Les premières études de ce phénomène remontent aux mesures thermodynamiques d’entropie de la glace où L. Pauling expliqua son entropie résiduelle à température nulle d’après la présence d’un désordre de configuration intrinsèque dû aux protons [12]. Dans le domaine des systèmes magnétiques, le terme de *frustration* est attribué à G. Toulouse [13]. Les premiers travaux dans ce domaine portent sur le modèle d’Ising proches voisins couplés antiferromagnétiquement sur un réseau triangulaire, pour lequel G. H. Wannier souligne dès 1950 sa propriété fondamentale d’absence d’ordre à toute température [14]. Le concept de frustration en magnétisme peut se définir comme l’impossibilité de pouvoir minimiser simultanément tous les termes d’interaction de paires de l’Hamiltonien du système.

Nous allons présenter dans la suite les deux types de frustration des interactions magnétiques (à deux dimensions) : la frustration par la géométrie du réseau et par la compétition des interactions.

### 1.2.1 Frustration par la géométrie du réseau

En utilisant une géométrie particulière du réseau bidimensionnel, il est possible de parvenir à une situation magnétique frustrée. Le cas de la géométrie triangulaire, illustré sur la figure 1.3, en est l’archétype. Si l’énergie d’un lien peut-être minimisée en anti-alignant les deux spins concernés, les deux autres liens ne peuvent être minimisés *simultanément*, et ce, quelle que soit l’orientation du troisième spin. La minimisation classique du Hamiltonien pour des spins Heisenberg conduit à un état de compromis où les spins sont orientés à 120° les uns des autres.

La nécessité d’avoir recours à cet effet de frustration peut se comprendre par le calcul énergétique suivant, où l’on compare l’énergie par site pour différents réseaux dans le cas classique par rapport au cas quantique où les spins forment des états singulets pour le Hamiltonien Heisenberg antiferromagnétique ( $J < 0$ ).

Le cas quantique, abordé dans la section 1.1, définit une énergie par site  $E_q = 3J/8$  indépendamment de la connectivité du réseau. Pour le cas classique en revanche, l’énergie par site  $E_c$

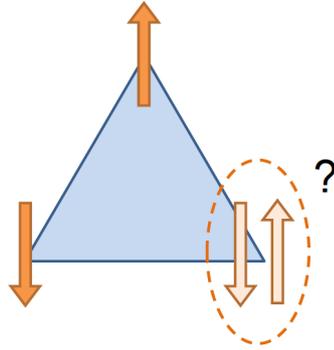


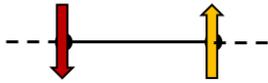
FIGURE 1.3 – Triangle de spins Ising à interactions antiferromagnétiques schématisant le concept de frustration magnétique. Si un lien peut être satisfait, les deux autres restants ne pourront être satisfaits quelle que soit l’orientation choisie pour le troisième spin.

dépend du nombre de voisins  $z$ . L’énergie minimale de chaque lien entre deux spins  $\frac{1}{2}$  est  $J/4$ , soit une énergie par site pour un réseau de coordinnance  $z$  de  $E_c = zJ/8$ . La comparaison énergétique entre les deux cas, pour différents réseaux, est illustrée sur la figure 1.4. La chaîne unidimensionnelle ( $z = 2$ ), comme évoquée précédemment, constitue un exemple bien connu de système fortement quantique pour lequel  $E_q^{1D} < E_c^{1D}$ . Au contraire, pour des géométries non frustrantes (où la configuration de spins anti-alignés peut être réalisée) à deux dimensions tel que le réseau carré ( $z = 4$ ), la configuration classique minimise toujours l’énergie par site. Pour le réseau triangulaire ( $z = 6$ ), la minimisation classique du Hamiltonien de Heisenberg conduit à une énergie par site classique de  $E_c = zJ/16 = 3J/8$ . Ce calcul simple aboutit ainsi à l’égalité  $E_q = E_c$  pour ce réseau. Si P. W. Anderson proposa initialement que son fondamental soit une réalisation de liquide de spin à  $D = 2$  [11], des calculs plus récents ont montré que son énergie était en réalité trop élevée pour être son fondamental [15]. De plus, des résultats de diagonalisation exacte sont fortement indicatifs d’un état ordonné à  $T = 0$  [16]. Cependant, la physique des triangulaires quantiques a subi un renouveau d’intérêt depuis la découverte récente de l’absence de gel dans plusieurs composés organiques à très basses températures :  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  [17, 18] et EtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$ ] $_2$  [19]. Ces composés se trouvent proches d’une transition métal–isolant de Mott, qui pose la question de la pertinence du modèle Heisenberg de spins localisés, et qui pourrait être à l’origine de l’absence d’ordre.

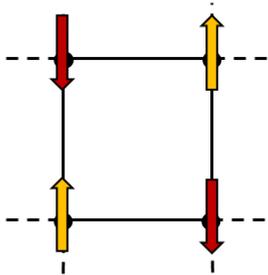
**Le réseau kagome quantique** Dans le cas d’une géométrie de triangles à sommets partagés ( $z = 4$ ), l’effet de la frustration est maximal. Ce réseau à deux dimensions *kagome*, dont l’appellation provient du nom du motif japonais correspondant, permet d’obtenir une configuration de singulets plus stable ( $E_q = 3J/8$ ) que la configuration classique à  $120^\circ$  ( $E_c = J/4$ ) ce qui le rend singulier parmi les autres réseaux 2D. Il apparait ainsi comme un choix judicieux pour la recherche d’un état liquide de spin à  $D = 2$ .

Dans les années 1990, des calculs théoriques plus sophistiqués confirment le caractère singulier de ce type de réseau. En particulier, le spectre des niveaux d’énergie déterminé par diagonalisation exacte sur un échantillon de taille finie de 27 spins [20], et représenté sur la figure 1.5, révèle une forte densité d’états dans le secteur singulet. Pour un échantillon macroscopique de taille  $N$ , le nombre d’excitations singulets croît comme  $1.15^N$ . À la limite thermodynamique, lorsque  $N \rightarrow +\infty$ , il est plausible que l’on obtienne un continuum d’états singulets avec une absence de gap entre l’énergie du fondamental et l’énergie du premier niveau singulet excité. La question de la présence ou non d’un tel gap revêt un intérêt tout particulier dans le choix de l’état quantique

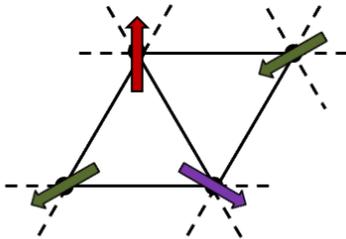
*Configurations classiques*



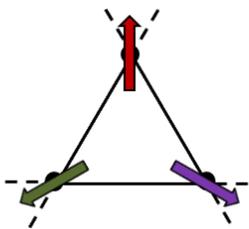
$$E_c = J/4$$



$$E_c = J/2$$



$$E_c = 3J/8$$

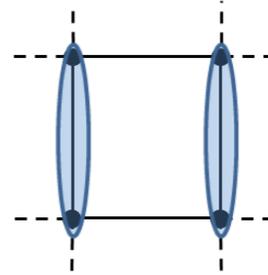


$$E_c = J/4$$

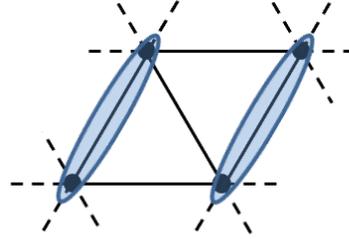
*Configurations de singulets*



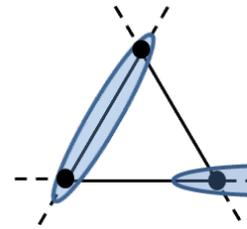
$$E_q = 3J/8$$



$$E_q = 3J/8$$



$$E_q = 3J/8$$



$$E_q = 3J/8$$

FIGURE 1.4 – Comparaison de l'énergie par site pour une configuration classique et pour une configuration quantique, pour différents réseaux à  $D = 2$ . Dans un réseau de triangles à sommets partagés kagome (bas), la configuration de singulets est plus stable que la configuration classique.

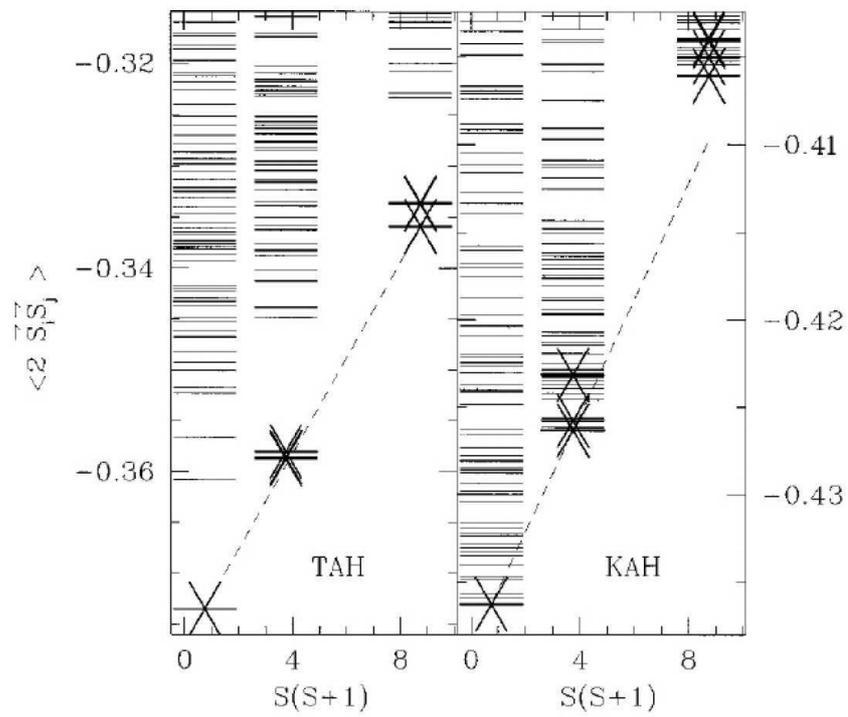


FIGURE 1.5 – Spectre des niveaux d'énergie obtenu par diagonalisation exacte pour le système triangulaire (gauche, TAH) et kagome (droite, KAH). L'axe des ordonnées correspond à l'énergie et celui des abscisses au spin total de l'état. La première colonne correspond ainsi aux états de type singulet, la deuxième à ceux de type triplet.

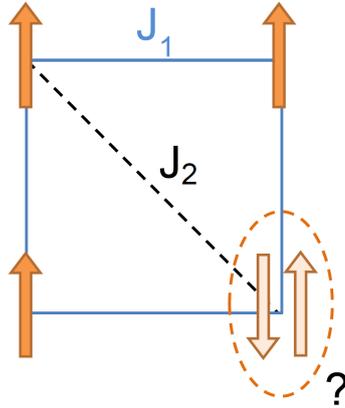


FIGURE 1.6 – Exemple de frustration magnétique sur un réseau carré avec interactions ferromagnétiques premiers voisins  $J_1$  et antiferromagnétiques entre deuxièmes voisins  $J_2$ .

pertinent pour le fondamental et sera évoquée dans la section 1.4.

### 1.2.2 Frustration par la compétition des interactions

La frustration par la compétition des interactions est un autre moyen de favoriser un état fluctuant de spins à  $T = 0$  en dimensions  $D = 2$ . Le cas du modèle de spin  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg sur un réseau carré frustré  $J_1 - J_2$  en est un exemple simple et constitue un des modèles les plus étudiés d'un point de vue théorique et expérimental. La présence de deux interactions en compétition,  $J_1$  entre premiers voisins et  $J_2$  entre deuxièmes voisins suivant la diagonale, permet d'obtenir un degré de frustration réglé par la valeur et le signe de ces deux interactions (Fig. 1.6). Des approches théoriques semi-classiques ont établi le diagramme de phases pour différents rapports  $J_2/J_1$  et ont mis à jour l'existence de phases ordonnées (ferromagnétique, antiferromagnétique et ordre colinéaire antiferromagnétique) ainsi que de régions critiques pour  $J_2/J_1 \sim \pm 0.5$  susceptibles de stabiliser un état de liquide de spin [21, 22] (voir Fig. 1.7).

Sur le plan expérimental, la stabilisation d'une telle phase nécessite la synthèse d'un composé possédant un tel rapport  $J_2/J_1$  des interactions. La famille des Vanadates possède un grand nombre de composés permettant d'explorer le diagramme de phase, même si aucun candidat actuel n'est localisé dans les régions critiques (Fig. 1.7). Pour d'autres familles de composés, le problème de la distorsion du réseau apparaît comme crucial. Un composé candidat prometteur présentant une absence d'ordre à longue distance,  $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ , a été récemment rapporté [24]. Cependant, des études structurales indiquent en fait un changement de symétrie empêchant des conclusions directes sur le modèle du réseau carré de spins frustrés.

## 1.3 Vers le concept de liquide de spin à $D = 2$

Grâce à la frustration, il semble envisageable de pouvoir stabiliser un état de liquide de spin en dimension  $D = 2$ . L'intérêt de la dimension  $D = 2$  réside tout particulièrement dans la richesse des phases quantiques que l'on peut espérer stabiliser. Ces dernières années, la multiplicité des travaux théoriques sur ce sujet a abouti à un grand nombre d'états quantiques avec des propriétés physiques distinctes mais dont aucun ne présente d'ordre à grande distance.

L'objectif de cette partie est d'introduire une définition pour  $D = 2$  de l'état liquide de spin tout en présentant différentes phases quantiques proposées comme état fondamental du réseau

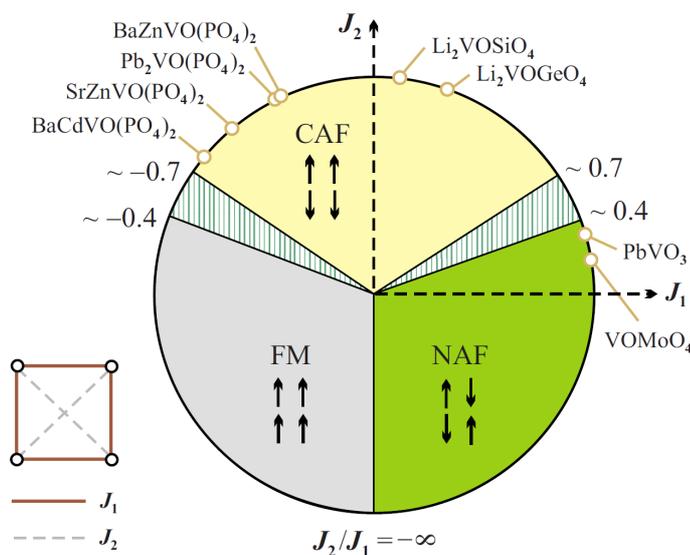


FIGURE 1.7 – Diagramme de phases du modèle de spins  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg sur le réseau carré. Les régions critiques (hachurées) sont susceptibles de générer un état de liquide de spin. Extrait de [23].

kagome de spins  $S = \frac{1}{2}$  et plus généralement dans le cadre d'un modèle de spins  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg à  $T = 0$ . L'organisation de cette partie s'inspire largement des références [25], qui suggèrent trois définitions détaillées ci-dessous.

**Définition 1 : Un état liquide de spin est un état qui ne présente pas d'ordre à grande distance.** L'absence d'ordre à grande distance est indiquée par une valeur nulle de la fonction de corrélation de spin  $G(\mathbf{r}_{ij}) = \langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \rangle$  lorsque  $r_{ij} \rightarrow +\infty$ . Au niveau local, la RMN et la  $\mu$ SR permettent de détecter le gel des fluctuations associé à l'apparition d'un ordre statique. Cette première définition n'est cependant que peu restrictive.

En effet, le théorème de Mermin-Wagner indique alors que tout système physique représenté par un modèle de spins Heisenberg à  $D = 2$  et à température non nulle est un liquide de spin. Ceci inclut par exemple les isolants dans leur régime paramagnétique de haute température. Cette définition inclut notamment les phases quantiques ordonnées telles que les cristaux à liens de valence VBC<sup>2</sup>. Ces états quantiques se présentent sous la forme d'un arrangement régulier de singulets (voir Fig. 1.8). Ils possèdent des corrélations spin-spin à courte portée, une brisure spontanée de la symétrie *du réseau* avec une dégénérescence du fondamental ainsi que des excitations gappées de spins  $|\Delta S^z| = 1$  de type magnons. La figure 1.8 représente un état VBC sur un réseau hexagonal qui brise la symétrie de rotation d'ordre 6 ( $60^\circ$ ).

**Définition 2 : Un état liquide de spin est un état sans brisure spontanée de symétrie.** Cette définition exclut les états ordonnés de Néel qui brisent la symétrie de rotation des spins ainsi que les états VBC qui brisent certaines symétries du réseau. Parmi les états quantiques restant figurent les états désignés comme paramagnétiques quantiques QPM (voir Fig. 1.8). Ce sont des états s'arrangeant sous la forme de singulets mais sans briser la symétrie du réseau. À basse température, le système se fige simplement en singulets non magnétiques, sans transition détectable entre  $T \rightarrow +\infty$  et  $T = 0$ . La distinction expérimentale entre un état

2. Valence Bond Crystals

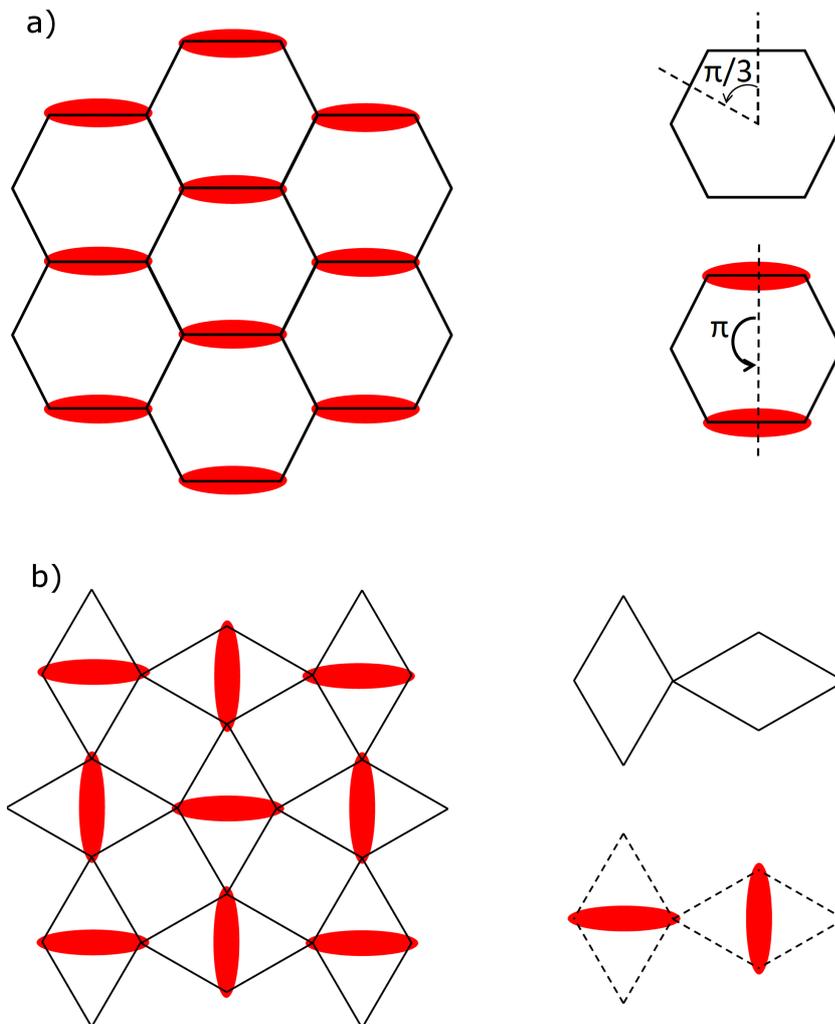


FIGURE 1.8 – a) Gauche : Configuration de singlets (ellipses rouges) représentant un état VBC sur un réseau hexagonal. Droite : Comparaison des symétries avant (haut) et après (bas) la transition. L'état VBC brise la symétrie de rotation d'ordre 6 ( $\pi/3$ ) du réseau hexagonal. b) Gauche : Configuration de singlets (ellipses rouges) représentant un état QPM sur le réseau de Shastry-Sutherland, réalisé dans le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Droite : Comparaison des symétries avant (haut) et après (bas) la transition. L'état QPM conserve toutes les symétries associées au réseau initial.

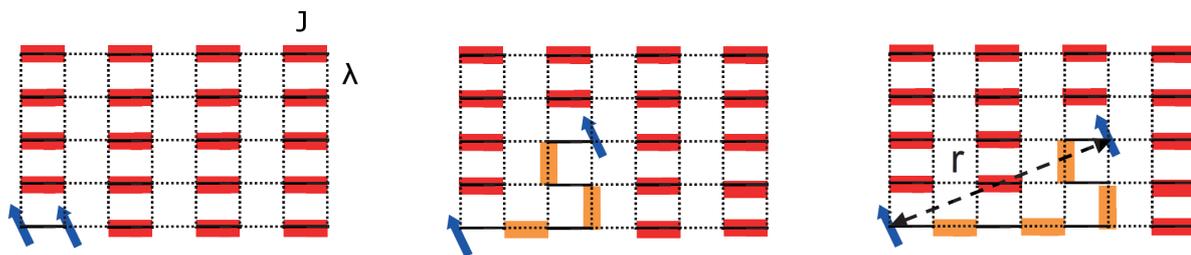


FIGURE 1.9 – Schéma de la propagation d'un spinon dans un état QPM ou VBC sur un réseau carré avec deux interactions  $J$  et  $\lambda$  avec  $|\lambda| \ll |J|$  : l'appariement en singulets sur les liens  $J$  (rouge) est favorisé. Gauche : Création d'une excitation de spin  $\Delta S^z = 1$ . Milieu et droite : La propagation d'un spinon coûte une énergie proportionnelle à la distance  $r$ , puisqu'elle implique la création de singulets sur les liens  $\lambda$  (orange), le déconfinement n'est pas favorable.

VBC et QPM reste assez subtile. Les deux états possèdent un gap dans les excitations de spins observables par une dépendance en  $e^{-\Delta/k_B T}$  de la susceptibilité magnétique à basse température. Les mesures par RMN ont été largement utilisées pour identifier ce type de fondamental, notamment à l'aide de mesures sous champ qui brisent certains liens singulets et aboutissent à des configurations complexes frustrées relatives à cet état fondamental initial, comme pour le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [26, 27].

Cette définition recouvre finalement à la fois ces états QPM et des états quantiques plus exotiques tel que l'état RVB qui possède des excitations fractionnaires de spin  $|\Delta S^z| = \frac{1}{2}$ . Cette dernière propriété est justement un critère permettant de distinguer ces phases. En effet, les états de Néel, VBC et QPM possèdent tous des excitations non-fractionnalisables. Par exemple, considérons une excitation élémentaire dans le cas d'un état QPM qui crée un état triplet de spin, soit deux spinons. Pour que le système soit fractionnalisable, il faut que ces deux spinons soient déconfinés c'est-à-dire qu'ils puissent se propager librement. Or, contrairement au cas de la chaîne 1D (Fig. 1.1), la séparation de deux spinons coûte ici une énergie proportionnelle à la distance inter-spinons (voir Fig. 1.9) et n'est donc pas favorable : ils restent confinés.

**Définition 3 : Un état liquide de spin est un état avec des excitations de spin fractionnaires ( $|\Delta S^z| = \frac{1}{2}$ ).** Cette définition permet donc d'exclure toutes les phases discutées précédemment, exceptés les états liquides de spin suivants :

- **L'état de liquide de spin topologique [28]** : Il s'agit de l'équivalent pour  $D = 2$  de l'état fondamental de la chaîne de spins  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg antiferromagnétique qui consiste en la superposition linéaire de toutes les configurations de singulets à courte portée possibles. Cet état, appelé RVB, est représenté sur la figure 1.10 pour le réseau kagome. Du fait du théorème de Lieb-Schultz-Mattis-Hastings [29] cet état possède un fondamental deux fois dégénéré, séparé du premier état excité triplet par *un gap*.
- **L'état de liquide de spin algébrique** : Cet état de régime critique présente un spectre de niveaux d'énergie continu, *sans gap*. Schématiquement, il pourrait être représenté par un état RVB formé de singulets à portée infinie. Les propriétés d'un tel liquide particulier, le liquide de spin  $U(1)$  de Dirac, ont été dérivées dans une représentation fermionique des spinons et présentent une susceptibilité magnétique linéaire en température et une chaleur spécifique en  $T^2$  qui dépend du champ magnétique appliqué [30, 31, 32].

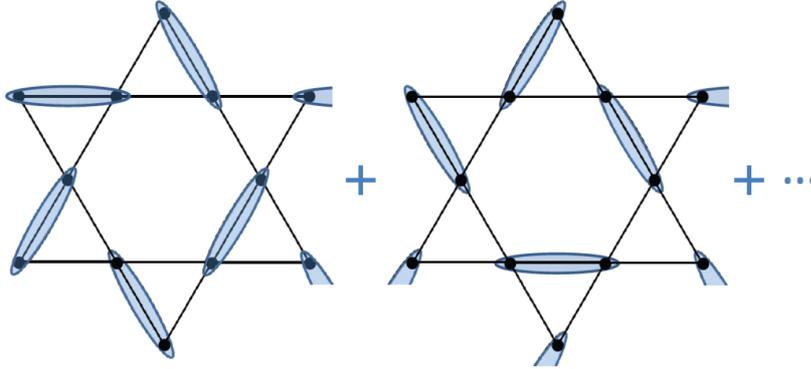


FIGURE 1.10 – Représentation de l'état liquide de spin RVB pour le réseau kagome, formé par la superposition linéaire de toutes les configurations de singulets possibles à courte portée.

**Classification des liquides de spin.** Chacun de ces types d'états regroupe en réalité un grand nombre de formes de liquide de spins. Leur distinction a fait l'objet de nombreux travaux théoriques, en particulier sur le réseau kagome. Nous allons tenter dans la paragraphe suivant d'introduire les concepts clés utilisés pour classer ces phases de liquide de spin.

En utilisant une approche fermionique, les opérateurs de spins de l'Hamiltonien Heisenberg peuvent se réécrire sous la forme :

$$S_i^z = \frac{1}{2} (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}), \quad S_i^+ = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \quad S_i^- = c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} \quad (1.7)$$

où les opérateurs  $c_{i\uparrow}^\dagger$  ( $c_{i\downarrow}^\dagger$ ) sont les opérateurs de création d'un spinon  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). Dans une approche de champ moyen, l'Hamiltonien de Heisenberg se réécrit alors :

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = \sum_{i,j} \chi_{ij} (c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} + c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow}) + \eta_{ij} (c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} + c_{i\downarrow} c_{j\uparrow}) + \text{h.c.} \quad (1.8)$$

où  $\chi_{i,j}$  représente le terme de saut des spinons et  $\eta_{ij}$  le terme d'appariements des spinons qui définissent la solution de champ moyen. En utilisant la notation matricielle telle que :

$$\psi_{ij} = \begin{pmatrix} c_{i\uparrow} & c_{i\downarrow} \\ c_{i\uparrow}^\dagger & -c_{i\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad U_{ij}^0 = \begin{pmatrix} -\chi_{ij}^\dagger & \eta_{ij} \\ \eta_{ij}^\dagger & \chi_{ij} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

on peut se convaincre qu'il existe une invariance de jauge du système. Pour une matrice  $W_i$  unitaire arbitraire de  $SU(2)$ , la transformation  $\psi_{i/j} \rightarrow W_{i/j} \psi_{i/j}$  laisse invariant le terme de couplage spin  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  mais transforme la matrice  $U_{ij}^0$  en  $W_i U_{ij}^0 W_j^\dagger$ . Un même état physique de champ moyen peut donc être décrit par *plusieurs* paramètres  $U_{ij}^0$  qui diffèrent uniquement par une transformation de jauge. Les liquides de spin peuvent alors être classés selon leur groupe d'invariance de jauge (IGG) qui contient les transformations de jauge  $W$  telles que :

$$W \in \text{IGG} \iff W_i U_{ij}^0 W_j^\dagger = U_{ij}^0 \quad \forall \{i, j\} \quad (1.10)$$

Le groupe d'invariance de jauge d'un état est l'analogue du groupe de symétrie d'une phase ordonnée et permet d'établir une classification rigoureuse de toutes les phases de liquide de spin,

dans le cadre de la théorie du *projective group symmetry* (PSG) [33]. Physiquement, il caractérise les fluctuations autour de l'état champ moyen. On distingue notamment les champs de jauge de type  $U(1)$  et de type  $Z_2$ .

Enfin, il faut prendre en compte le caractère gappé ou non gappé du spectre d'excitations *des spinons*, et vérifier si le déconfinement des spinons est stable dans chaque cas pour le champ de jauge considéré. Par exemple, un liquide de spin  $U(1)$  avec des excitations de spinons gappées est instable et aboutit en général à un état VBC [34], alors qu'avec des excitations de spinons non-gappées il est stable (liquide de spin algébrique).

## 1.4 Fondamental du réseau kagome quantique

La détermination de l'état fondamental du modèle de spins Heisenberg  $S = \frac{1}{2}$  avec interaction antiferromagnétique premiers voisins sur le réseau kagome représente toujours à l'heure actuelle un défi pour les théoriciens. Les premières études théoriques ont largement confirmé la pertinence du choix de ce modèle pour générer un état avec une absence d'ordre à longue portée à  $T = 0$ . Les calculs menés dans les années 1990 de diagonalisation exacte [35, 36, 37, 20], de développement en série [38, 39] concluent tous à l'existence de corrélations de type spin-spin, dimère-dimère ou chirale [40, 36], de courte portée uniquement, décroissant rapidement vers zéro.

Plus récemment, la question de la nature exacte du fondamental de ce modèle est devenue le défi principal que cherchent à relever les théoriciens du domaine. Cet objectif nécessite des capacités de calculs informatiques toujours plus poussées ainsi que l'utilisation de méthodes numériques de pointe.

**L'existence d'un gap de spin.** Une des questions essentielles permettant de distinguer différents états de liquide de spin est la présence ou non d'un gap dans les excitations de spin.

La principale méthode utilisée pour répondre à cette question est la diagonalisation exacte. Cette méthode ne souffre pas d'approximation puisqu'elle diagonalise le Hamiltonien du modèle pour trouver les solutions exactes. En revanche, du fait de la taille des matrices à considérer, les capacités de calculs actuelles ne permettent que de diagonaliser des systèmes de taille finie. Les plus récentes autorisent un nombre de sites  $N = 48$ . L'extrapolation de la valeur du gap à la limite thermodynamique  $N \rightarrow +\infty$  reste encore incertaine [41], même si le résultat d'études antérieures concluait à l'existence d'un gap (voir [42, 41] et les références indiquées).

Très récemment, des études par DMRG<sup>3</sup> ont été rapportées [43, 44]. Initialement appliquée pour les systèmes 1D, et étendue à présent à  $D = 2$ , cette technique a permis de repousser les limites des tailles d'échantillon accessibles avec des systèmes de l'ordre de  $N \sim 100$ , au prix d'approximations. Ces résultats confirment la présence d'un gap, à la fois dans le secteur singulet ( $\Delta_0$ ) et entre le fondamental singulet et le premier état triplet ( $\Delta_1$ ), de valeurs  $\Delta_0 = 0.05(2)J$  et  $\Delta_1 = 0.13(1)J$  (voir Fig. 1.11). Ces valeurs sont relativement grandes pour être observées expérimentalement et constituent des bornes supérieures à la valeur réelle à la limite thermodynamique.

**L'énergie du fondamental.** Le second critère qui permet de distinguer les différentes phases de liquide de spin est la stabilité du fondamental proposé, évaluée d'après la valeur de son énergie variationnelle. Les valeurs des énergies calculées pour différents modèles restent cependant très proches (voir Fig. 1.12 et Tableau 1.2) et débattues.

---

3. Density Matrix Renormalization Group

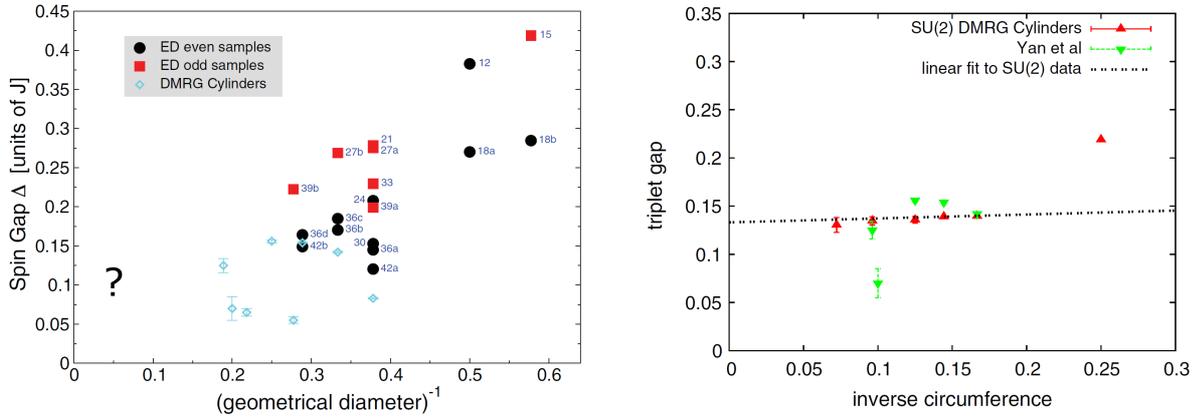


FIGURE 1.11 – Gauche : Résultats des calculs de diagonalisation exacte (ED) et de DMRG montrant l’amplitude du gap  $\Delta_1$  en fonction de l’inverse de la taille de l’échantillon. Si  $\Delta_1$  diminue lorsque la taille des échantillons  $N$  augmente, l’extrapolation pour  $1/N \rightarrow 0$  reste incertaine. Extrait de [42]. Droite : Résultats les plus récents de DMRG (triangles rouges) avec de faibles effets de taille finie, autorisant une estimation d’un gap de spin de l’ordre de  $\Delta_1 = 0.13(1)$  pour une extrapolation empirique linéaire. D’après [44].

Auteur	État fondamental	Énergie par site ( $J$ )	Techniques
P. A. Lee [32]	QSL $U(1)$ sans gap	$-0.42866(1)$	Monte-Carlo
G. Vidal [45]	VBC à 36 sites	$-0.43221$	MERA
R. P. P. Singh [46]	VBC à 36 sites	$-0.433(1)$	Séries
D. Poilblanc [47]	VBC à 12 ou 36 sites	-	QDM
L. Messio [48]	QSL chiral avec gap	-	SBMF
S. R. White [43]	QSL $Z_2$ avec gap	$-0.4379(3)$	DMRG
U. Schollwöck [44]	QSL $Z_2$ avec gap	$-0.4386(5)$	DMRG

TABLE 1.2 – Tableau récapitulatif des fondamentaux théoriques proposés.

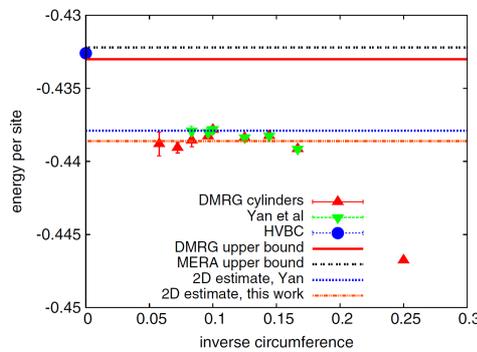


FIGURE 1.12 – Comparaison des énergies fondamentales calculées jusqu’à présent pour les différents modèles rapportés. L’estimation de l’énergie par site du fondamental par MERA constitue en principe une borne supérieure de l’énergie du fondamental réel. Extrait de [44].

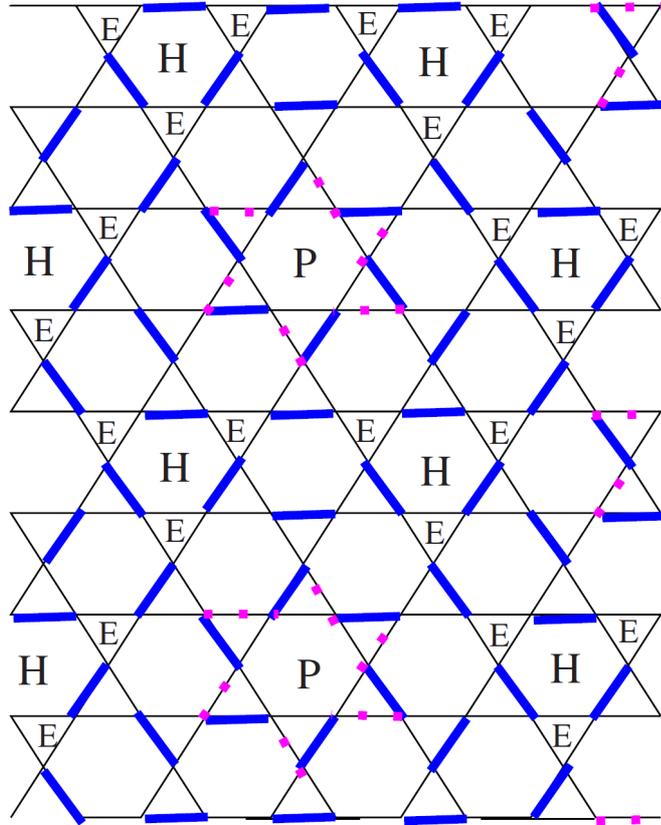


FIGURE 1.13 – Représentation de la maille élémentaire à 36 sites de l'état fondamental VBC. Ce motif possède un quart des triangles sans dimères (E), des hexagones totalement couvert par trois dimères (H). Chaque maille contient une *pinwheel* (P) qui reste deux fois dégénérée (pavage bleu ou magenta pointillé) et est responsable d'une entropie finie à  $T = 0$ . Extrait de [46].

Un état VBC, dont la maille élémentaire contenant 36 sites représenté sur la figure 1.13, a été identifié comme étant une solution possible pour le fondamental [46]. D'un point de vue énergétique, une phase de liquide de spin topologique  $Z_2$  apparaît comme la solution naturellement sélectionnée d'après les dernières estimations de DMRG. Cependant, dans une approche particule-esclave, Y. Iqbal *et al.* [49, 50] montrent que cette phase serait instable par rapport au liquide de spin algébrique  $U(1)$ , et leurs travaux les plus récents aboutissent à une estimation de l'énergie du fondamental  $E = -0.4365(2)J$ , très proche des résultats de DMRG.

La distinction entre ces phases représente ainsi une difficulté théorique réelle à l'heure actuelle. Sur le plan expérimental la situation pourrait sembler plus simple car la présence d'un gap de spin est facile à sonder en suivant l'évolution en température des grandeurs thermodynamiques, et devrait donc à ce titre pouvoir trancher le débat. Malheureusement, hormis le fait que le nombre des composés à réseau kagome parfait de spins  $S = \frac{1}{2}$  est encore faible, ceux-ci présentent des déviations au modèle théorique de Heisenberg qui peuvent éventuellement modifier la nature du fondamental.



## Chapitre 2

# Matériaux kagome quantiques

### 2.1 État de l’art sur l’herbertsmithite

L’herbertsmithite  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  est le premier composé possédant un réseau kagome structuralement parfait de spins quantiques  $S = \frac{1}{2}$  à avoir été étudié. Il s’agit d’un minéral naturel identifié en 2004 [51], nommé d’après le minéralogiste britannique G.F. Herbert Smith (1872-1953), et synthétisé pour la première fois en 2005 par M. P. Shores *et al.* [52] Cette découverte a généré un enthousiasme certain dans la communauté des physiciens des systèmes frustrés, comme en témoigne le nombre important de travaux publiés sur le sujet depuis lors, en permettant la première confrontation entre théories et expériences. Nous allons dans la suite présenter les principales caractéristiques physiques de ce composé reportées jusqu’à présent. Pour une revue plus détaillée, on pourra se reporter aux références [53, 54, 55].

#### 2.1.1 Structure et interactions

**La famille des paratacamites.** L’herbertsmithite appartient à la famille des minéraux désignés sous le nom de paratacamites, de formule chimique  $\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . Le composé obtenu pour  $x = 0$ , la clinoatacamite [56], possède une structure du type pyrochlore distordu, de symétrie monoclinique  $\text{P}2_1/\text{n}$ , constituée d’empilements de tétraèdres de Cu allongés suivant l’axe du tétraèdre et distordus dans le plan basal. Cette structure est caractérisée par trois types de sites de Cu d’environnements différents, deux dans le plan et un troisième hors du plan. Les autres composés de la famille sont obtenus en introduisant du Zn dans la structure. Lorsque  $x > 0$ , le  $\text{Cu}^{2+}$  apical est remplacé par un ion de  $\text{Zn}^{2+}$  *non magnétique*. Pour  $x > 0.33$ , la distorsion des triangles dans le plan est levée et la symétrie devient rhomboédrique, de groupe d’espace  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ , dont l’axe de symétrie d’ordre 3 assure que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  des plans forment un triangle équilatéral et que les couplages entre eux sont identiques. Dans la structure idéale de la phase herbertsmithite, tous les Cu interplans sont remplacés par du Zn ( $x = 1$ ) : On obtient alors des plans kagome qui, d’un point de vue magnétique, sont parfaitement découplés (voir Fig. 2.1). La distance entre Cu dans le plan est de 3.42 Å. Les  $\text{Zn}^{2+}$  des plans intermédiaires forment un réseau triangulaire et la distance entre les plans kagome de Cu est de 7.02 Å. Les groupements OH sont responsables du couplage entre Cu du plan kagome via un mécanisme de superéchange selon un angle de liaison Cu–O–Cu de 119.1°. Dans les phases avec  $x < 1$ , l’angle de la liaison Cu–O–Zn/Cu est d’environ 97°, probablement responsable d’un couplage  $J'$  beaucoup plus faible qui pourrait être ferromagnétique dans le cas où le site interplan est occupé par du Cu.

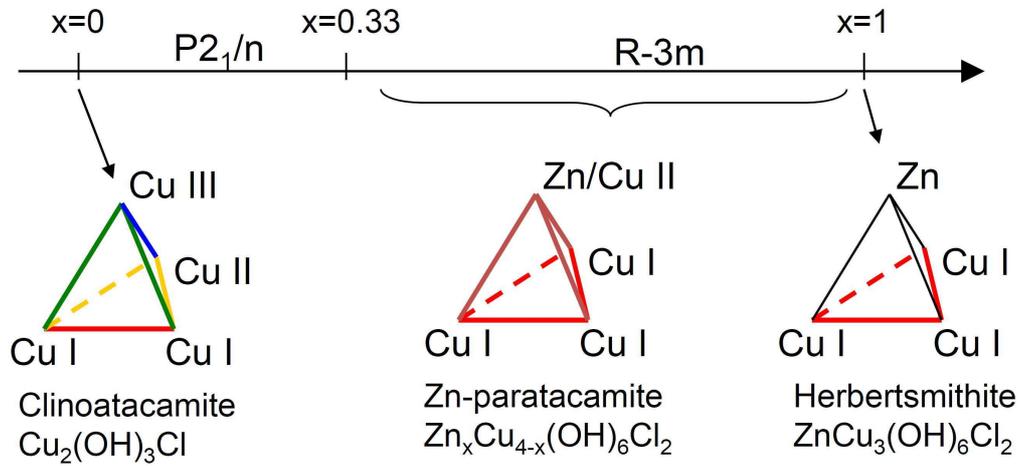
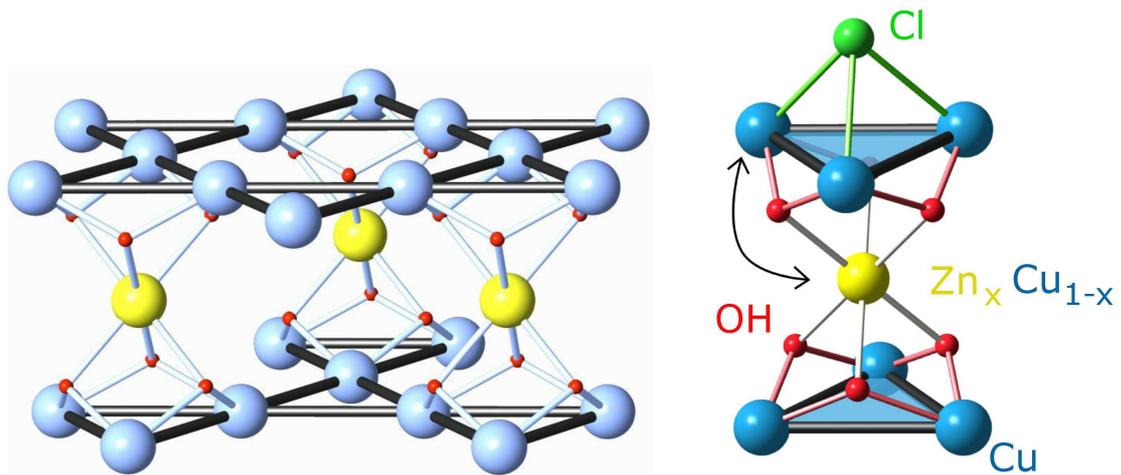


FIGURE 2.1 – Haut : Représentation partielle de la structure de l’herbertsmithite montrant les plans kagome formés par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et séparés par les ions non magnétiques  $\text{Zn}^{2+}$ . Bas : Évolution de la structure cristallographique de la famille des paratacamites en fonction du taux en Zn.

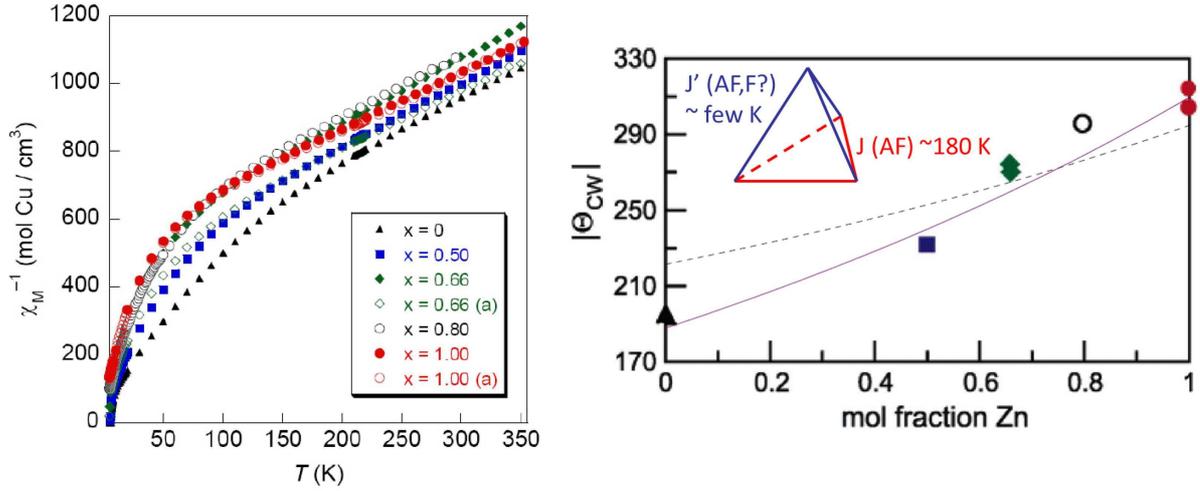


FIGURE 2.2 – Gauche : Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans les composés atacamites montrant un comportement linéaire de Curie-Weiss à haute température. Extrait de [52]. Droite : Dépendance de la température de Curie-Weiss en fonction du taux de Zn. D’après [55].

**Un composé frustré antiferromagnétique.** La susceptibilité des composés atacamites à haute température présente un comportement générique qui peut être ajusté par une loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.1)$$

où  $\theta_{CW}$  est négatif, traduisant des couplages à dominante antiferromagnétique, et évolue en fonction de la teneur en zinc de 200 K pour la clinoatacamite à 300 K pour l’herbertsmithite. Un ajustement plus rigoureux en utilisant un développement en série haute température pour des spins  $S = \frac{1}{2}$  sur le réseau kagome [39] conduit à une valeur de  $J = 180(10)$  K pour l’herbertsmithite, plus faible que celle qui serait donnée par l’ajustement Curie-Weiss à une température intermédiaire ( $T \sim \theta_{CW}$ ). L’absence de mise en ordre pour des températures  $T \ll \theta_{CW}$  témoigne de la frustration des interactions dans tous les composés de la famille. La susceptibilité à basse température montre un comportement en loi de Curie  $C'/(T - \theta')$  d’une fraction typique de 10 % des spins ( $C' = 0.1C$  et  $\theta' \sim 0$ ). Cette situation, commune à de nombreux composés frustrés, traduit la présence de spins isolés comme le montreront les mesures de chaleur spécifique et d’aimantation.

**Échange Cu/Zn.** Comme nous l’avons vu précédemment, le site interplan peut être occupé par un ion magnétique  $\text{Cu}^{2+}$  pour des phases de composition  $x < 1$ . L’environnement octaédrique du site kagome est légèrement plus distordu avec un allongement suivant l’axe Cl–Cu–Cl, ce qui favorise l’occupation de ce site par l’ion  $\text{Cu}^{2+}$  par effet Jahn-Teller, et rend au contraire peu probable son occupation par l’ion  $\text{Zn}^{2+}$ . Cependant les rayons ioniques de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $r = 0.73$  Å) et de  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r = 0.74$  Å) étant très proches, l’existence d’une substitution Cu/Zn est envisageable. Par ailleurs, cette proximité chimique entre les deux ions est très souvent utilisée pour introduire des défauts contrôlés comme par exemple pour l’étude des effets de lacune de spin au sein des plans  $\text{CuO}_2$  dans les cuprates [57].

La présence d’ions magnétiques  $\text{Cu}^{2+}$  sur le site interplan, actuellement bien établie dans la communauté, a été identifiée par plusieurs techniques de mesure. L’absence de contraste aux rayons X entre le Cu et Zn – à cause de facteurs de diffusion proches – a nécessité un

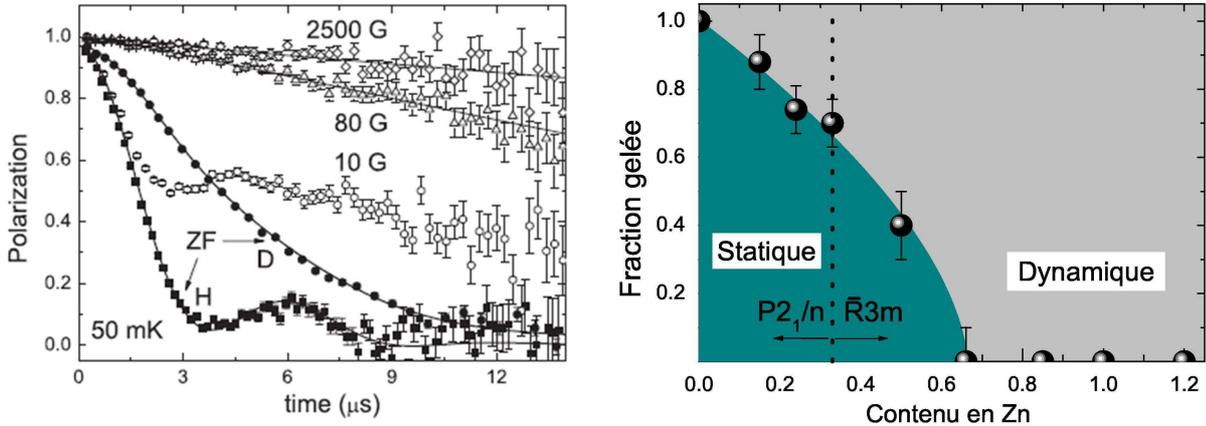


FIGURE 2.3 – Gauche : Évolution de la polarisation du muon en fonction du temps pour un échantillon protoné (H) et deutéré (D), en champ nul (ZF) (symboles pleins). Les mesures sous champ longitudinal sont réalisées sur l'échantillon protonée (symboles vides). Droite : Diagramme de phases des Zn-paratacamites déterminé par  $\mu$ SR indiquant une phase dynamique à basse température pour  $x > 2/3$ . D'après [58].

recours à d'autres caractérisations plus sensibles, comme la diffraction de neutrons ou les mesures thermodynamiques. Le taux exact d'occupation de ce site interplan par des ions  $\text{Cu}^{2+}$  peut varier entre différents échantillons mais est dans un intervalle de 15 à 30 % d'après l'ensemble des mesures. La réponse de ces spins  $S = \frac{1}{2}$  faiblement couplés aux plans complice l'analyse des propriétés thermodynamiques de l'herbertsmithite à basse température. Ils sont responsables d'une anomalie de Schottky dans la chaleur spécifique (cf. 5.1.2) et d'une contribution dominante dans la susceptibilité à basse température.

L'existence du défaut miroir, lorsqu'un  $\text{Zn}^{2+}$  remplace un  $\text{Cu}^{2+}$  dans le plan kagome créant de fait une lacune de spin au sein du réseau, est par contre plus débattue. Dans le cas du rapport Cu/Zn donné par la formule chimique de 3 :1, la présence de  $\text{Cu}^{2+}$  sur le site interplan implique un taux d'occupation de Zn dans le plan à hauteur d'environ 5 à 10 %. Les analyses chimiques ICP (spectroscopie par torche à plasma) confirment la stoechiométrie 3 :1 pour le rapport Cu/Zn. Des analyses de RMN par  $^{17}\text{O}$ , sonde directement couplée aux Cu du plan kagome, attribuent l'observation de raies supplémentaires à la présence de telles lacunes de spin, évaluée à 5 % d'après la mesure de l'intensité spectrale correspondante. En revanche, des mesures de diffraction anormales et de données EXAFS réalisées sur un monocristal contredisent l'analyse ICP et concluent à l'absence de tels défauts dans cet échantillon, selon une limite supérieure de 1(3) %. Ce débat sur la dilution des plans kagome dans l'herbertsmithite reste ouvert.

La synthèse récente de composés  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , que nous désignerons par le terme impropre de « Mg-herbertsmithite », a permis d'aborder la question de ces substitutions selon un regard nouveau et sera traitée en détail dans la partie III.

### 2.1.2 Magnétisme des plans kagome

**Un état liquide de spin pour  $T \rightarrow 0$ .** La technique de  $\mu$ SR (*Muon Spin Resonance*) a révélé l'absence de gel magnétique pour l'herbertsmithite au moins jusqu'à  $T = J/4000$  [58]. L'évolution temporelle de la polarisation de muons implantés est quasiment indépendante de la température jusqu'à la température la plus basse accessible de 50 mK et est dominée par des champs nucléaires statiques faibles, principalement dus au spin nucléaire du proton, comme

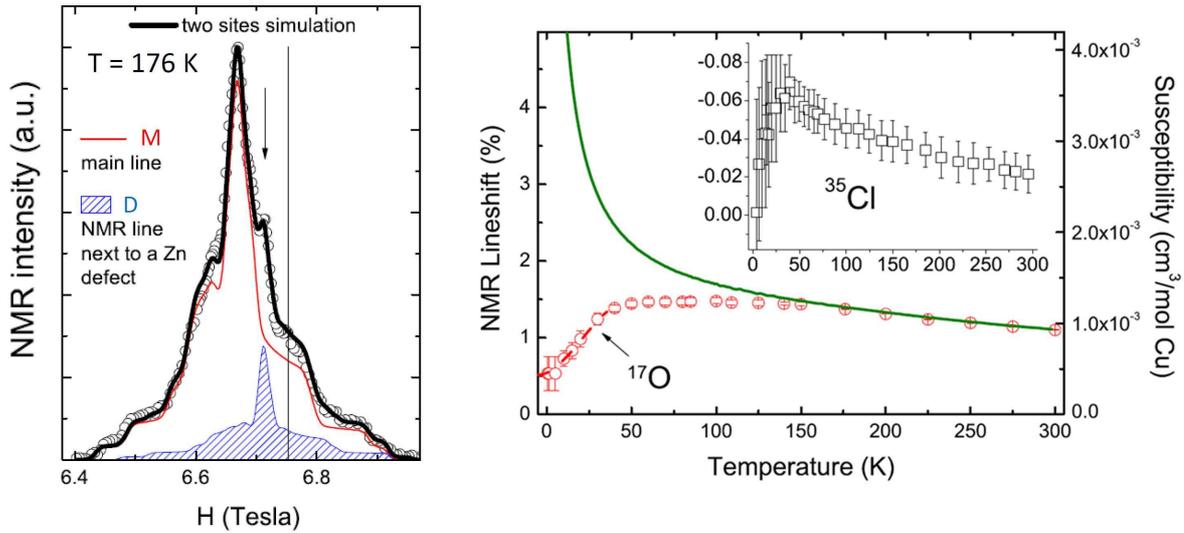


FIGURE 2.4 – Gauche : Spectre RMN d' $^{17}\text{O}$  dans l'herbertsmithite à  $T = 176$  K. Il peut être simulé par deux contributions, une majoritaire M (rouge) et une minoritaire D (bleue). Droite : Comparaison de la dépendance en température de la susceptibilité locale RMN (points rouges) et macroscopique SQUID (ligne verte). Insert : Susceptibilité locale RMN mesurée à partir de la sonde  $^{35}\text{Cl}$ .

le montre la comparaison entre la relaxation mesurée sur un échantillon protoné et celle d'un échantillon deutéré (voir Fig. 2.3). L'oscillation de faible fréquence observée sur la relaxation de l'échantillon protoné traduit la présence de la formation d'un complexe  $[\mu\text{-OH}]$ . Aucune signature de mise en ordre n'est constatée dans les mesures de diffraction de neutrons (1.4 K), de susceptibilité ac (50 mK) [59] et dc (100 mK) [60] ainsi que de chaleur spécifique [61].

Notons que cette phase dynamique s'étend sur une plage très étendue dans le diagramme de phase des atacamites établi par  $\mu\text{SR}$  (Fig. 2.3). L'absence de gel magnétique dans le composé  $x = 2/3$  où  $1/3$  des sites interplans sont occupés par des ions magnétiques est remarquable. Elle traduit probablement, d'une part la faiblesse de l'interaction  $J'$  entre les cuivre du plan kagome et le site interplan, et d'autre part, la faible portée des corrélations de spins dans les plans kagome, même à très basse température, qui empêche le développement d'un ordre ou d'un gel tridimensionnel.

**Susceptibilité magnétique des plans kagome sondée par RMN.** Afin de déterminer la susceptibilité intrinsèque à basse température, il est nécessaire d'avoir recours à une sonde locale telle que la RMN de  $^{17}\text{O}$ , sonde la mieux couplée aux Cu du plan kagome, capable de séparer la contribution des plans de celle des spins isolés. La figure 2.4 représente un spectre RMN de  $^{17}\text{O}$  à haute température. Il s'agit d'un spectre de poudre pour un spin nucléaire  $I = \frac{5}{2}$  de  $^{17}\text{O}$ , qui comporte de nombreuses singularités dont les positions sont contraintes par les valeurs du tenseur de déplacement magnétique et quadrupolaire. En mesurant le déplacement de la raie majoritaire M qui sonde la physique du plan kagome, la dépendance en température de la susceptibilité intrinsèque peut être extraite (Fig. 2.4). À basse température, celle-ci se distingue du comportement en loi de Curie dû aux défauts interplans en passant par un maximum peu marqué entre 120 K ( $2J/3$ ) et 50 K ( $J/3$ ) avant de diminuer fortement. Cette diminution traduit le renforcement des corrélations antiferromagnétiques dynamiques. Pour  $T \leq 10$  K, le déplacement est moins bien déterminé à cause de l'élargissement du spectre. Il est cependant non nul et constant pour  $T \leq 1.3$  K. L'état fondamental de l'herbertsmithite possède donc une

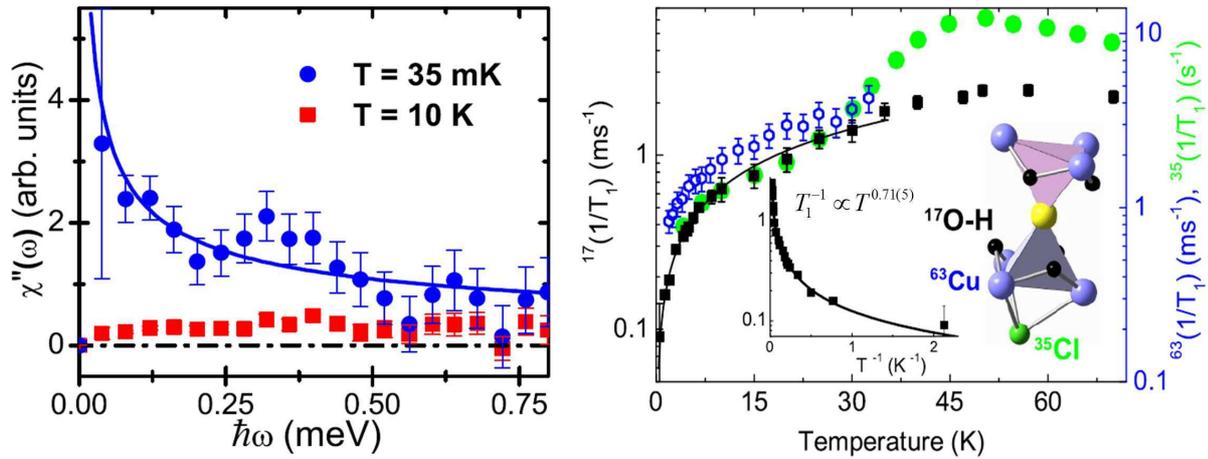


FIGURE 2.5 – Gauche : Évolution de la susceptibilité dynamique en fréquence, sondée par diffusion de neutrons, illustrant l’absence de gap dans les excitations plus grand que  $\sim 0.1$  meV. Extrait de [59]. Droite : Évolution du taux de relaxation spin-réseau  $1/T_1$  en fonction de la température mesuré par RMN pour différentes sondes ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ) montrant un comportement en loi de puissance. Extrait de [68].

susceptibilité *finie*.

**Effet d’une lacune de spin.** La présence d’une singularité (D) supplémentaire à  $H = 6.7$  T dans le spectre de RMN de  $^{17}\text{O}$  amène à postuler l’existence d’une contribution spectrale dû à un second site d’ $^{17}\text{O}$ , alors qu’il n’existe qu’un seul site cristallographique d’oxygène dans la structure. Il apparaît que le déplacement magnétique de ce site minoritaire D est deux fois plus faible que celui du site principal M (voir Fig. 2.4). Alors que le site principal d’oxygène est couplé à deux Cu, ce second site est donc attribué à un oxygène couplé à un Cu ainsi qu’à un Zn non magnétique. Cette situation correspond donc à la présence d’une substitution Cu/Zn au sein du plan kagome. L’intensité spectrale du site minoritaire indique que 20 % des oxygènes y contribuent, correspondant à un taux de dilution dans le plan de 5 % puisque chaque lacune affecte 4 oxygènes. Des calculs à l’aide de développement en séries haute température [62] ou de diagonalisation exacte [63, 64] parviennent à bien reproduire la valeur deux fois plus faible du déplacement de la raie de défaut ainsi que son faible élargissement par rapport à la raie principale.

Dans un système de spins à interaction antiferromagnétique non frustré, il a été montré que l’effet d’une lacune de spin est d’induire une aimantation alternée décroissante à partir des sites premiers voisins de la lacune [65, 57]. Dans le cas du réseau kagome, Dommange *et al.* ont mis en évidence un effet différent où des dimères de spins très peu polarisables se forment au voisinage de cette lacune [66, 67] avec à plus longue distance le développement d’une polarisation alternée sous champ magnétique appliqué. Si ce phénomène explique naturellement l’élargissement des spectres RMN observés à basse température, il est également possible d’envisager une contribution de la part des spins interplans. Ce problème reste actuellement ouvert et nécessiterait des études supplémentaires sur des échantillons aux taux de défauts mieux contrôlés.

**Dynamique de spin.** Les mesures de dynamique doivent notamment permettre de pouvoir statuer sur l’existence d’un gap dans les excitations. Cette information revêt une importance particulière afin de déterminer les fondamentaux théoriques compatibles avec l’expérience. La susceptibilité dynamique mesurée par diffusion inélastique de neutrons présente à  $T = 35$  mK

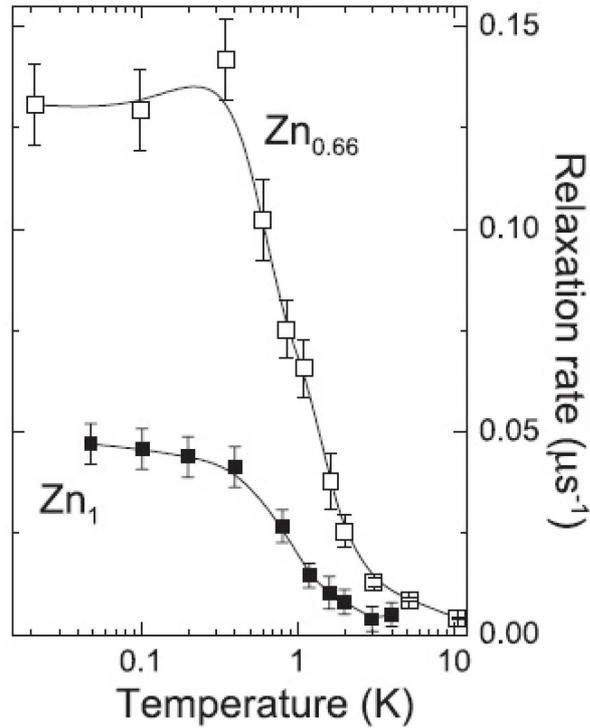


FIGURE 2.6 – Évolution du taux de relaxation spin-réseau  $1/T_1$  en fonction de la température mesuré par  $\mu$ SR. Extrait de [58].

un comportement en loi de puissance  $\chi''(\omega) \sim \omega^{-0.5(3)}$  qui exclut de fait l'existence d'un gap de spin supérieur à  $\sim 0.1$  meV, fixé par la résolution de l'expérience [59, 69].

La susceptibilité dynamique à basse fréquence est mesurée en RMN par le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  selon  $1/T_1 T \sim \chi''(\omega_n)$ . La figure 2.5 représente l'évolution en température du  $T_1$  déterminé à partir de plusieurs sondes locales. La dynamique des plans kagome, déterminée à partir des mesures sur  $^{17}\text{O}$ , montre pour  $T \leq 30$  K et  $H = 7$  T un comportement en loi de puissance  $T_1^{-1} \sim T^{0.7}$  qui exclut également tout gap de spin supérieur à  $\sim J/200$ . À basse température, pour  $T \leq 30$  K, le comportement en température de la relaxation observée sur différents noyaux ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ) est similaire.

Le temps de relaxation spin-réseau peut également être mesuré par  $\mu$ SR (voir Fig. 2.6). La relaxation montre un léger ralentissement des fluctuations autour de 1 K, avec une augmentation du  $1/T_1$ , puis une saturation jusqu'à 20 mK. Ce comportement en température, très différent de celui observé en RMN, soulève la question de l'origine de cette relaxation. L'étude de la relaxation sondée en  $\mu$ SR fera l'objet du chapitre 5.

### 2.1.3 Quel état fondamental pour l'herbertsmithite ?

Nous avons précédemment évoqué les différents modèles théoriques proposés comme fondamentaux du Hamiltonien Heisenberg sur le réseau kagome quantique. Avant d'entamer une comparaison entre les résultats expérimentaux et la théorie dans l'herbertsmithite, il est nécessaire de prendre en compte les déviations du composé expérimental par rapport au modèle de Heisenberg.

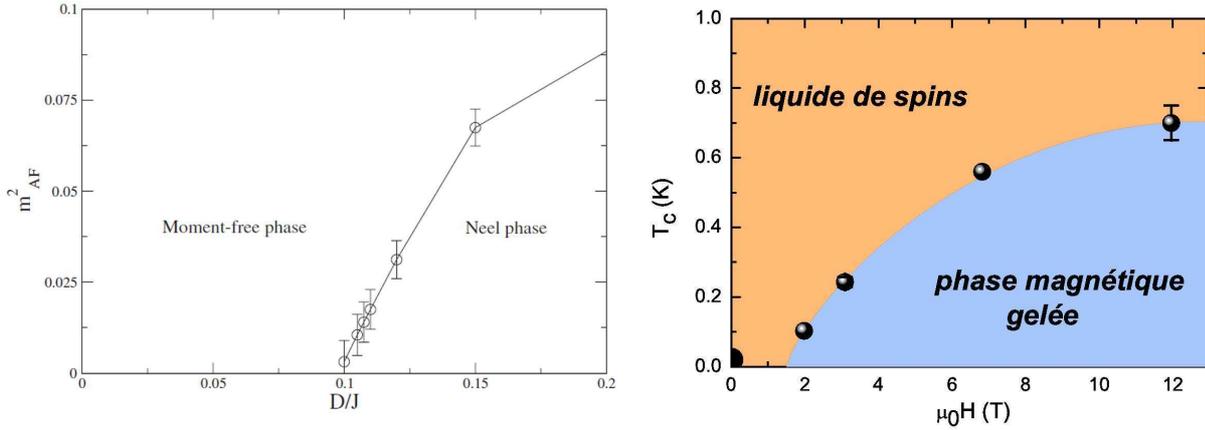


FIGURE 2.7 – Gauche : Diagramme de phases illustrant la perturbation causée par une interaction DM non nulle dans le cas quantique. L'état liquide reste stable pour  $D/J < 0.1$ . Extrait de [70]. Droite : Diagramme de phases H-T de l'herbertsmithite obtenu par RMN (le point en champ nul est issu d'une mesure par  $\mu$ SR). D'après [71].

**Désordre de substitutions.** Comme il a déjà été mentionné, l'herbertsmithite présente un désordre de substitution avec des  $\text{Cu}^{2+}$  en position interplan à hauteur de 15–30 % dont la réponse magnétique peut masquer le comportement intrinsèque de la physique des spins des plans dans les mesures macroscopiques. En revanche, étant faiblement couplés aux plans, leur impact sur la physique intrinsèque reste *faible*.

Les substitutions dans le plan kagome modifient, elles, directement le modèle utilisé puisqu'elles sont responsables de lacunes de spin au sein du réseau. Des études récentes à partir d'un modèle de dimères quantiques (QDM) [72] montrent que la localisation de dimères autour d'une lacune, évoquée précédemment, est une caractéristique robuste de la physique kagome qui dépend peu de la nature du fondamental. Ainsi, si la présence de lacunes peut affecter les propriétés physiques de basse température, ce type de défauts ne semble avoir lui aussi qu'un impact restreint sur la nature du fondamental.

**Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya et champ appliqué.** L'autre déviation à considérer est la présence d'échange anisotrope dans l'Hamiltonien de l'herbertsmithite de la forme :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) + \mathbf{S}_i \overline{A_{ij}} \mathbf{S}_j \quad (2.2)$$

où la somme concerne les paires de spins premiers voisins. Le premier terme est l'échange isotrope du modèle Heisenberg. Le second terme est l'échange anisotrope antisymétrique, appelée interaction de Dzyaloshinsky-Moriya (DM). Elle provient du couplage spin-orbite [Moriya 1960] et son ordre de grandeur est donné par  $D \sim (\Delta g/g)J$  où  $\Delta g$  est l'anisotropie du facteur de Landé  $g$ . Elle est donc du premier ordre avec l'amplitude du couplage spin-orbite  $\lambda$ . Enfin le troisième terme représente l'échange anisotrope symétrique avec  $A \sim (\Delta g/g)^2 J$ , soit du second ordre en  $\lambda^2$ . L'interaction DM est autorisée par symétrie lorsqu'il n'existe pas de centre d'inversion entre deux spins. C'est le cas pour tout réseau magnétique kagome [73]. Par symétrie, le vecteur  $\mathbf{D}_{ij}$  doit appartenir au plan médiateur séparant deux cuivres du plan. Il existe ainsi trois vecteurs  $\mathbf{D}_{ij}$  possibles correspondant aux trois côtés du triangle, de norme identique, avec une composante dans le plan de  $\mathbf{D}_{ij}$ ,  $D_p$ , et une composante perpendiculaire  $D_z$ . L'analyse du spectre ESR de l'herbertsmithite [74, 75] a permis d'évaluer le terme DM :  $|D_z| = 0.06(2)J$  et  $|D_p| = 0.01(3)J$ .

L'intensité non négligeable de cette interaction DM peut modifier la nature du fondamental de l'Herbersmithite par rapport au cas Heisenberg idéal. Par une approche champ moyen et des calculs Monte-Carlo classique, Elhajal *et al.* ont en effet montré que la phase désordonnée du modèle kagome classique était instable vis à vis de l'interaction DM [73]. Le diagramme de phases obtenu dans le cas classique montre que la phase liquide désordonnée disparaît dès lors qu'une interaction DM non nulle est envisagée. Le cas quantique a été traité par diagonalisation exacte [70] et par la technique des Bosons de Schwingers en champ moyen [76, 77] : les fluctuations quantiques autorisent en réalité l'existence d'une phase liquide pour  $D \neq 0$ , en cohérence avec l'absence d'ordre constatée expérimentalement. Les calculs de diagonalisation exacte indiquent une absence d'ordre pour  $D/J < 0.1$ .

On peut penser que l'effet d'un champ magnétique extérieur est sans doute similaire à celui de l'interaction DM. Des mesures de RMN à très basses températures ont récemment révélé l'existence d'une transition de phase sous champ magnétique dans l'herbertsmithite [71], signalée par des mesures de  $T_1$  sur l' $^{17}\text{O}$  indiquant un fort ralentissement des fluctuations. Le diagramme de phase H-T est représenté figure 2.7, et suggère l'existence d'une valeur de champ critique  $H_c = 1.55$  T à  $T = 0$ . Pour  $H < H_c$ , le système reste dans une phase de liquide de spin alors que pour  $H > H_c$  il entre dans une phase gelée avec l'apparition d'un moment statique transféré sur le site d' $^{17}\text{O}$  très faible, correspondant à un moment du cuivre de l'ordre de  $0.1 \mu_B$ , déterminé d'après l'élargissement du spectre RMN. Des expériences de RMN réalisées à plus fort champ afin de mieux comprendre son effet sont actuellement en cours d'analyse.

**Discussion des fondamentaux possibles.** D'après les mesures expérimentales réalisées sur l'herbertsmithite, il est désormais possible de dresser une liste des propriétés physiques qu'un modèle théorique réaliste devrait pouvoir expliquer en prenant en compte une dilution assez forte du réseau (5 %) et la présence d'une interaction DM de l'ordre de  $D/J \sim 0.06$  :

- Un état liquide à  $T \rightarrow 0$  (au moins jusqu'à  $T = J/4000$ ).
- Une absence de gap de spin, ou du moins inférieur à  $J/200$  s'il existe.
- Une susceptibilité magnétique décroissante pour  $T \leq J/3$  et finie à  $T = 0$ .
- Une divergence du temps de relaxation spin-réseau en loi de puissance  $T_1^{-1} \sim T^{0.7}$ .
- Une chaleur spécifique en loi de puissance, probablement  $C \sim T^{1.3}$  [61].

Le liquide de spin algébrique [78, 32] explique naturellement l'absence de gap. Il présente une susceptibilité magnétique linéaire en température, qui reste cohérente avec l'évolution de la susceptibilité expérimentale à basse température. La chaleur spécifique est en  $T^2$  et dépend du champ magnétique appliqué. Le désordre de dilution pourrait à la fois être responsable d'une susceptibilité finie en induisant une densité d'états finie au niveau de Fermi ainsi qu'un exposant  $\alpha$  plus faible,  $\alpha \sim 1$ , pour la chaleur spécifique [62]. Le caractère critique de cette phase conduit à des lois de puissance pour la dynamique de spin. En revanche, ce modèle est instable face à de nombreuses perturbations, que ce soit l'interaction DM ou bien un champ appliqué, qui doivent détruire la phase liquide dès lors qu'elles sont non nulles. Or, malgré la présence de l'interaction DM, aucune transition vers une phase ordonnée n'est détectée. Cette contradiction tend à écarter le modèle de liquide de spin algébrique dans le cas de l'herbertsmithite.

L'état VBC à 36 sites est probablement très sensible à la présence de lacune de spin au sein du réseau, y compris dans un taux très faible. Il a été proposé que le niveau de dilution engendre plutôt un état de verre de liens de valence VBG (*Valence Bond Glass* [79]). Cet état rend compte d'un certain nombre de propriétés physiques, tel que l'absence de gap et une susceptibilité finie

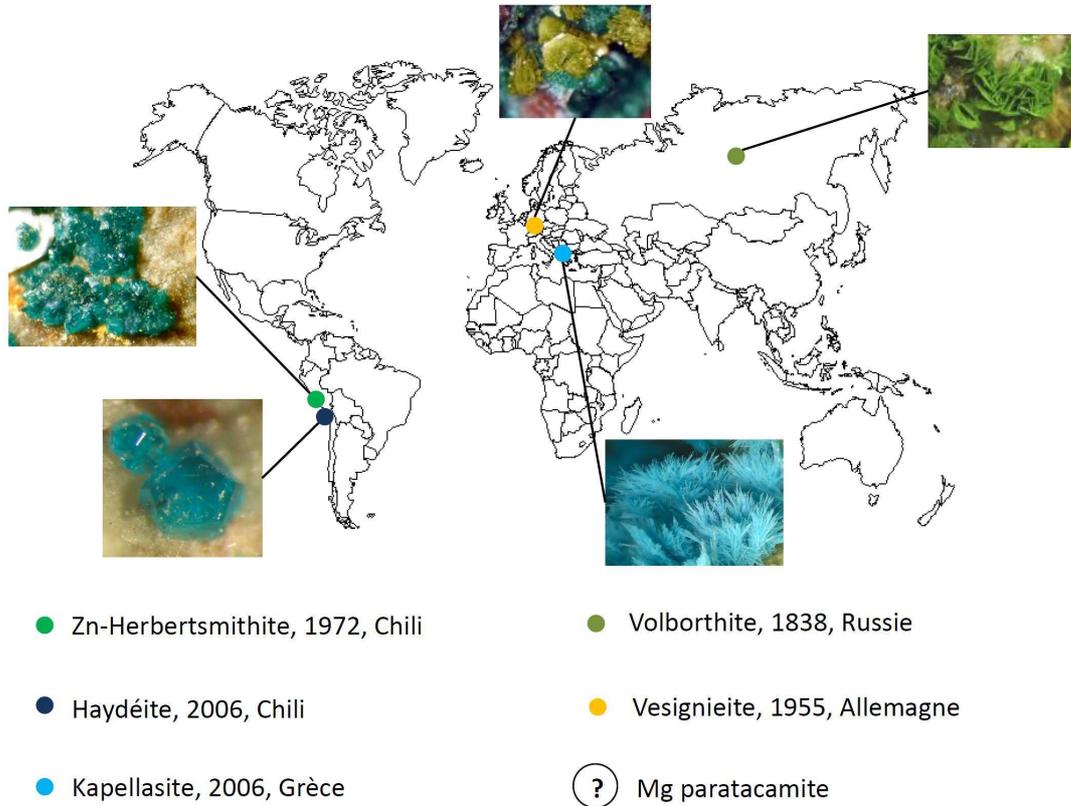


FIGURE 2.8 – Origine géographique et année de la découverte des minéraux à réseaux kagome quantiques étudiés actuellement. La découverte de la phase Mg-paratacamite, synthétisée en laboratoire en 2010, n’a pas été rapportée.

à  $T = 0$ . Par contre, la dynamique de spin en loi de puissance n’est pas formellement prévue par ce modèle en l’état.

Les calculs en DMRG prédisent un état de liquide de spin avec gap, dont l’existence n’est pas confirmée expérimentalement. Cependant, l’interaction DM pourrait peut-être fermer ou réduire ce gap en mélangeant les états singulets et triplets. Par ailleurs, les calculs de diagonalisations exactes et de Bosons de Schwinger en champ moyen démontrent l’existence d’un point critique quantique séparant la phase liquide de spin gappé de la phase ordonnée à la valeur de  $D/J \sim 0.1$ . La proximité de l’Hamiltonien de l’herbertsmithite par rapport à ce point critique pourrait expliquer les lois de puissance de la dynamique et la dépendance de la susceptibilité magnétique en température [77].

## 2.2 Autres systèmes à réseau kagome quantique

### 2.2.1 Des composés kagome naturels

La plupart des composés  $S = \frac{1}{2}$  à réseau kagome connus existent à l’état naturel sous la forme de minéraux, créés dans des conditions environnementales spécifiques à leur lieu d’origine géographique. La plupart de ces matériaux ont été initialement découverts par des minéralogistes – à qui l’on doit bien souvent leurs noms exotiques – avant d’être synthétisés sous une forme plus pure en laboratoire. La figure 2.8 résume le lieu et l’année rapportés pour la découverte

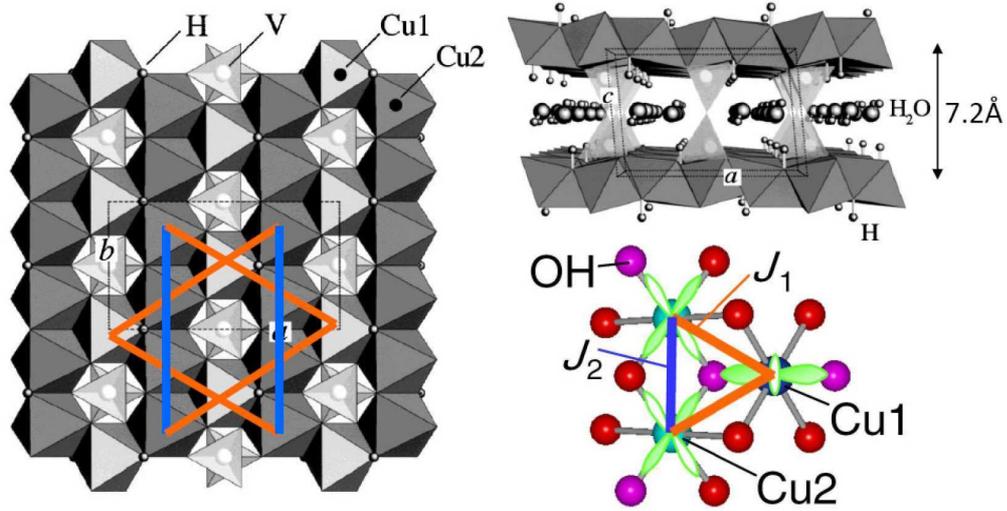


FIGURE 2.9 – Représentation de la structure de la volborthite dont le réseau kagome présente une légère anisotropie créant deux sites de cuivres distincts  $\text{Cu}_1$  et  $\text{Cu}_2$ , avec probablement deux interactions d'échanges différentes. Les plans kagome sont séparés d'une distance de 7.2 Å.

des minéraux à géométrie kagome présentés dans la suite. Nous présentons de façon succincte ci-dessous deux composés kagome ayant fait l'objet d'études approfondies : la volborthite et la vesignieite. Nous mentionnons ensuite également les nouveaux composés kagome qui ont été étudiés au cours de cette thèse et qui feront l'objet des parties expérimentales.

**Volborthite.** La volborthite, de formule  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , est le premier composé  $S = \frac{1}{2}$  à géométrie à sommets partagés à avoir été étudié [80]. Il possède deux sites cristallographiques distincts de  $\text{Cu}^{2+}$  formant un réseau de triangles connectés par leurs sommets. Le réseau kagome souffre donc ici d'une légère distorsion monoclinique avec deux distances Cu–Cu différents d'environ 3 % (voir Fig. 2.9). Cette distorsion suggère l'existence d'au moins deux interactions d'échange  $J_1$  et  $J_2$  qui n'ont pas pu être déterminées à ce jour. Un modèle isotrope permet d'estimer une interaction antiferromagnétique  $J = -84$  K d'après la susceptibilité à haute température. Les échantillons les plus récents de volborthite possèdent un nombre de spin isolés de seulement 0.07 %, imposant de fait ce minéral comme un des composés kagome les plus purs à l'heure actuelle.

La RMN du  $^{51}\text{V}$  et les mesures d'aimantation ont permis de révéler un riche diagramme de phases induites sous champ magnétique [81, 82] (Fig. 2.10). Dans la phase I, les spins présentent un moment statique avec une modulation spatiale, résultant probablement d'une onde de densité de spin ou d'un désordre spatial, ainsi que d'autres anomalies incompatibles avec un ordre magnétique conventionnel tel qu'un taux de relaxation spin-réseau  $1/T_1 \propto T$ . Des mesures de dynamique en  $\mu\text{SR}$  mettent également en évidence un fort ralentissement des fluctuations pour  $T \leq 2$  K avec malgré tout une persistance de la dynamique à plus basse température [83, 84]. Les phases II et III montrent un état hétérogène des spins qui consiste en un réseau alternant deux systèmes de Cu au comportement distinct, l'un avec des fluctuations rapides et le second avec un ordre statique plus conventionnel.

Par ailleurs, ce composé autorise des substitutions Cu/Zn contrôlées qui ont permis l'étude de l'impact d'un défaut non magnétique au sein du réseau kagome [85]. Ces mesures montrent

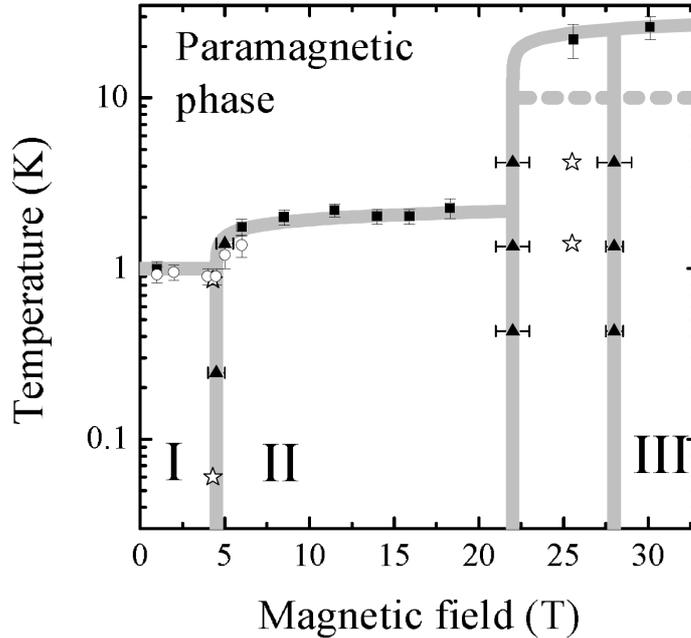


FIGURE 2.10 – Diagramme de phases sous champ magnétique de la volborthite. Extrait de [81].

que la phase I est très sensible aux défauts de dilution, comme l'indique la chute brutale de la température de gel ainsi que du taux de relaxation en  $\mu$ SR lorsque la dilution croît.

L'origine des transitions magnétiques dans la volborthite, ainsi que son modèle d'interactions, ne sont toujours pas totalement compris. Un modèle récent proposé par O. Janson *et al.* [86] suggère un Hamiltonien  $J_1 - J_2$ , avec  $J_1 > 0$  (ferromagnétique) et  $J_2 < 0$ . Cependant, des données récentes de diffraction de neutrons indiquant des corrélations dynamiques à courtes portées dans la phase I à basse température [87], centrées en  $Q_1 = 0.63 \text{ \AA}^{-1}$  et en  $Q_2 = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ , ne semblent pas compatibles avec ce modèle.

**Vesignieite.** Ce minéral de formule chimique  $\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$  possède une structure avec un réseau kagome légèrement distordu avec deux sites de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = \frac{1}{2}$ ) [89]. Les triangles isocèles de ce réseau sont cependant quasiment équilatéraux, avec deux distances Cu-Cu différant de seulement 0.07 % dans les composés issus des dernières synthèses rapportées [88]. L'interaction antiferromagnétique  $J = -53 \text{ K}$  est déterminée à l'aide d'ajustement de la susceptibilité magnétique par des séries à haute température [89].

Des mesures de susceptibilité ont révélé une ouverture FC-ZFC à  $T = 9 \text{ K}$  signalant une transition vers un état gelé, dont le caractère intrinsèque a été confirmé par des mesures locales de  $\mu$ SR [88] et de RMN [90]. Ces sondes locales montrent la coexistence pour  $T \leq 9 \text{ K}$  entre une phase dynamique à  $T \rightarrow 0$  composée d'environ 60 % des spins et une phase gelée désordonnée avec un moment statique fortement réduit de  $\sim 0.1 \mu_B$  impliquant le reste des spins. Des mesures très récentes de NMR et NQR [91] menées sur des poudres de dernière génération concluent à l'apparition d'un moment statique inhomogène dès  $T = 13 \text{ K}$ , ainsi qu'au développement d'un état ordonné  $q = 0$  impliquant la totalité des spins pour  $T \leq 9 \text{ K}$ .

L'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya pourrait être la cause de la transition magnétique : par rapport à l'herbertsmithite, où le rapport  $D/J \sim 0.06 < 0.1$  autorise l'existence d'une phase liquide, le rapport correspondant dans la vesignieite, estimé à  $D/J \sim 0.14 > 0.1$  [88], pourrait

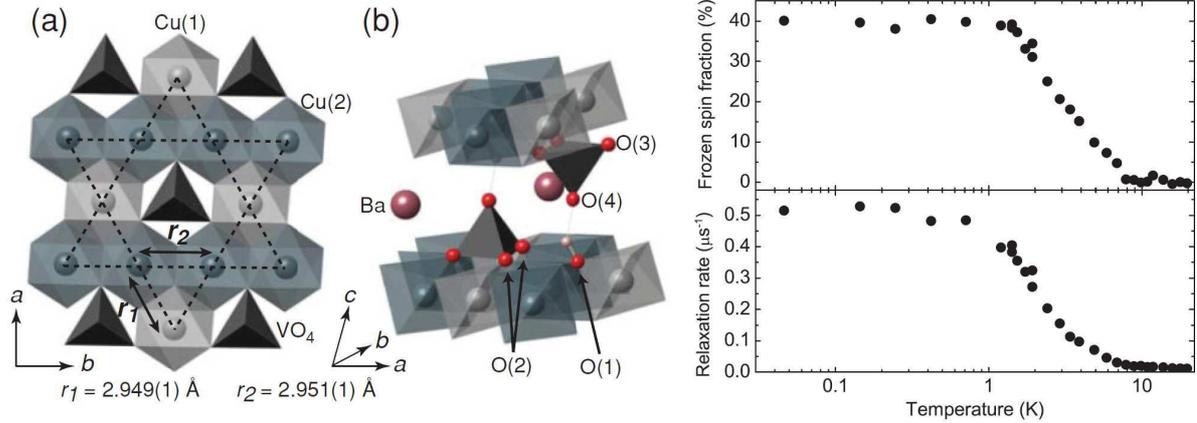


FIGURE 2.11 – Gauche (a et b) : Structure de la vesignite montrant le réseau kagome dans le plan ( $a, b$ ) avec ses deux sites de cuivres. Droite : Fraction magnétique gelée en fonction de la température (haut) déterminée par  $\mu\text{SR}$  indiquant un taux de 40 % de spins dans la phase gelée pour  $T \leq 1 \text{ K}$ . Extrait de [88].

expliquer la présence d'une phase gelée (voir Fig. 2.7).

**Variantes de l'herbertsmithite : Mg,Cd-paratacamites.** Des synthèses de variantes de l'herbertsmithite, pour lesquelles l'atome non magnétique Zn est remplacé par Mg ou Cd, ont été envisagées dans le cadre de ce travail de thèse. L'utilisation du Cd n'a pour l'instant pas permis d'identifier des phases possédant la structure de l'herbertsmithite, contrairement au Mg. Ce dernier point est certainement à relier à la taille très différente des deux ions, donnée par leur rayon ionique  $r$  :  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r = 0.74 \text{ \AA}$ ),  $\text{Cd}^{2+}$  ( $r = 0.95 \text{ \AA}$ ). Les composés Mg-herbertsmithite présentent l'avantage d'offrir un meilleur contraste Mg/Cu aux rayons X, par rapport à celui initial entre Zn et Cu, ouvrant la voie à une étude plus précise du taux de défauts ainsi que de leur impact dans ces composés. Ce travail sera présentée dans la partie III.

**La kapellasite  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  et l'haydéite  $\text{Cu}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ .** Ces deux composés isostructuraux et polymorphes des phases Zn/Mg-herbertsmithite possèdent un réseau kagome structuralement parfait occupé par des spins  $S = \frac{1}{2}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et ont été découverts en 2006, au Chili (haydéite) et en Grèce (kapellasite), et synthétisés récemment par nos collaborateurs R. H. Colman *et al.* [92]. Leur étude représente une part importante de ce travail de thèse et fera l'objet de la partie IV.

## 2.2.2 Autres approches pour la réalisation d'un réseau kagome

**Oxyfluorure de vanadium.** Ce composé, de formule chimique  $[\text{NH}_4]_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$ , a été récemment synthétisé en 2011 [93] à l'aide d'une technique de synthèse ionothermale se démarquant des techniques traditionnelles hydrothermale ou solide. Son utilisation dans ce cas précis a permis d'obtenir un composé où le degré d'oxydation du vanadium dépend de sa position cristallographique. La structure magnétique est ainsi formée d'ions  $\text{V}^{4+}$  ( $S = \frac{1}{2}$ ) s'arrangeant selon des plans kagome séparés par des ions  $\text{V}^{3+}$  ( $S = 1$ ) (voir Fig. 2.12). Ce composé présente un système kagome impliquant des ions de couche externe  $d^1$  qui n'autorise pas de distorsions Jahn-Teller, sources de défauts de substitutions dans la plupart des composés utilisant  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ). Il ne montre aucun signe d'ordre à longue portée ou de gel jusqu'à 2 K d'après les mesures de

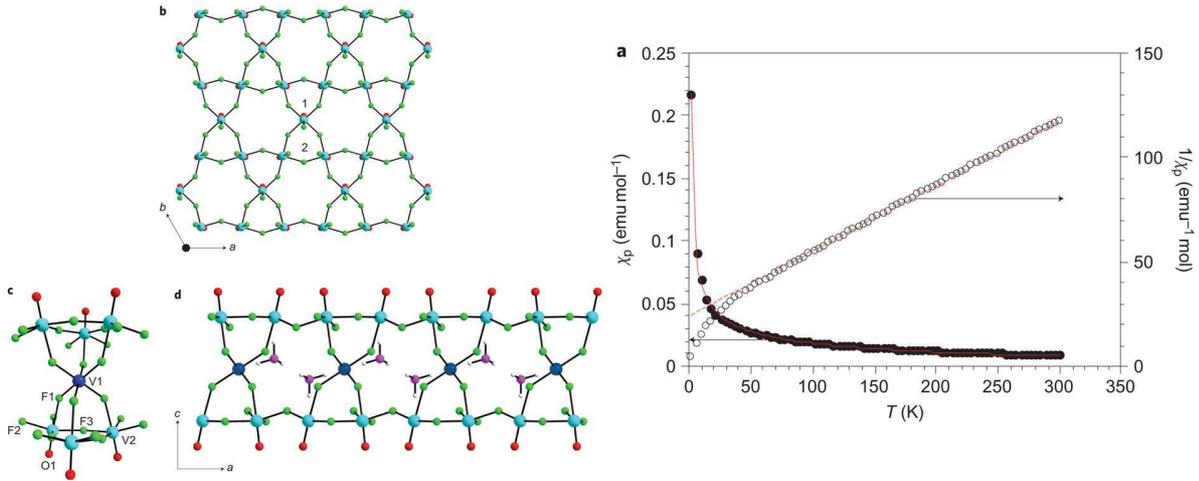


FIGURE 2.12 – Gauche : Représentation de la structure du composé  $[\text{NH}_4]_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$ , dont les ions  $\text{V}^{4+}$  ( $S = \frac{1}{2}$ , notés V2) s’organisent en réseau kagome empilés selon l’axe  $c$  et séparés par des ions  $\text{V}^{3+}$  ( $S = 1$ , notés V1). Droite : Susceptibilité magnétique en fonction de la température illustrant l’absence de transition magnétique pour  $T \geq 2$  K. Extrait de [93].

susceptibilité (Fig. 2.12). Sa température de Curie-Weiss  $\theta_{\text{CW}} = -81$  K suggère une interaction antiferromagnétique.

**Hyperkagome  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ .** Le composé  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$  possède un réseau tridimensionnel formé par des triangles connectés par leurs sommets non contenus dans un plan, appelé hyperkagome [96]. La structure est celle d’une spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où le sous-réseau B est un réseau pyrochlore de tétraèdres connectés par leur sommet. Chaque tétraèdre est occupé par trois ions  $\text{Ir}^{4+}$  formant un triangle du réseau hyperkagome ainsi qu’un ion  $\text{Na}^+$  non magnétique. Dans cette géométrie, les ions  $\text{Ir}^{4+}$  subissent une levée de dégénérescence de leurs niveaux d’énergie par le champ cristallin qui favorise un état bas spin ( $t_{2g}^5$ ) résultant en un spin  $S = \frac{1}{2}$  par site du réseau.

Les mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique ne montrent aucune preuve de l’existence d’un ordre magnétique conventionnel jusqu’à 2 K. Une légère différence FC–ZFC de la susceptibilité est observée à  $T = 6$  K évoquant un comportement de verre de spin mais qui concerne moins de 10% des spins seulement. La température de Curie-Weiss  $\theta_{\text{CW}} = -650$  K de ce composé indique une forte interaction antiferromagnétique, évaluée à  $J \sim -300$  K d’après des développements en séries à haute température [97].

La modélisation de ce système par un Hamiltonien Heisenberg reste une question encore débattue. Une étude théorique indique en effet un caractère d’isolant de Mott faible, proche d’une transition métal-isolant [98]. D’autres travaux soulignent au contraire sa pertinence pour décrire le système, lorsqu’il est accompagné d’un terme de couplage spin-orbite important dû aux ions  $\text{Ir}^{4+}$  [96, 99]. Ce composé a été proposé comme candidat à la réalisation d’un état liquide de spin à trois dimensions, dont la nature théorique exacte est encore débattue avec plusieurs modèles. Les approches fermioniques démontrent la possibilité de l’existence d’un liquide de spin sans gap malgré la présence d’un couplage spin-orbite relativement faible [100, 95]. M. J. Lawler *et al.* propose un état liquide de spin gappé ( $Z_2$ ) favorisé dans la limite des fortes fluctuations quantiques [94]. Enfin, un état de dimères quantiques VBC a été suggéré par E. J. Bergholtz *et al.* selon une maille élémentaire de 72 sites, qui serait plus favorable énergétiquement que les

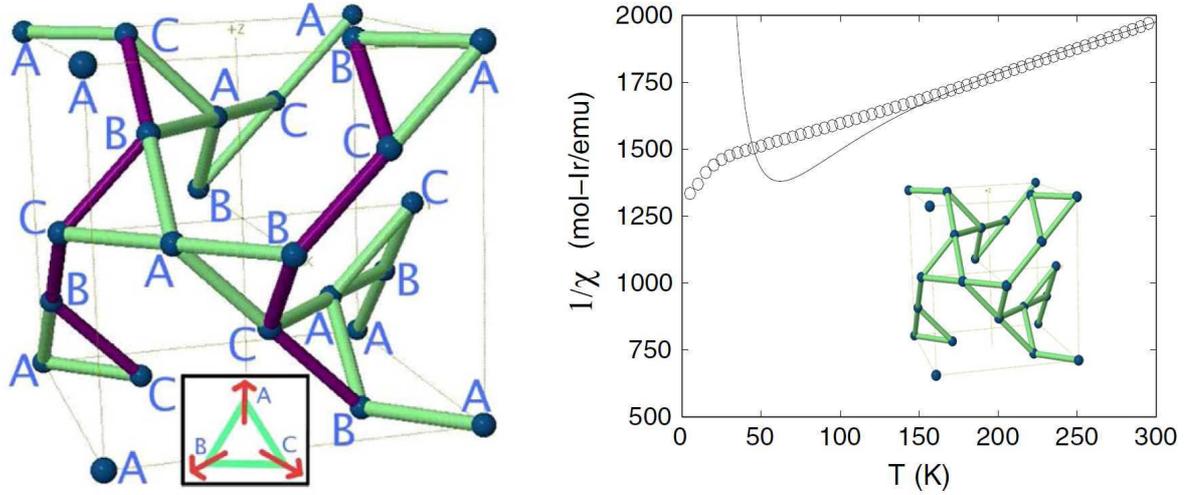


FIGURE 2.13 – Gauche : Schéma de la structure de la spinelle  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ . Le réseau hyperkagome s'organise selon des triangles connectés par leurs sommets (A, B et C). Extrait de [94]. Droite : Évolution en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ . La ligne représente un calcul de diagonalisation exacte avec une interaction antiferromagnétique  $J = -304$  K. D'après [95].

états liquides précédemment proposés [101].

**[ $\text{Cu}_3(\text{titmb})_2(\text{OCOCH}_3)_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ].** Dans ce système organique, le réseau kagome est formé par des ions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = \frac{1}{2}$ ) séparés d'une distance de  $7.77 \text{ \AA}$  dans le plan et reliés entre eux par des groupements  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  [103]. Des groupements organiques notés titmb séparent les plans kagome et n'offrent apparemment pas de chemins d'échanges interplans, assurant ainsi la bidimensionnalité du composé. Une analyse à partir de l'aimantation [104] et de la chaleur spécifique [105] de ce système envisage une modélisation par un Hamiltonien Heisenberg  $J_1 - J_2$ , avec une interaction premiers voisins ferromagnétique  $J_1 = 19(2) \text{ K}$  et une interaction deuxièmes voisins antiferromagnétique  $J_2 = -6(2) \text{ K}$ . Le diagramme de phases classiques d'un tel modèle a été étudié par J.-C. Domenge *et al.* [106] et montre que le rapport de ces interactions,  $J_2/J_1 = -0.3(1)$ , localisent le fondamental de ce composé à la frontière entre une phase antiferromagnétique de Néel à 12 sous-réseaux ( $J_2/J_1 < -1/3$ ) et une phase ferromagnétique ( $J_2/J_1 \geq -1/3$ ).

Des mesures de susceptibilités ac et de chaleur spécifique ont révélé l'existence d'un divergence pour  $T = 56 \text{ mK}$  [102] signalant l'existence d'une transition ferromagnétique (voir Fig. 2.14). L'évaluation de la perte d'entropie correspondante suggère une transition complexe impliquant à la fois les spins électroniques et les spins nucléaires du Cu. Un tel couplage spin-spin pourrait être une perturbation suffisante pour amener le fondamental du système dans la région ferromagnétique du diagramme de phases.

Les mesures d'aimantation en champ pulsé révèlent pour la première fois la présence d'un plateau à  $1/3$  de l'aimantation à saturation dans un composé kagome. Ce dernier apparaît uniquement pour des mesures sous champ variable, suggérant le caractère métastable de la phase correspondant à ce plateau. Il a été proposé que cette phase puisse être sélectionnée par un effet d'ordre par le désordre pour certaines valeurs de balayages de champ magnétique [104].

**[ $\text{Cu}(1,3\text{-bdc})$ ].** Cet hybride organo-métallique possède un réseau kagome structuralement parfait de spins  $S = \frac{1}{2}$ , séparés par des groupements organiques  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$  [108] (voir Fig. 2.15). Les

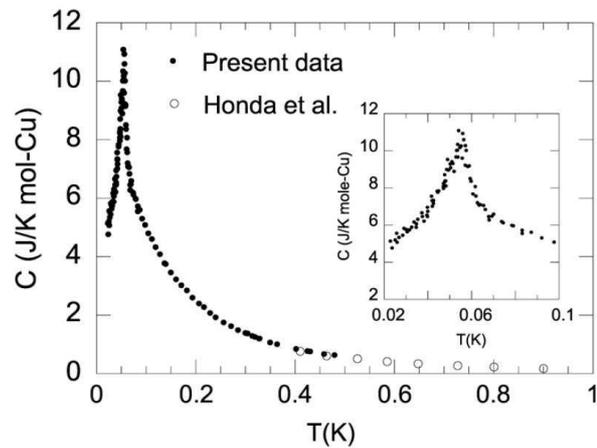


FIGURE 2.14 – Chaleur spécifique en fonction de la température illustrant la transition ferromagnétique pour  $T = 56$  mK dans le composé  $[\text{Cu}_3(\text{titmb})_2(\text{OCOCH}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . D'après [102].

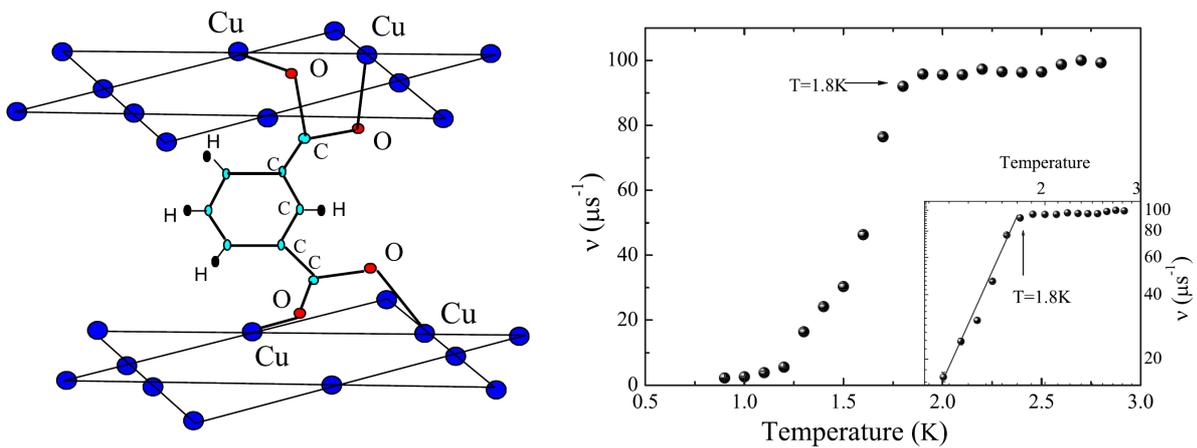


FIGURE 2.15 – Gauche : Schéma de la structure de  $[\text{Cu}(1,3\text{-bdc})]$  illustrant la séparation des plans kagome de Cu. Droite : Dépendance en température du taux de fluctuations  $\nu$  mesuré par  $\mu\text{SR}$ , indiquant une température particulière  $T_0 = 1.8$  K en dessous de laquelle les fluctuations ralentissent très fortement. Extrait de [107].

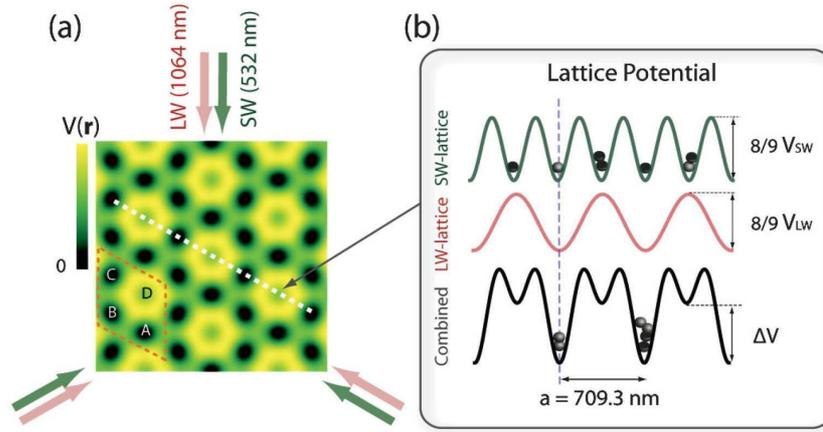


FIGURE 2.16 – (a) Potentiel électrostatique  $V(r)$  résultant de l'interférence de trois groupes de faisceaux de courte (SW) et longue (LW) longueur d'onde orientés à  $120^\circ$ , formant un réseau optique à géométrie kagome. (b) Profils des potentiels imposés par les faisceaux SW et LW, ainsi que la combinaison des deux. Extrait de [109].

mesures de susceptibilité suggèrent la présence d'une interaction antiferromagnétique dominante  $J \sim -33$  K entre Cu. L'absence d'ordre à longue portée jusqu'à  $T = 0.9$  K a été rapporté par  $\mu$ SR [107]. En dessous de  $T_0 = 1.8$  K, la dynamique de spins est fortement ralentie, comme le montre l'évolution du taux de fluctuations en température (Fig. 2.15), et suggère un état quasi-statique pour  $T \rightarrow 0$ . L'observation d'un pic en chaleur spécifique à  $T_0$  pourrait signaler la présence d'une transition structurale subtile.

**Réseau kagome optique.** Depuis la réalisation expérimentale de condensats de Bose-Einstein à partir de gaz d'atomes ultra-froids, la physique atomique moléculaire a généré un intérêt grandissant, s'élargissant depuis peu au domaine de la matière condensée en proposant la réalisation de réseaux optiques pour les atomes [110]. Ces réseaux optiques promettent un degré de contrôle sur les paramètres d'interactions sur site ( $U$ ) ainsi que d'intégrale de transfert ( $t$ ) inégalé jusqu'à présent dans l'étude de réseaux atomiques matériels.

Depuis 2004, plusieurs solutions ont été proposées pour la réalisation d'un réseau optique à géométrie kagome [111, 112]. Un tel réseau 2D a récemment été réalisé par G.-B. Jo *et al.* [109] en superposant deux réseaux optiques triangulaires de courte (SW) et longue (LW) longueur d'onde. Chaque réseau triangulaire est formé par la superposition de trois ondes planes d'égale intensité avec un angle de  $120^\circ$  entre leur vecteur d'onde (Figure 2.16). L'interférence entre les ondes des deux réseaux triangulaires conduit à des minima et maxima locaux d'énergie potentielle dans un plan, où l'arrangement spatial des minima forme un réseau optique kagome. Ce réseau constitue un piège optique capable de capturer des atomes ultra froids. Appliqué à des condensats de Bose-Einstein d'atomes ultra froids, tels que les atomes de  $^{87}\text{Rb}$ , il permet d'étudier la répartition statistique des atomes du gaz en fonction de leur type d'interaction et ouvre ainsi potentiellement la voie à l'étude des différentes phases de systèmes quantiques macroscopiques rencontrés habituellement en physique du solide.

Si la possibilité d'un tel réseau est désormais accessible, des travaux futurs seront nécessaires afin d'implémenter le phénomène de frustration inhérent à la stabilisation des phases de liquide de spin. Cette frustration pourrait notamment être obtenue par l'emploi de fermions à la place de bosons pour le condensat. L'autre obstacle à l'observation d'un état fondamental de l'Hamiltonien Heisenberg sur ce type de réseau est pour l'instant la valeur de la température à atteindre. En

effet, des très basses températures telles que  $k_B T < 4t^2/U \sim 50$  nK sont nécessaires pour pouvoir observer ces phases. Des méthodes originales basées sur l'effet de Pomeranchuk ont été théoriquement proposées pour atteindre de tels régimes [113].

## Deuxième partie

# Introduction aux techniques expérimentales RMN et $\mu$ SR



## Chapitre 3

# Principes de mesure des techniques spectroscopiques locales RMN et $\mu$ SR

### 3.1 Résonance magnétique nucléaire

Depuis sa découverte en 1946 par Bloch et Purcell, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) s'est imposée comme technique d'investigation fine. Elle s'est vite étendue à des disciplines scientifiques autre que la physique comme la chimie ou la médecine, où ses applications comme l'analyse en chimie organique ou bien l'imagerie médicale (IRM) sont désormais bien connues. C'est une technique spectroscopique qui permet de sonder l'environnement local d'un atome par l'intermédiaire de son spin nucléaire. En physique du solide, elle permet notamment de mesurer l'influence de l'environnement magnétique local sur le spin d'un noyau et se révèle donc être un outil puissant pour sonder le magnétisme à l'échelle de l'angström.

#### 3.1.1 Hamiltonien Zeeman et résonance

La technique de résonance magnétique nucléaire est basée sur l'effet Zeeman, que nous allons introduire à présent. Considérons un noyau possédant un spin nucléaire  $\vec{I}$  et un moment magnétique associé  $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$ , où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique nucléaire. D'après les principes de mécanique quantique, le spin nucléaire est quantifié et ne peut prendre que des valeurs entières ou demi-entières multiples de  $\hbar$ . L'Hamiltonien Zeeman décrivant l'énergie de ce moment magnétique dans un champ magnétique appliqué selon l'axe  $z$ ,  $\vec{H} = H_0 \vec{e}_z$ , est :

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (3.1)$$

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_0 I_z \quad (3.2)$$

Les énergies propres de cet Hamiltonien sont :

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m \text{ avec } m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I \quad (3.3)$$

L'application d'un champ magnétique permet donc la levée de dégénérescence de ces niveaux équidistants en énergie. La différence entre deux niveaux voisins est l'énergie de résonance  $\Delta E = \gamma \hbar H_0$ , définissant par là même la fréquence de résonance nucléaire  $\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi$ . L'excitation du système à cette fréquence a pour effet de produire des transitions entre les niveaux d'énergies. La RMN est ainsi une technique spectroscopique résonante qui permet de mesurer l'écart entre les niveaux d'énergie nucléaires en irradiant les noyaux à l'aide d'une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$ . Lors d'une expérience de RMN on peut choisir de fixer le champ

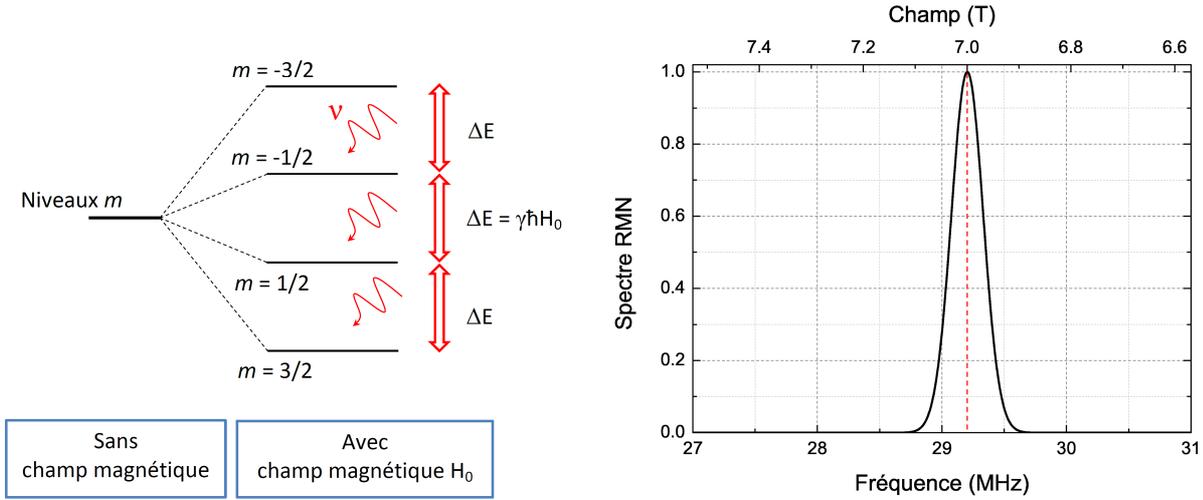


FIGURE 3.1 – Gauche : Levée de dégénérescence Zeeman des niveaux  $m$  d'un spin  $I = 3/2$  dans un champ magnétique  $H_0$ , excité par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$ . Droite : Simulation du spectre RMN correspondant obtenu à la résonance lors d'un balayage en fréquence (axe bas) et en champ (axe haut). La conversion champ-fréquence est faite pour le noyau de  $^{35}\text{Cl}$  ( $\gamma/2\pi = 4.1716$  MHz/T). Le trait rouge indique la position de la résonance  $\nu = \nu_0$  ( $H = H_0$ ).

magnétique,  $H = H_0$ , ou bien la fréquence,  $\nu = \nu_0$ , et ensuite de balayer respectivement la fréquence irradiante ou bien le champ magnétique jusqu'à obtenir la condition de résonance (Fig. 3.1).

Dans le cas d'un échantillon macroscopique, le système ne se limite plus à un unique spin nucléaire. La population des différents niveaux d'énergie Zeeman est alors régie par la distribution de Boltzmann. À l'équilibre thermodynamique, les populations  $N_m$  des différents niveaux d'énergie  $E_m$  sont ainsi données par :

$$N_m = N_0 \frac{e^{-E_m/k_B T}}{\sum_m e^{-E_m/k_B T}} \quad (3.4)$$

En l'absence de champ extérieur, l'aimantation macroscopique nucléaire moyenne  $M = N\langle\mu\rangle$  est nulle dans l'état paramagnétique. Lors de l'application d'un champ magnétique  $H_0$  suivant  $z$ , il est énergétiquement plus favorable pour un spin d'être aligné dans ce champ et on observe ainsi une polarisation résultante suivant  $z$  (voir Fig. 3.2). Le calcul de la moyenne statistique de l'aimantation aboutit à l'expression de la loi de Curie :

$$M = \frac{N_0(\gamma\hbar)^2 I(I+1)}{3k_B T} H_0 \quad (3.5)$$

La valeur la plus élevée du rapport gyromagnétique nucléaire  $\gamma$  est obtenue pour le noyau d'hydrogène  $\gamma_H = 42.57$  MHz/T alors qu'une des plus faibles est obtenue pour le noyau d'or  $\gamma_{\text{Au}} = 0.729$  MHz/T. Notons que ce rapport gyromagnétique nucléaire est dans tous les cas bien plus faible que celui de l'électron  $\gamma_e$ . Par exemple dans le cas du proton,  $(\gamma/\gamma_e)^2 \sim 10^{-6}$ , ce qui signifie que l'aimantation nucléaire est  $10^6$  fois plus faible que l'aimantation électronique et ne peut donc être mesurée à l'aide de méthodes de magnétométrie classiques. Par conséquent, la mesure du signal RMN nécessite d'une part une électronique suffisamment sensible, et d'autre part les expériences de RMN souffrent d'un rapport signal sur bruit relativement faible. Ce signal

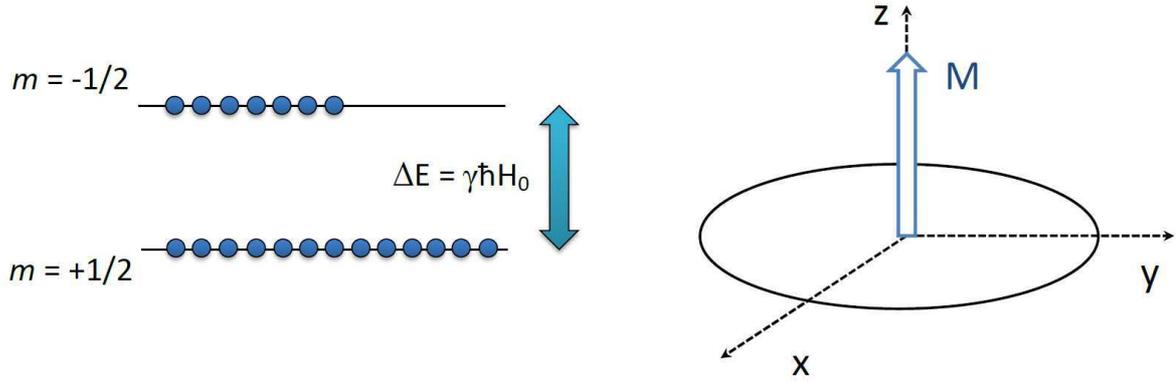


FIGURE 3.2 – Gauche : L’occupation des niveaux d’énergie d’un spin  $I = 1/2$  soumis à un champ magnétique extérieur selon  $z$  crée une aimantation résultante selon  $z$ . Droite : Lorsqu’il y a équilibre des populations de chaque niveau, la composante de l’aimantation suivant  $z$  est nulle, elle se trouve alors dans le plan  $(x, y)$ .

étant proportionnel à l’aimantation nucléaire  $M$ , la formule 3.5 montre qu’il sera d’autant plus important que le champ magnétique est élevé, et que la température est basse.

### 3.1.2 Technique de RMN pulsée

En pratique, on ne mesure pas simplement l’absorption du système de spin à la résonance. La grande majorité des spectromètres RMN utilisés à l’heure actuelle fonctionnent selon la technique de RMN « pulsée », c’est-à-dire en utilisant des impulsions radio-fréquences qui permettent de manipuler l’aimantation du spin nucléaire comme on va le présenter ci-dessous dans une approche semi-classique.

Le moyen utilisé pour produire ces transitions entre niveaux d’énergies nucléaires est l’application d’un champ magnétique alternatif  $H_1$  perpendiculaire au champ appliqué  $H_0$ . Afin de comprendre intuitivement l’effet de ce champ magnétique perpendiculaire, on peut décrire le mouvement du moment magnétique nucléaire  $\vec{\mu}$  d’un point de vue classique. Le champ magnétique  $H_0$  induit un couple sur ce moment magnétique nucléaire  $\vec{\mu}$  de telle sorte que la variation du moment cinétique est donnée par :

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{H}_0 \quad (3.6)$$

En multipliant cette équation par le facteur gyromagnétique nucléaire  $\gamma$ , on obtient l’équation 3.7 correspondant au mouvement de précession de ce moment à la fréquence angulaire de Larmor  $\omega_0$  :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{H}_0 = \vec{\mu} \wedge \vec{\omega}_0, \quad \text{où } \vec{\omega}_0 = \gamma \vec{H}_0 \quad (3.7)$$

Le champ magnétique oscillant  $H_1$  de pulsation  $\omega$ , créé par une bobine dont l’axe principal est suivant l’axe  $x$ , peut être décomposé en deux champs magnétiques tournants,  $H_1^+$  et  $H_1^-$ , avec des pulsations opposées  $\omega$  et  $-\omega$ . Le champ de pulsation négative est loin de la résonance, on peut donc légitimement le négliger dans la suite.

L’effet du champ  $H_1^+$  se comprend aisément si l’on se place dans le référentiel tournant  $\mathcal{R}'$  doté d’un repère  $(x', y', z')$ , d’axe  $z'$  confondu avec  $z$ , et de vecteur rotation  $\vec{\Omega} = -\omega \vec{e}_z$ , dans

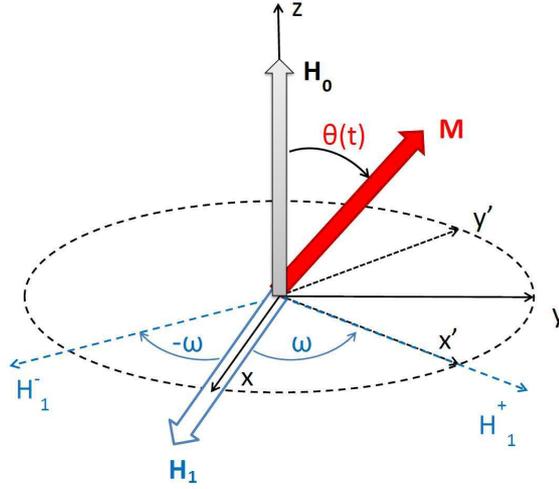


FIGURE 3.3 – Schéma représentant l'effet d'un champ magnétique  $H_1$  oscillant à la pulsation  $\omega$  et perpendiculaire à  $H_0$ . Dans le référentiel tournant  $\mathcal{R}'$ , l'aimantation nucléaire  $M$  précesse autour de  $H_1^+$ , formant un angle  $\theta(t)$  avec l'axe  $z$ .

lequel  $H_1^+$  est fixe et supposé suivant  $x'$ . Le référentiel du laboratoire  $\mathcal{R}$  est considéré comme immobile. La variation temporelle de  $\vec{\mu}$  s'exprime alors dans ce nouveau référentiel par :

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)_{\mathcal{R}'} = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)_{\mathcal{R}} - \vec{\Omega} \wedge \vec{\mu} \quad (3.8)$$

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)_{\mathcal{R}'} = \vec{\mu} \wedge [\omega_0 \vec{e}_z + \vec{\omega}_1 - \omega \vec{e}_z] \quad \text{où } \vec{\omega}_1 = \gamma \vec{H}_1^+ \quad (3.9)$$

En se plaçant à la résonance,  $\omega = \omega_0$ , l'équation 3.9 devient  $(d\vec{\mu}/dt)_{\mathcal{R}'} = \vec{\mu} \wedge \vec{\omega}_1$ , indiquant que le moment magnétique ne subit plus que l'influence du champ perpendiculaire  $\vec{H}_1^+$  et va ainsi précesser autour de  $\vec{H}_1^+$ , dans le plan  $(z, y')$ .

Les équations du mouvement présentées jusqu'à présent ne tiennent pas compte des phénomènes de relaxation. Soumis à un champ magnétique extérieur, le moment magnétique nucléaire est donc supposé continuer son mouvement de précession à l'infini. En réalité, des processus physiques de relaxation permettent le retour du système de spins à l'équilibre. Dans une approche classique, l'évolution de l'aimantation  $M$  est régie par les lois de Bloch :

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \gamma H_0 M_y(t) - \frac{M_x(t)}{T_2} \quad (3.10)$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = -\gamma H_0 M_x(t) - \frac{M_y(t)}{T_2} \quad (3.11)$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \quad (3.12)$$

où  $M_0 \vec{e}_z$  correspond à l'aimantation à l'équilibre (éq. 3.5). Ces équations font apparaître deux temps caractéristiques,  $T_1$  et  $T_2$ , respectivement le temps de relaxation spin-réseau et le temps de relaxation spin-spin. La relaxation longitudinale associée au temps  $T_1$  concerne des processus nécessitant des transferts d'énergie avec un réservoir permettant le retour de l'aimantation  $M_z$  à l'équilibre thermodynamique. La relaxation transverse associée au temps  $T_2$  concerne au contraire des processus qui conservent les populations des niveaux Zeeman. Elle résulte des fluctuations

aléatoires du champ magnétique local. Cette variation de champs locaux d'origine *dynamique* implique des vitesses de précession différentes et induit ainsi un déphasage responsable de l'atténuation des composantes de l'aimantation dans le plan  $M_x$  et  $M_y$ . En général, on observe que  $T_2 \ll T_1$ . Dans nos systèmes magnétiques, l'ordre de grandeur des temps de relaxation est de  $T_2 \sim 100 \mu\text{s}$  et  $T_1 \sim 10 \text{ ms}$ .

Finalement, nous avons montré qu'à la résonance l'application d'un champ magnétique faible perpendiculairement à l'aimantation nucléaire permet de manipuler la direction de cette aimantation. Ainsi, lorsqu'un champ magnétique transverse  $\vec{H}_1$  est appliquée pendant une durée  $\Delta t$ , l'aimantation  $\vec{M}(t)$  va tourner d'un angle  $\theta(t) = \gamma H_1 \Delta t$ . Dans la technique de RMN en champ pulsée, on utilise des impulsions d'une durée particulière –de l'ordre de la  $\mu\text{s}$ – afin de tourner l'aimantation selon un angle voulu. On parle d'impulsion  $\frac{\pi}{2}$  ou d'impulsion  $\pi$  lorsque l'aimantation est amenée à tourner respectivement d'un angle  $\frac{\pi}{2}$  ou  $\pi$ .

### 3.1.3 Écho de spin

En théorie, une mesure du signal RMN pourrait simplement être réalisée après l'application d'une impulsion  $\frac{\pi}{2}$  en mesurant le signal de précession libre FID<sup>1</sup> consécutif. En pratique, suite à l'application d'un pulse de grande puissance, l'électronique de la chaîne de réception est saturée et il existe un temps mort  $\tau_m$  de l'ordre de  $\tau_m \sim 10 \mu\text{s}$  pendant lequel toute mesure est impossible.

Or, lors de mesures RMN dans des solides, la relaxation transverse est plutôt dominée par des inhomogénéités de champ interne à l'échantillon. Chaque spin voit un champ magnétique total  $\vec{H}_{\text{tot}} = \vec{H}_0 + \delta\vec{H}_{\text{loc}}$ , où  $\delta\vec{H}_{\text{loc}}$  est le champ magnétique *statique* local qui dépend du moment des atomes voisins ainsi que de leur position. Les spins vont donc précesser à des vitesses légèrement différentes les uns des autres à la fréquence  $\omega = \gamma H_{\text{tot}}$  et le signal va décroître très rapidement sur une durée  $T_2^* \propto \langle \delta H_{\text{loc}}^2 \rangle^{-1/2}$ , où  $T_2^* \ll T_2$  en général. Bien souvent le temps de relaxation transverse effectif pour les spectres à raie large  $T_2^*$  est inférieur au temps mort dans les matériaux étudiés et ne permet donc pas l'observation du signal FID.

En revanche, contrairement aux processus dynamiques à l'origine du  $T_2$ , ce processus est d'origine statique, et est réversible. La mesure du signal peut ainsi être réalisée en appliquant une impulsion  $\pi$  après l'impulsion  $\frac{\pi}{2}$  afin de refocaliser les spins et d'obtenir *un écho de spin* [114]. Cette séquence, appelée  $\frac{\pi}{2} - \pi$  et inventée par Carr et Purcell [115, 116], est décrite dans la figure 3.4.

La détection du signal se déroule alors en plusieurs étapes. La première impulsion  $\frac{\pi}{2}$  bascule l'aimantation dans le plan  $(x', y')$  et se retrouve suivant  $y'$ . Après l'impulsion, tous les spins précessent dans le plan  $(x, y)$  sous l'effet de  $\vec{H}_0$ . Le mouvement d'un seul spin nucléaire engendre un flux bien trop faible pour pouvoir être facilement détectable dans une bobine. Par contre, lorsque les spins sont en phase, le signal devient assez fort pour être détecté par la force électromotrice créée par ce flux généré lors de leur mouvement dans une bobine, et on peut observer le signal FID. Ce signal décroît du fait de la relaxation transverse, introduite précédemment, et n'est ainsi pas observable lorsque  $T_2^* \leq \tau_m$ . Après un temps d'attente  $\tau$ , la seconde impulsion  $\pi$  fait subir aux spins nucléaires une réflexion par rapport au plan  $(x', z)$ , et ils finissent ainsi par se retrouver en phase après un temps  $\tau$  supplémentaire (figure 3.4), avec l'apparition d'*un écho de spin*.

Le spectre RMN est obtenu en mesurant cet écho en fonction de la fréquence d'irradiation. Il représente l'histogramme des noyaux qui résonnent à une fréquence donnée dans le champ

---

1. *Free Induction Decay*

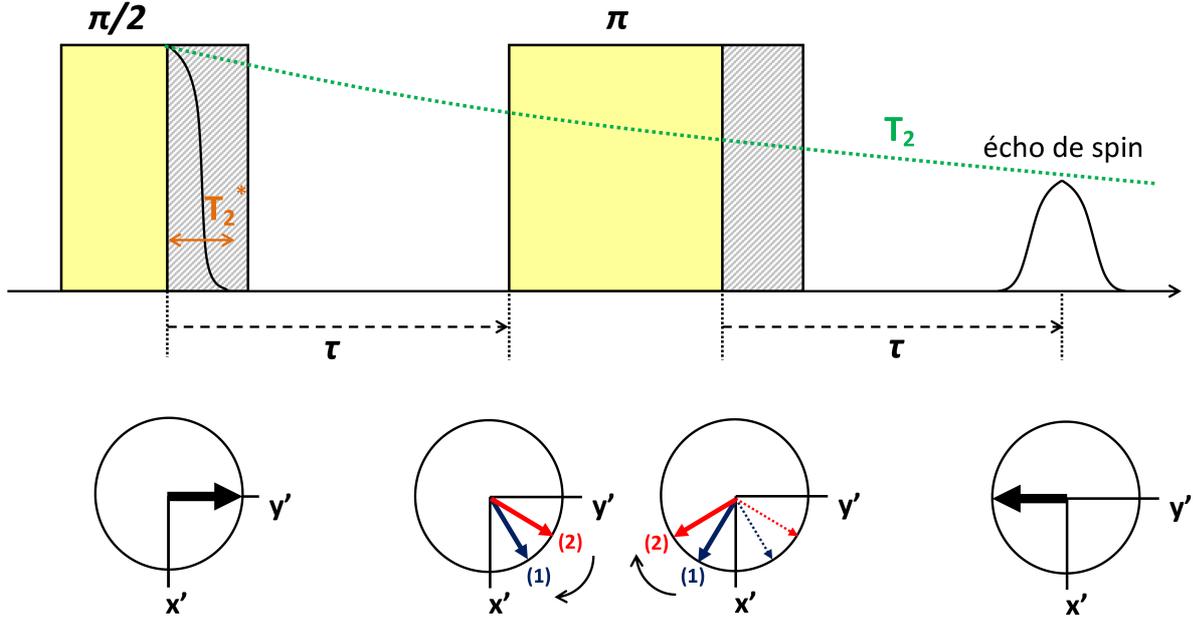


FIGURE 3.4 – Séquence de pulses  $\frac{\pi}{2}$ - $\pi$  (haut) et dynamique de spin correspondante dans le référentiel tournant (bas). Le spin (1) est plus rapide que le spin (2) car il subit un champ local plus important. La zone hachurée qui suit chaque pulse représente le temps mort électronique.  $T_2^*$  est la durée au delà de laquelle l'aimantation transverse n'est plus mesurable.  $T_2$  est le temps caractéristique de relaxation de l'aimantation dans le plan  $(x', y')$ .

extérieur  $\vec{H}_0$  et constitue ainsi le spectre d'absorption  $\chi''(\nu)$  du système. Expérimentalement, on mesure la f.é.m induite par le mouvement de l'aimantation transverse au sein d'une bobine.

### 3.1.4 RMN par transformée de Fourier

L'analyse en transformée de Fourier permet de tirer pleinement partie de la technique de RMN pulsée. En effet, l'application d'une impulsion rectangulaire de durée finie  $\Delta t$  à la fréquence  $\nu_{rf}$  permet d'irradier les noyaux non pas uniquement à la fréquence  $\nu_{rf}$  mais sur toute une gamme de fréquence donnée par la distribution sinc  $[\pi\Delta t(\nu - \nu_{rf})]$ . L'intervalle en fréquence réellement accessible  $\Delta\nu \sim 1/\Delta t$  est donc limité par la taille de l'impulsion. Il peut également être limité par l'absorption de la cavité résonante elle-même. Cet effet de filtre dû à l'impulsion et/ou à la cavité est pris en compte par la fonction  $f(\nu)$ . L'aimantation transverse mesurée  $M_{tr}(t)$  s'écrit alors :

$$M_{tr}(t) = M_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi''(\nu) e^{2i\pi\nu t} f(\nu) d\nu \quad (3.13)$$

Après la chaîne d'amplification et de démodulation, le signal  $S = S_A + iS_B$  détecté en phase (voie A) et quadrature de phase (voie B) s'écrit selon :

$$S(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} [\chi'' f](\nu) e^{2i\pi(\nu - \nu_{rf})t + \phi} d\nu \quad (3.14)$$

Ainsi, le spectre d'absorption total du système est relié au signal expérimentalement mesuré par :

$$\chi'' f(\nu) = \text{TF} \left[ S(t) e^{2i\pi\nu_{rf}t - \phi} \right] \quad (3.15)$$

Le spectre RMN est donc donné par la transformée de Fourier de l'écho de spin. Dans le cas d'un spectre suffisamment fin en fréquence tel que l'effet de filtre puisse être négligé ( $f(\nu) \sim 1$ ), le spectre RMN est alors intégralement obtenu par la mesure d'un seul écho. Dans nos composés, les spectres sont souvent larges et l'effet de filtre devient important. Dans ce cas, il est nécessaire de mesurer plusieurs spectres à des fréquences d'irradiation (ou des champs appliqués) différent(e)s. Le spectre RMN total peut ensuite être obtenu par deux méthodes. En utilisant la technique de recombinaison [117], le spectre complet résulte de la somme de toutes les transformées de Fourier des échos mesurés pour des fréquences équidistantes. Cette technique permet de mesurer des spectres possédant des singularités très fines, comme celles des spectres quadrupolaires à haute température. L'autre méthode consiste à calculer l'intégrale du signal pour chaque voie. Dans le cas d'une mesure par balayage en champ, pour chaque valeur de champ appliqué  $H_0$ , la valeur du spectre à la fréquence correspondante  $\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi$  est donnée par :

$$\chi''(\nu_0) = \left[ \left( \int S_A(t) dt \right)^2 + \left( \int S_B(t) dt \right)^2 \right]^{(1/2)} \quad (3.16)$$

Le spectre RMN total est représenté par la courbe constituée par l'ensemble des points  $(H_0, \chi''(\nu_0))$ . Cette deuxième méthode permet de s'affranchir des effets de filtres et de garder la chaîne électronique dans une même configuration pendant la mesure, garantissant une meilleure stabilité.

### 3.1.5 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental général nécessaire pour réaliser une expérience de RMN peut être divisé en trois parties principales (voir Fig. 3.5) : (i) Le champ magnétique extérieur  $\vec{H}_0$ ; (ii) Le spectromètre RMN, lui-même constitué d'une chaîne d'émission pour envoyer les impulsions radio-fréquences, d'une tête de mesure comprenant le circuit électronique mesurant la f.é.m induite et la chaîne de réception qui permet la détection du faible signal récupéré; (iii) Le dispositif cryogénique dans le cas de mesures à basses températures.

**Champ extérieur  $H_0$**  Les mesures de RMN nécessitent des champs magnétiques de l'ordre de plusieurs Teslas (exemple :  $^{35}\text{Cl}$ ,  $\gamma/2\pi = 4.1716$  MHz/T) et suffisamment homogène sur le volume de l'échantillon ( $\sim 1$  ppm/cm<sup>3</sup>). Afin d'atteindre de telles valeurs de champs, on utilise un montage constitué d'une bobine supraconductrice alimentée en courant continu stabilisé et refroidie par un dispositif cryogénique fonctionnant à l' $^4\text{He}$ . Dans le cadre de ce travail de thèse, les spectres RMN ont été obtenus à l'aide de plusieurs montages. Le premier est un montage à balayage de champ ( $0 \leq H \leq 7.2$  T) dont la bobine est immergée dans un bain d' $^4\text{He}$  liquide. Le deuxième permet de balayer le champ sur une gamme plus large ( $0 \leq H \leq 14$  T). La bobine utilisée est refroidie par un système *helium-free* de type *Cryocooler* [118], pour lequel le refroidissement s'opère selon des cycles de détente-compression. Enfin le dernier montage utilisé est à champ fixe,  $H_0 = 7.5$  T, avec une bobine plongée dans un bain d' $^4\text{He}$  et maintenue ainsi à la température de 4.2 K dans l'état supraconducteur. Ce montage possède un champ particulièrement homogène ( $\sim 1$  ppm/cm<sup>3</sup>) et constant.

### Spectromètre RMN

**Chaîne d'émission** Cette partie du spectromètre assure l'émission des signaux radio-fréquences à l'aide d'un générateur, transmis à un hacheur afin d'obtenir un signal en créneaux avant d'être envoyé sur l'amplificateur de puissance. Les impulsions ainsi créées sont de l'ordre de la centaine de volts, envoyées vers la tête de mesure.

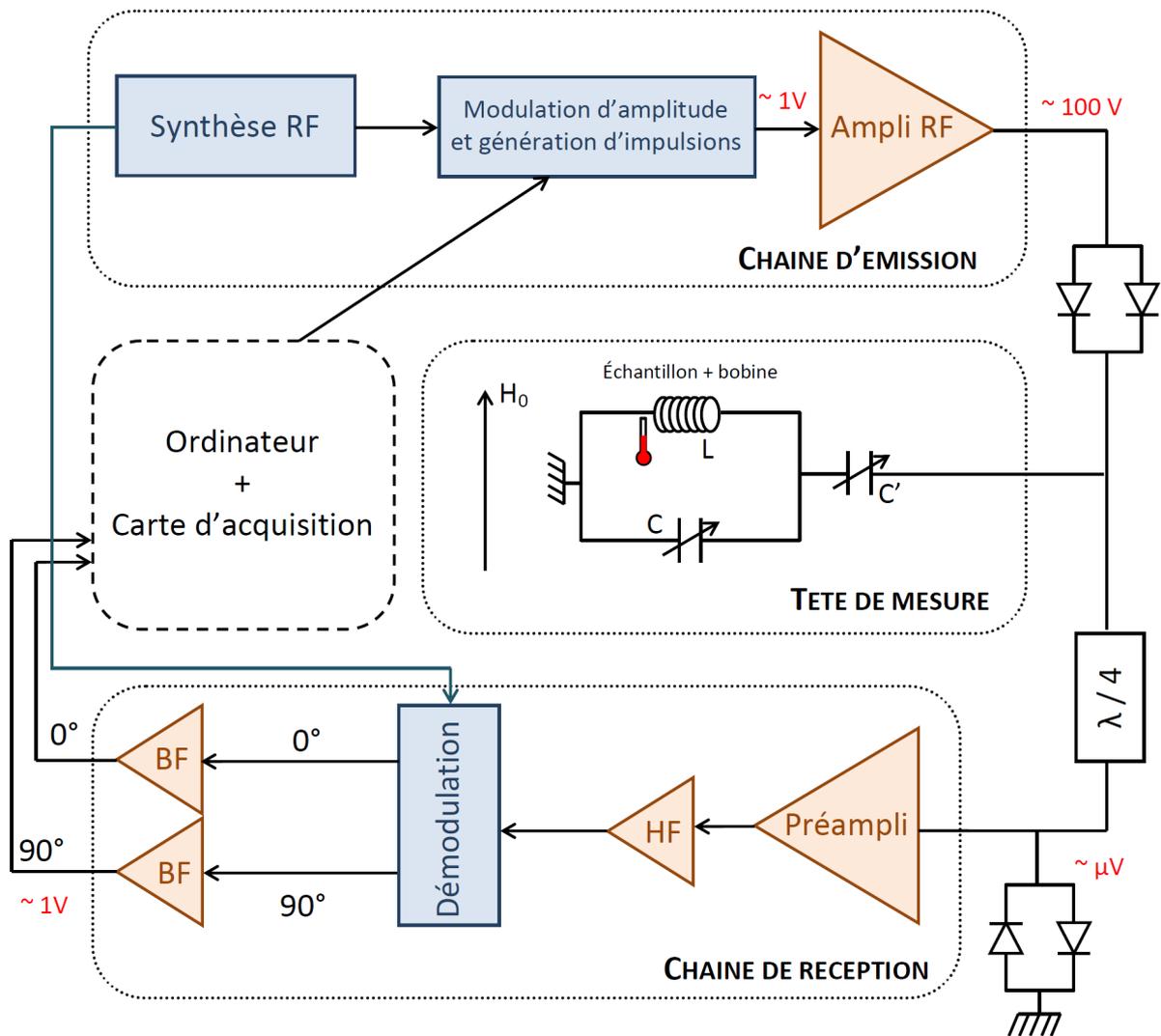


FIGURE 3.5 – Schéma de principe d'un dispositif expérimental pour une expérience de RMN.

**Tête de mesure** Il s'agit d'un circuit électronique « bouchon » (L,C) dont le but est à la fois de créer le champ tournant pour réaliser l'écho de spin et de mesurer ce signal. Il est constitué d'un élément inductif de faible résistance ( $L, r$ ) (bobine) monté en parallèle avec un condensateur de capacité  $C$ , ces deux éléments étant en série avec un deuxième condensateur de capacité  $C'$ . Les deux capacités  $C$  et  $C'$  sont de l'ordre de la dizaine de picofarad. Expérimentalement, on ajuste les valeurs  $L, C, C'$  afin de satisfaire la condition de résonance du circuit à la fréquence désirée et d'adapter le circuit à la valeur d'impédance des câbles de  $50 \Omega$ . Ces deux conditions s'écrivent respectivement :

$$\omega^2 L(C + C') = 1 \quad (3.17)$$

$$\frac{\omega^2 L^2}{r(1 + \frac{C'}{C})} \simeq 50 \Omega \quad (3.18)$$

L'échantillon est placé à l'intérieur de la bobine afin de subir l'effet du champ magnétique perpendiculaire  $H_1$ , au maximum de l'ordre de 100 G. Cette bobine sert également à la détection du signal faible ( $\sim \mu\text{V}$ ) produit par la variation de l'aimantation nucléaire transverse. Le rapport signal sur bruit sera d'autant plus important que le facteur de qualité  $Q = \omega L/r$  du circuit est grand. En revanche, ce facteur de qualité est proportionnel au temps mort  $\tau_m$ . Un facteur  $Q$  trop élevé oblige à utiliser des temps  $\tau$  grands, diminuant de fait le signal lorsque  $T_2$  est court. En pratique, le choix de la valeur expérimental de  $Q$  résulte d'un compromis et nous avons travaillé avec des facteurs de qualité  $Q \sim 100$ .

**Chaîne de réception** Cette chaîne électronique assure le traitement du signal faible ( $\sim \mu\text{V}$ ) issu de la tête de mesure afin de l'amplifier. Après avoir subi une amplification de l'ordre de 60 dB, le signal est démodulé sur deux voies, en phase et en quadrature de phase avant d'être à nouveau amplifié par des amplificateurs basses fréquences. Le signal reçu étant faible comparé à la centaine de volts des impulsions radio-fréquences, ce mode opératoire nécessite de prendre plusieurs précautions sur la chaîne de mesure électronique en utilisant un ensemble de diodes croisées ainsi qu'un circuit  $\lambda/4$  afin de filtrer avant la chaîne de réception tout signal trop fort émis à la fréquence du générateur radio-fréquences. Malgré l'amplification électronique, le signal sur bruit effectivement obtenu reste en général faible et nécessite de moyennner le signal avec plusieurs acquisitions. La durée de mesure typique des spectres RMN du chlore que l'on présentera dans cette thèse est ainsi de l'ordre d'une journée.

**Cryogénie** Afin de réaliser des mesures à basse température, l'échantillon est placé dans un insert à température variable, relié à un bain d' $^4\text{He}$  liquide (éventuellement celui de l'espace bobine) via un capillaire et une vanne pointeau assurant la régulation du flux d'hélium. Ce montage permet des mesures dans l'intervalle  $1.2 \leq T \leq 80 \text{ K}$ . Au dessus de 4.2 K, la régulation de la température se fait par une circulation d' $^4\text{He}$  gazeux à l'aide d'un circuit de pompage. Pour  $1.2 \leq T \leq 4.2 \text{ K}$ , l'espace échantillon est rempli d' $^4\text{He}$  liquide et la température désirée est obtenue en stabilisant la pression du bain d'hélium. Les mesures à plus hautes températures, pour  $80 \leq T \leq 300 \text{ K}$  sont réalisées dans un cryostat dans lequel on fait circuler de l'azote gazeux, dont la tension de claquage est supérieure à celle de l'hélium, ce qui permet d'éviter la présence d'arcs électriques créés par les impulsions à fort voltage qui empêchent la mesure. La variation de la température au sein du cryostat est réalisée via un dispositif électronique d'asservissement contrôlant le chauffage d'un fil résistif ainsi que le débit de gaz de refroidissement. Le mesure de la température de l'échantillon est assurée par une sonde résistive calibrée en température et placée à proximité de l'échantillon.

## 3.2 Relaxation de spin du muon

La technique de  $\mu$ SR, dont l'acronyme fait référence aux mesures impliquant la *Rotation, la résonance ou la relaxation du spin* d'un muon, est une technique utilisée dans des domaines aussi variés que la chimie, la physique du solide ou bien la fusion nucléaire assistée. La recherche d'un effet physique fondamental –la violation du concept de parité [119]– se trouve être à l'origine de sa découverte. Cet effet fut notamment observé lors de phénomènes de désintégrations impliquant le muon [120]. Cette technique prend son essor dans le domaine de la matière condensée notamment à la suite de la découverte des nouveaux matériaux supraconducteurs à haute température critique. Comme nous allons le présenter brièvement dans la suite, le muon est une sonde extrêmement sensible au magnétisme local et la technique de  $\mu$ SR partage un grand nombre de concepts avec la RMN.

### 3.2.1 Production du muon

Le muon est une particule élémentaire appartenant à la famille des leptons et existe à l'état naturel comme constituant principal des rayons cosmiques arrivant à la surface terrestre. Cependant, l'intensité de ces rayons cosmiques est trop faible pour pouvoir envisager des applications pour des études physiques sur des matériaux. Leur production à grande échelle a donc été développée dans les années 1950. Le muon est produit à la suite de collisions entre particules au sein de grands instruments impliquant un faisceau de protons à hautes énergies ( $\sim 600$  MeV) issu des synchrotrons ou cyclotrons. Ce faisceau de protons ( $p$ ) est envoyé sur une cible contenant des protons immobiles (généralement du graphite) afin de générer des pions  $\pi^+$  selon la réaction suivante :



Ces pions ont un temps de vie très court de  $\sim 26$  ns et se désintègrent ensuite en muons  $\mu^+$  :



où  $\nu_\mu$  est un neutrino à saveur muonique. Notons que la réaction 3.19 aboutit également à la création de pions négatifs  $\pi^-$ , se désintégrant en muons négatifs  $\mu^-$ . Ces pions sont toutefois piégés par la cible. L'utilisation de muons négatifs peut cependant être envisagée en utilisant la technique de désintégration des pions en vol, et non au repos à partir de la cible. L'équation 3.20 implique une propriété essentielle du muon utilisée en  $\mu$ SR, à savoir sa polarisation en spin. En effet, puisque le pion se désintègre *au repos*, le muon et le neutrino produit doivent avoir une vitesse de direction opposée d'après la conservation de la quantité de mouvement. De même, le pion ayant un spin nul, la conservation du moment cinétique implique que le spin du muon et du neutrino doivent être opposés. Or, le neutrino possède par nature un spin colinéaire et opposé à sa quantité de mouvement. Par conséquent, ces collisions aboutissent à la création d'un faisceau de muons 100 % polarisés en spin, avec leur spin pointant dans la direction opposée à la trajectoire du faisceau (voir Fig. 3.6). La mesure expérimentale de ce phénomène a par ailleurs permis de démontrer le principe fondamental de violation du concept de parité en physique nucléaire. Cette propriété contraste avec la RMN, où l'application d'un champ magnétique Zeeman était nécessaire afin de polariser les noyaux et d'obtenir une aimantation dans la direction  $z$ . Elle autorise ainsi des mesures en champ nul.

### 3.2.2 Le muon : une sonde du magnétisme local

Le muon est une particule 9 fois plus légère qu'un proton, et 200 fois plus lourde qu'un électron. Les muons utilisés lors de nos expériences portent une charge positive. Ils possèdent

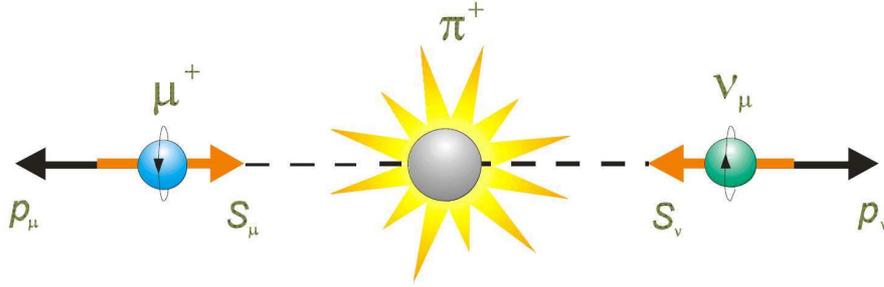


FIGURE 3.6 – Schéma de la désintégration du pion  $\pi^+$  en un muon  $\mu^+$  (gauche) et un neutrino  $\nu_\mu$  (droite) avec les directions des spins  $S$  et des quantités de mouvement  $p$  associées. Extrait de [121].

un spin  $S = \frac{1}{2}$ , ce qui garantit l'absence d'effets quadripolaires (cf. chapitre 4) lors des mesures par  $\mu$ SR, contrairement à la plupart des noyaux disponibles pour la RMN. Sa grande sensibilité au magnétisme est assurée par son rapport gyromagnétique exceptionnellement grand,  $\gamma_\mu/2\pi = 135.5$  MHz/T, soit plus de 3 fois plus important que celui du proton. Contrairement à la RMN qui nécessite la présence d'un noyau de spin non nul, la  $\mu$ SR peut être utilisée pour étudier tous types de matériaux.

Le muon est une particule instable, dont le temps de vie fini  $\tau \simeq 2.2 \mu\text{s}$  [122] l'amène à se désintégrer au bout d'un temps  $t$  selon une loi de décroissance en  $e^{-t/\tau}$ , d'après la réaction :



où un positron, un anti-neutrino à saveur électronique et un neutrino à saveur muonique sont produits. Les (anti)neutrinos sont des particules interagissant extrêmement faiblement avec la matière et donc très difficiles à détecter. Par rapport à la désintégration du pion, ce processus de réaction implique trois particules et ne permet donc pas d'obtenir une situation aussi tranchée concernant la direction du spin et la quantité de mouvement du positron. Les positrons sont émis *préférentiellement* dans la direction du spin du muon, selon une probabilité :

$$P(\theta, \epsilon) \sim 1 + a(\epsilon) \cos \theta \quad (3.22)$$

où la paramètre  $a(\epsilon)$ , dépendant de l'énergie  $\epsilon$  du positron, définit l'asymétrie de désintégration du muon. La distribution de probabilité angulaire  $P(\theta, \epsilon)$  est représentée figure 3.7. Cette distribution non-isotrope permet de suivre l'évolution du spin du muon au cours du temps et constitue l'élément central de la technique de  $\mu$ SR. Supposons par exemple qu'un ensemble de  $N$  muons soit au repos dans un échantillon, avec leurs spins pointant dans une même direction à l'instant  $t_0$ , et qu'ils se désintègrent en  $N$  positrons au même instant. En comptant le nombre de positrons émis dans plusieurs directions de l'espace, on peut remonter à la direction des spins des muons à  $t_0$ . Le nombre de désintégration  $N(t)$  décroît exponentiellement au cours du temps ce qui implique une incertitude expérimentale de plus en plus importante aux temps longs de l'ordre de  $1/\sqrt{N(t)} \sim e^{t/2\tau}$ .

Contrairement aux autres techniques utilisant des grands instruments, telles que la diffraction de neutrons ou de rayons X, la  $\mu$ SR *n'est pas* une technique de diffraction. Le muon est implanté dans le volume de l'échantillon où il va, à la suite de processus avec pertes d'énergie, se thermaliser et s'immobiliser dans une position interstitielle du réseau qui minimise son énergie électrostatique. Les différents processus constituant l'implantation sont résumés sur la figure 3.8. Les muons arrivent à la surface de l'échantillon avec une énergie comprise entre 4 et 100 MeV.

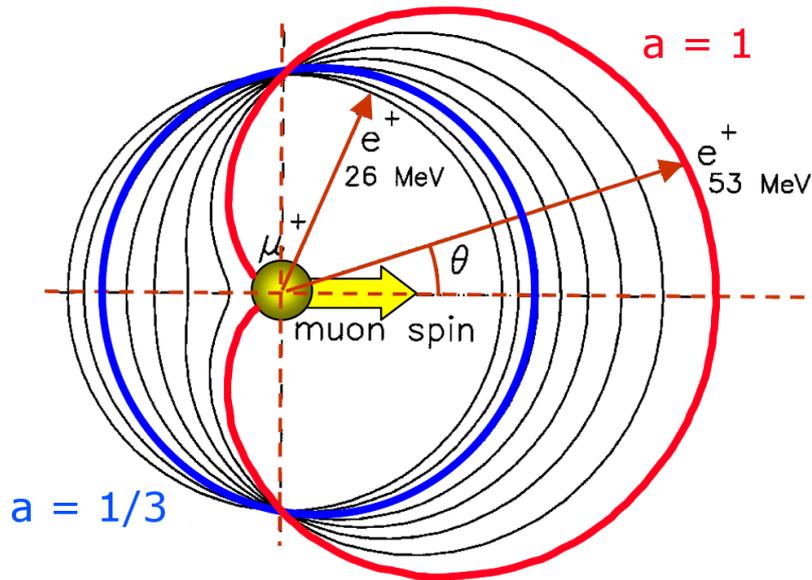


FIGURE 3.7 – Distribution de probabilité angulaire  $P(\theta, \epsilon)$  d'émission du positron  $e^+$  selon l'angle  $\theta$  par rapport au spin du muon. L'asymétrie est plus prononcée pour les positrons de hautes énergies ( $a = 1, 53 \text{ MeV}$ ) que dans le cas de la distribution moyennée en énergie ( $a = 1/3$ ).

Ils vont alors progressivement perdre de l'énergie en ionisant les atomes rencontrés et en étant diffusés par les électrons. Le muon étant une particule relativement proche du proton  $\text{H}^+$ , il tend à former du muonium [ $\mu^+e^-$ ] au sein de la matière. Ce muonium subit une succession de collisions, pouvant finalement aboutir à la séparation du muon et de l'électron. Le muon est alors libre et thermalisé, au repos. Notons deux points importants concernant ce processus global de thermalisation. Premièrement, toutes ces réactions se produisent dans un intervalle de temps très faible devant  $\tau$  et le muon est finalement thermalisé au bout d'une durée typique de 1 ns. Deuxièmement, ces effets sont d'origine coulombienne et ne modifient donc pas la polarisation de spin du muon. Afin d'arrêter la course du muon, il est nécessaire d'avoir un échantillon de masse suffisante, avec une densité surfacique de l'ordre de  $150\text{--}200 \text{ mg/cm}^2$ . Ceci constitue un des désavantages de la  $\mu$ SR. Une technique développée récemment utilise des muons lents –possédant une énergie cinétique faible de l'ordre de  $0.5$  à  $30 \text{ keV}$ – qui s'implante dans une épaisseur faible ( $\sim 1 \text{ nm}$ ). Cette technique ouvre la voie à l'étude des propriétés magnétiques de surfaces ou de films minces et permet de comparer les phénomènes physiques présents à la surface et dans le volume de l'échantillon.

Par comparaison avec la RMN, où la position de la sonde est bien connue d'après la structure cristallographique, celle que choisit le muon reste plus difficile à évaluer. Dans les oxydes, le muon tend à former une liaison avec l'ion électronégatif d'oxygène et on estime que sa position se trouve alors à environ  $1 \text{ \AA}$  de cet ion [123]. Il est parfois possible de déduire sa position grâce à la valeur précise du champ magnétique dipolaire local sondé ou bien grâce à une forme de la relaxation associée à un environnement particulier, comme dans le cas des matériaux comportant des groupements OH. Des codes de DFT sont actuellement développés pour déterminer les sites de localisation du muon.

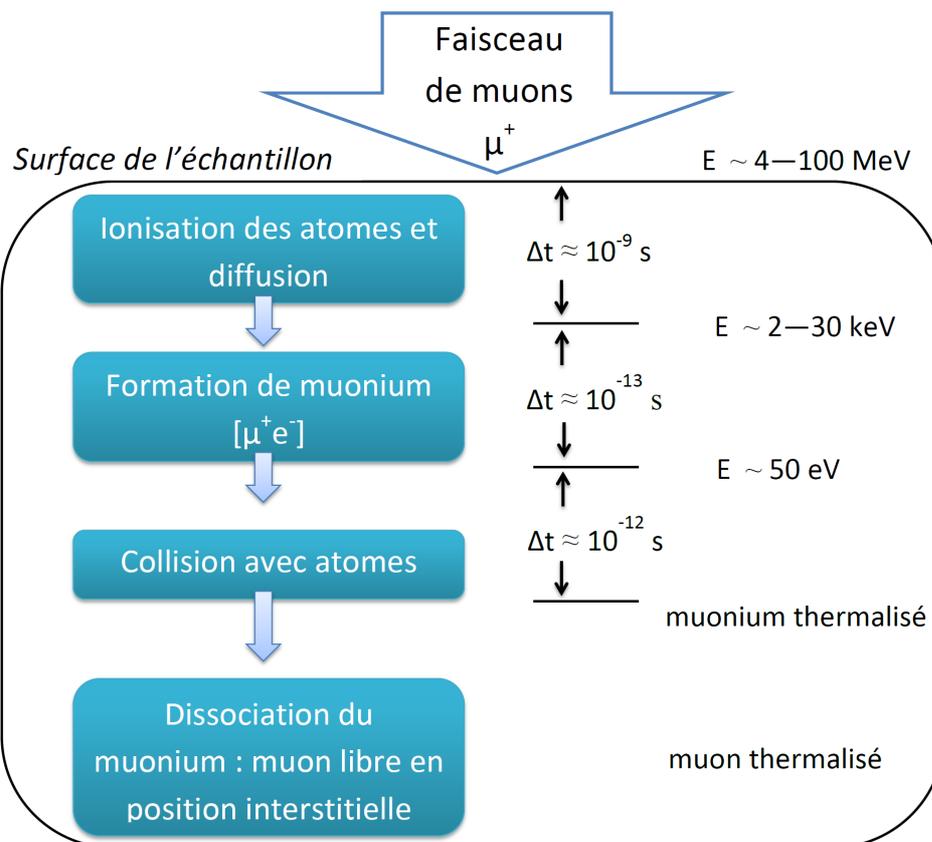


FIGURE 3.8 – Processus de thermalisation du muon au sein de l'échantillon. La somme des différents processus aboutit à la thermalisation du muon au bout d'un temps typique de 1 ns.

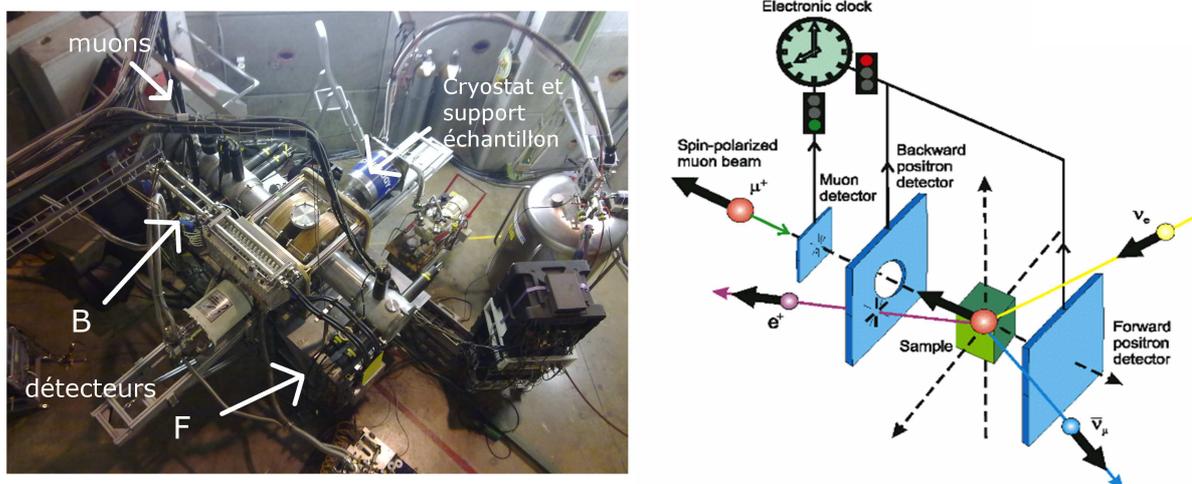


FIGURE 3.9 – Montage d'un dispositif de mesure de  $\mu$ SR sur la ligne de muons GPS au *Paul Scherrer Institut* (photo à gauche et schéma correspondant à droite). Les détecteurs de positrons disposés avant (B) et après (F) l'échantillon sont indiqués. Le schéma est extrait de [121].

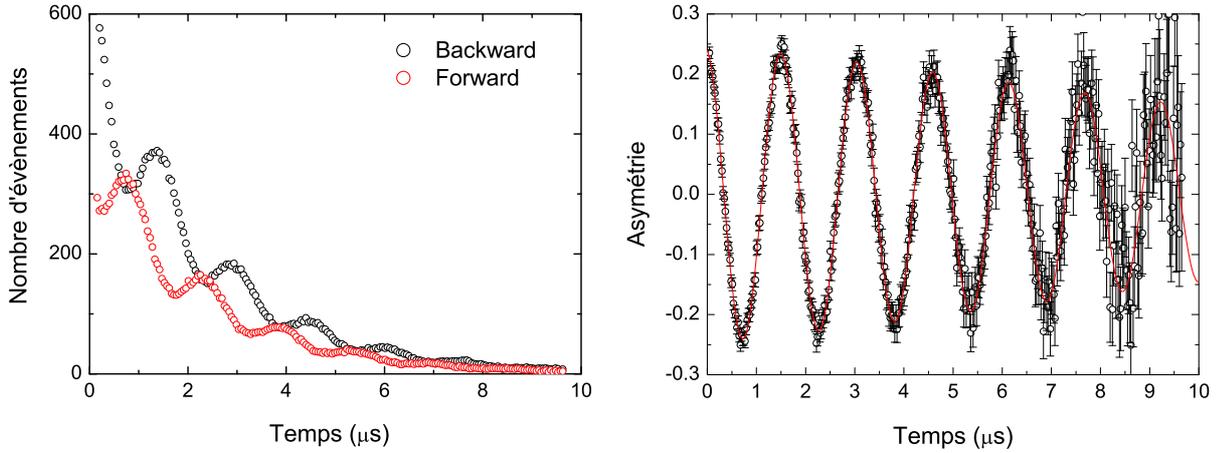


FIGURE 3.10 – Gauche : Évolution du nombre d'évènements en fonction du temps détectés dans les compteurs avant (Backward) et après (Forward), lors d'une expérience de champ transverse. Droite : Asymétrie correspondante (éq. 3.23) au cours du temps. On observe une oscillation caractéristique correspondant à la précession du spin du muon dans le champ transverse appliqué de 50 G.

### 3.2.3 Caractéristiques techniques d'une mesure de $\mu$ SR

Le montage expérimental d'une expérience de  $\mu$ SR est représenté sur la figure 3.9. L'échantillon est placé dans un cryostat, doté de fenêtres transparentes en film polyester (Mylar<sup>®</sup>) qui laissent passer les muons en diminuant légèrement leur énergie. Les mesures à basse température ( $\sim 20$  mK) sont plus facilement réalisables par rapport aux expériences de RMN dans la mesure où l'on n'utilise pas ici d'impulsions radio-fréquences qui réchauffent le mélange  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ . Dans la géométrie présentée, le faisceau de muons arrive perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Une fois implanté, le muon sonde ensuite les champs magnétiques de son environnement et se dépoliarise au cours du temps, avant de se désintégrer en libérant un positron préférentiellement dans la direction de son spin. Ce positron peut être détecté grâce à la présence de deux séries de détecteurs disposés avant (détecteur B pour *backward*) et après (détecteur F pour *forward*) l'échantillon, constitués par des scintillateurs couplés à des photomultiplicateurs.

La grandeur physique mesurée est appelée l'asymétrie  $A(t)$ , il s'agit de la différence entre le nombre d'évènements détectés par les deux compteurs à l'instant  $t$  :

$$A(t) = \frac{N_B(t) - \alpha N_F(t)}{N_B(t) + \alpha N_F(t)} \quad (3.23)$$

où  $N_i$  est le nombre d'évènements enregistrés par le compteur  $i$  et où  $\alpha$  est un paramètre de l'expérience tenant compte de la géométrie ainsi que de l'efficacité des compteurs. L'asymétrie initiale  $A(0)$  est une constante qui dépend de l'énergie des positrons (voir Fig. 3.7). Dans le cas idéal, elle correspond à la moyenne en énergie de l'asymétrie de désintégration du muon  $a(\epsilon)$  (éq. 3.22) et vaut  $1/3$ . Expérimentalement, pour les lignes de muons utilisées, elle vaut plutôt  $0.25 - 0.3$ .

Dans la suite, nous représentons les résultats des mesures de  $\mu$ SR plutôt à l'aide de la grandeur  $P(t) = (A(t) - b)/(A(0) - b)$ , où le terme  $b$  correspond au bruit de fond expérimental indépendant du temps dû au signal provenant de la désintégration de muons hors de l'échantillon. Cette grandeur est mathématiquement comprise entre -1 et 1, et traduit l'évolution de la polarisation des muons au cours du temps. La figure 3.10 représente le nombre d'évènements des deux compteurs  $N_B(t)$  et  $N_F(t)$  ainsi que l'asymétrie  $A(t)$  en fonction du temps dans une

expérience où un champ magnétique est appliqué perpendiculairement au faisceau. On note la décroissance exponentielle due au processus de désintégration du muon en  $e^{-t/\tau}$  avec le temps de vie  $\tau \sim 2.2 \mu\text{s}$ . La fenêtre de temps accessible en  $\mu$ SR est donc principalement limitée par ce paramètre fini et s'étale typiquement sur l'intervalle  $0.01 - 20 \mu\text{s}$ , permettant de sonder des fluctuations magnétiques dans un intervalle en fréquence de l'ordre de  $10^4 - 10^{10}$  Hz.

**Deux types de configurations de mesures** Les expériences de  $\mu$ SR peuvent se réaliser selon deux types de configurations. Dans la configuration transverse, un champ magnétique extérieur est appliqué perpendiculairement à la direction de polarisation du muon, ce qui engendre une asymétrie oscillante au cours du temps traduisant la précession du spin du muon dans ce champ. Les inhomogénéités de champ interne induisent comme en RMN une relaxation du signal. La figure 3.10 représente la mesure de la polarisation du muon dans une telle configuration dans le cadre de l'étude du composé  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  [124], non présentée dans cette thèse. Ce type de mesure est généralement utilisé pour déterminer la fraction de phase paramagnétique de l'échantillon, qui correspond à la fraction d'asymétrie oscillante mesurée. La fraction des muons localisés dans une phase magnétique subit une distribution de champ plus élevée responsable de la relaxation très rapide du signal se traduisant par une « perte d'asymétrie » aux temps courts. Cette configuration peut également être utilisée pour mesurer le champ magnétique local et en déduire la susceptibilité sondée par le muon (cf. 5.4.1).

L'étude par  $\mu$ SR des composés présentés dans cette thèse a été principalement réalisée à partir de mesures en configuration longitudinale. Dans cette configuration, le champ magnétique extérieur est appliqué le long de l'axe de polarisation du muon notée  $z$ . Le fait que le muon soit une sonde 100 % polarisée permet même de travailler *en champ nul*, afin de détecter les champs internes. Il s'agit d'une différence notable avec la RMN où un champ magnétique est toujours nécessaire<sup>2</sup>, et peut parfois induire des effets physiques particuliers sur le système.

**Les sources de muons** Il existe actuellement quatre sources de muons dans le monde : *Paul Scherrer Institut* (PSI, Suisse, Villigen), *Tri-University Meson Facility* (TRIUMF, Canada, Vancouver), *High Energy Accelerator Research Organization* (KEK, Japon, Tokai) et *Rutherford Appleton Laboratory* (ISIS, Angleterre, Oxford). Les deux premières sont des sources *continues*, alors que les deux dernières sont des sources *pulsées*. Dans le cadre de cette thèse, nous avons eu l'occasion d'utiliser les deux types de sources complémentaires, à ISIS (Angleterre) ainsi qu'au PSI (Suisse).

Dans les sources dites continues, c'est l'intensité du faisceau qui peut-être considérée comme quasi-continue avec un temps entre chaque muon aléatoire. Un détecteur placé en amont déclenche une horloge lors de l'arrivée du muon, indiquant le temps initial de l'implantation  $t_0$ . Le positron émis est ensuite détecté au temps  $t$ . Afin de s'assurer que ce positron provient bien du muon implanté à  $t_0$ , cet événement est considéré uniquement si aucun autre muon n'a été détecté en entrée par l'horloge dans l'intervalle  $[t_0, t]$ . Dans le cas contraire, l'évènement est rejeté. Cette méthode permet d'obtenir une très bonne résolution en temps ( $\sim 1$  ns) nécessaire pour l'étude de phases ordonnées avec des champs magnétiques internes forts responsables de fréquences de précession élevées pour le spin du muon. Par contre, sa limite temporelle haute est réduite,  $t_{\text{max}} \sim 10 \mu\text{s}$ , et la nature continue du faisceau implique l'existence d'un bruit de fond indépendant du temps généré par les positrons émis après  $t_{\text{max}}$  limitant la sensibilité aux temps longs.

---

2. Des mesures en l'absence de champ magnétique extérieur peuvent être réalisées grâce à l'interaction électrique quadrupolaire seulement, constituant le champ d'application de la technique NQR [125]

Dans les sources dites pulsées, le faisceau de muons est structuré temporellement et les muons arrivent sous la forme de « paquets », eux-mêmes générés par l'envoi simultané d'un ensemble de protons sur la cible. La largeur temporelle de l'impulsion de muons de l'ordre de 80 ns fixe la résolution temporelle de ces sources, bien moins bonne que celle des sources continues. En revanche, l'avantage de cette technique repose sur le grand nombre de muons utilisés, et donc une très bonne statistique de mesures. Le bruit de fond est très faible et il est possible de mesurer l'évolution de la polarisation avec une limite temporelle haute plus importante,  $t_{\max} \sim 20 \mu\text{s}$ , d'où la possibilité d'étudier des relaxations très faibles.

# Chapitre 4

## Interactions locales

Le but de ce chapitre est de fournir les outils nécessaires à la compréhension des mesures réalisées à l'aide des techniques de RMN et de  $\mu$ SR appliquées aux systèmes expérimentaux dans la suite de ce manuscrit. La première partie s'attache à la description théorique des interactions entre un spin –celui du noyau ou du muon– et son environnement. Nous abordons ensuite le lien avec les mesures expérimentales en détaillant les spectres de résonance RMN et la relaxation en  $\mu$ SR pour des cas typiques qui seront utilisés dans la suite, en séparant les mesures *statiques* et *dynamiques*. Pour une étude plus approfondie, nous renvoyons le lecteur aux références [126, 127, 128] pour la RMN et [129, 130] pour la  $\mu$ SR.

### 4.1 Interactions d'un spin avec un électron

Nous allons présenter dans cette partie les deux types d'interactions principales à prendre en considération afin d'appréhender les mesures de RMN et de  $\mu$ SR. La première est l'interaction magnétique avec le spin d'un électron environnant (RMN et  $\mu$ SR) et la seconde est l'interaction électrostatique due au gradient du champ électrique local (RMN). L'Hamiltonien total  $\mathcal{H}$  correspondant s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_q \quad (4.1)$$

où  $\mathcal{H}_m$  est l'Hamiltonien hyperfin magnétique et  $\mathcal{H}_q$  l'Hamiltonien quadrupolaire.

#### 4.1.1 Hamiltonien hyperfin magnétique

Considérons une particule (noyau ou muon) doté d'un spin  $\vec{I}$  avec un rapport gyromagnétique  $\gamma$ , interagissant avec un électron de spin  $\vec{S}$ , de moment orbital  $\vec{L}$ , de rapport gyromagnétique  $\gamma_e$  positif et dont le vecteur position est  $\vec{r}$ . L'Hamiltonien  $\mathcal{H}_m$ , calculé au premier ordre [126], s'écrit :

$$\mathcal{H}_m = \hbar^2 \gamma \gamma_e \left[ \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r}) - \vec{I} \cdot \vec{S} r^2}{r^5} + \frac{\vec{I} \cdot \vec{L}}{r^3} + \frac{8\pi}{3} \vec{I} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r}) \right] \quad (4.2)$$

Les interactions magnétiques à considérer pour le couplage du muon et du noyau à leur environnement électronique sont *a priori* les mêmes, et cet Hamiltonien décrit donc à la fois la physique observée en  $\mu$ SR et en RMN. Si les termes du Hamiltonien sont identiques dans les deux cas, la nature différente des deux sondes implique un aspect plus local pour la RMN avec une prédominance des termes de couplage par recouvrement d'orbitales. L'Hamiltonien 4.2 comprend

plusieurs contributions d'origines différentes :

- *Hamiltonien dipolaire*. Le premier terme correspond au champ dipolaire créé par les électrons des orbitales anisotropes ( $p, d, f$ ) en RMN et par l'ensemble des électrons dans le cas de la  $\mu$ SR. Ce couplage est faible et anisotrope.
- *Hamiltonien orbital* Le deuxième terme correspond au champ magnétique d'origine orbitale, créé par la rotation de l'électron autour du noyau auquel il est lié. Il comprend à la fois la contribution orbitale des électrons non appariés, souvent nulle en première approximation pour les ions de la couche  $3d$  dont le moment orbital est bloqué, ainsi que la contribution des électrons appariés due à la déformation des couches pleines par le champ extérieur appliqué. Ce couplage est faible, anisotrope et indépendant de la température.
- *Hamiltonien de contact* Enfin le dernier terme provient de l'interaction dite de contact correspondant au recouvrement des orbitales électroniques avec le spin considéré, que reflète la présence de la distribution de Dirac  $\delta(\vec{r})$ . En RMN, il s'applique donc uniquement pour les orbitales électroniques  $s$  ayant une densité non nulle sur le site du noyau. Notons qu'elle peut tout de même s'appliquer indirectement lorsque ces orbitales sont pleines, dans le cas d'un transfert de polarisation des autres orbitales électroniques (polarisation de cœur). Ce couplage, lorsqu'il existe, est généralement dominant et isotrope. En  $\mu$ SR, le couplage dominant est souvent de nature dipolaire, mais ce terme de contact peut exister pour des orbitales plus éloignées du noyau.

Finalement, l'ensemble de ces termes décrit *le champ magnétique local*  $\vec{H}_{\text{loc}}$  créé par l'environnement et sondé par la particule par l'intermédiaire de son moment magnétique  $\vec{\mu}$ . Si l'on applique en plus un champ magnétique extérieur Zeeman  $\vec{H}_0$ , l'Hamiltonien magnétique peut finalement s'écrire :

$$\mathcal{H}_m = -\vec{\mu} \cdot (\vec{H}_0 + \vec{H}_{\text{loc}}) \quad (4.3)$$

Dans la limite thermodynamique on peut supposer que les fluctuations du champ local sont plus rapides que le temps caractéristique de l'observation. La théorie du champ moyen permet alors de négliger les fluctuations, telles que :

$$\vec{H}_{\text{loc}} = \langle \vec{H}_{\text{loc}} \rangle + (\vec{H}_{\text{loc}} - \langle \vec{H}_{\text{loc}} \rangle) \simeq \langle \vec{H}_{\text{loc}} \rangle \quad (4.4)$$

Le champ local est donc considéré comme *indépendant du temps*, et on réalise dans cette approximation des mesures statiques. Ces fluctuations sont toutefois accessibles expérimentalement et feront l'objet des études dynamiques présentées dans la partie 4.3.

Toute l'information physique sur le système est contenue dans ce champ local, qui va *déplacer* la valeur de résonance par rapport à la valeur attendue pour le champ magnétique appliqué seulement. Ce déplacement est caractérisé par le tenseur hyperfin de déplacement  $\vec{K}$ , défini par  $\vec{H}_{\text{loc}} = (\vec{K} + \vec{\sigma}) \cdot \vec{H}_0$ , qui comprend à la fois la susceptibilité locale de spin dépendante de la température et la contribution orbitale des couches non pleines indépendante de la température. Dans les systèmes étudiés dans la suite, cette contribution orbitale est très faible et ne sera pas prise en compte. Le tenseur de déplacement  $\vec{\sigma}$  caractérise le déplacement chimique provenant de la contribution orbitale des couches pleines. Pour une direction  $\alpha$  du champ appliqué, la relation précédente devient scalaire et la variation du déplacement  $\Delta K_\alpha$  est alors simplement relié à la

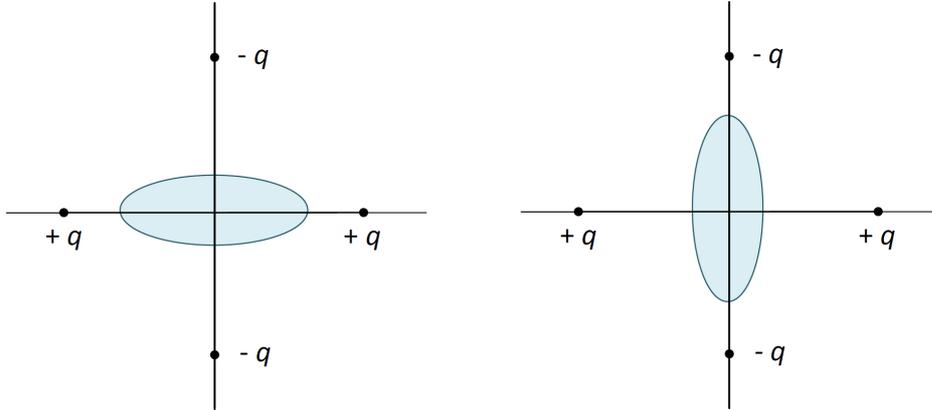


FIGURE 4.1 – Schéma d'une distribution de charges électriques pour un noyau présentant la forme d'une ellipsoïde de révolution, non sphérique, entourée de quatre charges ponctuelles  $\pm q$  selon deux configurations. La configuration de droite est énergétiquement plus favorable.

variation de la susceptibilité électronique  $\Delta\chi_\alpha$  par :

$$\Delta K_\alpha = \frac{A_{\text{hf}}^\alpha}{\mathcal{N}_A \mu_B} \Delta\chi_\alpha \quad (4.5)$$

où  $A_{\text{hf}}^\alpha$  est appelée constante hyperfine. Lorsque  $\chi$  et  $\mu_B$  sont exprimés en unités cgs et  $K$  sans unité, elle s'exprime en  $\text{Oe}/\mu_B$ .

#### 4.1.2 Hamiltonien électrique quadrupolaire

La seconde interaction à considérer est l'interaction électrostatique entre les charges de l'environnement portées par les atomes voisins et celle de la particule. Pour illustrer cette interaction, considérons une particule avec une densité de charge positive non isotrope entourée de quatre charges ponctuelles  $+/-q$  (voir Fig. 4.2). La situation (b) où la densité s'étend le long de l'axe formé par les deux charges négatives est favorable d'un point de vue électrostatique. Cet exemple permet également d'appréhender le fait que cette interaction ne favorise aucune orientation particulière dans le cas d'une densité sphérique isotrope, comme c'est le cas pour des particules de spin  $1/2$ . À ce titre, l'écart entre les niveaux d'énergie du muon n'est pas affecté par les effets électrostatiques.

Nous allons à présent dériver l'expression classique du Hamiltonien quadrupolaire. Soit  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge électrique de la particule et  $V(\vec{r})$  le potentiel électrique créé par l'environnement, alors l'expression de l'énergie  $E_q$  de l'interaction électrostatique du noyau avec l'environnement est :

$$E_q = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r \quad (4.6)$$

En développant le potentiel  $V$  en série au centre de charge ( $\vec{r} = \vec{0}$ ), on obtient :

$$E_q = ZeV_0 + \sum_j P_j \left( \frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_{ji} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_i} \right)_0 + \dots \quad (4.7)$$

où  $P_j$  est le moment dipolaire électrique et  $Q_{ji}$  est la composante  $(i, j)$  du tenseur moment

quadrupolaire électrique :

$$P_j = \int \rho(\vec{r})x_j d^3r \text{ et } Q_{ji} = \int \rho(\vec{r})x_j x_i d^3r \quad (4.8)$$

Le terme constant ne présente pas d'intérêt puisque l'on s'intéresse toujours à un décalage en énergie, on omettra donc ce terme dans la suite. Le terme dipolaire d'ordre 1,  $P_j$ , est nul dans le cas d'une symétrie ellipsoïdale, constatée expérimentalement pour le neutron [131], pour laquelle  $\rho(\vec{r}) = \rho(-\vec{r})$ . En arrêtant le développement à l'ordre 2, il ne reste plus que l'interaction quadrupolaire, d'où l'Hamiltonien quadrupolaire suivant :

$$\mathcal{H}_q = \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_{ij} V_{ij}, \text{ avec } V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (4.9)$$

L'énergie électrostatique du système dépend donc des composantes du tenseur quadrupolaire  $Q_{ij}$ , qui lui même dépend de la forme géométrique du noyau. Il existe deux cas pour lesquels cette interaction est nulle : (i) Avec une densité sphérique de charges  $\rho(\vec{r})$ , auquel cas on a  $Q_{ji} = 0$ . Cette situation apparaît dans le cas de particule de spin 1/2 (le muon notamment). (ii) Lorsque le gradient de champ électrique  $V_{ij}$  est nul à la position de la particule. Cette situation se produit notamment dans le cas d'une symétrie cubique, comme pour le sodium métallique à la structure cubique à faces centrées. Dans la suite, nos études de RMN ont été réalisées principalement à partir du chlore  $^{35}\text{Cl}$ , qui possède un spin  $I = 3/2$ , et qui sera donc sujet aux effets quadrupolaires. Dans cette étude, ils pourront être traités en perturbation par rapport à l'effet Zeeman dominant. On peut montrer que l'équation 4.9 peut s'écrire dans le repère où le tenseur  $\bar{V}$  est diagonal [127] :

$$\mathcal{H}_q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz} (3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy}) (I_x^2 - I_y^2)] \quad (4.10)$$

où  $Q = \frac{1}{e} \int \rho(\vec{r})(3z^2 - r^2) d^3r$  est la constante associée au moment quadrupolaire électrique qui mesure la déviation de la densité de charges par rapport à la symétrie sphérique. Les composantes du tenseur  $\bar{V}$  sont reliées par l'équation de Poisson  $\Delta V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ , de sorte que seulement deux composantes sont nécessaires pour le caractériser totalement. On choisit alors deux paramètres aisément déterminables expérimentalement, le paramètre d'asymétrie  $\eta$  qui représente le degré d'asymétrie dans le plan  $(x, y)$  et la fréquence quadrupolaire  $\nu_q$  qui traduit l'intensité des effets quadrupolaires :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (4.11)$$

$$\nu_q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar} \quad (4.12)$$

Si l'on choisit par convention l'orientation des axes principaux du tenseur  $\bar{V}$  tels que  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ , alors  $0 \leq \eta \leq 1$ .

## 4.2 Étude spectrale : Aspects statiques

### 4.2.1 Spectres expérimentaux en RMN

Chaque partie du Hamiltonien 4.1, magnétique ou quadrupolaire, va affecter les niveaux d'énergie du noyau et décaler ainsi la résonance. Nous allons exprimer dans un premier temps le déplacement de la fréquence de résonance induit dans chaque cas avant de présenter une simulation de spectre RMN typique pour le  $^{35}\text{Cl}$  étudié au cours de ce travail.

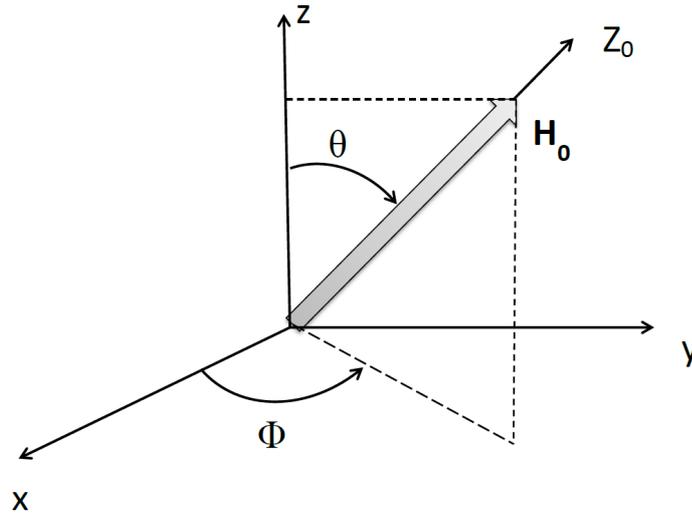


FIGURE 4.2 – Représentation de l'orientation du champ appliqué  $H_0$  dans le repère du tenseur de déplacement magnétique  $\overline{K}$ .

**Déplacement magnétique** Soit  $(x, y, z)$  le repère dans lequel le tenseur  $\overline{K}$  est diagonal, et  $(X_0, Y_0, Z_0)$  le repère du laboratoire dans lequel le champ magnétique extérieur appliqué  $\vec{H}_0$  est suivant  $\vec{Z}_0$ . L'Hamiltonien magnétique 4.3 s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_m = -\vec{\mu} \cdot (\vec{H}_0 + \vec{H}_{\text{loc}}) \quad (4.13)$$

$$\mathcal{H}_m = -\gamma\hbar\vec{I} \cdot (\vec{1} + \overline{K}) \vec{H}_0 \quad (4.14)$$

En négligeant les fluctuations transverses, et en ne gardant que les termes diagonaux  $I_{Z_0}$ , on obtient :

$$\mathcal{H}_m = -\gamma\hbar H_0 I_{Z_0} (\vec{Z}_0 \cdot \vec{Z}_0) - \gamma\hbar H_0 I_{Z_0} [K_x (\vec{x} \cdot \vec{Z}_0)^2 + K_y (\vec{y} \cdot \vec{Z}_0)^2 + K_z (\vec{z} \cdot \vec{Z}_0)^2] \quad (4.15)$$

On peut alors calculer les énergies propres  $E_m = \langle m | \mathcal{H}_m | m \rangle$  et exprimer la fréquence de résonance correspondante  $\nu_m = (E_{m-1} - E_m)/h$  mesurée en RMN. En utilisant la convention d'angle de Narita *et. al.* [132], il vient :

$$\nu_m = \nu_0 + \nu_0 (K_x \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K_y \sin^2 \theta \sin^2 \phi + K_z \cos^2 \theta) \quad (4.16)$$

On remarque que le déplacement magnétique est indépendant du niveau d'énergie  $m$  considéré, il n'y a donc qu'une seule fréquence de résonance pour une orientation du champ  $(\theta, \phi)$  donnée. En particulier, lorsque  $\theta = 0$ , on mesure uniquement la susceptibilité locale suivant  $z$  :

$$\nu_m = \nu_0 (1 + K_z) \quad (4.17)$$

**Déplacement quadrupolaire** Comme nous le verrons dans la suite, les effets quadrupolaires mesurés dans nos composés sont faibles comparés au champ magnétique appliqué ( $\nu_q/\nu_0 \leq 10\%$ ) et sont donc traités en perturbation par rapport à l'Hamiltonien Zeeman. Le détail du calcul en perturbation ne sera pas exposé ici et peut être trouvé dans les références [128, 126]. À l'ordre zéro, la fréquence de résonance est donnée par l'énergie Zeeman  $\nu_m^0 = \nu_0$ . Au premier ordre, la fréquence de résonance obtenue est :

$$\nu_m^{(1)} = - \left( m - \frac{1}{2} \right) \frac{\nu_q}{2} [3 \cos^2 \theta' - 1 - \eta \sin^2 \theta' \cos 2\phi'] \quad (4.18)$$

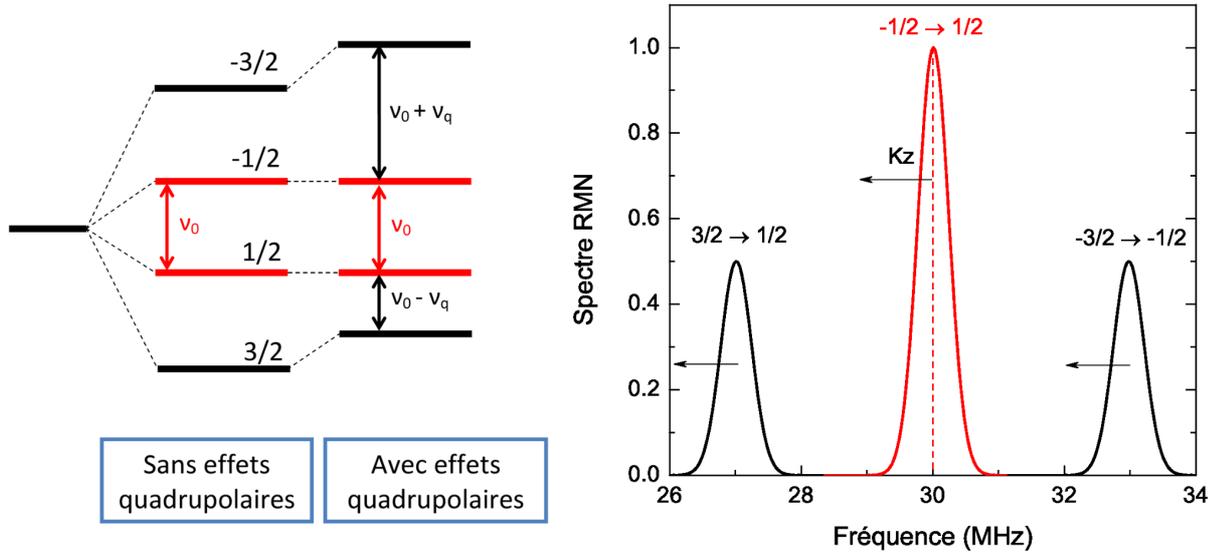


FIGURE 4.3 – Gauche : Levée de dégénérescence Zeeman des niveaux d'énergie  $m$  d'un spin nucléaire  $I = \frac{3}{2}$ , sans et en présence d'effets quadrupolaires calculés au premier ordre. Droite : Le spectre RMN dans le cas d'effets quadrupolaires calculés au premier ordre et selon  $\theta = 0$  comporte trois raies : une raie centrale à  $\nu_0 = 30$  MHz (rouge) et deux raies satellites à  $\nu_0 - \nu_q$  et  $\nu_0 + \nu_q$  avec  $\nu_q = 3$  MHz. En présence d'un champ local, les raies subissent un déplacement  $K_z \nu_0$ , vers les basses fréquences lorsque  $K_z < 0$ .

où  $(\theta', \phi')$  décrivent l'orientation du champ  $\vec{H}_0$  par rapport aux axes principaux du tenseur quadrupolaire. Contrairement aux effets magnétiques, les effets quadrupolaires modifient l'écart entre les différents niveaux d'énergie  $m$ , puisque  $\nu_m^{(1)}$  dépend de  $m$ , comme schématisé sur la figure 4.3. On obtient ainsi  $2I$  fréquences de résonances, une résonance centrale à la fréquence  $\nu_{\frac{1}{2}}$  correspondant à la transition  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  et deux transitions satellites  $\nu_{\frac{3}{2}}$  et  $\nu_{-\frac{1}{2}}$  correspondant aux transitions respectives  $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$  et  $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ . Dans le cas du noyau du chlore  $^{35}\text{Cl}$  ( $I = \frac{3}{2}$ ), on attend ainsi trois résonances pour le spectre RMN. Notons que l'intensité de chaque raie est proportionnelle à la probabilité de transition entre deux niveaux,  $[I(I+1) - m(m-1)]$ , favorisant la raie centrale.

Ce calcul au premier ordre n'affecte pas la position de la raie centrale ( $\nu_{\frac{1}{2}}^{(1)} = 0$ ). La valeur de l'interaction quadrupolaire dans nos composés est cependant suffisamment forte pour voir apparaître des effets causés par cette interaction. Il est donc nécessaire de considérer le résultat au deuxième ordre affectant la raie centrale, donné par l'expression suivante dans le cas où  $\eta = 0$  :

$$\nu_m^{(2)} = -\frac{\nu_q^2}{16\nu_0} \left( I(I+1) - \frac{3}{4} \right) (1 - \cos^2 \theta') (9 \cos^2 \theta' - 1) \quad (4.19)$$

Le résultat pour  $\eta \neq 0$  pourra être trouvé dans les références [133, 134]. Pour une orientation du champ telle que  $\theta' = 0$ , il n'y a plus de contribution quadrupolaire au déplacement de la fréquence. La position de la raie centrale est alors uniquement déterminée par le déplacement magnétique.

**Spectre RMN obtenu à partir d'un monocristal ou d'une poudre** La position  $\nu_m$  de chaque raie du spectre RMN résulte simplement des deux contributions magnétique  $\nu_{\text{mag}}(\theta, \phi)$  (éq. 4.16) et quadrupolaire  $\nu_{\text{qd}}(\theta', \phi')$  (éq. 4.18 et éq. 4.19) déterminées précédemment :

$$\nu_m = \nu_{\text{mag}}(\theta, \phi) + \nu_{\text{qd}}(\theta', \phi') \quad (4.20)$$

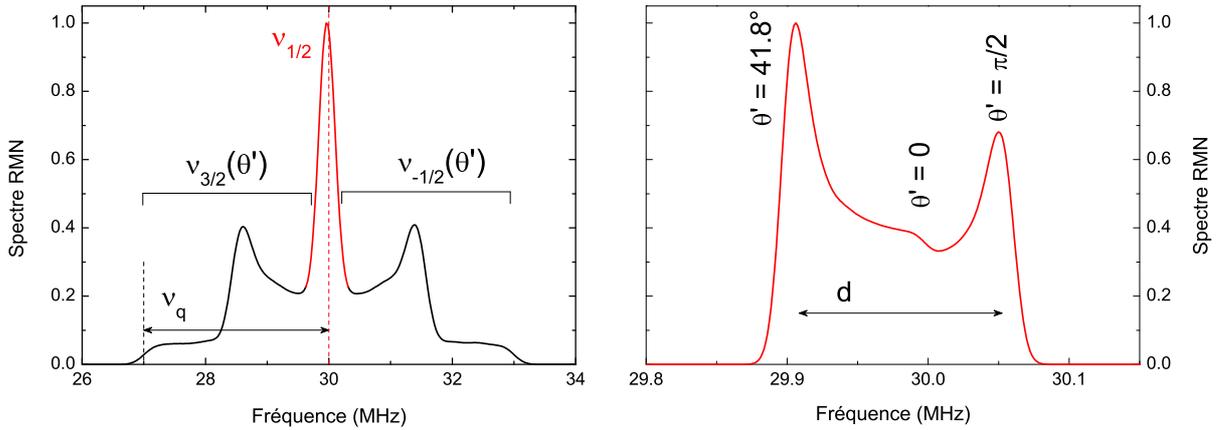


FIGURE 4.4 – Gauche : Simulation d'un spectre de poudre quadrupolaire calculé au premier ordre pour un noyau résonant à  $\nu_0 = 30$  MHz, avec une fréquence quadrupolaire  $\nu_q = 3$  MHz. La raie correspondant à la transition centrale  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  est en rouge. Pour une meilleure visibilité, les intensités théoriques ne sont pas respectées. Droite : Agrandissement de la raie centrale calculée au second ordre quadrupolaire. La mesure de la distance  $d$  séparant les deux singularités permet d'évaluer la fréquence quadrupolaire  $\nu_q$ .

Les angles  $(\theta', \phi')$  sont reliés aux angles  $(\theta, \phi)$  en fonction de l'orientation respective des axes principaux des tenseurs de déplacement magnétique et quadrupolaire. Dans les cas de basse symétrie, ils sont différents.

Dans le cas d'une **poudre**, les valeurs des angles  $(\theta, \phi)$  varient aléatoirement selon une distribution sphérique isotrope. La distribution d'angles a pour effet d'élargir les raies et de modifier leurs formes. Le spectre RMN représente l'histogramme du nombre de noyaux  $N(\theta, \phi)$  résonants à la fréquence  $\nu_m$ . Pour l'angle solide élémentaire  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ , le nombre de noyaux résonants correspondant  $dN(\theta, \phi)$  est :

$$dN(\theta, \phi) = N_0 \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{N_0}{4\pi} \sin\theta d\theta d\phi \quad (4.21)$$

où  $N_0$  dénote le nombre total de noyaux. En ré-exprimant chaque variable d'angle  $\alpha_i = \theta, \phi$  en fonction de la fréquence  $\nu$  à l'aide de l'équation 4.20, on peut dériver l'expression des noyaux résonants :

$$dN(\nu) = N_0 f(\nu) \frac{d\nu}{\prod_i \frac{\partial \nu}{\partial \alpha_i}} \quad (4.22)$$

Cette distribution sur tous les angles induits la présence de singularités, notamment sur la raie centrale calculée au deuxième ordre, ainsi que d'épaulements, dont les positions s'obtiennent d'après  $\partial\nu/\partial\alpha_i = 0$ . L'intensité spectrale s'étend toujours sur une plage en fréquence finie. Prenons à titre d'exemple le cas d'un spectre purement quadrupolaire, sans déplacement magnétique ( $K_x = K_y = K_z = 0$ ), pour le noyau du chlore  $^{35}\text{Cl}$  avec un spin  $I = \frac{3}{2}$  (voir Fig. 4.4). Le spectre s'étend entre  $\nu_0 - \nu_q$  et  $\nu_0 + \nu_q$ . Les deux singularités appartenant aux transitions satellites apparaissent à  $\nu_0 - \nu_q/2$  et à  $\nu_0 + \nu_q/2$ ; la mesure de leur séparation permet donc d'évaluer la fréquence  $\nu_q$ . Pour  $\nu = \nu_0$ , on observe la raie centrale dont la forme calculée au second ordre comporte trois singularités, correspondant à  $\theta = 0$ ,  $\theta = \frac{\pi}{2}$  et  $\theta = \arccos(\sqrt{5/9}) \simeq 41.8^\circ$ . La distance entre ces deux dernières singularités quadrupolaires est donnée par  $d = 25\nu_q^2/48\nu_0$ , et permet ainsi une seconde mesure directe de la fréquence quadrupolaire  $\nu_q$ . Les positions des singularités sont modifiées lorsque l'on tient compte du déplacement magnétique. La présence de singularités dans le spectre permet en général d'ajuster le spectre expérimental à l'aide des

paramètres définissant les tenseurs de déplacement magnétique et quadrupolaire. Dans les cas peu symétriques (comme par exemple pour l' $^{17}\text{O}$  dans l'herbertsmithite), cette détermination peut parfois s'avérer très compliquée.

Si l'échantillon mesuré est un **monocristal**, on peut choisir une orientation particulière selon une valeur du couple  $(\theta, \phi)$  donnée, ce qui simplifie grandement le spectre. Notre travail expérimental sur la kapellasite a par exemple principalement porté sur l'étude de poudres *orientées*, c'est-à-dire dans lesquelles les cristallites sont préférentiellement orientées selon au moins un même axe cristallographique, ce qui s'apparente au cas d'un monocristal dans cette direction. De plus, la sonde de  $^{35}\text{Cl}$  étudiée dans la suite est située sur une position de haute symétrie, pour laquelle les axes principaux du tenseur de déplacement magnétique et quadrupolaire sont confondus, d'où  $\theta = \theta'$  et  $\phi = \phi'$ , et que l'asymétrie dans le plan est nulle ( $\eta = 0$ ). Dans le cas contraire, les formules dérivées sont plus complexes. Notons toutefois que l'effet induit par des axes principaux différents sur un spectre RMN est surtout notable lorsque  $\nu_q$  est grand et dans le cas d'une forte anisotropie du tenseur de déplacement magnétique. Ainsi, pour une configuration telle que  $\theta = 0$  qui sera utilisée dans la suite, la fréquence de résonance est simplement donnée par :

$$\nu_m = \nu_0(1 + K_z) - \left(m - \frac{1}{2}\right) \nu_q \quad (4.23)$$

La figure 4.3 représente une simulation d'un spectre obtenu dans cette configuration. D'après la mesure du déplacement en fréquence  $\nu_0 K_z$  en fonction de la température, on accède à la variation de la susceptibilité magnétique locale dans cette direction  $z$ . La rotation de l'échantillon permet d'accéder de façon très fine aux paramètres des tenseurs de déplacement magnétique et quadrupolaire.

#### 4.2.2 Mesures de la polarisation en $\mu\text{SR}$

D'après la valeur  $I = \frac{1}{2}$  du spin du muon, ce dernier n'est pas sensible aux effets quadrupolaires et il interagit avec son environnement uniquement d'après l'Hamiltonien magnétique 4.2. En général, le muon est principalement couplé par le terme dipolaire de cet Hamiltonien. Nous nous limiterons ici à la présentation de la forme de relaxation induite par une distribution de champ statique, mesurée dans une configuration longitudinale, en champ nul et sous champ appliqué. Par rapport à la RMN, on observe généralement le signal dans le domaine temporel et non fréquentiel.

**Mesures en champ nul** Dans la suite du paragraphe, nous allons dériver la forme de la polarisation observée dans le cas d'une distribution de champs statiques gaussienne.

Supposons que le muon sonde un champ magnétique local  $\vec{H}_{\text{loc}}$  faisant un angle  $\theta$  avec l'axe  $z$ . La polarisation du spin du muon suivant  $z$ ,  $P$ , s'écrit alors :

$$P(t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu H_{\text{loc}} t) \quad (4.24)$$

Nos mesures de  $\mu\text{SR}$  ont été réalisées sur poudre non orientée uniquement, ce qui nécessite d'intégrer l'équation précédente selon la distribution spatiale sphérique  $D(\theta, \phi) = \sin \theta d\theta d\phi / 4\pi$ . Dans le cas d'un système statique désordonné, il n'existe pas une unique valeur de champ magnétique local, on considère donc plutôt une distribution du module du champ  $\rho(H_{\text{loc}})$ . La fonction de relaxation du spin du muon suivant  $z$ ,  $P(t)$ , est alors donnée par la moyenne spatiale et suivant

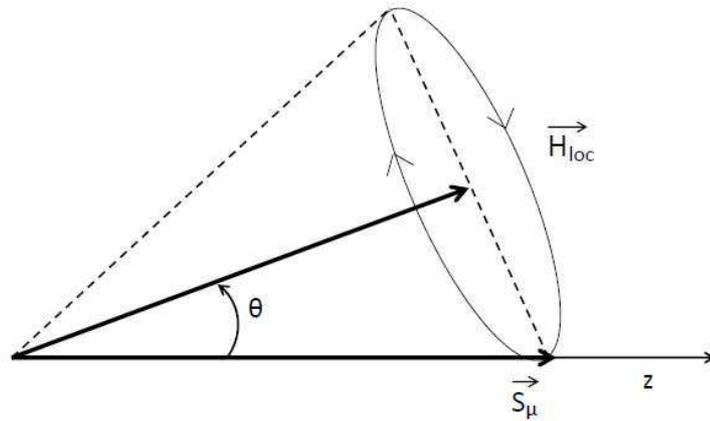


FIGURE 4.5 – Schéma de la précession du spin du muon  $S_\mu$  autour du champ magnétique local  $H_{loc}$  formant un angle  $\theta$  avec la direction de polarisation.

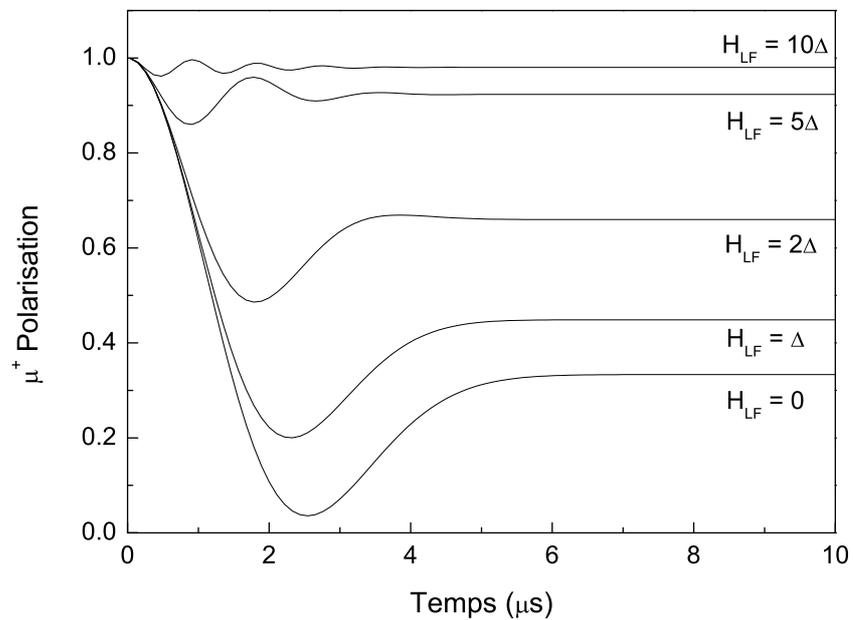


FIGURE 4.6 – Fonction de Kubo-Toyabe statique avec une largeur  $\Delta = 8$  G pour la distribution des champs gaussienne. L'application d'un champ longitudinal  $H_{LF}$  découple la polarisation. Lorsque  $H_{LF} = 10\Delta$ , la polarisation est complètement découplée.

la distribution  $\rho$  de l'équation 4.24 :

$$P(t) = \int_0^\pi \frac{\sin \theta}{4\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{+\infty} dH_{\text{loc}} \rho(H_{\text{loc}}) [\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu H_{\text{loc}} t)] \quad (4.25)$$

$$P(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \int_0^{+\infty} \rho(H_{\text{loc}}) \cos(\gamma_\mu H_{\text{loc}} t) dH_{\text{loc}} \quad (4.26)$$

Le premier terme de l'équation 4.26 est appelé « composante  $\frac{1}{3}$  ». Elle correspond à la moyenne statistique des champs locaux dont la direction est parallèle au faisceau de muons polarisés et signale la présence d'un état statique. Lorsque la distribution de chaque composante est de forme gaussienne, la distribution isotrope du module du champ local de largeur  $\Delta$  est donnée par :

$$\rho(H_{\text{loc}}) = 4\pi H_{\text{loc}}^2 \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \right)^3 \exp\left(-\frac{H_{\text{loc}}^2}{2\Delta^2}\right) \quad (4.27)$$

Finalement la fonction obtenue après intégration de l'équation 4.26 est appelée fonction de Kubo-Toyabe [135, 136] et s'écrit :

$$P(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \gamma_\mu^2 \Delta^2) \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta^2 t^2}{2}\right) \quad (4.28)$$

Cette relaxation est très souvent observée dans les mesures en champ nul, en particulier dans tous les matériaux présentant un état paramagnétique à haute température. Bien que les spins électroniques soient dans un état fluctuant, les spins *nucléaires* sondés apparaissent comme statiques dans la fenêtre temporelle de la  $\mu\text{SR}$  et sont en général responsables de l'observation de la relaxation de Kubo-Toyabe, avec des distributions de champ très faible de l'ordre de  $\Delta \sim 1$  G. Notons que plus  $\Delta$  est grand et plus le minimum est observé à temps court.

**Relaxation particulière dans le cas de complexe muonique** Dans certains cas, la distribution des champs magnétiques nucléaires environnants sur le site du muon ne peut être représentée par une distribution gaussienne de moyenne nulle. Plus précisément, lorsque le muon s'arrête dans le voisinage immédiat d'un moment nucléaire fort, la distribution des champs ne peut plus être considérée comme homogène. Il est alors nécessaire de considérer le système de spins fortement couplés du muon et des noyaux environnants, en diagonalisant l'Hamiltonien dipolaire [138]. Ce phénomène a été initialement mis en évidence dans les composés aux fluors, où le muon forme des complexes  $[\text{F}-\mu-\text{F}]$  ou  $[\text{F}-\mu]$  responsables de telles relaxations [137]. Dans des composés contenant des molécules d'eau ou des groupements hydroxyles, des complexes  $[\mu-\text{OH}]$  ont été observés comme dans le gypse ou bien dans l'herbertsmithite [58]. La forme de la relaxation a déjà été calculée dans ce cas précis et se traduit par une évolution de la polarisation,  $P_{\text{OH}}(t)$ , telle que :

$$P_{\text{OH}}(t) = \frac{1}{6} + \frac{1}{3} \cos\left(\frac{\omega_{\text{OH}} t}{2}\right) + \frac{1}{6} \cos(\omega_{\text{OH}} t) + \frac{1}{3} \cos\left(\frac{3\omega_{\text{OH}} t}{2}\right) \quad (4.29)$$

Celle-ci ne dépend que d'un paramètre, la pulsation  $\omega_{\text{OH}}$ , qui ne dépend elle-même que de la distance  $d_{\mu-\text{H}}$  entre le muon et le moment nucléaire de l'hydrogène. La figure 4.7 illustre ces relaxations, où l'on observe des oscillations aux temps longs témoignant d'un champ magnétique de l'ordre de 10 G. La détermination précise de la valeur de ce champ permet de remonter à la distance  $d_{\mu-\text{n}}$  entre le moment nucléaire responsable de la relaxation et le muon [139] :

$$d_{\mu-\text{n}} = \left( \frac{\mu_0 \hbar \gamma_\mu \gamma_n}{4\pi \omega_{\text{OH}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.30)$$

avec  $\gamma_n$  le rapport gyromagnétique du noyau impliqué.

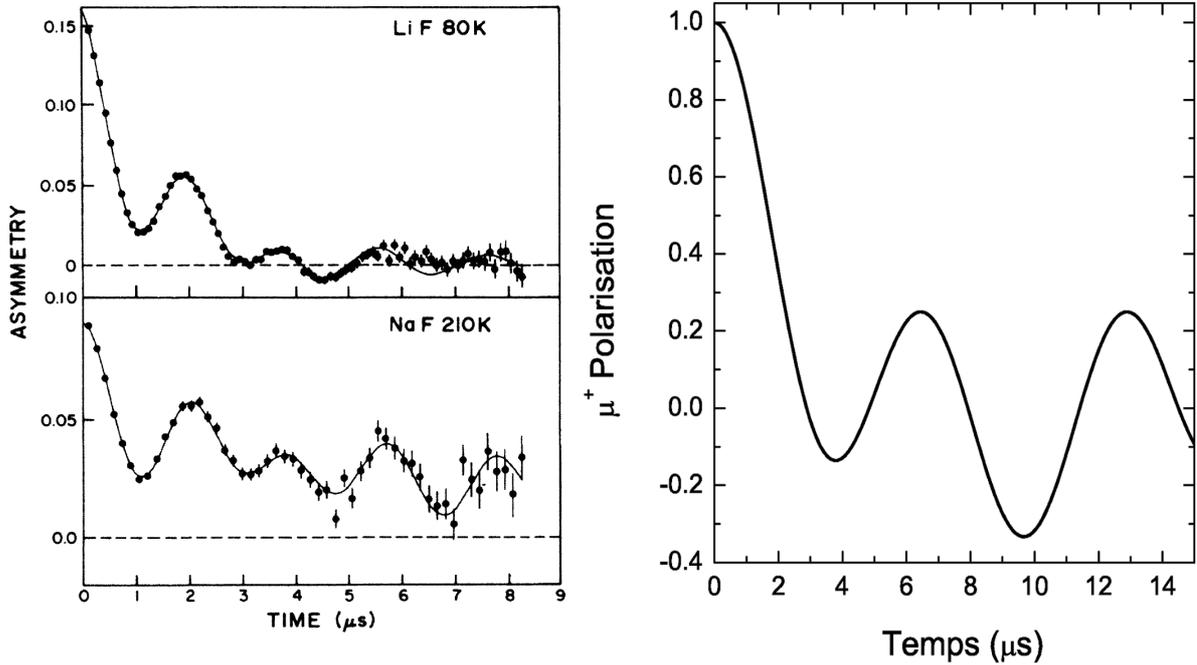


FIGURE 4.7 – Exemple de relaxation du muon dans le cas de formation de complexe muonique  $[F-\mu-F]$  dans les matériaux LiF et NaF [137] (gauche) et  $[\mu-OH]$  (droite, éq. 4.29).

**Mesures en champ longitudinal** Lorsqu'un champ longitudinal  $H_{LF}$  est appliqué suivant la direction de polarisation du faisceau, la distribution 4.27 est modifiée et devient centrée sur la valeur  $H_{LF}$  suivant  $\vec{z}$ , lorsque  $H_{LF}$  est suffisamment grand. La forme de relaxation correspondante pour une distribution gaussienne de champ peut alors être calculée dans ce cas [136] :

$$\begin{aligned}
 P(t) = 1 - \frac{2\Delta^2}{H_{LF}^2} \left[ 1 - \cos(\gamma_\mu H_{LF} t) \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta^2 t^2}{2}\right) \right] \\
 + \frac{2\gamma_\mu \Delta^4}{H_{LF}^3} \int_0^t \sin(\gamma_\mu H_{LF} \tau) \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta^2 \tau^2}{2}\right) d\tau
 \end{aligned}
 \quad (4.31)$$

L'évolution de cette relaxation en fonction du temps et pour plusieurs valeurs de largeurs de distribution est représentée sur la figure 4.6. Au fur et à mesure que le champ longitudinal appliqué augmente par rapport à la largeur de la distribution gaussienne de champ local, la polarisation est de plus en plus *découplée*. Lorsque  $H_{LF} \sim 10\Delta$ , la polarisation est constante,  $P(t) \sim 1$ , elle est dite « complètement découplée ».

### 4.3 Relaxation : Étude de la dynamique de spin

Les deux temps caractéristiques de relaxation,  $T_2$  et  $T_1$ , ont été introduits dans les équations de Bloch au chapitre 3. Nous allons nous intéresser dans la suite à la mesure du temps de relaxation longitudinale  $T_1$ . Cette relaxation implique des processus avec excitation (désexcitation) d'un spin vers un niveau d'énergie supérieur (inférieur) lors d'échanges de quantum d'énergie avec le réseau. L'aimantation longitudinale n'est dans ce cas pas conservée. Nous allons présenter

plus en détail l'intérêt de ce type de mesure pour sonder la dynamique du système, ainsi que les moyens pour la mesurer en RMN et en  $\mu$ SR.

### 4.3.1 Temps de relaxation longitudinal spin-réseau $T_1$

Le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  est défini comme le temps nécessaire à l'aimantation pour recouvrer son état d'équilibre thermodynamique après avoir été amenée dans un état hors-équilibre. Contrairement aux mesures statiques détaillées dans la partie 4.2, les fluctuations du champ local ne sont ici pas négligées et vont induire les transitions entre niveaux d'énergie par l'intermédiaire du Hamiltonien de perturbation  $\mathcal{H}_p(t)$ . Afin de déterminer l'expression de  $T_1$ , on applique la règle d'or de Fermi pour calculer la taux de transition  $W_{m \rightarrow m \pm 1}$  entre l'état  $|m\rangle$  et  $|m \pm 1\rangle$ <sup>1</sup> :

$$W_{m \rightarrow m \pm 1} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\langle m | \mathcal{H}_p(0) | m \pm 1 \rangle \langle m \pm 1 | \mathcal{H}_p(t) | m \rangle} e^{-i\omega_0 t} dt \quad (4.32)$$

où  $\omega_0$  désigne la fréquence d'irradiation et où la ligne horizontale dénote la moyenne d'ensemble statistique. Si l'on ne prend en compte que les fluctuations d'origine magnétique, alors l'Hamiltonien de perturbation est donné par l'Hamiltonien magnétique. L'expression 4.32 indique que seules les fluctuations transverses du champ local vont contribuer à la relaxation, selon les opérateurs de champs locaux transverses  $\mathbf{H}_{\text{loc}}^+$  et  $\mathbf{H}_{\text{loc}}^-$  :

$$\frac{1}{T_1} = 2W = \gamma^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{H}_{\text{loc}}^+(t) \mathbf{H}_{\text{loc}}^-(0) \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \quad (4.33)$$

Dans le cas où le champ fluctuant est d'origine électronique, les opérateurs de champs peuvent se réécrire à l'aide du couplage hyperfin  $A$ , que l'on suppose scalaire ici. Dans le cas d'un couplage avec plusieurs voisins, on introduit la transformée de Fourier spatiale notée  $A(q)$ . L'expression du temps de relaxation fait intervenir la fonction d'auto-corrélation de spin du système :

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 \sum_q |A(q)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S^+(t) S^-(0) \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \quad (4.34)$$

D'après le théorème de fluctuation-dissipation, on peut écrire l'équation précédente en faisant apparaître la susceptibilité dynamique  $\chi_{\perp}''(q, \omega)$  :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{\mu_B^2} k_B T \sum_q |A(q)|^2 \frac{\chi_{\perp}''(q, \omega_0)}{\omega_0} \quad (4.35)$$

En RMN ou en  $\mu$ SR, la fréquence d'irradiation est très faible, correspondant à une énergie  $\hbar\omega_0 \sim \mu\text{eV}$ , par rapport aux énergies accessibles à l'aide de diffusion de neutrons par exemple. Les mesures de dynamiques en RMN et en  $\mu$ SR sondent donc le spectre d'excitations du système pour les très basses énergies. Ces deux techniques *locales* ne sont pas résolues dans l'espace réciproque, comme le montre la somme sur les vecteurs d'onde de l'équation 4.34.

La mesure de l'évolution du  $T_1$  en fonction de la température revêt un intérêt très important pour la comparaison avec les modèles théoriques, et peut par exemple révéler la nature gappée ou critique des excitations respectivement selon  $1/T_1 \sim e^{-k_B \Delta/T}$  ou  $1/T_1 \sim T^\alpha$  (loi de puissance).

### 4.3.2 Mesure de dynamique en RMN

Dans une expérience de relaxation par RMN, on mesure la courbe de retour à saturation de l'aimantation  $M(t)$  au cours du temps. Les processus d'absorption-émission d'énergie entre

---

1. Seules les transitions entre les niveaux  $|m\rangle$  et  $|m \pm 1\rangle$  sont autorisés en RMN et en  $\mu$ SR du fait des règles de sélection des transitions dipolaires magnétiques.

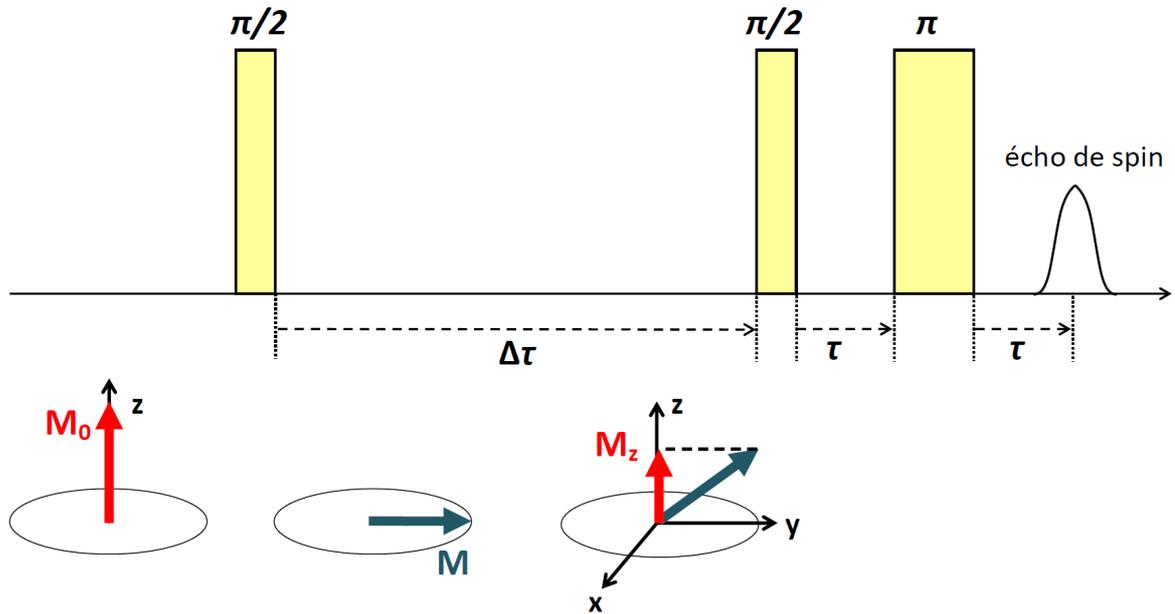


FIGURE 4.8 – Séquence d’impulsions  $\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2} - \pi$  pour mesurer le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  (haut) et direction de l’aimantation nucléaire au cours de la séquence (bas).

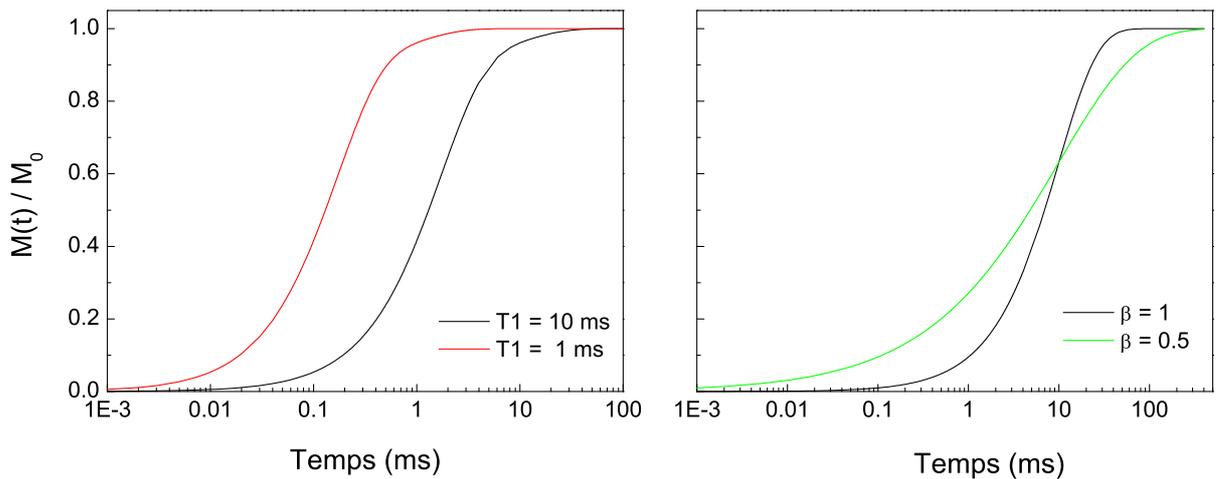


FIGURE 4.9 – Gauche : Courbes de retour à saturation de l’aimantation  $M(t)$  en fonction du temps en échelle logarithmique. Les deux courbes ont la même forme de relaxation mais des valeurs de  $T_1$  différentes et sont donc superposables dans cette représentation. Droite : Courbes de retour à saturation de l’aimantation  $M(t)$  dans le cas d’une relaxation homogène pour une valeur unique de  $T_1 = 10$  ms ( $\beta = 1$ ) et inhomogène lorsqu’il existe une distribution des valeurs de  $T_1$  ( $\beta = 0.5$ ).

niveaux aboutissent à un retour à l'aimantation à l'équilibre  $M_0$  selon :

$$M(t) = M_0 \left( 1 - \sum_i a_i e^{-\lambda_i t / T_1} \right) \quad (4.36)$$

où les coefficients  $a_i$  et  $\lambda_i$  sont fixés d'après les conditions de mise hors-équilibre, la nature des fluctuations (magnétique et/ou quadrupolaire), la raie irradiée (centrale, satellite) et la valeur du spin nucléaire. Dans la mesure dite de *saturation recovery*, schématisée sur la figure 4.8, une première impulsion  $\frac{\pi}{2}$  est appliquée afin d'égaliser les populations des niveaux d'énergie pour obtenir une aimantation dans le plan  $(x, y)$ . Au bout d'un temps  $\Delta\tau$ , les processus de relaxation longitudinaux tendent à ramener l'aimantation vers sa valeur à l'équilibre suivant  $z$ , et une séquence de mesure  $\frac{\pi}{2} - \pi$  est alors appliquée afin de mesurer cette composante  $M(t)$ . Dans le cas d'un spin  $I = \frac{3}{2}$ , où la raie centrale est irradiée,  $M(t)$  s'exprime suivant [140, 141] :

$$M(t) = M_0 \left( 1 - 0.1e^{-t/T_1} - 0.9e^{-6t/T_1} \right) \quad (4.37)$$

La figure 4.9 représente un exemple de courbes de retour à saturation pour deux valeurs de  $T_1$  différentes. Notons que pour des conditions identiques, la *forme* de la relaxation ne dépend pas de la valeur du  $T_1$ . Ainsi lorsque  $T_1$  évolue en température, les courbes correspondantes sont simplement décalées, et restent superposables dans la représentation semi-logarithmique choisie.

La détermination de  $T_1$  devient plus complexe lorsque la nature et donc la forme de la relaxation change en température. Par exemple, dans le cas où la relaxation devient inhomogène, la forme 4.36 n'est plus observée (voir Fig. 4.9). On peut alors tenter d'ajuster la relaxation par des lois de type exponentielle étirée pour rendre compte d'une distribution de valeurs de  $T_1$  (cf. 4.3.4).

Le caractère local de la RMN permet également de mesurer la dynamique dans une région spécifique du spectre. Ainsi, dans le cas d'un spectre composée de raies correspondant à différents environnements pour la sonde, il est possible d'isoler la dynamique de chaque environnement.

### 4.3.3 Mesure de dynamique en $\mu$ SR

Dans le cas d'un système dynamique, le champ magnétique local fluctue sur le site du muon. L'évolution temporelle de la polarisation dans un tel cas peut-être calculée à l'aide de plusieurs modèles avec différentes approximations. L'approximation des collisions fortes [142, 136, 143] est généralement utilisée pour décrire les fluctuations magnétiques. Dans ce modèle, le champ magnétique local  $\vec{H}_{\text{loc}}(t)$  change de direction après un temps  $\delta t$ , avec un taux de probabilité  $\nu$ , où  $\nu$  désigne physiquement la fréquence de fluctuation du système, selon un processus stochastique Markovien. Ce modèle décrit à la fois la situation pour laquelle le muon sonde des fluctuations magnétiques ainsi que des situations que l'on ne rencontrera pas ici où le muon change de position dans la structure, en diffusant dans le matériau, par exemple dans le cuivre métallique.

Si l'on suppose que la distribution des champs locaux instantanée est convenablement décrite par une distribution gaussienne, alors le muon se dépolarise suivant la fonction de Kubo-Toyabe statique  $P_{\text{KT}}(t)$  comme montré dans la partie 4.2.2, entre deux fluctuations des champs locaux. En appliquant le modèle des collisions fortes, on obtient la fonction de Kubo-Toyabe *dynamique*,  $P_{\text{DKT}}(t)$ , qui s'exprime par :

$$P_{\text{DKT}}(t) = e^{-\nu t} P_{\text{KT}}(t) + \nu e^{-\nu t} \int_0^t P_{\text{KT}}(t_1) P_{\text{KT}}(t - t_1) dt_1 \\ + \nu^2 e^{-\nu t} \int_0^t \int_0^{t_2} P_{\text{KT}}(t_1) P_{\text{KT}}(t_2 - t_1) P_{\text{KT}}(t - t_2) dt_1 dt_2 + \dots \quad (4.38)$$

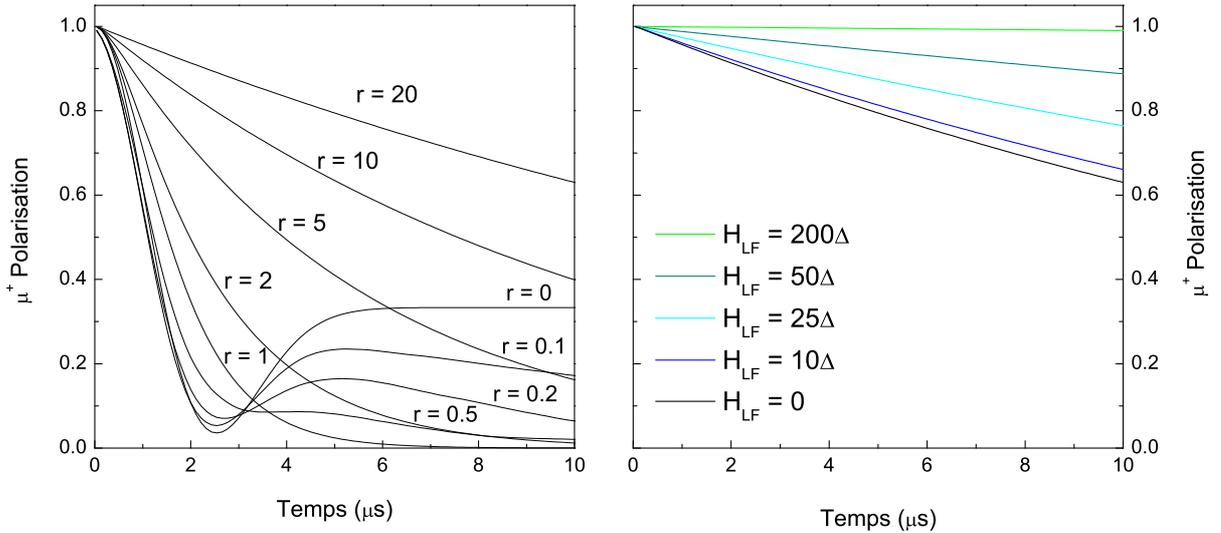


FIGURE 4.10 – Gauche : Évolution de la fonction de Kubo-Toyabe dynamique pour différents régimes de fluctuations, selon le rapport  $r = \nu/\gamma_\mu\Delta$  ( $P_{\text{DKT}}(t)$ , éq. 4.38). Droite : Découplage de la relaxation dans un régime dynamique de fluctuations rapides pour  $r = 20$  sous champ longitudinal  $H_{\text{LF}}$  (éq. 4.40).

Cette fonction n'a pas de forme analytique et doit être évaluée numériquement. Son évolution pour différents régimes de fluctuations, évalués par le rapport  $r = \nu/\gamma_\mu\Delta$ , est représentée sur la figure 4.10. Pour  $\nu = 0$ , on retrouve la fonction de Kubo-Toyabe statique. Dans le régime de faibles fluctuations, la queue  $\frac{1}{3}$  subit une légère relaxation et le minimum devient moins prononcé. À l'opposé, dans le régime de fortes fluctuations, la relaxation devient simplement exponentielle,  $P_{\text{DKT}}(t) \simeq e^{-\nu t}$ . La queue  $\frac{1}{3}$  disparaît et le signal relaxe vers zéro aux temps longs, signe d'un système dynamique.

En présence d'un champ extérieur longitudinal  $H_{\text{LF}}$ , la relaxation peut-être approchée dans le cas de fluctuations rapides par l'expression suivante [144] :

$$P_{\text{DL}}(t) = e^{-\Gamma(t)t} \quad (4.39)$$

$$\Gamma(t)t = \frac{2\gamma_\mu^2\Delta^2}{\omega_L^2 + \nu^2} [(\omega_L^2 + \nu^2)\nu t + (\omega_L^2 - \nu^2)(1 - e^{-\nu t} \cos(\omega_L t) - 2\nu\omega_L e^{-\nu t} \sin(\omega_L t))] \quad (4.40)$$

où  $\omega_L = \gamma_\mu H_{\text{LF}}$  est la pulsation de Larmor du muon. L'effet du champ longitudinal sur cette relaxation dynamique pour  $r = 20$  est illustré sur la figure 4.10. Notons la différence de l'effet d'un même champ dans le cas d'une relaxation d'origine statique (Fig. 4.6) et dynamique (Fig. 4.10). Dans le cas statique, la polarisation est totalement découplée pour  $H_{\text{LF}} \sim 10\Delta$  alors que dans le cas dynamique choisi à  $r = 20$ , il est nécessaire d'appliquer un champ bien plus élevé,  $H_{\text{LF}} \sim 200\Delta$ , afin d'obtenir un découplage complet. Ces mesures de découplage permettent ainsi de discriminer une relaxation d'origine statique et une relaxation d'origine dynamique.

#### 4.3.4 Quelques expressions du temps de relaxation $T_1$

**Spectre d'excitation du système.** Une expression simple du temps de relaxation spin-réseau peut être obtenue dans la limite de fortes fluctuations, dans le cadre de la théorie de Redfield [145, 127]. Elle suppose notamment que la fonction d'auto-corrélation de spin du système est convenablement décrite par  $\mathcal{S}(t) = \langle S(t)S(0) \rangle = S^2 e^{-\nu t}$ . La transformée de Fourier de cette

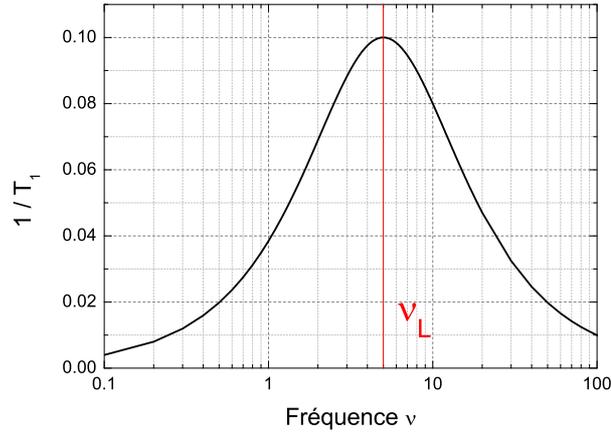


FIGURE 4.11 – Dépendance de  $1/T_1$  en fonction de la fréquence de fluctuation  $\nu$  dans le cas d'un spectre d'excitation lorentzien (éq. 4.41).

fonction donne alors un spectre d'excitations en fréquence lorentzien, d'où l'expression :

$$\frac{1}{T_1^\mu} = \frac{2\gamma_\mu^2 \Delta^2 \nu}{\nu^2 + \gamma_\mu^2 H_{LF}^2} \quad (4.41)$$

En  $\mu$ SR, les mesures de découplage permettent de vérifier la dépendance en  $H_{LF}$  du taux de relaxation, et donc de la forme du spectre d'excitation du système à basse énergie ( $\gamma_\mu H_{LF} \sim 0.1 \mu\text{eV}$ ). À partir de cette formule, on peut représenter l'évolution de  $1/T_1$  en fonction de la fréquence de fluctuation du système  $\nu$  (Fig. 4.11). On observe un maximum pour cette fonction à la fréquence sondée  $\nu_L = \gamma_\mu H_{LF}$ . Cette évolution est communément observée dans un système dans lequel les fluctuations ralentissent en fonction de la température, avec l'apparition d'un pic au passage d'une transition magnétique (voir Fig. 4.11).

**Relaxation paramagnétique dans la limite haute température.** Dans le régime de fluctuations rapides où  $\nu \gg \nu_L$ , l'équation 4.41 indique que  $T_1 \sim \nu$ . Dans le cas d'un isolant dans un état paramagnétique, les fluctuations paramagnétiques sont fixées par la valeur de l'interaction d'échange  $J$ , et le  $T_1$  devient indépendant de la température. Son expression exacte a été calculée explicitement par Moriya [146, 130] dans une limite de haute température, pour  $T \gg J$ . En notant  $z_1$  le nombre de spins sondés,  $\omega_e$  la fréquence d'échange définie par Moriya et  $z = 4$  le nombre de voisins magnétiques de la sonde, l'expression du  $T_1$  est :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\sqrt{2\pi}\gamma^2 g^2 A_{\text{hf}}^2 S(S+1)}{3z_1\omega_e} \text{ avec } \omega_e = \frac{J}{\hbar} \sqrt{\frac{2}{3}zS(S+1)} \quad (4.42)$$

**Relaxation inhomogène.** Expérimentalement, il existe de nombreux cas où la relaxation d'un système ne peut être représentée à l'aide d'une seule expression du temps de relaxation : la relaxation est alors inhomogène. C'est le cas en RMN lorsqu'on travaille sur poudre non orientée et où l'irradiation concerne plusieurs transitions en même temps. En  $\mu$ SR, on rencontre cette situation notamment dans le cas de systèmes dilués, présentant une distribution de champs spatiale inhomogène. Bien qu'il existe plusieurs processus et situations responsables d'inhomogénéités de la relaxation, celle-ci se traduit souvent expérimentalement par la mesure de relaxation en exponentielle « étirée ». Cet effet peut être facilement compris si l'on suppose qu'il existe une

distribution des taux de relaxation  $\lambda$  selon une fonction de distribution  $\rho(\lambda)$  pour un système dont la relaxation est en  $e^{-\lambda t}$ . La relaxation  $P(t)$  est alors donnée par :

$$P(t) = \int_0^{+\infty} \rho(\lambda) e^{-\lambda t} d\lambda \quad (4.43)$$

Pour une distribution gaussienne, ou n'importe quelle distribution suffisamment large, ce calcul aboutit à :

$$P(t) = e^{-(\lambda t)^\beta} \quad (4.44)$$

Par exemple, dans le cas d'un système de spins dilués rencontrés pour les verres de spin *AuFe* et *CuMn* [143], cette relaxation étirée est observée avec un exposant  $\beta = 0.5$ . L'effet de l'exposant  $\beta$  est illustré sur la figure 4.9.

## 4.4 Conclusions

En RMN, le noyau sonde son environnement magnétique par couplage hyperfin et éventuellement son environnement de charges par l'interaction quadrupolaire. La mesure du déplacement des raies spectrales permet d'obtenir la susceptibilité magnétique *intrinsèque* des spins électroniques. La position cristallographique de la sonde est connue mais il est nécessaire que le matériau étudié contienne effectivement un noyau de spin non nul, suffisamment sensible et ne relaxant pas trop vite. Sonder le cuivre dans nos composés et par exemple quasiment impossible sur toute la gamme de température d'intérêt. L' $^{17}\text{O}$  et le Cl sont par contre des sondes qui, dans nos études, sont les plus pertinentes pour sonder la susceptibilité locale des plans kagome.

En  $\mu\text{SR}$ , le muon est en général couplé grâce à un Hamiltonien dipolaire. Grâce à sa polarisation en spin à 100%, cette technique permet de travailler en champ nul et offre une très grande sensibilité aux champs magnétiques internes ( $H_\mu = 0.1 - 1000$  G). Elle permet ainsi de détecter de façon très fine la présence de composante gelée dans les échantillons et d'accéder dans une large gamme de température à la dynamique en champ nul ou sous champ faible ( $H_{\text{LF}} = 0.1 - 1$  T) dans ces composés. Les états statiques montrent une dépolarisation vers une valeur 1/3 de la valeur initiale, alors qu'un signal relaxant à zéro traduit la présence d'un état dynamique. Par rapport à la RMN, pour laquelle la sonde doit obligatoirement se trouver dans le matériau étudié, le muon peut être implanté dans tous types d'échantillons. En revanche la position du muon est plus difficilement accessible et son couplage dipolaire n'est en général pas suffisant pour déterminer précisément la susceptibilité locale.

Ces deux techniques ont accès aux excitations de basse énergie du système et permettent de suivre l'évolution des fluctuations des moments électroniques dans une gamme typique de  $1 - 10^3$  GHz dans les composés étudiés.



## Troisième partie

Réseau Heisenberg kagome de spin  
 $S = \frac{1}{2}$  à interaction premiers voisins



## Chapitre 5

# Relaxation de spin sondée par $\mu$ SR dans les composés Mg/Zn-herbertsmithite : influence des substitutions

En diffraction de rayons X, l'intensité du signal mesuré est proportionnelle au carré du numéro atomique de l'atome. Par conséquent, il existe très peu de contraste entre le signal du Cu et du Zn étant donnée leur proximité dans le tableau périodique ( $Z_{\text{Cu}} = 29$ ,  $Z_{\text{Zn}} = 30$ ). Cette absence de contraste complique considérablement la détermination des substitutions Cu/Zn dans le composé Zn-herbertsmithite, en nécessitant l'emploi de plusieurs méthodes moins directes et suscitant le débat. S'il existe aujourd'hui un consensus sur la présence de  $\text{Cu}^{2+}$  en position interplan dans un intervalle de 15-30 % en fonction des échantillons, la présence de  $\text{Zn}^{2+}$  au sein du réseau kagome est encore débattue.

Récemment, la synthèse d'une variante de l'herbertsmithite,  $\text{Cu}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  – que nous nommerons Mg-herbertsmithite –, où l'atome de Zn est remplacé par un atome de Mg, a ouvert la voie à une meilleure caractérisation du taux de substitutions dans ces composés. En effet, l'atome de Mg ( $Z_{\text{Mg}} = 12$ ) offre un très bon contraste avec le Cu dans les mesures par diffraction de rayons X.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter l'évaluation du taux de substitutions Cu/Mg au sein d'une série d'échantillons  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  de diverses compositions  $x$ . L'approche utilisée consiste à coupler des résultats d'analyses structurales (diffractions de rayons X), réalisées par nos collaborateurs R. H. Colman *et al.* et P. Strobel *et al.*, d'analyses chimiques (ICP) ainsi que de mesures d'aimantations et de RMN. L'utilisation des techniques haut-champ pour saturer la réponse magnétique des défauts interplans sera abordée dans le cas de mesures préliminaires de chaleur spécifique réalisées au LNCMI à Grenoble.

Dans la seconde partie, nous décrivons une analyse de la relaxation de spin sondée en  $\mu$ SR dans ces composés. En s'appuyant sur la détermination précédente des substitutions interplan et intraplan dans ces échantillons, nous proposons une origine commune de la dynamique sondée en  $\mu$ SR dans ces composés, et discutons les différentes modélisations possibles pouvant rendre compte du spectre d'excitations du système.

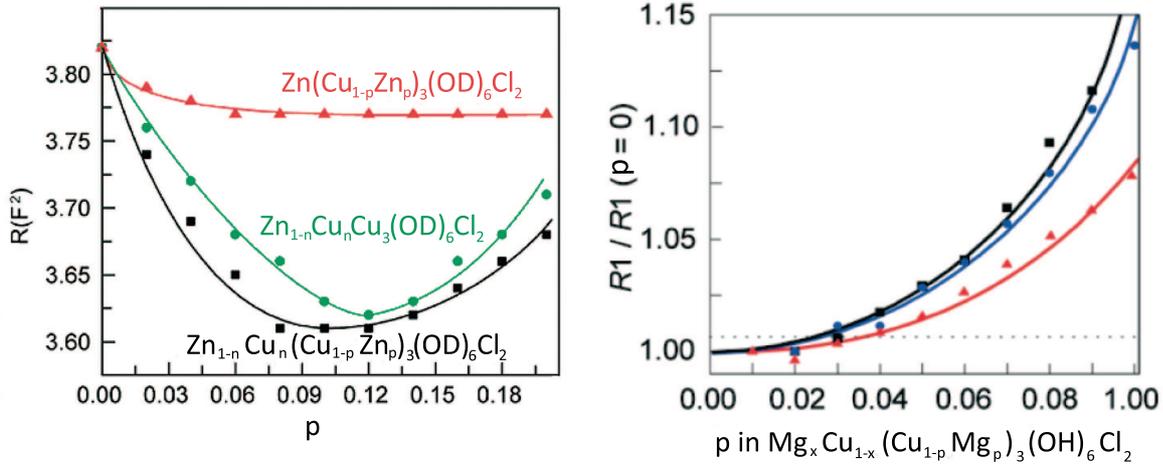


FIGURE 5.1 – Gauche : Évolution du coefficient de Rietveld  $R$  en fonction du taux de substitution  $p$  (avec  $x$  fixé à 1 et donc avec  $n = 3p$ ) pour trois modèles : substitutions intraplan uniquement (rouge), substitutions interplan uniquement (vert), substitutions intraplan et interplan (noir). Extrait de [147]. Droite : Évolution du coefficient de Rietveld normalisé  $R/R(0)$  en fonction du taux de substitution  $p$  pour une composition  $x$  fixée :  $x = 0.33$  (carrés noirs),  $x = 0.65$  (cercles bleus) et  $x = 0.75$  (triangles rouges). La ligne pointillée représente le niveau de confiance statistique autorisant un taux maximal de  $p = 3\%$ . D'après [148].

## 5.1 Mg-herbertsmithite : vers un taux de défauts contrôlable

### 5.1.1 Évaluation du taux de substitution dans les composés Mg/Zn-herbertsmithite

La composition de chaque composé est donnée d'après la formule :

$$\text{Cu}_{4-x}\text{M}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \equiv [\text{Cu}_{1-p}\text{M}_p]_3 [\text{M}_{1-n}\text{Cu}_n] (\text{OH})_6\text{Cl}_2 \quad (5.1)$$

où  $M = (\text{Mg}, \text{Zn})$ ,  $p$  est le taux de substitution dans le plan et  $n$  celui interplan. Chaque composé est identifié d'après sa stœchiométrie totale en élément  $M$ ,  $x = 3p - n + 1$ . Nous détaillons ci-dessous les quatre méthodes utilisées et leurs résultats permettant de déterminer la composition de nos échantillons. Les résultats obtenus sont ensuite reportés dans le tableau 5.1.

**Affinements structuraux par diffraction** Dans les composés Zn-herbertsmithite, la diffraction de neutrons offre *a priori* un meilleur contraste que les rayons X pour étudier les substitutions Cu/Zn. Alors que de telles mesures effectuées sur des poudres par M. A. de Vries *et al.* [61] indiquent la composition  $(\text{Cu}_{0.91}\text{Zn}_{0.09})_3(\text{Zn}_{0.73}\text{Cu}_{0.27})(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  correspondant à des substitutions à la fois sur le site interplan (27 %) et sur le site kagome (9 %), D. E. Freedman *et al.* concluent eux seulement à la présence de  $\text{Cu}^{2+}$  en position interplan [147]. En fait, ces auteurs montrent que des affinements conventionnels ne permettent que difficilement de distinguer entre ces deux propositions. La bonne qualité de l'affinement structural est jugée d'après une valeur faible du coefficient statistique de fiabilité pondéré de la méthode de Rietveld  $R$ . La figure 5.1 illustre l'évolution de  $R$  en fonction du taux de substitution  $p$  pour trois modèles : substitutions intraplan uniquement, substitutions interplan uniquement, substitutions intraplan et interplan. Un minimum est observé dans les deux derniers cas, sans pouvoir toutefois clairement discriminer ces deux modèles. D. E. Freedman *et al.* concluent donc à la nécessité d'avoir recours à des techniques d'analyses plus sensibles telle que la diffusion anormale de rayons X, qu'ils appliquent à un

échantillon monocristallin pour lequel ils estiment la formule  $\text{Cu}_3(\text{Zn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15})(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  [147]. Rappelons que les mesures par RMN de l' $^{17}\text{O}$  dans un échantillon de poudre mettent au contraire en évidence un taux de 5 % de Zn dans les plans.

Nous avons suivi ici une approche différente, en nous intéressant à une variante de la famille des Zn-paratacamites, les Mg-paratacamite  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , dont les premières synthèses ont été rapportées uniquement pour  $x \leq 0.75$  sous la forme de poudre polycristallines ainsi que de monocristaux [148]. La structure des composés Mg-herbertsmithite s'avère très semblable à celle du composé au Zn. Cette similarité n'est pas surprenante si l'on compare les valeurs très proches des rayons ioniques de  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r = 0.72 \text{ \AA}$ ) à ceux de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $r = 0.73 \text{ \AA}$ ) ou  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r = 0.74 \text{ \AA}$ ) [149]. La géométrie du réseau kagome est préservée avec la présence de l'axe de symétrie d'ordre 3 et une distance Cu–Cu dans le plan identique. L'angle Cu–O–Cu, qui détermine l'interaction antiferromagnétique par superéchange, ne diffère que de 0.6 % et le comportement à haute température de la susceptibilité confirme une interaction antiferromagnétique équivalente  $J \sim -180 \text{ K}$ .

Les études par diffraction de rayons X sur ces échantillons monocristallins avec  $x \leq 0.75$  suggèrent une dilution très faible voire inexistante dans les plans kagome. Les barres d'erreurs expérimentales autorisent cependant une dilution dans le plan kagome jusqu'à 3 %. L'étude statistique à partir du coefficient de Rietveld montre une dégradation de la qualité de l'affinement lorsque le taux de dilution dans le plan  $p$  est non nul (voir Fig. 5.1).

Plus récemment, nos collaborateurs ont étendu l'intervalle de composition accessible en synthétisant des Mg-herbertsmithite proches de la composition stœchiométrique,  $x \sim 1$  [150], ainsi que jusqu'à  $x \sim 1.2$  [151]. Une telle composition  $x > 1$  impose nécessairement la dilution du plan kagome, et a été rapportée parallèlement dans Zn-herbertsmithite [152]. Cette différence de stœchiométrie entre les monocristaux et nos poudres pourrait être due aux conditions de synthèse très différentes entre ces échantillons. En effet, les poudres nécessitent des temps de synthèse de l'ordre de 48h contrairement aux monocristaux qui ont été synthétisés sur des périodes beaucoup plus longues de 45 semaines.

Les substitutions Cu/Mg ont été initialement évaluées d'après des affinements de diagramme de diffraction de rayons X à haute résolution, obtenus principalement à partir de sources synchrotron. Pour des compositions telle que  $0.93 \leq x \leq 0.98$ , R. H. Colman *et al.* ont mis en évidence la présence de spin interplans à hauteur d'environ 18 % ainsi que de lacunes dans le plan à hauteur d'environ 5 % [150]. Ce résultat obtenu sur des poudres contraste avec ceux rapportés plus haut sur des monocristaux de composition maximale  $x = 0.75$ .

L'analyse précise des taux d'occupation par diffraction de rayons X nécessite malgré tout des données de haute résolution qu'il n'a pas été possible d'obtenir pour chaque échantillon étudié. Nous avons donc couplé des mesures de diffractions de rayons X, réalisées par nos collaborateurs, à des analyses chimiques (ICP), d'aimantation et de RMN afin d'obtenir une convergence des résultats et de confirmer ainsi le niveau de substitutions Cu/Mg dans nos composés.

**Analyses chimiques ICP-AES.** L'analyse d'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*) permet de mesurer les masses des différents éléments chimiques présents dans un composé en comparant à des étalons l'intensité lumineuse aux longueurs d'ondes spécifique de chaque élément, émises lors de l'ionisation de l'échantillon par une flamme très chaude ( $\sim 8000 \text{ K}$ ). Cette analyse permet de déterminer précisément le rapport du nombre de Cu par rapport aux Mg ou Zn pour un échantillon donné. Ceci fixe donc indépendamment la stœchiométrie Cu/Mg ou Cu/Zn notée  $x$ , qui peut éventuellement être utilisée comme contrainte

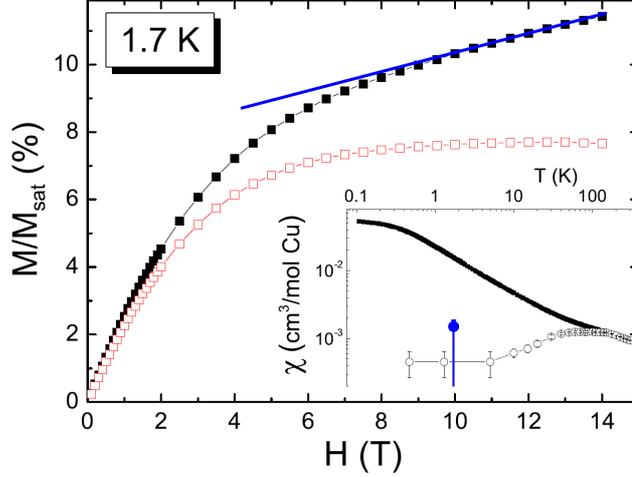


FIGURE 5.2 – Aimantation  $M$  rapportée pour un  $\text{Cu}^{2+}$  en fonction du champ appliqué  $H$  dans Zn-herbertsmithite (carrés noir). La soustraction de la contribution provenant des spins du plan kagome (droite bleue,  $\chi_{\text{kag}} = \text{cste}$ ) révèle la contribution des spins interplans (carrés rouges). Insert : Susceptibilité macroscopique (carrés pleins) et locale (cercles vides) en fonction de la température. Le point bleu situe la susceptibilité des plans kagome extraite de  $M$ . Extrait de [60].

pour certains affinements de diagramme de rayons X en aidant à discriminer différents couples d'occupations  $(p, n)$  des deux sites possibles.

**Mesures d'aimantation.** Afin d'extraire la valeur du paramètre  $n$  associé aux défauts interplans, l'aimantation totale  $M$  en fonction du champ appliqué  $H$  est phénoménologiquement modélisée par :

$$M = nM_{\text{sat}} \tanh\left(\frac{gS\mu_B H}{k_B(T + \theta)}\right) + \chi_{\text{kag}} H \quad (5.2)$$

Le premier terme représente la réponse des spins interplans,  $M_{\text{def}}$ , modélisée par une fonction de Brillouin modifiée par l'ajout du terme  $\theta$  prenant en compte le faible couplage de ces spins, avec  $\theta \sim 1$  K [60, 152]. Le paramètre constant  $M_{\text{sat}} = \mathcal{N}Ag\mu_B S$  représente l'aimantation à saturation d'une mole de spin  $S = \frac{1}{2}$ , en prenant  $g = 2.2$  d'après [74]. Le second terme correspond à la réponse des spins du plan kagome, dont la forte valeur d'interaction conduit à une aimantation linéaire en champ, soit une susceptibilité  $\chi_{\text{kag}}$  constante dans cet intervalle de champ. Ainsi, dans des champs magnétiques excédant les 10 T et à une température  $T \leq \theta_{\text{CW}}$ , on s'attend à saturer la contribution des spins interplans à l'aimantation. Le développement de cette fonction dans une limite bas champ donne une susceptibilité de Curie-Weiss, avec  $\theta$  la température de Curie-Weiss. Cette expression avait déjà permis l'évaluation du taux de défauts  $n$  dans les composés Zn-herbertsmithite [60].

En supposant que l'aimantation d'un spin interplan soit complètement saturée pour  $H = 14$  T, on peut alors directement soustraire la contribution linéaire  $\chi_{\text{kag}} H$  afin d'obtenir  $M_{\text{def}}$  (voir Fig. 5.2). La valeur à saturation de  $M_{\text{def}}$ ,  $nM_{\text{sat}}$ , donne directement le taux d'occupation  $n$ . Cette procédure est appliquée à plusieurs échantillons de composition variée (voir Fig. 5.3). L'ajustement de  $M_{\text{def}}(H)$  indique  $\theta \sim 1$  K, en cohérence avec le couplage faible initialement supposé. La comparaison entre la susceptibilité des plans  $\chi_{\text{kag}}$  extraite dans ces mesures et celle mesurée directement par RMN montre une différence d'un facteur 3 (voir Fig. 5.2, insert). Cette

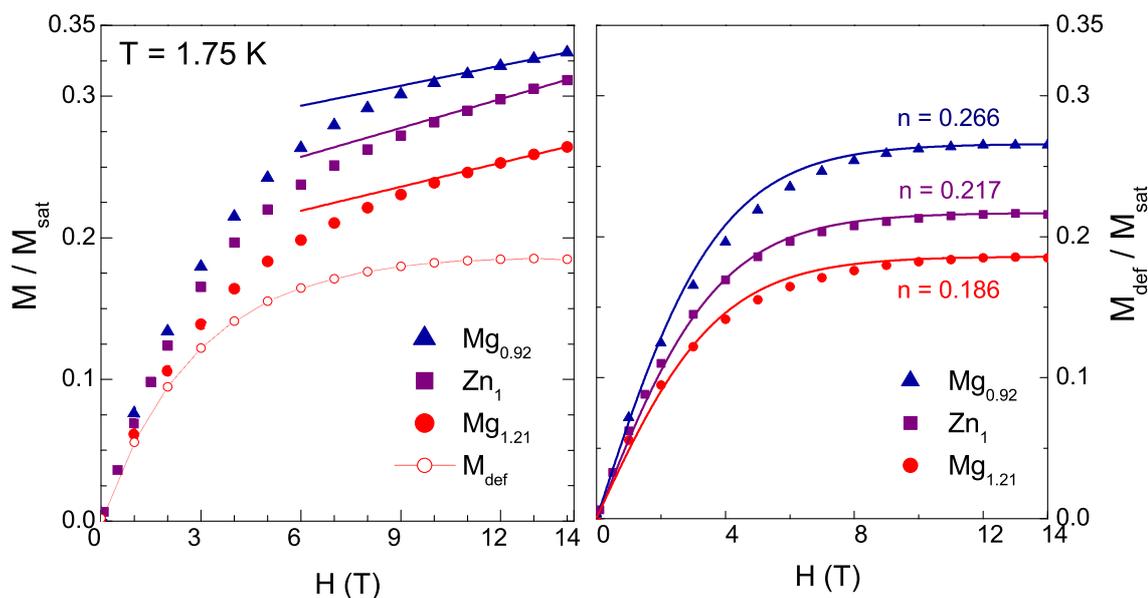


FIGURE 5.3 – Gauche : Réponse magnétique  $M$  des  $\text{Cu}^{2+}$  en fonction du champ appliqué, rapportée à la valeur à saturation  $M_{\text{sat}} = N_A g \mu_B S$  attendue pour une mole de spins  $S = \frac{1}{2}$ . Les droites sont des ajustements linéaires pour  $H \leq 12$  T dont la soustraction à  $M$  donne la contribution des spins interplans  $M_{\text{def}}$ . Droite :  $M_{\text{def}}$  pour différents échantillons. La valeur à saturation traduit le nombre de  $\text{Cu}^{2+}$  sur le site interplan par formule.

surévaluation de la susceptibilité kagome pourrait être due à la réponse des défauts magnétiques *dans le plan*.

La détermination de  $n$  par aimantation est en bon accord avec celle par rayons X (voir tableau 5.1). L'efficacité de cette méthode d'analyse, initialement appliquée pour Zn-herbertsmithite et corroborée par d'autres techniques, se voit donc confirmée par cette étude d'une série de composés Mg-herbertsmithite. Cette méthode permet donc de déterminer précisément le taux de dilution interplan.

**Dilution dans le plan kagome : mesures par RMN de  $^{17}\text{O}$ .** Les mesures de RMN à partir de  $^{17}\text{O}$  ont permis de révéler la présence de lacunes de spin au sein du réseau kagome dans les composés Zn-herbertsmithite [68] (cf. 2.1.2 p30). Cette lacune est créée par le remplacement d'un ion magnétique  $\text{Cu}^{2+}$  du réseau kagome par un ion non magnétique  $\text{Zn}^{2+}$ , qui est responsable d'un deuxième site d' $^{17}\text{O}$  alors couplé à un seul ion magnétique (voir Fig. 5.4). Dans un souci de simplification, des paramètres quadrupolaires identiques avaient été utilisés pour le site principal et le site de défaut.

Nous avons reproduit cette analyse sur des échantillons de Mg-herbertsmithite de compositions significativement éloignées,  $x = 0.93$  et  $x = 1.2$ . Les spectres obtenus, représentés figure 5.5, sont directement comparés à un échantillon Zn-herbertsmithite de référence pour lequel  $x \sim 1$ . Le résultat principal de cette étude est la différence constatée entre les intensités spectrales des sites de défauts des deux composés Mg  $x = 0.93$  et  $x = 1.2$ , correspondant respectivement à 27.5 et 48.5 % de l'intensité totale. Comme un  $^{17}\text{O}$  sonde 4 atomes du plan, ces intensités permettent de déduire un taux de dilution *dans le plan*, respectivement d'environ 7 et 12 %.

Par ailleurs, le nombre de  $\text{Cu}^{2+}$  *interplan* a été estimé par mesures d'aimantation pour chaque composé et indique 28 % de spins interplans pour le composé  $x = 0.93$  contre 18 % pour le composé  $x = 1.2$ . En couplant ce résultat avec les mesures par RMN d' $^{17}\text{O}$ , on obtient les

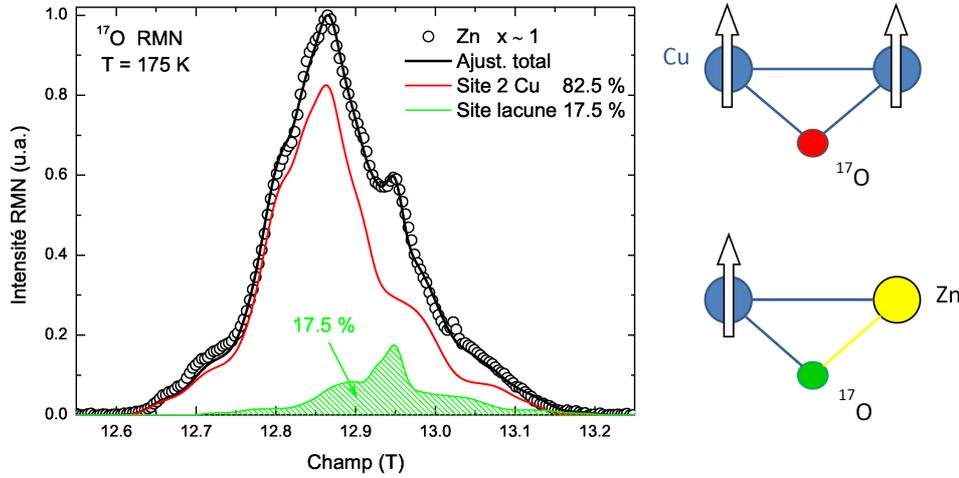
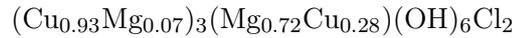


FIGURE 5.4 – Spectre RMN d' $^{17}\text{O}$  d'un composé Zn-Herbertsmithite avec  $x \sim 1$  obtenu par balayage de champ ( $\nu_{\text{ref}} = 75.164$  MHz) montrant deux sites d' $^{17}\text{O}$  : un site couplé à 2 Cu (rouge) et un site de défaut couplé à 1 Cu et 1 Zn (vert). L'intensité spectrale d'un site permet d'évaluer le nombre d' $^{17}\text{O}$  concerné.

compositions suivantes :



On constate que les taux de défauts interplan et intraplan dans ces composés sont anti-corrélés, ce qui montre que le poids spectral RMN supplémentaire peut être légitimement attribué à une lacune dans le plan et non à un défaut structural complexe impliquant un spin interplan seul.

Nous avons également pu constater que les paramètres utilisés pour ajuster les spectres des composés Mg différaient légèrement de ceux utilisés pour le composé au Zn. Les paramètres quadrupolaires sont quasiment identiques et reflètent la similarité de la structure de ces deux composés déterminée par les études structurales. En revanche la position des singularités n'est pas exactement la même (voir Fig. 5.5 gauche), traduisant un déplacement magnétique différent. Ceci peut être attribué à une faible modification de l'interaction d'échange moyenne (température de Curie-Weiss) du fait de la variation du nombre de cuivre entre ces composés. Le poids spectral pour  $H \geq 13$  T est plus élevé dans les composés Mg mesurés par rapport au spectre du composé Zn de référence, et n'est pas totalement compris actuellement. Dans les deux composés Mg, la dilution des plans est plus importante et pourrait nécessiter de devoir prendre en compte un troisième site pour lequel la sonde d' $^{17}\text{O}$  serait couplée à deux  $\text{Zn}^{2+}$ . Ce site aurait un déplacement magnétique très faible voire nul et se positionnerait donc dans cette partie du spectre. On peut également noter la présence d'une phase parasite non magnétique caractérisée par une raie étroite et de déplacement magnétique nul dans cette région du spectre.

**Résumé des résultats et conclusion.** Les résultats obtenus à l'aide des méthodes précédentes sont résumés dans le tableau 5.1. Les différentes techniques utilisées montrent globalement une bonne cohérence dans l'évaluation des taux de substitution. En particulier, on peut noter une concordance forte entre la détermination de  $n$ , le taux de spins interplans, par diffraction de rayons X et par mesures d'aimantation dans le cas des composés  $x = 0.92$ ,  $x = 1$  et  $x = 1.21$ .

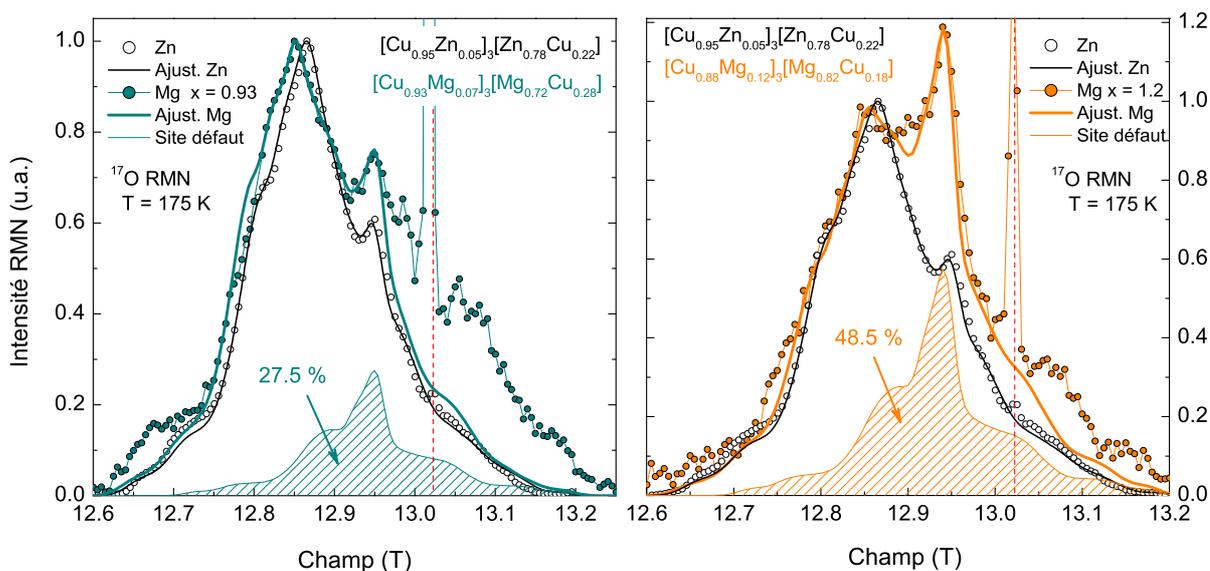


FIGURE 5.5 – Gauche : Comparaison des spectres RMN d' $^{17}\text{O}$  entre un composé Mg ( $x = 0.93$ ) et un composé Zn ( $x \sim 1$ ). Le champ de référence  $H_0 = 13.0226\text{ T}$  est indiqué par une ligne pointillée rouge. Le site du défaut dans le composé Mg correspond à 27.5 % du total des  $^{17}\text{O}$ . Droite : Comparaison des spectres RMN d' $^{17}\text{O}$  entre un composé Mg ( $x = 1.2$ ) et un composé Zn ( $x \sim 1$ ). Le site du défaut dans le composé Mg correspond à 48.5 % du total des  $^{17}\text{O}$ .

Ceci permet de valider *a posteriori* cette méthode d'analyse dans le cas des composés Zn/Mg-herbertsmithite. On peut raisonnablement avoir confiance dans la détermination des taux de substitutions sur les deux sites pour les composés  $x = 0.85$  et  $x = 0.93$  qui n'ont pas bénéficié de caractérisations aussi complètes que d'autres échantillons.

Ces résultats démontrent l'existence de substitutions à la fois interplans et intraplans dans les composés Zn/Mg-herbertsmithite, ainsi que la possibilité d'obtenir des échantillons de compositions contrôlées en particulier pour les composés Mg-herbertsmithite. Cette démarche ouvre la voie à une étude fine de l'impact des défauts sur des quantités physiques distinctes des quantités thermodynamiques principalement affectées par les  $\text{Cu}^{2+}$  des sites interplans, telle que la dynamique de spin.

Composé	ICP	Diffraction <sup>a</sup>			$M(\text{H})$	RMN $^{17}\text{O}$
$x = 3p - n + 1$	$x$	$x$	$n$	$p$	$n$	$p$
Mg 0.55	-	0.55	0.45	0	0.5(1)	-
Mg 0.84	0.84(1)	0.83 <sup>b</sup>	0.287(4)	0.041(1)	-	-
Zn 0.85	0.85(3)	-	-	-	0.297(4)	-
Mg 0.92	0.92(1)	0.91 <sup>b</sup>	0.266(3)	0.063(1)	0.266(4)	-
Mg 0.93	-	-	-	-	0.282(4)	0.07(2)
Zn 1	1.00(7)	1.0(1)	0.27(6)	0.09(2)	0.217(5)	-
Mg 1.21	1.25(3)	1.21(4)	0.15(1)	0.12(1)	0.186(4)	-
Mg 1.2	-	-	-	-	0.182(4)	0.12(2)

TABLE 5.1 – Résumé de la composition des échantillons de Zn/Mg-herbertsmithite.

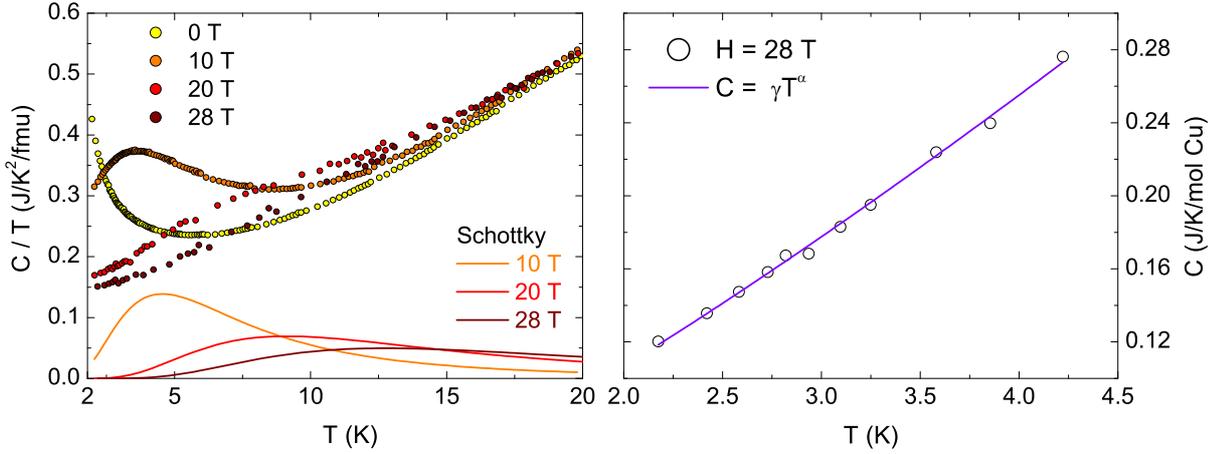


FIGURE 5.6 – Gauche : Évolution sous champ de la chaleur spécifique dans l’herbertsmithite comprenant à la fois la contribution intrinsèque et celle des spins interplans. Le comportement de la fonction de Schottky pour 7 % de spins interplans est représenté aux champs correspondants (lignes). Droite : Comportement intrinsèque de la chaleur spécifique des spins du plan kagome dans l’herbertsmithite pour  $H = 28$  T. Les données suggèrent une loi de puissance.

### 5.1.2 Chaleur spécifique en champ intense : un moyen pour s’affranchir des défauts ?

Nous présentons ici une étude entamée au LNCMI<sup>1</sup> à Grenoble et qui nous semble être une voie prometteuse pour contourner l’impact des défauts interplans sur les données de chaleur spécifique. Malheureusement, cette étude n’a pas pu être menée à son terme dans le cadre de cette thèse pour des raisons techniques.

Les mesures d’aimantation et de susceptibilité constituent deux exemples qui montrent que la réponse des spins interplans rend la détermination de la contribution intrinsèque aux plans kagome non triviale. Ces spins faiblement couplés affectent également les mesures de chaleur spécifique dans lesquels ils contribuent sous la forme d’une anomalie de Schottky, qui s’exprime selon :

$$C_{\text{Schottky}} = R \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/T}}{(1 + e^{\Delta/T})^2} \quad (5.3)$$

Cette anomalie traduit la chaleur spécifique d’un système à deux niveaux d’énergie, et modélise par exemple le comportement de spins  $S = \frac{1}{2}$  libres dans un champ magnétique. La séparation en énergie entre les deux niveaux  $k_B \Delta$ , correspond alors à l’énergie Zeeman, soit  $k_B \Delta = g \mu_B H$ . L’évolution en température de cette fonction se caractérise par un large pic en  $C(T)/T$ , centré vers une température  $T \sim 0.31 \Delta \simeq 0.46 H$ .

Dans le cas de l’herbertsmithite, il semble que cette anomalie apparaisse également en champ nul [61]. Pour  $1 \leq H \leq 9$  T,  $\Delta$  est dominée par l’énergie Zeeman. Elle a aussi été observée dans des situations plus complexes, comme dans  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  [153], où des substitutions de Zn induisent des défauts magnétiques responsable de ces systèmes à deux niveaux. Cette réponse masque encore une fois la contribution intrinsèque des plans kagome à basse température. Nous avons donc envisagé l’application d’un champ magnétique encore plus élevé afin de repousser

a. La composition des composés Mg est déterminée par diffraction de rayons X, celle des composés Zn par diffraction de neutrons [61].

b. La contrainte par la mesure ICP améliore sensible l’affinement.

1. Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses

cette anomalie à plus haute température et révéler ainsi la chaleur spécifique kagome pour  $T \rightarrow 0$ .

Le résultat de ces mesures est représenté sur la figure 5.6 pour un champ appliqué maximal de 28 T. Pour  $H = 10$  T, on distingue clairement la contribution de Schottky avec un pic marqué vers  $T \sim 3.6$  K dans la chaleur spécifique totale. Pour des champs plus élevés, l'anomalie est repoussée à plus haute température en s'élargissant considérablement comme attendu d'après l'équation 5.3. Pour le champ maximal,  $H = 28$  T, la contribution de l'anomalie et des phonons pour  $T \leq 5$  K sont négligeables par rapport à la chaleur spécifique totale qui représente donc le comportement intrinsèque des spins du plan kagome sous champ. Son évolution en température peut être ajustée par la loi de puissance  $C = \gamma T^\alpha$  dans l'intervalle  $2.2 \leq T \leq 4.5$  K. Le meilleur ajustement donne  $\alpha \sim 1.2(1)$ , en accord avec l'exposant  $\alpha = 1.3$  rapporté pour  $H = 9$  T en soustrayant l'anomalie de Schottky [61]. Le fait d'imposer un comportement linéaire ( $\alpha = 1$ ) conduit à une valeur de  $\gamma \sim 60$  mJ/K<sup>2</sup>/mol Cu. J. S. Helton *et al.* rapporte la valeur  $\gamma = 240(20)$  mJ/K<sup>2</sup>/mol Cu dans le cas de mesure en champ nul pour  $0.1 \leq T \leq 0.4$  K [59], donc sans tenir compte de la contribution extrinsèque des spins interplans. De futures mesures à plus basse température seront nécessaires pour assurer ce résultat.

L'évolution en loi de puissance de la chaleur spécifique est cohérente avec un modèle de liquide de spin algébrique. Si un comportement en  $T^2$  est attendu en champ nul [30], ce comportement peut évoluer vers une loi linéaire en  $T$  lorsque l'on considère l'effet du champ magnétique sur les spinons [32]. Ce résultat ne montre en revanche pas de gap comme attendu pour un liquide de spin gappé ou un état VBC. Cette affirmation est toutefois à nuancer dans le cas de lacunes de spin dans le plan. Le couplage entre un spinon et une impureté pourrait donner lieu à une réduction du gap dans une phase liquide [72], ainsi qu'à sa suppression dans une phase VBC où la présence de lacunes de spin mènerait plutôt à un état VBG (*Valence Bond Glass*) avec une chaleur spécifique linéaire en température [79].

Notons finalement que la température critique  $T_c$  de la transition sous champ détectée en RMN (cf. 2.1.3) évolue en loi de puissance telle que  $T_c \sim (H - H_c)^\delta$ , avec  $H_c = 1.5(3)$  T et  $\delta = 0.6(1)$  [71]. Si cette loi se confirme à plus haut champ, elle devrait mener à une température critique  $T_c = 1.2(2)$  K pour  $H = 28$  T. Ces premières mesures de chaleur spécifique ne descendent qu'à  $T \sim 2$  K et ne permettent donc pas d'étudier cette transition.

## 5.2 Un état liquide de spin dans Mg-herbertsmithite

Les mesures de  $\mu$ SR en champ nul et sous champ longitudinal ( $H_{LF}$ ) à la température de base,  $T = 50$  mK, sont représentés sur la figure 5.7. Un champ longitudinal appliqué de 10 G suffit à découpler environ 50 % de la relaxation  $P(t)$ , tandis que sous 100 G elle est presque totalement découplée. L'évolution de  $P(t)$  sous champ permet d'affirmer que la partie découplée est bien d'origine statique et correspond à un champ magnétique sondé en champ nul d'une intensité faible, de l'ordre de  $H_\mu \sim H_{LF}/10 = 10$  G.

Ce champ provient des spins *nucléaires* environnants, statiques à l'échelle du temps de vie de 2.2  $\mu$ s du muon, et responsables de la forme particulière de la relaxation, en tout point similaire à celle déjà observée pour Zn-herbertsmithite [58] :

$$P_{\text{nucl}}(t) = f P_{\text{OH}}(t) e^{-(\gamma_\mu \Delta_{\text{OH}} t)^2 / 2} + (1 - f) P_{\text{Cl}}(t) \quad (5.4)$$

Cette forme de relaxation se justifie par la présence de deux sites possibles pour le muon, près des centres de charges négatives du groupe OH<sup>-</sup> ou bien de l'ion Cl<sup>-</sup>, avec des environnements différents et donc une relaxation associée différente. L'origine de l'expression  $P_{\text{OH}}$  ainsi que les

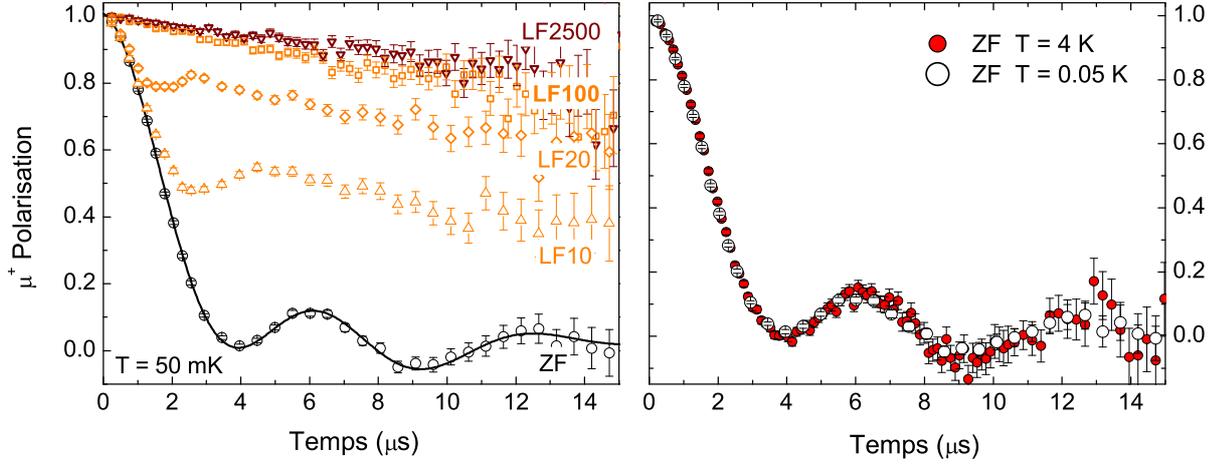


FIGURE 5.7 – Gauche : Polarisation en champ nul et sous champ longitudinal  $10 \leq H_{LF} \leq 2500$  G dans Mg-herbertsmithite (cercles). La ligne noire représente un ajustement en champ nul pour un modèle à deux sites (OH et Cl). Droite : Comparaison des polarisations en champ nul pour Mg-herbertsmithite à haute (4 K) et basse température (0.05 K). À  $T = 0.05$  K, les spins électroniques sont toujours dans un état fluctuant, comme le montre la similarité entre les deux polarisations.

paramètres physiques associés sont détaillés au chapitre 4 (p70). Rappelons seulement ici que cette expression est spécifique au site OH, où le muon forme un complexe  $[\mu\text{-O-H}]$ . La relaxation sur le site Cl est modélisable par une fonction de Kubo-Toyabe  $P_{Cl}(t)$ .

Les paramètres obtenus responsables de la polarisation  $P_{nucl}(t)$  de ce nouveau composé Mg-herbertsmithite sont semblables à ceux rapportés pour Zn-herbertsmithite, en adéquation avec la parfaite similarité structurale de ces deux composés kagome. Les meilleurs paramètres d'ajustement obtenus sont :  $f = 0.75(5)$ ,  $\omega_{OH} = 0.66(2)$  rad/ $\mu\text{s}$  soit un champ sur le site du muon  $H_{\mu} = 7.8(3)$  G, et des valeurs typiques de distributions de champ dipolaire nucléaire :  $\Delta_{OH} = 1.6(2)$  G et  $\Delta_{Cl} = 2.7(5)$  G.

Il est intéressant de noter que l'oscillation bien définie de  $P_{OH}$  permet de remonter à une valeur de champ dipolaire sur le site du muon  $H_{\mu}$  et par là même de définir une distance  $d_{\mu-H}$  entre le muon et l'atome d'hydrogène telle que :

$$d_{\mu-H} = \left( \frac{\mu_0 \hbar \gamma_{\mu} \gamma_H}{4\pi \omega_{OH}} \right)^{1/3} = 1.5 \text{ \AA} \quad (5.5)$$

La valeur de  $d_{\mu-H}$  offre la possibilité de pouvoir localiser assez précisément le muon dans la structure, au sein d'une région sphérique dont le rayon est fixé par  $d_{\mu-H}$ . Comme environ 75 % des muons s'arrêtent effectivement près d'un groupement  $\text{OH}^-$ , cette information est particulièrement utile et permettra notamment dans la suite d'estimer le champ dipolaire dû aux spins électroniques attendu.

La polarisation totale  $P(t)$  contient également une partie qui n'est pas découplée sous  $H_{LF} = 2500$  G (Fig. 5.7). Ce signal faiblement relaxant est donc d'origine dynamique – induit par les fluctuations des spins électroniques du système – et est simplement modélisé par une exponentielle décroissante.

La relaxation étant très faible, il n'est pas possible de clairement identifier les contributions respectives des deux sites de muons. La relaxation dynamique est donc modélisée par une unique

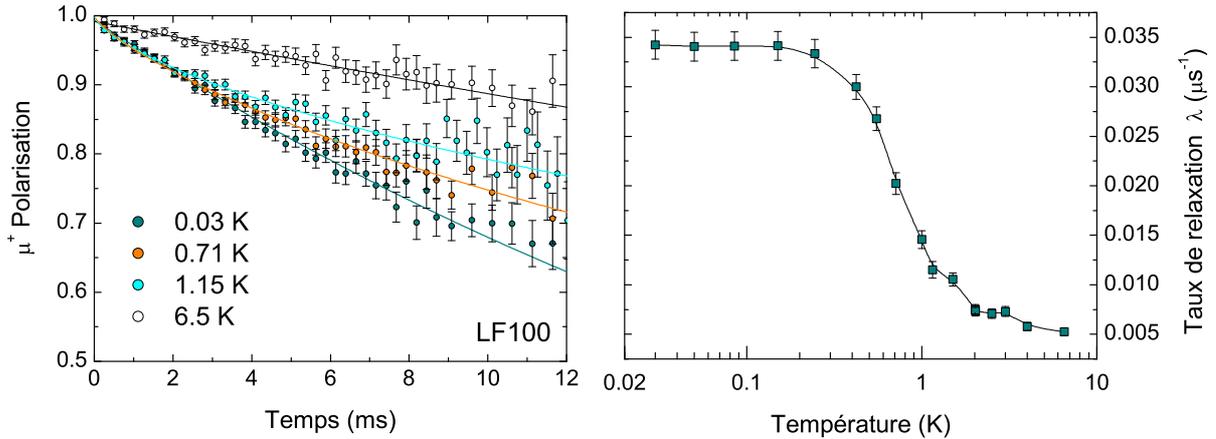


FIGURE 5.8 – Gauche : Polarisation du muon sous 100 G sélectionnées pour des températures caractéristiques pour l'échantillon Mg-herbertsmithite  $x = 0.92$ . Les lignes sont des ajustements en exponentielle étirée, dont sont extraits les taux de relaxations. Droite : Taux de relaxation en fonction de la température.

exponentielle étirée  $e^{-(\lambda t)^\beta}$  pour les deux sites ( $0.7 \leq \beta \leq 1.3$ ). La polarisation totale en champ nul est donc représentée par :

$$P(t) = P_{\text{nucl}}(t)e^{-(\lambda t)^\beta} \quad (5.6)$$

Cette polarisation reste identique entre 4 K et 0.05 K, hormis une légère différence de relaxation électronique. Aucune perte de polarisation ni aucune augmentation notable de la relaxation n'apparaît et ce, même à très basse température. À  $T = 50$  mK,  $P(t)$  reste dominée par les champs nucléaires, avec les spins électroniques  $S = \frac{1}{2}$  dans un état complètement fluctuant, démontrant ainsi sans ambiguïté un comportement de type liquide de spin pour les composés Mg-herbertsmithite avec  $x \sim 1$ .

Nous allons dans la suite nous intéresser plus particulièrement à la réponse dynamique induite par les spins électroniques, sondée par le taux de relaxation  $\lambda$ .

### 5.3 Étude de la dynamique de spin en température

Sous un champ longitudinal appliqué de 100 G, la contribution statique est découplée ( $P_{\text{nucl}}(t) = 1$ ) et le taux de relaxation  $\lambda = 1/T_1^\mu$  est directement obtenu d'après l'équation  $P(t) = e^{-(\lambda t)^\beta}$ . Un exemple d'évolution en température de  $P(t)$  ainsi que de  $\lambda$  sont montrés sur la figure 5.8. L'évolution de  $\lambda$  en température a été mesurée pour une série d'échantillons Zn/Mg-herbertsmithite de composition  $x$  variée, avec des taux de substitutions différents, et est représentée sur la figure 5.9.

Les  $1/T_1^\mu$  extraits suivent une tendance similaire pour toute la série d'échantillons sondés, laissant supposer une origine physique commune. Pour  $T \geq 2$  K,  $1/T_1^\mu$  est faible et constant en température, comme attendu pour un régime paramagnétique où la relaxation est dominée par des fluctuations magnétiques. Vers  $T \sim 1 - 2$  K,  $1/T_1^\mu$  subit une augmentation avant de se stabiliser à une valeur constante pour  $T \rightarrow 0$  ( $T \geq 30$  mK). Cette augmentation du  $1/T_1^\mu$  traduit un ralentissement de la dynamique mais de très faible ampleur comparé à celui attendu dans le cas d'une transition vers un état ordonné par exemple où les variations de  $1/T_1^\mu$  sont de plusieurs ordres de grandeur. À plus basse température, le plateau de relaxation observé traduit la persis-

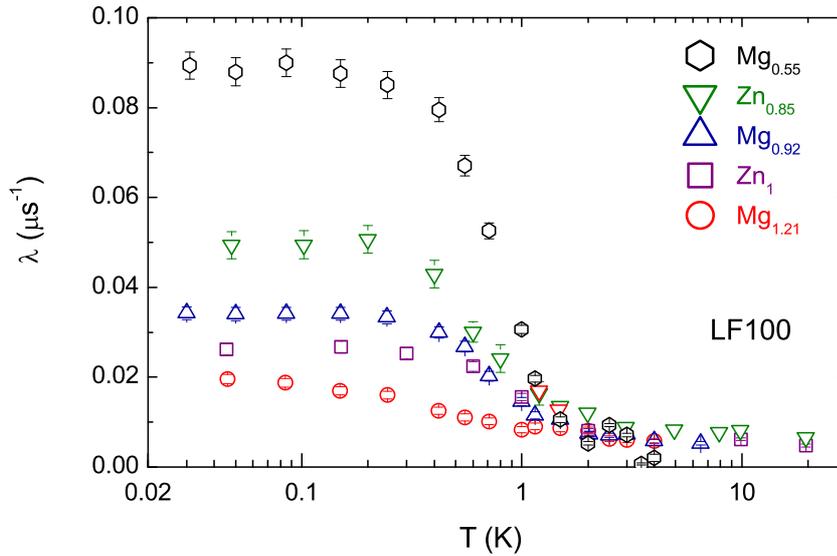


FIGURE 5.9 – Taux de relaxation en fonction de la température pour des composés Zn/Mg-herbertsmithite de composition  $x$  variée.

tance de fluctuations au sein du système, par opposition au cas d’une transition conventionnelle où le  $1/T_1^\mu$  diminuerait. Par ailleurs, l’analyse de  $P(t)$  en champ nul à  $T = 50$  mK a déjà écarté l’éventualité de tout gel magnétique, on ne peut donc pas attribuer ce léger ralentissement des fluctuations à une transition magnétique.

Cette relaxation observée en  $\mu$ SR contraste avec l’évolution en loi de puissance  $1/T_1 \sim T^{0.7}$  des spins du plan kagome sondée par RMN de l’ $^{17}\text{O}$  et apparaît donc incompatible, nécessitant une meilleure compréhension. S’il existe bien une similarité dans la dépendance en température de la relaxation parmi nos échantillons, ils se distinguent clairement de par la valeur du plateau de relaxation. Connaissant désormais précisément les taux de défauts Cu/Mg(Zn) au sein de la série d’échantillons, une meilleure compréhension de cette relaxation est envisageable.

**Origine de la relaxation.** Comme les taux de relaxation sur les plateaux ( $T \rightarrow 0$ ) varient suivant les échantillons, il est naturel de chercher à les relier à ce qui différencie effectivement ces échantillons. D’après nos analyses précédentes, on sait qu’ils diffèrent en particulier par leurs niveaux de dilution des plans kagome  $p$ , ainsi que par le nombre de cuivres en position interplan  $n$ . Les valeurs de  $\lambda$  pour  $T \rightarrow 0$ ,  $\lambda_0$ , en fonction de ces deux quantités sont illustrées séparément figure 5.10. En s’appuyant sur ces résultats, on peut suggérer trois scénarios *a priori* possibles quant à la source principale de la relaxation du muon :

- (1) *Spins interplans.* La figure 5.10 démontre une proportionnalité entre  $\lambda_0$  et  $n$  pour  $n < 0.3$ , où  $\lambda_0$  croît lorsque  $n$  augmente. Ceci laisse supposer une influence directe des défauts interplans sur la relaxation, avec une *absence de relaxation* dans l’hypothétique cas d’un taux de cuivre interplan nul ( $\lambda_0(n) \rightarrow 0$  quand  $n \rightarrow 0$ ).
- (2) *Effet direct des lacunes du plan kagome.* À l’inverse  $\lambda_0$  décroît lorsque  $p$ , le taux de défauts intraplan, croît. Les lacunes de spins du plan peuvent donc être écartées comme source directe possible de la relaxation.

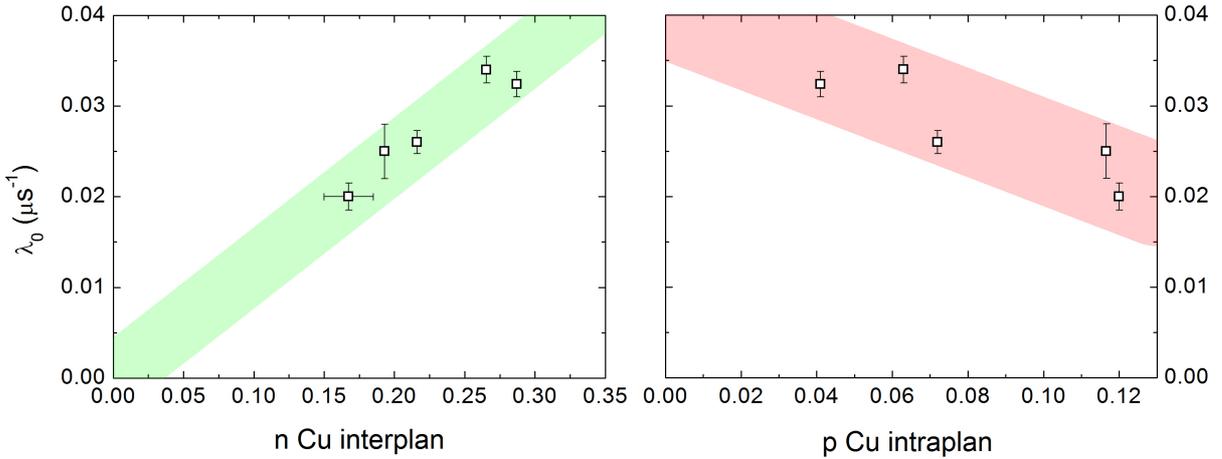


FIGURE 5.10 – Comportement de  $\lambda_0$  en fonction du taux de défauts interplan  $n$  (gauche) et de celui intraplan  $p$  (droite).

- (3) *Spins du plan kagome*. En revanche, il est envisageable que la relaxation provienne d'un phénomène physique associé à un plan kagome parfait. Dans ce scénario, une dilution plus importante du réseau – c'est-à-dire lorsque  $p$  augmente – pourrait affaiblir la relaxation et donc diminuer la valeur  $\lambda_0$  comme constatée expérimentalement.

Si les scénarios (1) et (3) restent donc tous les deux envisageables, nous allons exposer dans la suite une série d'arguments en faveur de l'hypothèse (1) qui montrent que le muon est couplé de façon dominante aux spins interplans.

## 5.4 Le muon : une sonde couplée au spin interplan

### 5.4.1 Susceptibilité locale

L'évolution en température de la susceptibilité locale vue par le muon,  $K^\mu$ , est représentée sur la figure 5.11. Celle-ci se comporte de la même façon que la réponse magnétique associée au cuivre interplan, à savoir selon une susceptibilité de type Curie-Weiss, avec une température de Curie-Weiss faible  $\theta_{\text{CW}} \sim 1$  K, alors que la susceptibilité des spins du plan kagome a un comportement opposé lorsque  $T$  diminue.

La constante de couplage  $A_\mu$  du muon peut être extraite de la pente de  $K^\mu$  en fonction de  $\chi_{\text{macro}}$ , qui est dominée par la susceptibilité d'un spin interplan dans cette gamme de température. La valeur obtenue,  $A_\mu = 0.08$  T/ $\mu_B$ , est d'une intensité comparable à celle attendue pour une interaction essentiellement dipolaire avec un spin  $S = \frac{1}{2}$  interplan. L'évolution de  $K^\mu(T)$  ainsi que cette valeur de couplage montre que le muon sonde principalement le magnétisme associé au spin interplan.

### 5.4.2 Temps de relaxation spin-réseau $T_1^\mu$ à haute température

Les techniques de RMN et de  $\mu\text{SR}$  permettent toutes les deux d'avoir accès à la même quantité physique, le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ . Dans l'hypothèse où le muon serait

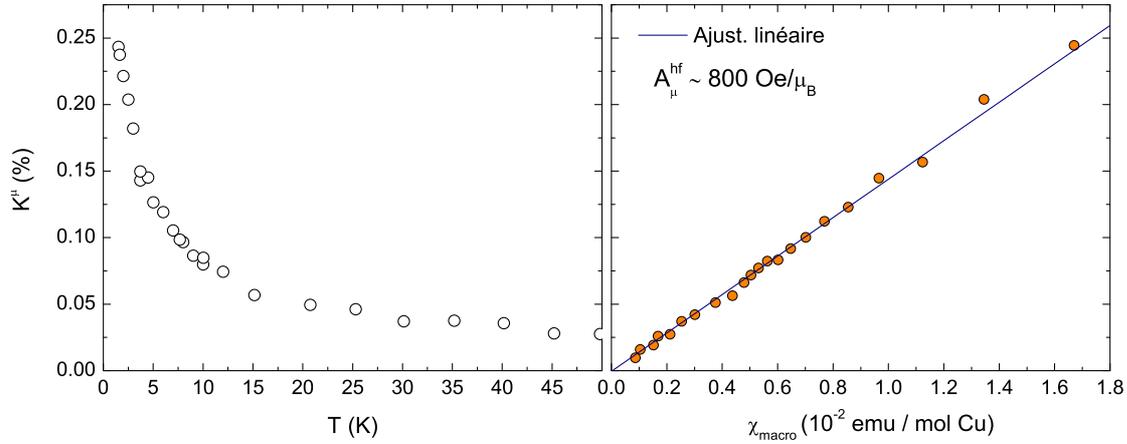


FIGURE 5.11 – Gauche : Susceptibilité locale  $K^\mu$  mesurée par  $\mu$ SR en fonction de la température [154]. Droite : Ajustement linéaire de  $K^\mu$  en fonction de  $\chi_{\text{macro}}$ .

couplé aux spins du plan kagome, nous pouvons donc comparer les valeurs des  $T_1$  sondés en RMN et en  $\mu$ SR. Connaissant les deux constantes de couplage  $A_\mu$  et  $A_{\text{hf}}^{17}$ , respectivement pour le muon et la sonde d' $^{17}\text{O}$ , la formule suivante estime le temps de relaxation  $T_1^\mu$  attendu d'après les mesures de RMN d' $^{17}\text{O}$  :

$$\frac{1}{T_1^\mu} = \frac{1}{T_1} \left( \frac{\gamma_\mu A_\mu}{\gamma_n^{17} A_{\text{hf}}^{17}} \right)^2 \quad (5.7)$$

En prenant en compte la valeur à haute température de  $T_1^{17} = 2.2$  ms, ainsi que le couplage  $A_{\text{hf}}^{17} = 7.0$  T/ $\mu_B$  [68], la formule ci-dessus donne une limite supérieure pour  $1/T_1^\mu$  telle que  $1/T_1^\mu \leq 3 \cdot 10^{-5} \mu\text{s}^{-1}$ , ce qui est environ 150 fois plus faible que la valeur effectivement mesurée  $1/T_1^\mu \sim 5 \cdot 10^{-3} \mu\text{s}^{-1}$ . Ceci suggère donc une source différente de relaxation pour chaque sonde, où  $^{17}\text{O}$  serait sensible aux spins du plan kagome tandis que le muon serait plutôt sensible aux spins interplans.

Dans le régime paramagnétique pour  $T \geq 2$  K, la valeur constante est théoriquement connue d'après la formule de Moriya [146], et fixée d'après le couplage  $J'$  du spin sondé avec ses proches voisins du plan kagome. Connaissant la valeur de  $1/T_1^\mu$  à haute température, nous procédons en sens opposé en déterminant cette constante de couplage  $J'$  entre le cuivre interplan et ses six proches voisins du plan kagome. La formule utilisée (voir chapitre 4 p76) est :

$$\frac{1}{T_1^\mu} = \frac{2\gamma_\mu^2 H_\mu^2 n}{\nu} \text{ avec } \nu = \frac{J'}{\hbar} \sqrt{\frac{4zS(S+1)}{3\pi}} \quad (5.8)$$

Le champ fluctuant sur le site du muon est estimé d'après la constante de couplage  $A_\mu$  déterminée précédemment tel que  $H_\mu = gA_\mu \sqrt{S(S+1)}/3 = 880$  G. Le facteur  $n$  provient de la dépendance linéaire issue de notre modèle (éq. 5.11). En prenant la valeur  $1/T_1^\mu \sim 5 \cdot 10^{-3} \mu\text{s}^{-1}$ , une valeur moyenne pour  $n$  de 0.22 et un nombre de spins plus proches voisins  $z = 6$ , on obtient un couplage  $J' \sim 3$  K.

Cette valeur se compare assez naturellement à l'ordre de grandeur vraisemblable de l'échange interplan présent dans le composé parent de l'herbertsmithite, la clinoatacamite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  où tous les sites Zn/Mg sont occupés par du Cu, donné par la température de transition magnétique

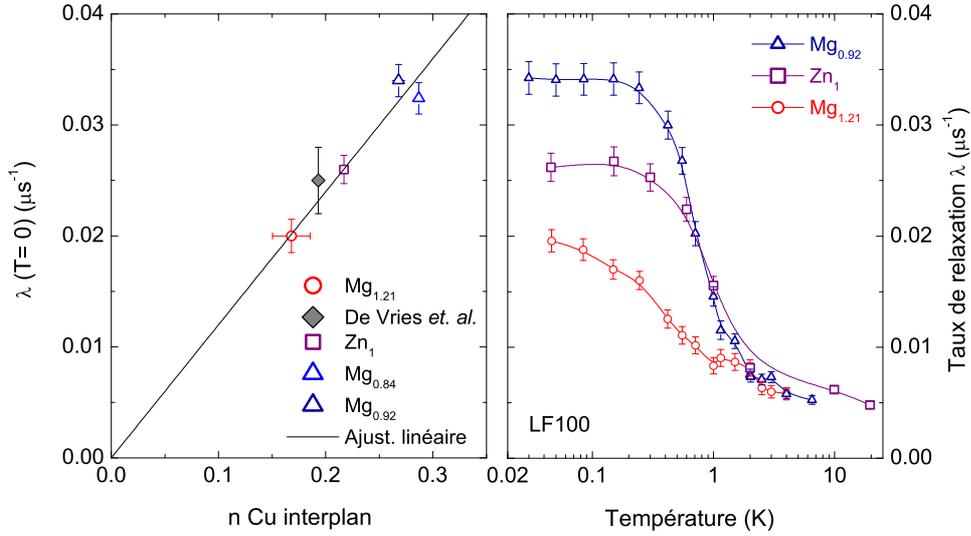


FIGURE 5.12 – Gauche : Valeur du plateau de relaxation en fonction du nombre  $n$  de spins interplan. La dépendance est linéaire pour des taux faibles de défauts  $n < 0.3$ . Le point gris est extrait de [152]. Droite : Taux de relaxation en fonction de la température pour quelques échantillons.

de ce composé  $T_C = 6$  K [56]. Notons que des calculs de DFT couplés à des calculs d’ondes de spin suggèrent un couplage interplan  $J' \sim 0.1J$  dans ce composé [155]. Cette valeur de relaxation à haute température est donc compatible avec un mécanisme de relaxation impliquant le renforcement des corrélations entre plans voisins via  $J'$ .

### 5.4.3 Évolution de la relaxation en fonction de la concentration en spins interplans

**Dilution faible.** Le comportement linéaire de  $\lambda_0(n)$  peut s’interpréter dans un modèle simple, où, du fait du taux relativement faible de défauts interplans  $n < 0.3$  d’une part, et de par la distance importante entre sites Zn ( $6.12 \text{ \AA}$ ) d’autre part, le système reste dans une limite diluée. On peut donc se placer dans l’hypothèse extrême où il existerait seulement deux sites dynamiques pour le muon avec deux taux de relaxation distincts ( $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ), un près d’un cuivre interplan ( $\lambda_1$ ) occupé par une fraction  $n$  des muons et autre loin du défaut occupé par la fraction restante  $1 - n$  ( $\lambda_2$ ). La polarisation totale sous champ devient alors :

$$P(t) = ne^{-\lambda_1 t} + (1 - n)e^{-\lambda_2 t} \quad (5.9)$$

Dans l’hypothèse où la relaxation due au spin interplan domine l’éventuelle contribution des plans kagome, on a  $\lambda_2 \rightarrow 0$ . De plus, cette relaxation reste expérimentalement de valeur faible, d’où  $\lambda_1 t \ll 1$ . Suivant ces approximations, l’expression de la polarisation devient :

$$P(t) \simeq n(1 - \lambda_1 t) + (1 - n) \quad (5.10)$$

$$\simeq 1 - n\lambda_1 t$$

$$P(t) \simeq e^{-n\lambda_1 t} \quad (5.11)$$

On obtient ainsi un taux de relaxation  $\lambda_0(n) = n\lambda_1$ , expliquant la linéarité de  $\lambda_0(n)$  (Fig. 5.12). L’extrapolation à zéro de  $\lambda_0(n)$  lorsque  $T \rightarrow 0$  constitue un argument fort en faveur d’un couplage dominant entre le muon et le spin interplan.

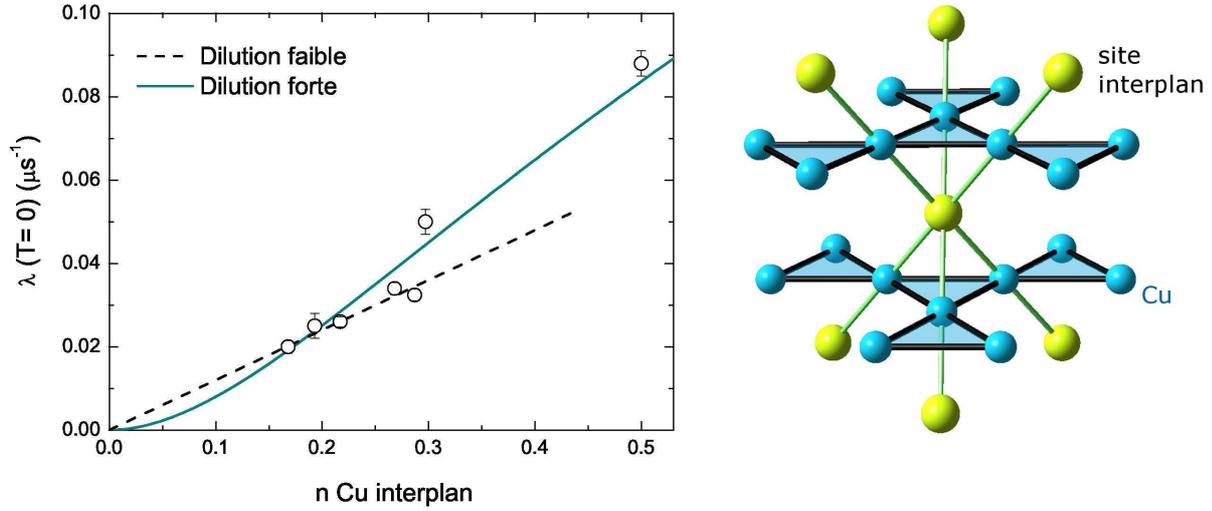


FIGURE 5.13 – Gauche : Évolution du taux de relaxation pour  $T \rightarrow 0$  dans le régime de faible et forte dilution. Droite : Schéma de la structure de l’herbertsmithite illustrant le nombre de voisins d’un site interplan.

**Dilution élevée.** Pour des taux de substitutions interplans plus élevés  $n \geq 0.3$ , on constate une déviation du comportement linéaire de  $\lambda_0(n)$ , avec une évolution plutôt représentée par  $n^2$ . Cette déviation peut être comprise en invoquant un mécanisme de relaxation impliquant nécessairement la présence de deux spins *interplans* proches voisins, contrairement au cas précédent de dilution faible. La probabilité que le muon soit implanté près d’un spin interplan est toujours  $n$ , mais il faut à présent considérer la présence ou non d’un défaut magnétique parmi les six sites interplans voisins (voir Fig. 5.13). La probabilité  $\mathcal{P}_i$  de chaque configuration possible à  $i$  voisins magnétiques ( $0 \leq i \leq 6$ ) est donnée d’après la loi binomiale en supposant une répartition aléatoire des défauts. Chaque configuration est affectée d’un taux de relaxation  $\lambda_i$  qui reste faible, et permet donc de réaliser l’approximation précédente pour exprimer le taux de relaxation total moyen :

$$\langle \lambda \rangle = \sum_i \mathcal{P}_i \lambda_i \quad (5.12)$$

Notons que dans ce modèle on considère la relaxation uniquement lorsqu’il existe *au moins* un voisin magnétique, ce qui impose la condition  $\mathcal{P}_0 = 0$ . Si l’on suppose pour simplification une valeur unique du taux de relaxation  $\lambda_i = \lambda_1$ , l’expression précédente devient :

$$\langle \lambda \rangle = n \lambda_1 \sum_{i=1}^6 \binom{6}{i} n^i (1-n)^{6-i} \quad (5.13)$$

Le résultat, montré figure 5.13, permet de représenter convenablement le comportement du taux de relaxation mesuré pour des fortes dilutions  $n \geq 0.3$ .

**Conclusion.** Finalement, d’après les arguments énoncés ci-dessus, nous proposons que le muon soit principalement sensible au comportement dynamique du spin interplan, créé par un échange Cu/Mg(Zn). Dans ce contexte, le ralentissement des fluctuations en dessous de  $T = 1 \sim 2$  K pourrait être attribué au renforcement des corrélations entre plans kagome au travers de l’interaction d’échange  $J'$ . Le fait que ces spins interplans soient suffisamment éloignés et que la valeur

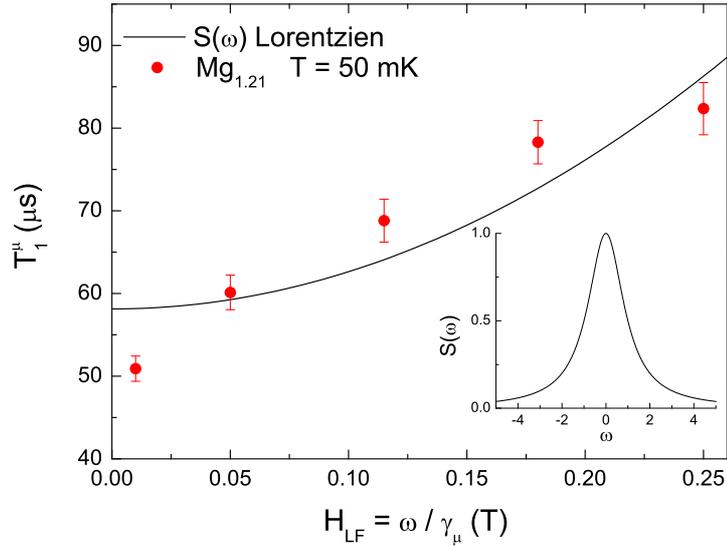


FIGURE 5.14 – Évolution du temps de relaxation spin-réseau  $T_1^\mu$  sous champ, avec un spectre d'excitations lorentzien.

de la longueur de corrélation soit faible dans ce système n'autorisent pas le gel magnétique de ces spins même pour  $T \ll J'$ .

L'évolution du taux de relaxation  $\lambda_0$  en fonction de  $n$  à forte dilution suggère l'existence d'un couplage entre deux défauts interplans, selon un processus encore indéterminé qui pourrait impliquer des spins du plan kagome. La dynamique sondée par le muon, bien que transmise par ce défaut, pourrait alors traduire de façon subtile un comportement physique issu des plans kagome.

## 5.5 Vers une interprétation de la relaxation

Afin de mieux comprendre le processus de relaxation sondé par le muon, nous avons étudié l'évolution de la relaxation en fonction du champ longitudinal appliqué  $H_{LF}$ . L'application du champ  $H_{LF}$  ( $H_{LF} \leq 0.25$  T) permet de sonder le spectre d'excitations du système  $\mathcal{S}(\omega)$  à basse énergie ( $\omega = \gamma_\mu H_{LF}$ ). On s'intéresse dans la suite à la dynamique dans le régime de fluctuations à basse température, pour  $T \leq 1$  K. La relaxation à plus haute température, dans le régime paramagnétique, est trop faible pour pouvoir extraire de façon précise la dépendance de  $T_1^\mu$  en fonction de  $H_{LF}$ .

Le spectre d'excitations du système se déduit de la fonction d'auto-corrélation de spin en temps  $\mathcal{S}(t) = \langle S(t)S(0) \rangle$ . Dans le modèle le plus simple, cette fonction de corrélation est modélisée par  $\mathcal{S}(t) = S^2 e^{-\nu t}$ , et le spectre obtenu est lorentzien, aboutissant à la variation du taux de relaxation  $\lambda_1$  avec le champ  $H_{LF}$  :

$$\lambda_1 = \frac{2\gamma_\mu^2 H_{\text{fluct}}^2 \nu}{\nu^2 + \gamma_\mu^2 H_{LF}^2} \quad (5.14)$$

où  $H_{\text{fluct}}$  est le champ fluctuant présent sur le site du muon et perpendiculaire au champ appliqué, et  $\nu$  la fréquence de fluctuations du système. Une telle expression représente en fait très mal la dépendance du  $T_1^\mu$  en  $H_{LF}$  dans le régime de basse température (Fig. 5.14). De plus, le champ fluctuant déduit,  $H_{\text{fluct}} \sim 20$  G, est trop faible par rapport à l'estimation minimale obtenue

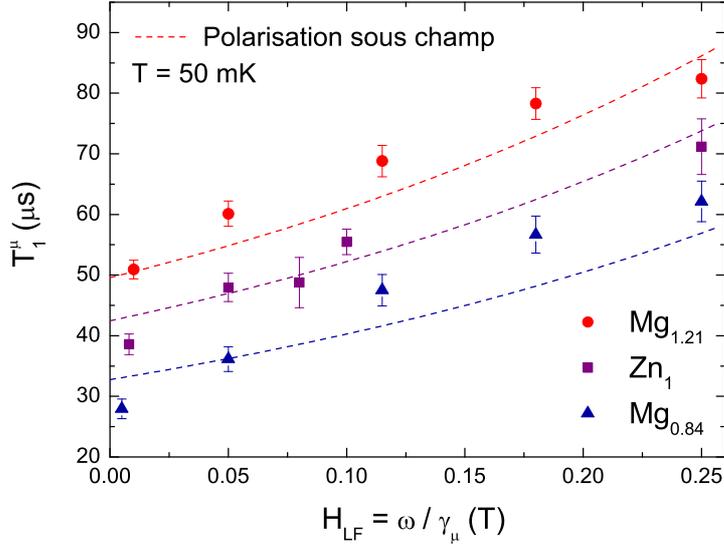


FIGURE 5.15 – Évolution du temps de relaxation spin-réseau  $T_1^\mu$  sous champ, avec un spectre d'excitations lorentzien en considérant une polarisation du spin interplan par le champ appliqué.

d'après la localisation probable du muon (cf. partie 5.2) qui donne une valeur minimale plutôt de l'ordre de 200 G.

Nous exposons dans la suite deux scénarios physiques pour justifier à la fois des faibles valeurs de  $\lambda_1$  constatées ainsi que de l'évolution de la relaxation sous champ.

**Effet de polarisation des spins interplans sous champ.** En supposant effectivement un spectre d'excitation lorentzien  $\tilde{\mathcal{S}}(\omega)$ , l'évolution de  $T_1^\mu$  sous champ peut être comprise en considérant l'effet du champ externe  $H_{LF}$  sur les spins interplans.

En effet, par effet Zeeman, les spins  $S = \frac{1}{2}$  des  $\text{Cu}^{2+}$  vont avoir tendance à se polariser dans la direction commune du champ et de la polarisation initiale des muons, réduisant de fait le champ fluctuant  $H_{\text{fluct}}$ . La polarisation d'un spin interplan faiblement couplé est modélisée dans une approche de champ moyen par une fonction de Brillouin prenant en compte les interactions par le terme  $\theta$ , déjà détaillée précédemment, selon la forme  $\mu_B \tanh [g\mu_B S H_{LF} / k_B(T + \theta)]$ . Le moment fluctuant est donc :

$$m^{\text{fluct}} = \mu_B \left( 1 - \tanh \left[ \frac{g\mu_B S H_{LF}}{k_B(T + \theta)} \right] \right) \quad (5.15)$$

Le moment d'un spin  $S = \frac{1}{2}$ ,  $m = \mu_B$ , est donc remplacé par  $m^{\text{fluct}}$ . Le champ fluctuant est ainsi réduit par rapport au champ sur site en champ nul  $H_\mu$ , selon  $H_{\text{fluct}} = m^{\text{fluct}} H_\mu / \mu_B$ . Le champ fluctuant  $H_\mu$  est fixé d'après la constante de couplage  $A_\mu$  déterminée précédemment. L'équation 5.14 devient à présent :

$$\lambda_1 = \frac{2\gamma_\mu^2 H_\mu^2 \nu}{\nu^2 + \gamma_\mu^2 H_{LF}^2} \left( 1 - \tanh \left[ \frac{g\mu_B S H_{LF}}{k_B(T + \theta)} \right] \right)^2 \quad (5.16)$$

Les ajustements réalisés à partir de cette nouvelle fonction, pour des échantillons à faible dilution telle que  $1/T_1^\mu = n\lambda_1$ , sont représentés figure 5.15. Bien que cette approche ne mène visiblement pas à des ajustements parfaits, elle permet toutefois de représenter la dépendance de  $T_1^\mu$  en champ pour les trois échantillons sondés, à partir d'un champ fluctuant ayant un sens physique

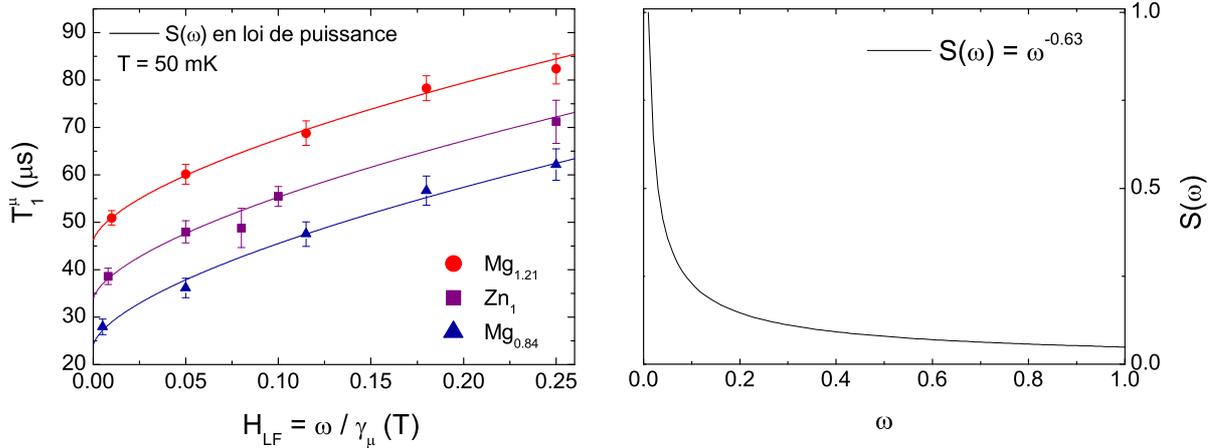


FIGURE 5.16 – Évolution du temps de relaxation spin-réseau  $T_1^\mu$  sous champ, avec un spectre d'excitations en loi de puissance.

et avec *seulement deux* paramètres partagés :  $\nu = 100 \pm 20$  GHz, fréquence typique d'un régime paramagnétique correspondant à un couplage de  $\sim 1$  K, et  $\theta = 0.7 \pm 0.2$  K en accord à la fois avec les mesures d'aimantation précédentes et avec l'échelle d'énergie de 1 K observée en dynamique lorsque les fluctuations ralentissent.

**Dynamique critique.** En s'inspirant des modèles développés par A. Keren *et al.* dans le cas du composé pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [156], on peut envisager une fonction d'auto-corrélation de spin en temps non exponentielle, plutôt en loi de puissance de la forme  $\mathcal{S}(t) \sim (1/t)^{1-\alpha}$ , le spectre d'excitations obtenu par transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation  $\mathcal{S}(t)$  donne  $T_1^\mu \sim \omega^\alpha$ . Dans cette approche, l'évolution de  $T_1^\mu$  en champ est modélisée par :

$$T_1^\mu = T_1^0(n) + A \cdot \omega^\alpha \quad (5.17)$$

où  $T_1^0(n)$  est la contribution à la relaxation pour  $\omega = 0$  variant suivant les échantillons. Les ajustements sont bien meilleurs dans cette approche, et déterminent une valeur de  $\alpha = 0.63$  (Fig. 5.16). Cette valeur singulière peut être comparée aux mesures de la susceptibilité dynamique  $\chi''$  par diffusion de neutrons [69], même si les fréquences sont très différentes. Les auteurs de cet article supposent une relation particulière pour  $\chi''$ , du type  $\chi'' T^\alpha \sim (T/\omega)^\alpha \tanh(\omega/\beta T)$  avec un exposant  $\alpha = 0.66$ . D'après la relation de fluctuation-dissipation, le  $T_1^\mu$  sondé en  $\mu\text{SR}$  s'exprime directement en fonction de  $\chi''$  suivant  $1/T_1 \sim k_B T \chi'' / \omega$  (cf. chapitre 4 p72). Dans la limite des faibles fréquences accessibles en  $\mu\text{SR}$ , la loi proposée donnerait ici  $1/T_1^\mu \sim \omega^{-\alpha}$ . L'exposant déterminé par  $\mu\text{SR}$ ,  $\alpha = 0.63$ , est donc en bon accord avec la valeur rapportée par diffusion de neutrons. Bien que la compréhension physique d'une telle loi ne soit pas encore clairement établie, nous discutons dans la suite de pistes de réflexion dans le cadre de notre interprétation.

L'origine physique de cette loi particulière pourrait provenir d'une distribution de valeurs de couplages, de la forme  $P(J) \sim 1/J^\alpha$ , comme invoquée pour des systèmes désordonnés tels que le composé fermions lourds  $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.5})_2\text{Si}_2$  [157, 158]. Dans notre cas, cette distribution de couplages pourrait concerner le couplage faible entre spins interplans et résulter des multiples configurations possibles à plusieurs voisins. Par ailleurs, on pourrait se poser la question de la dimension effective d'un tel système de spins interplans faiblement connecté. Ces spins étant structurellement assez éloignés, ainsi qu'en relativement faible quantité, il est possible qu'il n'existe souvent qu'un unique plus court chemin d'interaction entre deux spins interplans. Ainsi,

la dynamique associée à cet ensemble de spins pourrait peut-être se rapprocher de celle d'un système unidimensionnel, dans lequel un spectre d'excitations en loi de puissance a également été observé [159].

La seconde hypothèse pour expliquer l'origine physique de cette loi provient de l'existence d'un régime quantique critique. Elle a en effet été attribuée à la proximité d'une transition de phase quantique dans le verre de spins  $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{CuO}_4$  [160]. L'hypothèse d'un régime critique pourrait évidemment s'appliquer au cas de l'herbertsmithite où la valeur de l'interaction de DM localise ce système proche d'un point critique quantique. Les modèles de liquides de spin algébriques sont aussi sans doute susceptibles de générer de telles fluctuations. Dans ce scénario, la dynamique du plan kagome serait sondée de façon indirecte par un mécanisme qui reste à élucider, par l'intermédiaire du couplage entre deux spins interplans dont le chemin d'échange fait effectivement intervenir les spins du plan (voir Fig. 5.13). Notons qu'une telle dépendance du taux de relaxation a également été observée en  $\mu\text{SR}$  dans le cas d'une chaîne antiferromagnétique de spins  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg avec  $\alpha = 0.35$  [159]. À une dimension, les excitations d'un tel système sont bien établies, il s'agit d'un continuum d'excitations dû aux spinons. Le fondamental du réseau kagome antiferromagnétique pourrait également présenter des excitations de type spinons.

## 5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une synthèse des résultats de diffraction de rayons X, d'analyses chimiques ICP, d'aimantation et de RMN, permettant d'évaluer *quantitativement* la présence de substitutions Cu/Mg dans le composé kagome Mg-herbertsmithite  $\text{Cu}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . Ces résultats confirment la présence de spins en position interplan à hauteur de 15–30 % déjà rapportée dans le composé analogue Zn-herbertsmithite, et apportent de plus la confirmation de la présence de lacunes de spin dans le plan kagome à hauteur de 5–12 % suivant les échantillons, dans un contexte où cette présence est très débattue.

Nos études de  $\mu\text{SR}$  à très basse température ont permis de démontrer l'existence d'un régime de liquide de spin dans ce composé jusqu'à  $T = 20$  mK, soit  $J/10^4$ , le rendant par conséquent candidat pour l'identification des phases de liquides de spin proposées pour l'Hamiltonien Heisenberg de spins  $S = \frac{1}{2}$  sur le réseau kagome de dimension  $D = 2$ .

Nous avons montré que le muon est principalement couplé aux spins interplans dans les composés Zn/Mg-herbertsmithite. La présence des plateaux de relaxation observés en  $\mu\text{SR}$ , qui contrastent nettement avec la dynamique critique des spins du plan kagome sondée par RMN de  $^{17}\text{O}$ , est ainsi directement attribuable aux spins interplans. Cependant, la physique issue du plan kagome pourrait être sondée de façon indirecte par l'intermédiaire de ces défauts et apparaître au travers de l'existence d'un spectre d'excitations particulier en loi de puissance, compatible avec les mesures de  $\mu\text{SR}$  et de diffusion de neutrons.

En s'appuyant sur une série d'échantillons Mg-herbertsmithite de compositions variées, présentant des taux de substitutions différents et bien caractérisés, nous avons montré qu'il était possible de révéler le comportement intrinsèque des plans kagome par extrapolation à la limite d'un taux de défauts interplan nul.

## Quatrième partie

# Kapellasite et Haydéite : des composés kagome $S = \frac{1}{2}$ à interactions en compétition



## Chapitre 6

# Kapellasite-Haydéite : de nouveaux composés kagome quantiques

Dans ce chapitre, nous introduisons deux nouveaux composés kagome de spin  $S = \frac{1}{2}$ , la kapellasite et l'haydéite, qui feront l'objet de cette partie de la thèse. Découverts en 2006 au Chili (haydéite) et en Grèce (kapellasite), ils ont été récemment synthétisés par nos collaborateurs R. H. Colman *et al.* [161, 92]. La première partie du chapitre s'attache à décrire la structure de ces deux composés ainsi que leurs propriétés magnétiques attendues d'après cette structure. Nous abordons ensuite la caractérisation de ces composés dans laquelle nos études de RMN ont apporté une contribution essentielle.

### 6.1 Une structure cristallographique bidimensionnelle

La kapellasite et l'haydéite possèdent la même structure cristallographique, appartenant au groupe d'espace trigonal  $P\bar{3}m1$ , déterminée à partir du diagramme de diffraction de neutrons [92]. Ce sont deux composés à base de cuivre qui forment un réseau kagome, de formules chimiques respectives  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  et  $\text{Cu}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . La présence d'un axe de symétrie d'ordre 3 au centre d'un triangle de Cu garantit l'existence d'un réseau kagome parfait. La structure s'organise en plans triangulaires constitués d'ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = \frac{1}{2}$ ) et  $\text{Zn}^{2+}$  (ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) ( $S = 0$ ), empilés suivant l'axe  $c$  perpendiculaire à ces plans et reliés par des liaisons chimiques OH–Cl faibles de type liaison hydrogène (Fig. 6.1). La faiblesse de ces liaisons garantit le caractère fortement bidimensionnel de cette structure. La forme en feuillets des cristaux à l'échelle micrométrique en est une manifestation (Fig. 6.2).

Au sein d'un plan, il existe deux sites cristallographiques pour les ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ) avec des géométries octaédriques locales différentes : le site kagome (position de Wyckoff  $3f$ ) et le site hexagonal (position  $1b$ ), représentés figure 6.3 ; les distances inter-atomiques avec les anions proches voisins sont reportées dans le tableau 6.1.

L'environnement octaédrique du site kagome est formé par quatre groupes  $\text{OH}^-$  et deux  $\text{Cl}^-$  avec un allongement le long de l'axe Cl–Cu–Cl, évaluée par le rapport M–Cl/M–O donné dans le tableau 6.1. L'environnement du site hexagonal est quant à lui composé uniquement de six groupes  $\text{OH}^-$ , avec des distances Cu–O équivalentes.

Cette forme de cristaux contraste avec la structure tridimensionnelle de l'herberstmithite, où les plans kagome sont liés par des liaisons covalentes. De plus, la distance Cu–Cu interplan est encore plus grande dans le cas de la structure kapellasite (5.68 Å contre 5.08 Å), accentuant son caractère bidimensionnel.

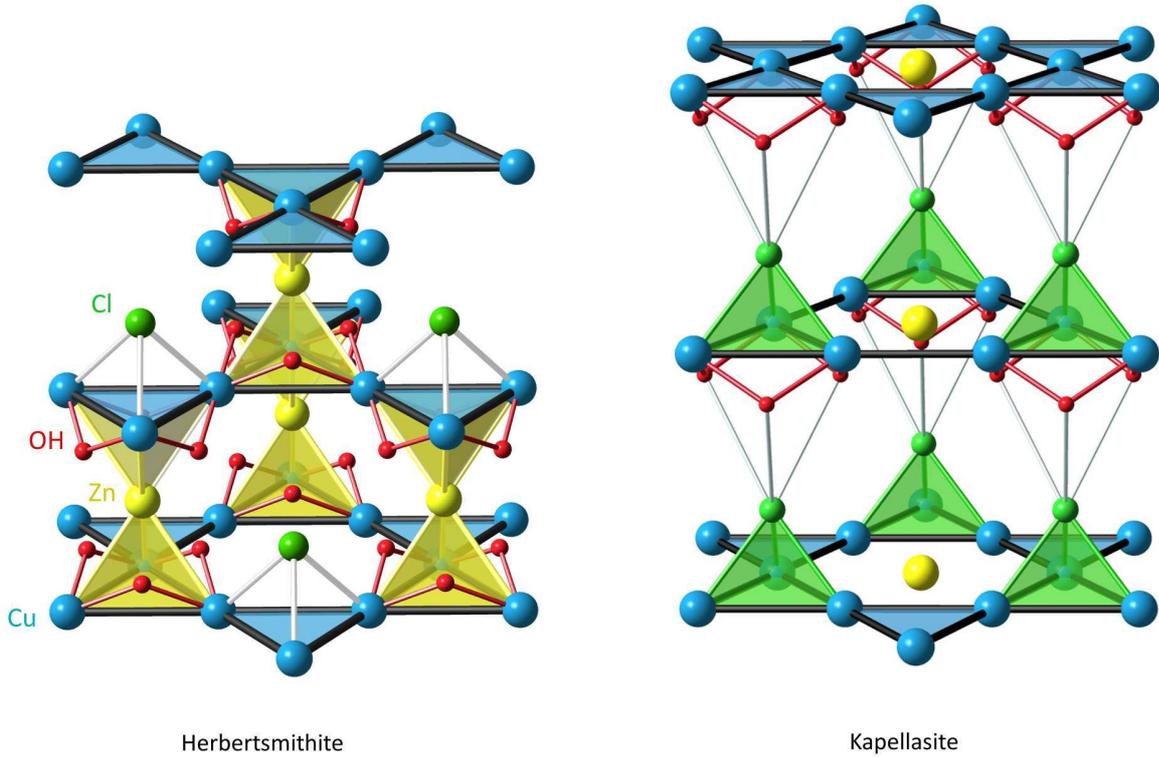


FIGURE 6.1 – Représentation des structures cristallographiques de l’herbertsmithite (gauche) et de la kapellasite/haydéite (droite). Les plans kagome de cuivre ( $S = \frac{1}{2}$ ) sont dans le premier cas reliés par un atome non-magnétique de zinc, alors que dans le cas de la kapellasite seules des liaisons faibles OH-Cl de type hydrogène assurent la connexion entre plans.

Enfin, l’absence de site cationique inter-plan exclut la possibilité d’avoir un défaut magnétique issu d’un échange Cu/Zn venant coupler les deux plans et brisant ainsi localement la bidimensionnalité magnétique.

## 6.2 Stabilisation du réseau kagome par effet Jahn-Teller

Le champ cristallin associé à l’environnement octaédrique lève la dégénérescence des orbitales  $d$  en deux niveaux d’énergie,  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) et  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ). Dans le cas d’une légère distorsion de l’octaèdre, la dégénérescence de chaque niveau  $e_g$  et  $t_{2g}$  est à nouveau levée (Fig. 6.4). Ainsi, lorsque l’ion métallique du complexe octaédrique possède un nombre d’électrons de valence *pair*, cette distorsion n’apporte aucun gain énergétique. En revanche, pour un nombre d’électrons *impair*, l’abaissement d’énergie de l’orbitale  $d_{z^2}$  rend cette distorsion énergétiquement favorable : il s’agit de l’effet Jahn-Teller [162, 163].

Les configurations électroniques des deux ions métalliques présents  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  sont respectivement  $[Ar] 3d^{10}$  et  $[Ar] 3d^9$ . Le nombre d’électrons de la couche  $d$  des ions  $Cu^{2+}$  est impair, ce sont donc des ions actifs Jahn-Teller : il est énergétiquement plus favorable pour eux d’occuper des sites octaédriques kagome distordus. Au contraire, les ions  $Zn^{2+}$  ont leur couche  $d$  remplie, et n’ont donc pas de site préférentiel. Le réseau magnétique kagome repose donc sur la ségrégation Jahn-Teller des ions  $Cu^{2+}$  au sein d’un réseau triangulaire d’ions  $Zn^{2+}$  diamagnétiques.

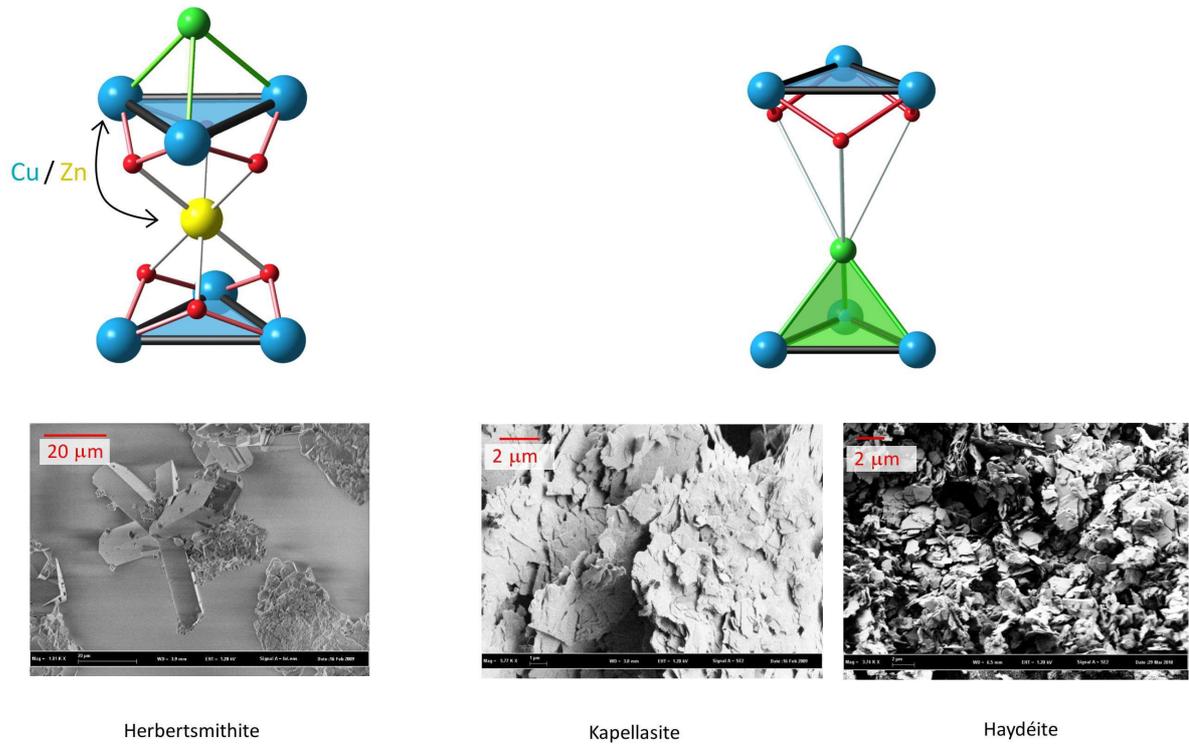


FIGURE 6.2 – Haut : Environnement cristalllographique d'un site interplan. À gauche, la structure de l'herbertsmithite dont la liaison chimique entre plans est assurée par l'atome de Zn ( $S = 0$ ), qui peut ponctuellement être l'origine d'un défaut lorsque Zn est remplacé par Cu ( $S = \frac{1}{2}$ ). À droite, la structure de la kapellasilite/haydéite ne possède pas de position atomique inter-plan semblable. Bas : Images de microscopie SEM montrant des cristaux d'herbertsmithite (gauche) soulignant sa structure tridimensionnelle, ainsi que ceux de la kapellasilite et de l'haydéite (droite), dont leur forme plate confirme le caractère plus bidimensionnel de leur structure.

Site	Lien	Zn-herbert.	Mg-herbert.	kapellasilite	haydéite
kagome	M-Cl	2.763 Å	2.765 Å	2.703 Å	2.747 Å
	M-O	1.985 Å	1.988 Å	2.006 Å	1.987 Å
	M-Cl / M-O	1.392	1.391	1.347	1.382
hexagonal	M-O	2.109 Å	2.100 Å	2.118 Å	2.114 Å

TABLE 6.1 – Comparaison des distances M-Cl(O) entre les deux environnements locaux kagome et hexagonal de Cu et Zn/Mg entre les systèmes Zn/Mg-herbertsmithite et kapellasilite/haydéite, où M est l'ion métallique  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  [92].

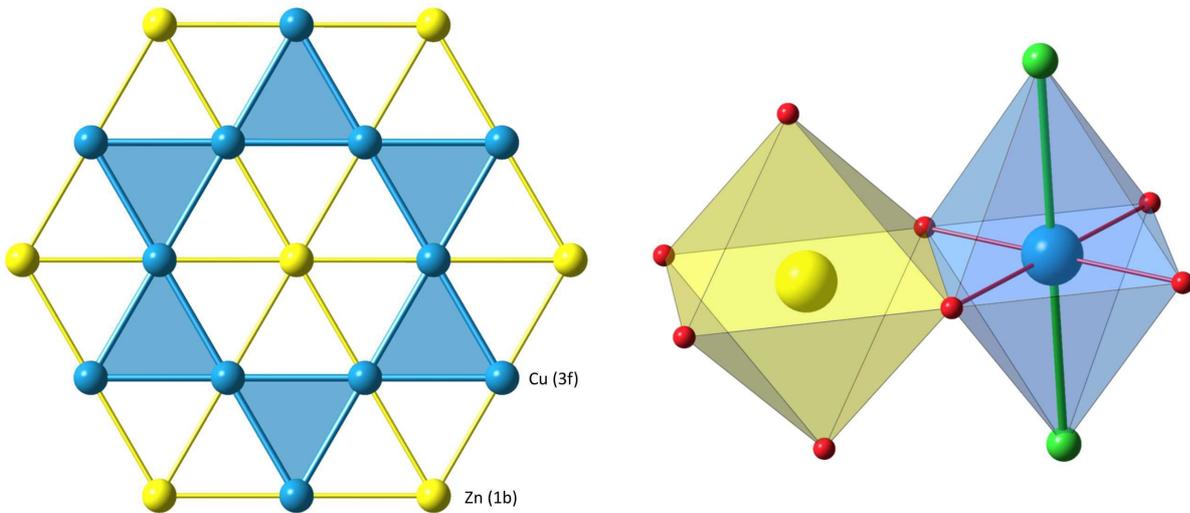


FIGURE 6.3 – Gauche : Plans Cu/Zn de la kapellasite. Le réseau kagome magnétique est formé grâce à l'arrangement spécifique des ions  $\text{Cu}^{2+}$  au sein d'un réseau de  $\text{Zn}^{2+}$ . Droite : Environnements locaux du site hexagonal  $1b$  du Zn et kagome  $3f$  du Cu. La distorsion plus importante de l'octaèdre du site kagome favorise une occupation par les ions magnétiques  $\text{Cu}^{2+}$  par effet Jahn-Teller.

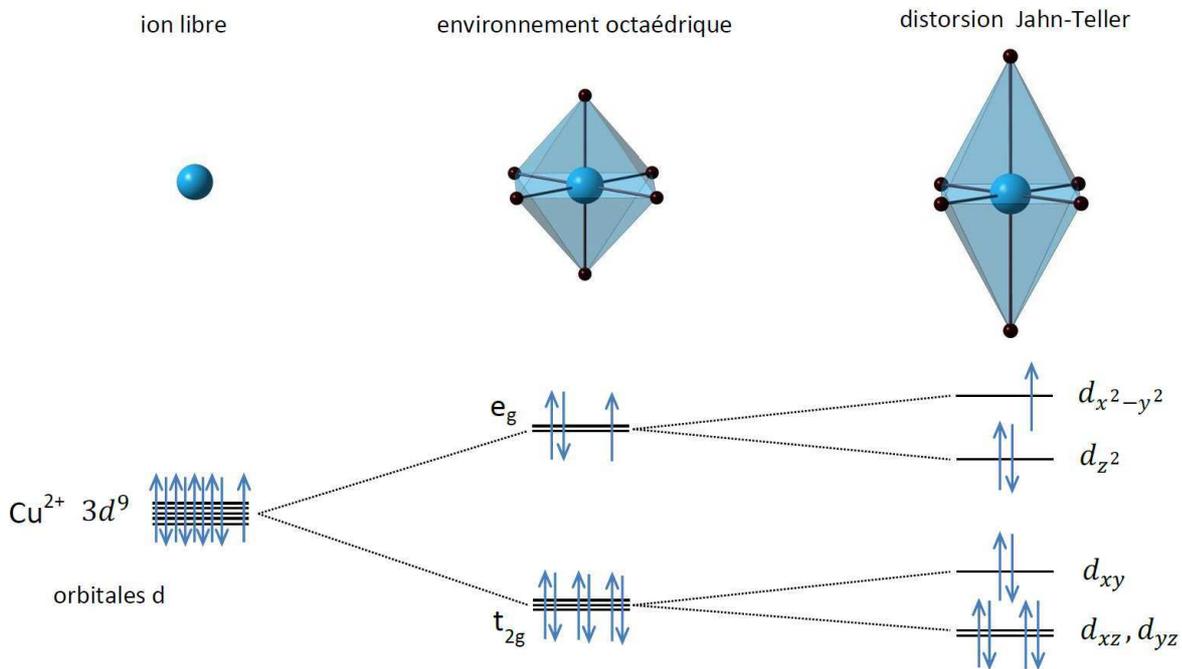


FIGURE 6.4 – Haut : Représentation de la géométrie de l'environnement local pour un ion libre, un complexe octaédrique et un complexe octaédrique distordu par effet Jahn-Teller. Bas : Diagramme d'énergie des orbitales de l'ion magnétique  $\text{Cu}^{2+}$  pour chaque environnement. Comme  $\text{Cu}^{2+}$  possède une configuration électronique de couche externe  $3d^9$ , la distorsion Jahn-Teller est favorable, contrairement au cas de  $\text{Zn}^{2+}$  avec une configuration  $3d^{10}$ .

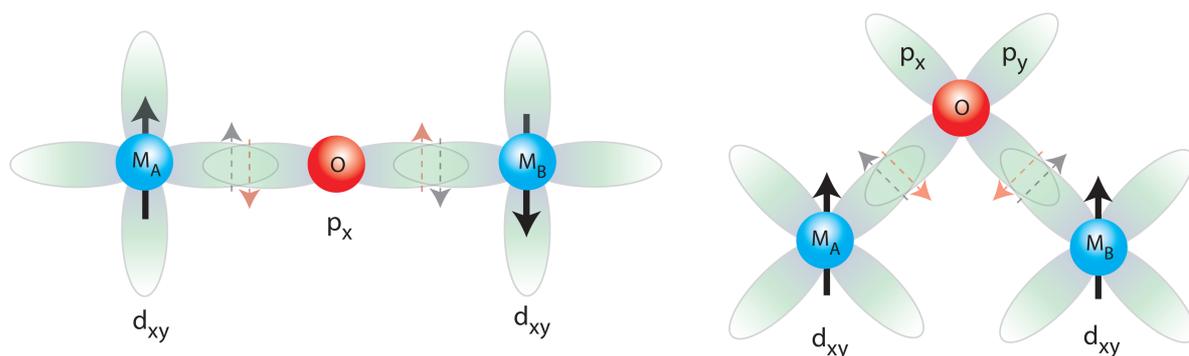


FIGURE 6.5 – Schéma des recouvrements orbitaux illustrant un mécanisme de superéchange pour une liaison  $M_A-O-M_B$ , où  $M$  est un ion métallique. Un angle  $M_A-O-M_B$  de  $180^\circ$  favorise un couplage antiferromagnétique, alors qu'un angle de  $90^\circ$  favorise plutôt un couplage ferromagnétique (d'après [164]).

Le rapport  $M-Cl/M-O$  donné dans le tableau 6.1 permet de comparer l'importance de la distorsion du site octaédrique kagome entre la structure de la kapellasite/haydéite et celle de l'herbertsmithite, variant de 1.392 à 1.347. Comme un environnement plus distordu implique un abaissement du niveau d'énergie des ions  $Cu^{2+}$  – contrairement aux ions diamagnétiques  $Zn^{2+}$  –, on s'attend à ce qu'un rapport important indique un taux d'échange entre  $Cu$  et  $Zn/Mg$  plus faible, de sorte qu'un classement des composés par ordre croissant de taux d'échanges attendus puisse être *a priori* envisagé :

$$Zn/Mg\text{-herbertsmithite} < \text{haydéite} < \text{kapellasite}$$

### 6.3 Chemins d'échange

Dans les composés isolants, les propriétés magnétiques dépendent de l'intégrale d'échange. Dans nos composés, comme dans de nombreux oxydes, la valeur de l'échange est déterminée par le couplage entre cations magnétiques ( $Cu^{2+}$ ), via un anion non-magnétique ( $O^{2-}$ ), selon le mécanisme dit de superéchange [165, 166, 167].

Dans le cadre des règles de Goodenough-Kanamori [168, 169, 170], les chemins d'échange ainsi que le degré de remplissage des orbitales des ions magnétiques en jeu déterminent la valeur et le signe des intégrales d'échanges. Elles prédisent que dans le cas d'un couplage entre deux ions avec des orbitales à demi-remplies ( $Cu^{2+}$ ) via un anion non magnétique ( $O^{2-}$ ) selon un angle de  $180^\circ$ , l'échange résultant est de nature antiferromagnétique (Fig.6.5). Citons pour exemple le cas des cuprates supraconducteurs où le réseau carré des plans de  $CuO_2$  assure justement une liaison  $Cu-O-Cu$  proche de  $180^\circ$ , avec des interactions d'échanges fortement antiferromagnétiques  $J \sim 1500 - 2000$  K [171, 172].

En revanche, lorsque l'angle de liaison  $Cu-O-Cu$  est de  $90^\circ$ , les orbitales  $d$  des cuivres en jeu ne recouvrent pas la même orbitale  $p$  de l'oxygène, ce qui conduit à un échange résultant de nature ferromagnétique.

La situation devient plus complexe lorsque l'angle de liaison s'écarte de ces valeurs extrêmes ou bien si la géométrie des orbitales considérées favorise un mécanisme différent du superéchange. Dans le cas des structures étudiées (herbertsmithite, kapellasite, haydéite), l'interaction d'échange entre deux  $Cu^{2+}$  plus proches voisins est *a priori* définie d'après deux chemins d'échanges, un premier via un groupe hydroxyle  $OH^-$  et un second moins favorable via l'ion  $Cl^-$  (Fig. 6.6). Le fait que l'interaction se fasse notamment via un groupe  $OH^-$  et non par l'intermé-

diaire d'un anion d'oxygène seul est aussi un paramètre à prendre en considération [173].

Des calculs de DFT (*Density Functional Theory* [174]) pour des complexes de cuivre, doté d'une partie centrale de géométrie similaire à celle du cubane, où le groupement OH est lié à deux Cu (Cu-[ $\mu_2$ OH]-Cu), montre qu'un couplage dominant ferromagnétique apparait pour une valeur d'angle  $\phi$  comprise entre  $110^\circ$  et  $120^\circ$  [175] (Fig. 6.6). Si le groupement OH est lié à trois Cu (Cu-[ $\mu_3$ OH]-Cu), des études expérimentales à partir des mêmes composés montrent que l'angle critique au-dessous duquel un couplage ferromagnétique apparait est plutôt  $\phi \sim 101^\circ - 105^\circ$  [176, 177, 56].

Dans le cas de l'herbertsmithite, l'angle Cu-OH-Cu de  $119^\circ$  correspond à une interaction antiferromagnétique  $J = 190$  K. Pour la structure de la kapellasite/haydéite, l'angle Cu-OH-Cu est de  $104.5^\circ$  [92]; on s'attend donc à une forte réduction du caractère antiferromagnétique de l'échange. Pour cette dernière structure, la situation est intermédiaire puisque le groupe OH<sup>-</sup> pont chimiquement trois ions, deux Cu<sup>2+</sup> magnétiques et un Zn<sup>2+</sup> non magnétique (Fig. 6.6). Toutefois, dans les deux cas la valeur faible de l'angle Cu-OH-Cu de  $104.5^\circ$  est proche ou inférieure à  $\phi$ , suggérant donc une contribution ferromagnétique importante, voire dominante.

Finalement, dans une première approche basée sur la géométrie locale, l'échange attendu est certainement réduit par rapport à celui de 190 K dans l'herbertsmithite, et peut-être de nature ferromagnétique. C'est en effet ce que nous allons trouver expérimentalement par la suite. Dans ce contexte, il est naturel que la physique de ces systèmes soit plus sensible à d'éventuels échanges seconds voisins, qui ne seraient alors plus négligeables par rapport à l'échange premiers voisins.

## 6.4 Structure électronique : Étude par DFT

Le calcul des structures électroniques de la kapellasite et de l'haydéite par DFT a été réalisé par O. Janson *et al.* [178], et ce avant même la synthèse chimique de ces composés en laboratoire. Ils sont donc obtenus en supposant une structure initialement déterminée à partir de minéraux naturels protonés [179], avec en particulier une distance O-H,  $d_{\text{OH}}$ , de  $d_{\text{OH}} = 0.79$  Å. Cette distance, dont les auteurs soulignent la difficulté de sa détermination par rayons x, s'avère cruciale quant à l'évaluation des intégrales d'échanges. Ainsi, les calculs de DFT sont réalisés pour une valeur optimale  $d_{\text{OH}} \sim 1$  Å, qui minimise l'énergie totale.

Les bandes électroniques ont été obtenues dans l'approximation de la LDA (*Local Density Approximation*). Chaque maille comporte trois ions Cu<sup>2+</sup> avec un électron célibataire, donnant donc trois bandes électroniques au niveau de Fermi (Fig. 6.7). Chaque bande provient de la liaison chimique entre Cu<sup>2+</sup> et O<sup>2-</sup>, à travers une orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre et une orbitale hybridée  $2p_\sigma$  de l'oxygène. La liaison moléculaire correspondante donne ainsi lieu à un demi-remplissage de la bande anti-liante ( $dp_\sigma^*$ ) (Fig. 6.7), autorisant un modèle effectif à une bande, de façon similaire au cas des cuprates supraconducteurs [180, 181].

Deux observations peuvent être faites d'après la structure de bande obtenue : 1) La dispersion le long du chemin  $\Gamma - A$  (perpendiculaire aux plans kagome) est quasiment absente, ce qui confirme le caractère bidimensionnel des deux composés. 2) Les bandes au niveau de Fermi étant à demi-remplies, ces systèmes électroniques devraient être de nature métallique. Ce deuxième point est contredit par l'expérience qui montre le caractère fortement isolant de ces minéraux. Ce désaccord s'explique par la présence d'une forte répulsion coulombienne sur site qui n'est pas prise en compte dans le cadre de ces calculs.

Pour prendre en compte ces corrélations, il est nécessaire de se placer dans l'approximation

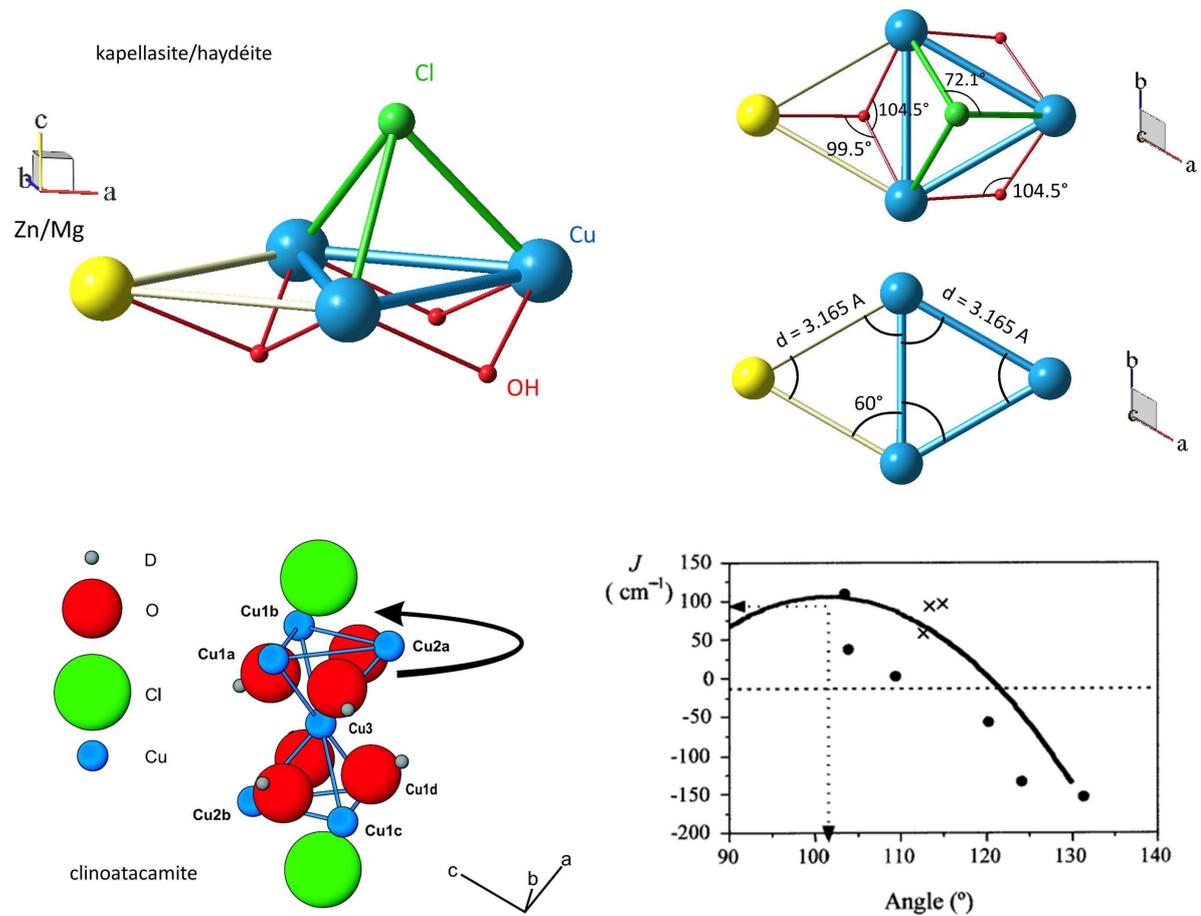


FIGURE 6.6 – Haut : Structure locale de la kapellasiite/haydéite suivant différentes directions spatiales, avec les angles des liaisons. Bas : Structure locale de la clinoatacamite (gauche). Un groupement OH pontre trois atomes de cuivre (extrait de [56]). Calcul de DFT montrant la dépendance de l'interaction d'échange  $J$  en fonction de l'angle Cu- $[\mu_2\text{OH}]$ -Cu (ligne pleine) et points expérimentaux déterminés à partir de plusieurs composés (points et croix) (droite). En dessous de  $\phi = 110^\circ$ , l'échange est de nature ferromagnétique (extrait de [175]).

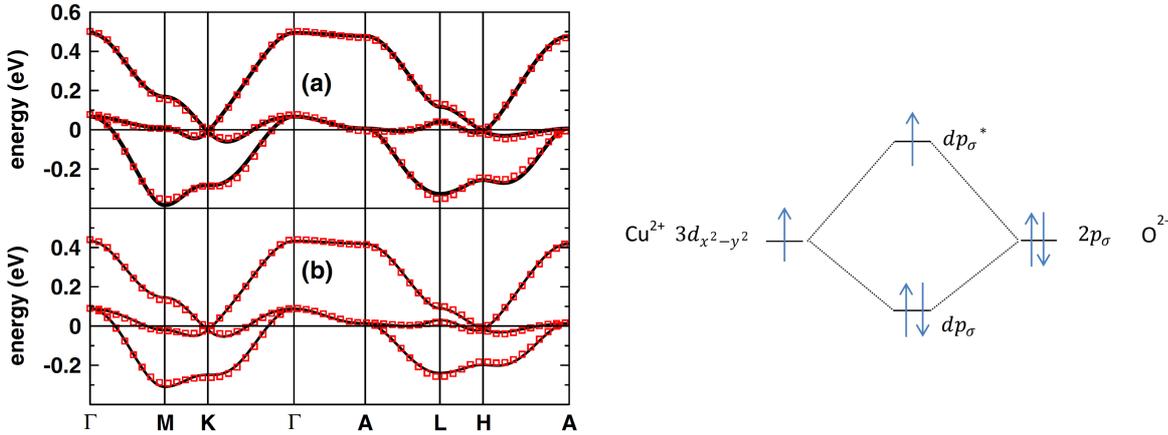


FIGURE 6.7 – Gauche : Structure de bandes (lignes) établie par DFT de la kapellasite (a) et de l’haydéite (b), extrait de [178]. Les carrés rouges représentent l’ajustement des bandes d’énergie obtenues dans le cadre d’un modèle de liaisons fortes. Droite : Diagramme de liaison moléculaire entre un ion  $\text{Cu}^{2+}$  et un ion  $\text{O}^{2-}$ . Les bandes qui croisent le niveau de Fermi sont notées  $dp_{\sigma}^*$ .

LSDA<sup>1</sup> +  $U$ . Plusieurs intégrales de transferts  $t_i$  sont nécessaires pour obtenir un bon ajustement entre les bandes d’énergie dérivant de l’hamiltonien de liaisons fortes et celles issues du calcul de DFT (Fig. 6.7). En se ramenant à un modèle de Hubbard avec corrélations sur site  $U$ , puis à un hamiltonien de Heisenberg avec interactions d’échange  $J_i$ , il est possible d’obtenir une estimation de ces interactions selon  $J_i = 4t_i^2/U$ .

Les résultats principaux de cette étude et les remarques associées sont les suivants :

- Les deux échanges les plus importants sont  $J_1$ , couplant les plus proches voisins, et  $J_d$ , couplant les atomes suivant la diagonale de l’hexagone, tous les deux de nature antiferromagnétique, dans un rapport  $J_d/J_1 = 0.36$  (Fig. 6.8). Ce résultat est plutôt contre-intuitif car les couplages seconds voisins  $J_2$  seraient alors plus faibles que ceux entre des voisins plus éloignés  $J_d$ .
- D’après une étude classique, ce rapport  $J_d/J_1$  important sélectionne un état fondamental original, où les spins s’organisent de façon non-coplanaire dans l’espace, non observé expérimentalement dans un composé réel jusqu’à présent.
- Ces études restent très dépendantes des paramètres structuraux réels, tels que la distance O–H. Les auteurs de l’article autorisent dans leurs calculs la variation de ce paramètre – non déterminé expérimentalement avec suffisamment de précision au moment de leurs travaux –, qui s’avère essentielle quant à l’évaluation des intégrales d’échanges [178]. La figure 6.8 présente la dépendance de  $J_1$  en fonction de  $d_{\text{OH}}$ . La position structurale optimale  $d_{\text{OH}} \sim 1 \text{ \AA}$  donne une valeur antiferromagnétique de  $J_1$  pour les deux composés. Expérimentalement, les mesures de diffraction de neutrons déterminent effectivement  $d_{\text{OD}} = 0.99 \text{ \AA}$ , mais on trouvera cependant  $J_1$  *ferromagnétique*. Si ce dernier point montre la limite de cette méthode pour évaluer quantitativement ces intégrales, ces travaux théoriques ont permis de révéler la faiblesse de l’échange dans ces composés ainsi que l’importance de  $J_d$  par rapport à  $J_2$ .

Dans la suite, nous allons chercher à caractériser expérimentalement l’hamiltonien de ces

1. *Local Spin Density Approximation*

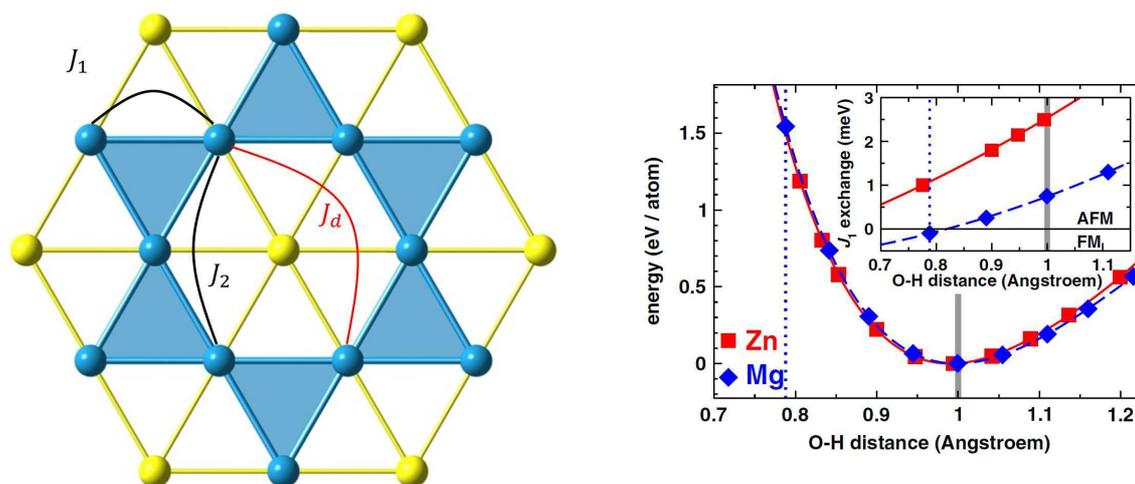


FIGURE 6.8 – Gauche : Définition des interactions d’échanges dans le plan kagome entre les premiers voisins  $J_1$ , les seconds voisins  $J_2$  ou selon la diagonale  $J_d$ . Droite : Dépendance des paramètres d’échanges selon la distance O–H, extrait de [178].

systèmes à l’aide de mesures de grandeurs thermodynamiques.

## 6.5 Des composés non-stœchiométriques

Si la structure nouvelle de la kapellasite et de l’haydéite offre la possibilité d’explorer la physique d’un réseau kagome quantique régulier, avec un caractère bidimensionnel marqué, la proximité chimique des atomes de Cu et de Zn/Mg peut tout de même induire une dilution non contrôlée du réseau kagome magnétique par les ions diamagnétiques  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ , comme discuté précédemment (sous-partie 6.2).

Il est donc de ce point de vue capital de pouvoir évaluer avec précision le degré de désordre présent dans ces composés. Or, tout comme dans le cas de l’herbertsmithite, une analyse conventionnelle par diffraction de rayons X ne permet pas de distinguer clairement  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , du fait de leur facteur de diffusion trop proche, et donc de ce fait d’estimer l’occupation spécifique des sites. Le cas du composé au Mg offre un meilleur contraste, comme cela a déjà été souligné dans la partie III.

Nos mesures de RMN sont les premières à avoir mis en évidence la dilution du réseau dans ces composés. Nous présentons toutefois d’abord le résultat des analyses chimiques et de diffraction de neutrons, par souci de clarté.

Toutes les expériences présentées dans ce manuscrit concernant la kapellasite ont été réalisées à partir de l’échantillon le mieux caractérisé (kapellasite protonée H). La majorité des expériences concernant l’haydéite ont été réalisées à partir d’un échantillon deutéré (D), hormis celles de  $\mu\text{SR}$ , réalisées sur un échantillon protoné synthétisé dans des conditions semblables.

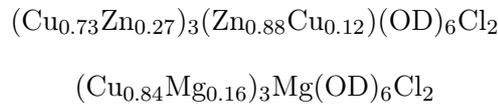
La caractérisation de ces échantillons a été faite par ICP-AES, RMN et diffraction de neutrons sur des composés deutérés. Ces analyses, résumées dans le tableau 6.2, révèlent un nombre de cuivre par formule chimique  $x = 2.30(1)$  pour la kapellasite, déviant significativement du rapport attendu de 3 pour la formule nominale  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . La structure cristallographique moyenne étant conservée, le nombre d’ions diamagnétiques  $\text{Zn}^{2+}$  supérieur à celui attendu doit

Échantillon	Haydéite D	Kapellasite H
ICP-AES	-	$x = 2.30(1)$
Diffraction de neutrons	$x = 2.52(16)$	$x = 2.3(1)^*$
$p$	0.16(4)	0.27(4)
$n$	0.00(4)	0.12(2)
<sup>35</sup> Cl-RMN		
$p$	0.11(5)	0.25(1)

TABLE 6.2 – Composition chimique déterminée par ICP, diffraction de neutrons et RMN de la formule  $(\text{Cu}_{1-p}\text{M}_p)_3(\text{M}_{1-n}\text{Cu}_n)(\text{OH}/\text{D})_6\text{Cl}_2$  où  $\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}$ , pour un échantillon deutéré d’haydéite (D) et un échantillon non-deuté de kapellasite (H). Le taux d’élément Cu total est  $x = 3 - 3p + n$ . \*L’affinement du diagramme de diffraction de neutrons a été fait sur un échantillon deutéré préparé dans des conditions identiques.

conduire à l’occupation forcée des sites kagome, créant ainsi des lacunes de spin au sein du réseau magnétique.

Les affinements des diagrammes de diffraction de neutrons permettent également d’obtenir la stœchiométrie réelle du composé [92, 164], en apportant une information supplémentaire sur l’occupation spécifique des sites. L’ensemble de ces données conduit à la détermination de la formule chimique réelle  $(\text{Cu}_{1-p}\text{M}_p)_3(\text{M}_{1-n}\text{Cu}_n)(\text{OH}/\text{D})_6\text{Cl}_2$  avec  $\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}$ . La première parenthèse se rapporte au site kagome et la seconde au site hexagonal. Les formules chimiques suivantes sont obtenues respectivement pour la kapellasite et l’haydéite :



Dans les deux cas, l’occupation du site kagome  $p = 0.73(4)$  et  $p = 0.84(4)$  reste supérieure au seuil de percolation  $p_c \simeq 0.65$  du réseau [182, 183], ce qui justifie l’étude de ces deux composés à l’aide d’un modèle sur réseau kagome. L’haydéite possède un réseau kagome notablement moins dilué que celui de la kapellasite. L’autre différence remarquable est l’occupation totale du site hexagonal par les ions  $\text{Mg}^{2+}$  pour l’haydéite ( $n = 0$ ) alors qu’il n’est occupé qu’à 88% par les ions  $\text{Zn}^{2+}$  pour la kapellasite ( $n = 0.12$ ).

Le taux élevé de dilution de ces composés peut légitimement amener à se poser la question de l’effet du désordre sur la physique de ces composés. C’est dans ce contexte que nos mesures locales par RMN sont cruciales pour déterminer : (i) Le caractère homogène – ou au contraire hétérogène – de la dilution au sein de l’échantillon, c’est-à-dire s’il existe une ségrégation de phases de dilutions différentes (sous-partie suivante 6.6). (ii) Le comportement en température de la susceptibilité locale de chaque site qui sera détaillée dans le chapitre 7.

## 6.6 Apport de la RMN aux études structurales

Nous avons choisi d’utiliser comme sonde locale pour nos mesures de RMN l’atome de Cl, dont l’isotope le plus abondant est <sup>35</sup>Cl ( $I = 3/2$ ,  $\gamma_{^{35}\text{Cl}} = 4.1716 \text{ MHz/T}$ ). Le recours à des synthèses coûteuses<sup>2</sup> avec <sup>17</sup>O n’a pas été nécessaire, contrairement au cas de l’herbertsmithite. En effet, pour la kapellasite nous avons pu orienter la poudre polycristalline et gagner ainsi

---

2. 1 mL d’eau enrichie en <sup>17</sup>O à 20 % coûte environ 800 €

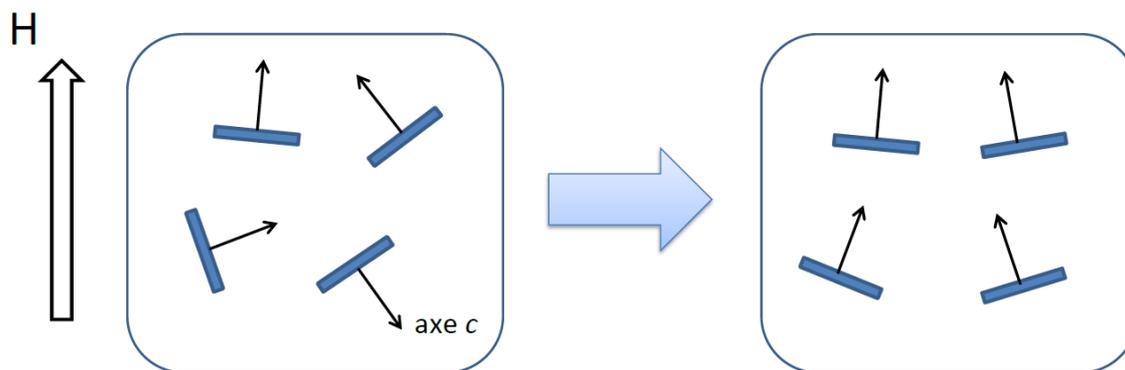


FIGURE 6.9 – Schéma illustrant le procédé d'orientation de l'échantillon. Les cristaux de kapellasite (rectangles bleus) ont une orientation aléatoire (gauche). L'application d'un champ magnétique  $H$  tend à les orienter de façon à ce que l'axe cristallographique  $c$  soit parallèle au champ appliqué. Après un temps de prise, les cristaux sont figés au sein de la résine dans cette orientation (droite).

considérablement en résolution. Dans le cas de l'haydéite, le spectre du chlore est beaucoup moins élargi que pour la kapellasite ou l'herbertsmithite, et nous avons pu effectuer une première étude à partir du chlore même sur poudre non orientée.

Il n'existe qu'un seul site cristallographique de Cl dans ces minéraux, au sommet d'une pyramide ayant pour base un triangle de Cu du réseau kagome (Fig. 6.2). Le Cl est en position symétrique, situé sur un axe de symétrie d'ordre 3, et *a priori* couplé à trois atomes de Cu.

### 6.6.1 Kapellasite

#### Taux d'orientation

Le travail sur poudre orientée permet une caractérisation fine de la structure locale. L'échantillon orienté a été réalisé en mélangeant 200 mg de poudre de kapellasite avec une résine époxy à prise lente (marque Stycast<sup>®</sup>). Le mélange est placé dans un moule cylindrique en téflon, au sein d'un champ magnétique de 7 T pendant 15 heures. Lorsque la résine est encore liquide, les cristaux en feuillets de la poudre tendent à s'orienter dans le champ, avec l'axe  $c$  parallèle à ce champ (voir schéma figure 6.9). Ce processus suppose qu'il existe un axe principal du tenseur de susceptibilité suivant l'axe  $c$ , et que  $\chi_c > \chi_{ab}$ .

Une fois la résine prise, elle ne permet plus le mouvement ou la réorientation ultérieure des grains sous champ : l'échantillon est dit orienté suivant l'axe  $c$ . Dans cette procédure, la distribution isotrope des grains dans le plan  $ab$  est par contre conservée.

Dans une première approche, on constate que le spectre expérimental, obtenu par balayage de champ, présente trois groupes de raies comme attendu pour le spin nucléaire  $I = \frac{3}{2}$  du  $^{35}\text{Cl}$  : une raie centrale vers  $H \sim 11.5$  T ( $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ ) et deux raies satellites plus élargies pour  $H \sim 10.7$  T ( $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ ) et  $H \sim 12.3$  T ( $-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$ ) (Fig. 6.10).

L'évaluation du degré d'orientation exact nécessite une analyse fine du spectre. Afin d'évaluer celui de notre échantillon, nous procédons par la comparaison entre le spectre expérimental réalisé sur poudre orientée et un spectre simulé de poudre non-orientée, en supposant que l'échantillon possède une phase où les grains sont totalement orientés suivant l'axe  $c$  et une autre phase où ils n'ont pas d'orientation préférentielle (Fig. 6.10).

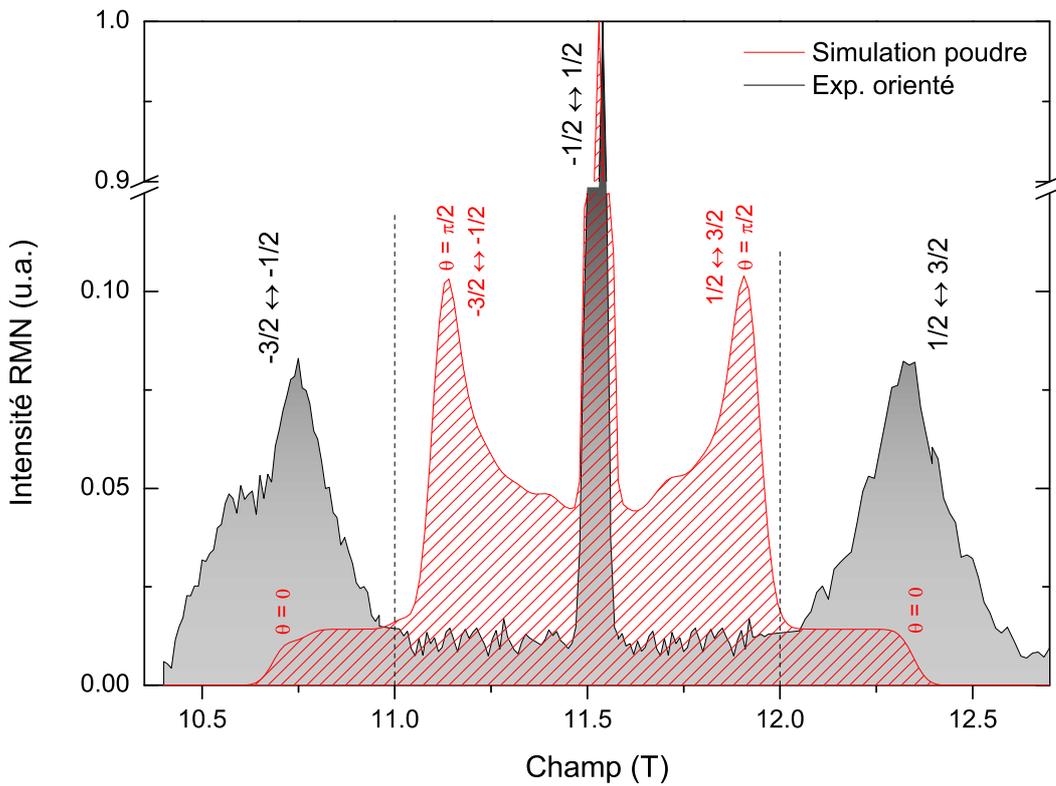


FIGURE 6.10 – Comparaison du spectre expérimental sur poudre orientée (gris) avec une simulation de poudre non-orientée pour  $\eta = 0$  et  $\nu_q = 3.4$  MHz (rouge), pour  $H_0 = 11.4944$  T à 100 K. Le fond correspond à environ 1 % de la hauteur de la raie centrale. L'intensité comparée des spectres dans la région  $11 \leq H \leq 12$  T (délimitée par les traits pointillés verticaux) permet d'estimer un pourcentage d'orientation supérieur à 83 %. Les singularités du spectre simulé non-orienté associées à l'angle  $\frac{\pi}{2}$  sont moins bien définies dans le cas expérimental (cf partie 6.6.1).

Les positions de ces satellites sont clairement différentes de celle attendues dans le cas d'une poudre, de sorte que l'intensité du spectre dans la région  $11 \leq H \leq 12$  T – hormis celle due à la raie centrale – peut être attribuée à la partie non-orientée de l'échantillon. La simulation du spectre de poudre est calculée pour des conditions expérimentales identiques, c'est-à-dire en prenant un rapport entre l'aire de la raie centrale et celle des satellites égal au rapport expérimental.

En faisant l'hypothèse selon laquelle toute l'intensité de cette région est effectivement due à la partie non-orientée, le poids de cette partie est donné par le rapport entre l'intégrale du signal non-orienté  $I_n$  et celle du signal orienté  $I_o$ , une fois soustrait la contribution de la raie centrale  $I_{n/o}^c$  dans chaque cas. Le taux d'orientation  $t\%$  correspond alors au poids spectral de la partie complémentaire :

$$t\% = 1 - \frac{I_n - I_n^c}{I_o - I_o^c} = 1 - \frac{1}{6} \simeq 83\% \quad (6.1)$$

Une autre approche serait de considérer une seule phase, où tous les grains sont au moins partiellement orientés suivant  $c$ , c'est-à-dire en autorisant une distribution d'angle effective autour de  $\theta = 0^\circ$ . La qualité de l'orientation est alors estimée d'après la largeur de cette distribution, qui tendrait vers zéro pour un échantillon parfaitement orienté. Ce degré d'orientation peut être évalué d'après la largeur de la raie centrale. À haute température, pour  $T = 300$  K, celle-ci devrait être dominée par la contribution quadrupolaire. Or, pour  $\theta = 0$ , cette contribution est nulle y compris au second ordre. Dans l'hypothèse la plus défavorable, c'est-à-dire si l'on attribue totalement la largeur observée aux effets quadrupolaires, alors la distribution d'angle est de seulement  $11^\circ$ .

### Une dilution homogène

La figure 6.11 présente un agrandissement du spectre RMN de la raie centrale  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  sur l'échantillon de poudre orientée suivant  $z$  ( $\theta = 0$ ) à  $T = 30$  K. On distingue clairement plusieurs raies à des positions différentes alors qu'une seule raie est attendue pour une structure parfaite, correspondant à un unique environnement pour l'atome de Cl.

L'observation de ces raies est en adéquation avec la présence de substitutions Cu/Zn. La dilution du réseau kagome entraîne l'existence de quatre configurations différentes sur un triangle :  $\text{Cu}_3$  (1),  $\text{Cu}_2\text{Zn}$  (2),  $\text{CuZn}_2$  (3) et  $\text{Zn}_3$  (4). Le champ magnétique local sur le site Cl est la somme des champs transférés pour chaque Cu. Dans le régime paramagnétique à plus haute température, il est donc proportionnel au nombre de Cu du site considéré. Ceci est confirmé par le rapport des déplacements des raies qui correspond effectivement au rapport du nombre de Cu sondés dans chaque cas, comme nous le verrons dans la partie 7.3.2.

L'analyse des intensités des différentes raies permet d'estimer le taux de désordre dans les plans kagome. En effet, l'intensité d'une raie RMN est directement proportionnelle au nombre d'atomes de Cl explorant le même environnement local. Chaque raie est modélisée par une fonction gaussienne normalisée avec un poids  $A_i$  pour le site  $i$  défini figure 6.11. La raie associée au site (4) reste peu visible expérimentalement et est introduite dans la simulation pour tenir compte du poids présent à l'extrémité du spectre. Ces différents environnements sont *a priori* susceptibles d'avoir des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  distincts. Toutefois, il apparaît qu'ils varient très peu entre sites à  $T = 30$  K et donnent une correction inférieure à 1 % dans nos conditions de travail ( $T_1 \sim 12$  ms,  $T_2 \sim 1.5$  ms), comprise dans les barres d'erreurs. Le spectre RMN est

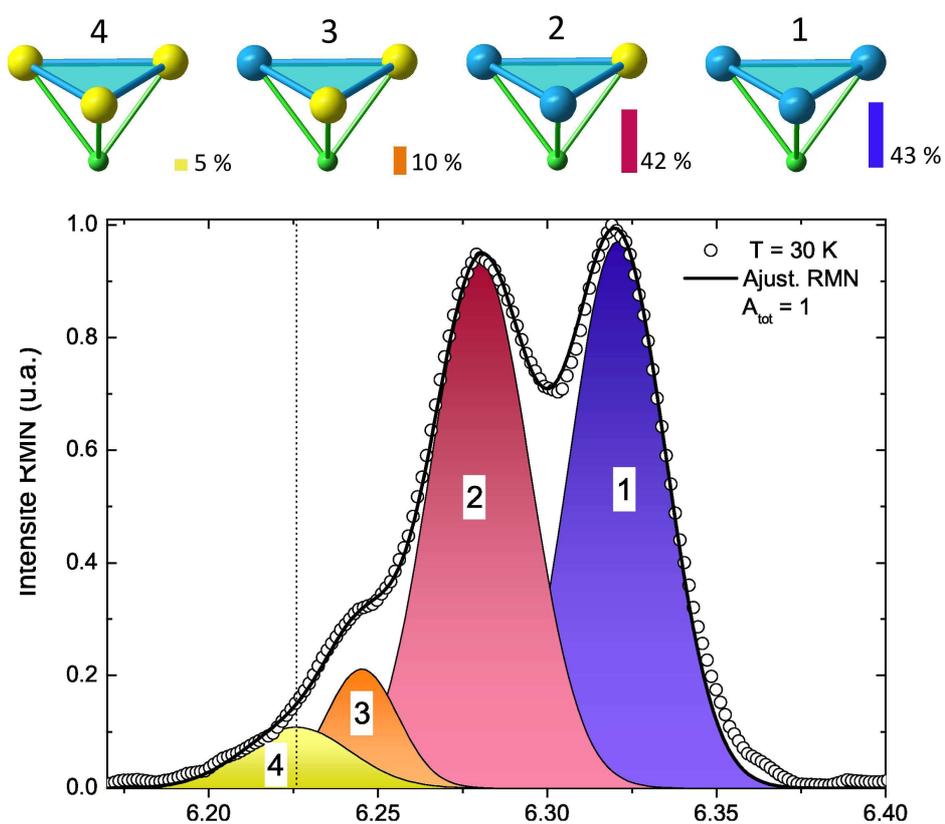


FIGURE 6.11 – Spectre RMN de la raie centrale  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  de  $^{35}\text{Cl}$  obtenu par balayage de champ à  $T = 30$  K. La fréquence de référence est  $\nu_0 = 25.972$  MHz, correspondant au champ  $H_0 = 6.22591$  T (ligne verticale pointillée). L'existence de quatre raies indique différents environnements pour l'atome de Cl causés par la dilution Cu/Zn des plans kagome.

Sites $i$	Configuration	$\mathcal{P}_i^{\text{exp}} = A_i / A_{\text{tot}}$	$\mathcal{P}_i$ pour $p = 0.75$
1	Cu <sub>3</sub>	0.43(1)	0.42
2	Cu <sub>2</sub> Zn	0.42(1)	0.42
3	CuZn <sub>2</sub>	0.10(5)	0.14
4	Zn <sub>3</sub>	0.05(4)	0.02

TABLE 6.3 – Configurations d’un triangle du réseau kagome et probabilités associées déterminées par l’aire  $A_i$  de chaque raie respective du spectre de la kapellasite. Les probabilités obtenues dans le cas d’un désordre homogène pour un taux d’occupation  $p = 0.75$  sont indiquées dans la dernière colonne, en très bon accord avec le résultat des affinements de structure et de l’analyse ICP  $p = 0.73(4)$ .

donc ajusté par la fonction suivante :

$$A_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^4 A_i \frac{e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (6.2)$$

Les résultats sont synthétisés dans le tableau 6.3. Par rapport aux analyses précédentes, la RMN apporte une information supplémentaire en indiquant une dilution *homogène*.

En effet, alors que les mesures de diffraction de neutrons et d’ICP déterminent le taux d’occupation *moyen* du site kagome, un spectre RMN montre l’histogramme des configurations en présence, avec leurs poids associés. En supposant un remplissage totalement aléatoire du réseau kagome avec une probabilité  $p$  d’occupation d’un site, la probabilité  $\mathcal{P}_i$  de chaque configuration  $i$  est alors donnée par la loi binomiale classique, où  $j$  est le nombre de cuivre d’un triangle :

$$\mathcal{P}_i = \binom{3}{j} p^j (1-p)^{3-j} \quad (6.3)$$

D’après les intensités de chaque raie, on peut en déduire la probabilité correspondante  $\mathcal{P}_i^{\text{exp}} = A_i/A_{\text{tot}}$ . Cette répartition spectrale observée expérimentalement est obtenue pour un taux d’occupation  $p = 0.75$ , en très bon accord avec les mesures de diffraction de neutrons et d’ICP  $p = 0.73$  (cf. tableau 6.3).

D’un point de vue macroscopique, un échantillon présentant une ségrégation de phases avec des taux de dilution différents pourrait lui aussi être en accord avec un taux moyen d’occupation  $p = 0.75$ . Nos mesures locales écartent la majorité de ces configurations spatiales à l’exception d’une ségrégation de phases contenant chacune uniquement des sites (1), (2), (3) ou (4), et de fractions volumiques données par les  $\mathcal{P}_i^{\text{exp}}$  (Fig. 6.12). Cette dernière configuration étant peu probable, nous pouvons raisonnablement conclure que nos mesures RMN confirment le taux de dilution rapporté par les autres techniques et attestent de plus de son caractère homogène au sein de l’échantillon, ce qui justifie une comparaison du taux d’occupation  $p$  avec le seuil de percolation du réseau kagome.

### Paramètres de l’hamiltonien nucléaire

Nos mesures sur poudre orientée autorisent une compréhension fine du spectre RMN, rendant ainsi possible la mesure de l’effet local des substitutions Cu/Zn. Une distorsion du réseau peut être détectée d’après le changement des paramètres structuraux  $\nu_q$  et  $\eta$  responsables du spectre RMN observé.

Si les deux ions Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> possèdent des charges identiques, leurs environnements locaux sont différents et il est probable que la substitution engendre localement une distorsion du réseau

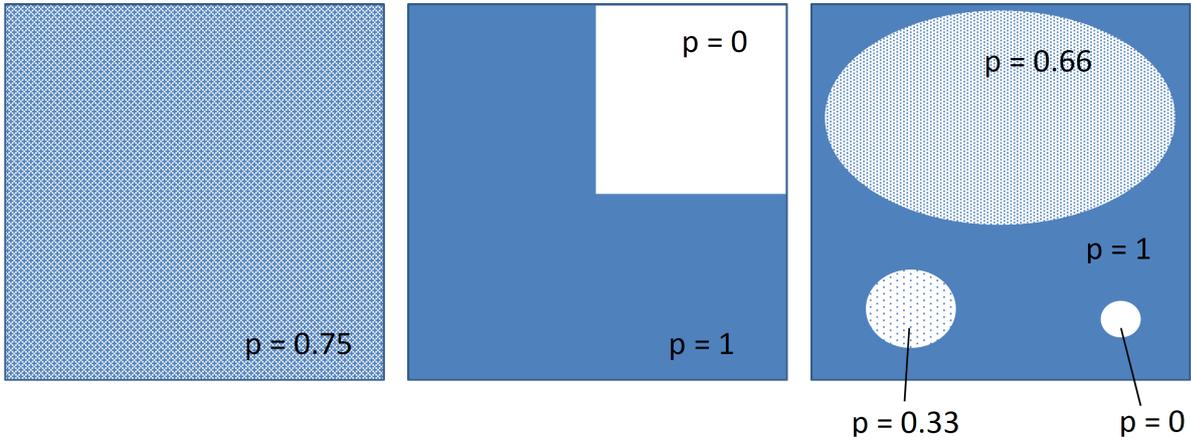


FIGURE 6.12 – Schéma de la composition d'un échantillon d'un point de vue macroscopique,  $p$  étant le taux moyen d'occupation d'un site kagome définissant localement une phase. En moyenne, ces trois configurations possèdent une occupation identique de 0.75, et sont donc difficilement distinguables par une mesure non-locale. La RMN permet de sélectionner seulement deux configurations possibles : la configuration avec une quadruple séparation de phases spécifique (droite) et la configuration homogène (gauche), physiquement plus réaliste.

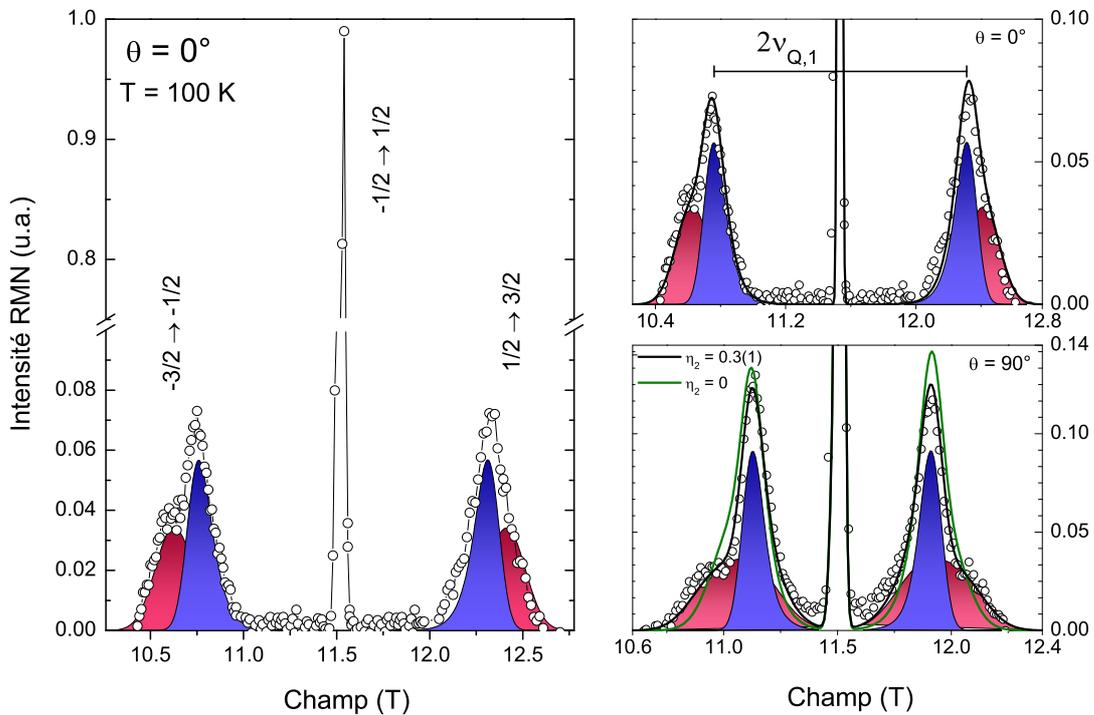


FIGURE 6.13 – Gauche : Spectre RMN de la raie centrale et des deux satellites dans la kapellasite. Droite : Agrandissement des raies satellites mesurées dans l'orientation  $\theta = 0^\circ$  (haut) et  $\theta = 90^\circ$  (bas). Pour  $\theta = 90^\circ$ , la simulation des satellites du site (2) est meilleure en prenant en compte une asymétrie  $\eta_2 = 0.3(1)$ .

(cf. partie 6.2), potentiellement responsable de la modification du gradient de champ électrique EFG (*Electric Field Gradient*), mesurable par le paramètre  $\nu_q$ .

La position  $\nu_{1/2}$  de la raie centrale ne dépend pas de  $\nu_q$  lorsque  $\theta = 0^\circ$ . En revanche, pour ce même angle  $\theta = 0^\circ$ , les deux autres positions  $\nu_{3/2}$  et  $\nu_{-1/2}$  des raies satellites le sont suivant :

$$\nu_{3/2} = \nu_0(1 + K_z) + \nu_q \quad (6.4)$$

$$\nu_{-1/2} = \nu_0(1 + K_z) - \nu_q \quad (6.5)$$

La distance entre une paire de satellites est donc  $2\nu_q$ . La figure (Fig. 6.13) montre un spectre RMN de  $^{35}\text{Cl}$  détaillant les raies satellites, obtenu à 100 K après soustraction du fond dû à la partie non-orientée. On distingue clairement *deux* paires de satellites, indiquant au moins deux environnements distincts pour le Cl avec deux valeurs de  $\nu_q$  distinctes. Notons que sont nécessairement présentes deux autres paires de raies satellites puisqu'il existe quatre environnements pour le Cl, mais totalisant ensemble une intensité faible de l'ordre de 16 %, de sorte qu'elles ne sont pas prises en compte dans la modélisation de ces raies. La dissymétrie observée entre le groupe des raies satellites de gauche et celui de droite provient de la différence de déplacement magnétique entre les deux sites, qui apparaissait déjà précédemment dans le cas de la raie centrale. Dans les simulations, la largeur des raies du site (1) est compatible avec une distribution d'angle de  $\Delta\theta = 11^\circ$ . Les raies satellites du site (2) sont plus larges, probablement du fait d'une distribution de  $\nu_q$  plus importante sur ce site dilué.

La distance entre les maxima d'intensité des raies satellites des sites (1) et (2) donne donc deux valeurs distinctes de paramètre  $\nu_q$ , respectivement  $\nu_{q,1} = 3.4(1)$  MHz et  $\nu_{q,2} = 4.0(2)$  MHz. Des valeurs similaires ont été rapportées dans des composés où l'atome de Cl réalise des liaisons principalement ioniques, avec la présence de liaisons faibles de type liaisons hydrogène [184, 202].

La distorsion structurale induite par une telle substitution est également décelable en mesurant le paramètre d'asymétrie  $\eta$ .

En considérant uniquement les deux valeurs différentes de  $\nu_q$  pour le site (1) et (2), il n'est pas possible de modéliser correctement le spectre RMN dans l'orientation  $\theta = 90^\circ$  (Fig. 6.13). En revanche, la forme des satellites du site (2) peut être correctement reproduite en considérant une asymétrie du EFG  $\eta_2 = 0.3(1)$  dans le plan *ab* qui traduit la distorsion structurale induite par une substitution Cu/Zn. Pour  $\theta = 90^\circ$ , les positions des raies dépendent du paramètre  $\eta$  selon :

$$\nu_{3/2} = \nu_0 (1 + K_x \cos^2 \phi + K_y \sin^2 \phi) - \frac{\nu_q}{2} (1 + \eta \cos 2\phi) \quad (6.6)$$

$$\nu_{-1/2} = \nu_0 (1 + K_x \cos^2 \phi + K_y \sin^2 \phi) + \frac{\nu_q}{2} (1 + \eta \cos 2\phi) \quad (6.7)$$

Rappelons que la présence d'un axe de symétrie d'ordre 3 sur le site du Cl impose normalement  $\eta = 0$ . Le paramètre  $\eta_2$  paraît donc étonnamment grand. Toutefois, cette valeur importante pourrait en réalité inclure le fait que la distorsion locale affecte les axes principaux du tenseur de EFG, qui ne coïncident plus avec les axes cristallins. Notons que la simulation est par contre en accord avec  $\eta_1 = 0$ , ce qui signifie que la symétrie (ou les axes du EFG) du site (1), non dilué, n'est pas affectée.

En conclusion, l'analyse des effets quadrupolaires sur le spectre RMN atteste de la distorsion locale créée par une substitution d'un  $\text{Zn}^{2+}$  par un  $\text{Cu}^{2+}$ , même si celle-ci reste suffisamment faible pour ne pas briser la symétrie d'ordre 3 à grande distance, comme le confirment les analyses structurales de diffraction de neutrons.

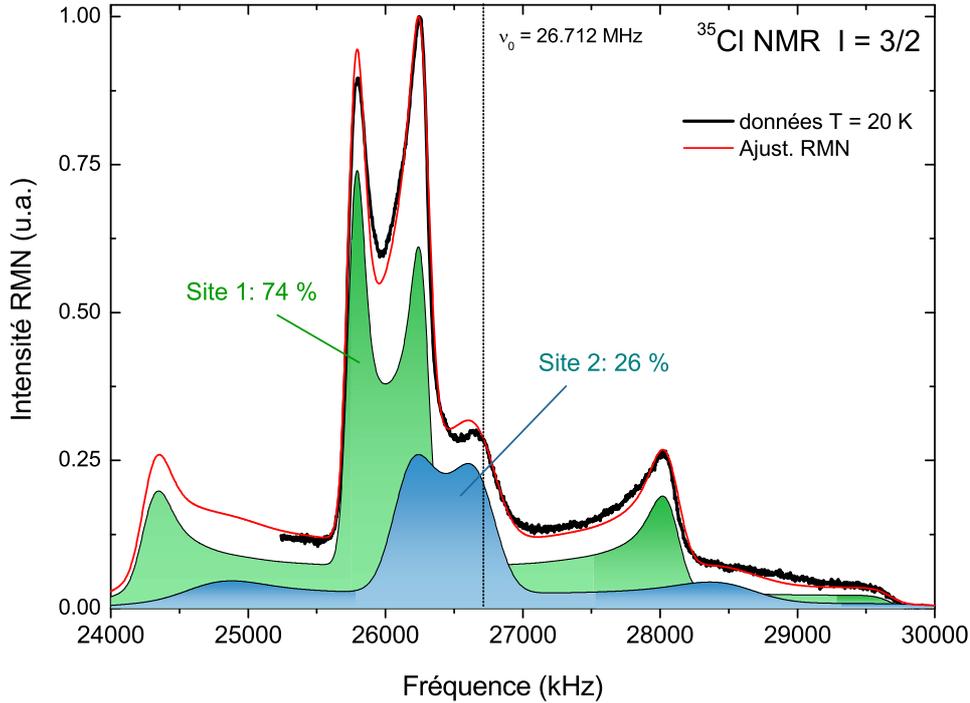


FIGURE 6.14 – Spectre RMN de la raie centrale et des satellites droits du  $^{35}\text{Cl}$  ( $\nu_0 = 26.712$  MHz,  $H_0 = 6.4033$  T) dans l'haydéite. La raie centrale possède la forme caractéristique d'un spectre de poudre avec deux singularités. Le poids spectral est dominé par seulement deux sites pour le Cl (triangle complet  $\text{Cu}_3$  site (1) en vert et triangle dilué  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  site (2) en bleu).

## 6.6.2 Haydéite

### Analyse spectrale et taux de dilution

L'haydéite, possède une dilution moins importante que la kapellasite, avec un taux d'occupation précédemment estimé à  $p = 0.84(4)$  par diffraction de neutrons [92, 164].

Nos efforts pour orienter l'échantillon se sont révélés moins efficaces que pour la kapellasite malgré une structure cristallographique identique, conduisant à un échantillon partiellement orienté. Cette différence de comportement peut sans doute être reliée aux conditions de synthèse spécifiques de ces deux composés, notamment de par leur durée ( $\sim 25$  minutes pour la kapellasite,  $\sim 4$  jours pour l'haydéite [92]).

L'observation des deux composés par microscopie SEM (Fig. 6.2) révèle une organisation différente des monocristaux au sein de chaque poudre. Pour la kapellasite, ils s'arrangent en feuillets bidimensionnels avec leurs axes cristallographiques  $c$  parallèles, s'étendant sur des distances de l'ordre de 20 à 30  $\mu\text{m}$ . Pour l'haydéite, l'organisation des grains monocristallins est plus isotrope : l'arrangement en feuillets s'étend sur des distances plus courtes, de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . Travailler à partir d'un échantillon partiellement orienté peut s'avérer plus complexe que travailler à partir d'une poudre totalement non-orientée. Nous avons donc privilégié cette dernière approche.

Le spectre RMN obtenu est caractéristique d'une poudre non-orientée, où toutes les valeurs d'angle  $\theta$  et  $\phi$  sont distribuées aléatoirement (Fig.6.14). Dans le cas d'un unique environnement, il en résulterait trois raies, une centrale possédant deux singularités et deux satellites. La singularité supplémentaire apparaissant à  $\nu = 26.630$  MHz témoigne d'un spectre sous-jacent plus complexe. D'après la dilution rapportée par diffraction de neutrons, il est naturel d'attribuer cette raie à la

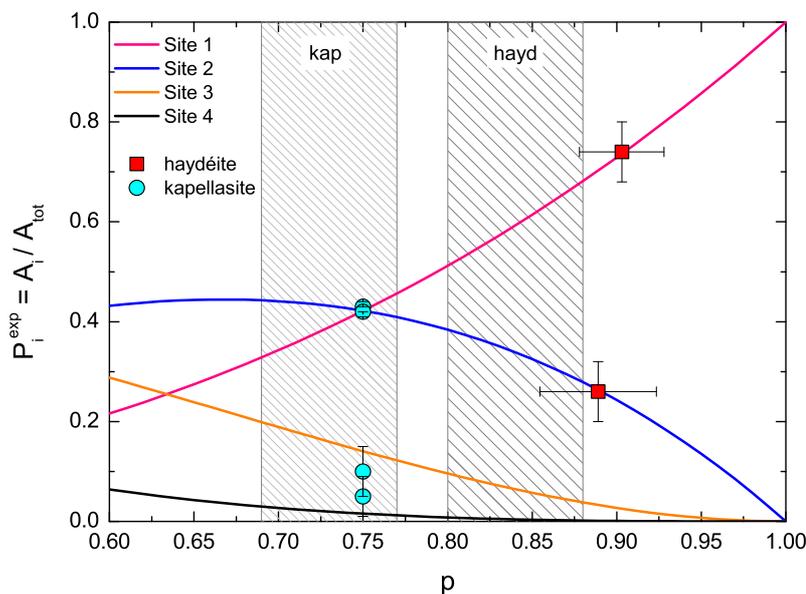


FIGURE 6.15 – Récapitulatif des probabilités de chaque site,  $\mathcal{P}_i^{\text{exp}} = A_i/A_{\text{tot}}$ , en fonction de l’occupation du site kagome  $p$ . Les lignes sont les probabilités attendues pour une distribution aléatoire pour chaque site. Les probabilités extraites par RMN pour la kapellasite (cercles, cyan) et l’haydéite (carrés, rouge) sont indiquées. Les zones hachurées représentent la détermination de  $p$  par diffraction de neutrons pour la kapellasite et l’haydéite en prenant en compte les barres d’erreurs expérimentales associées.

présence d’un autre site de manière analogue au cas de la kapellasite. La présence d’une phase parasite non magnétique ne peut être totalement écartée et pourrait alors contribuer à l’intensité de cette raie.

Dans la suite, nous avons tenté de modéliser le spectre expérimental avec une simulation à deux sites majoritaires, le spectre de poudre ne permettant pas d’espérer une meilleure résolution. Ce spectre se distingue de celui obtenu pour la kapellasite notamment par sa répartition d’intensité spectrale entre sites nettement différente. Le site principal totalise 74(6) % de l’intensité totale alors que le deuxième site en représente environ 26(6) %.

Ces poids différents de ceux de la kapellasite impliquent un taux d’occupation du site kagome  $p$  supérieur. Par analogie avec l’étude de la kapellasite, les probabilités  $\mathcal{P}_i^{\text{exp}} = A_i/A_{\text{tot}}$  sont estimées à partir des intensités RMN des deux sites majoritaires. Ces valeurs sont ensuite comparées aux probabilités théoriques attendues dans le cas d’un désordre aléatoire sur la figure 6.15. Les intensités expérimentales indiquent ainsi un taux de dilution de  $p = 0.90(2)$ .

Cette valeur reste proche de celle déterminée par diffraction de neutrons de  $p = 0.84(4)$ . Ceci nous permet donc de conclure que la dilution des plans kagome est moindre que pour la kapellasite, comme attendu d’après la distorsion locale plus grande du site octaédrique kagome pour l’haydéite (voir sous-partie 6.2).

### Qualité structurale et effets de substitutions Cu/Mg

Un point remarquable des spectres de l’haydéite par rapport à ceux de la kapellasite est la  *finesse relative*  des raies. La figure 6.16 permet de comparer la raie centrale de leurs spectres RMN, sur des échantillons non orientés. L’élargissement des raies est souvent une indication du degré de désordre présent dans l’échantillon. De ce point de vue, la structure de l’haydéite semble

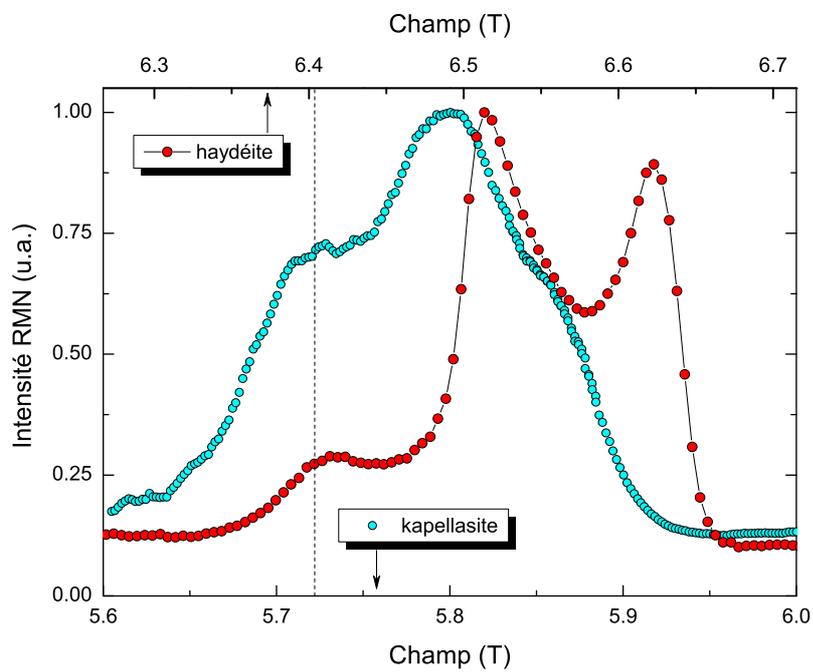


FIGURE 6.16 – Comparaison de la raie centrale des spectres RMN de la kapellasiite (cercles bleus) et de l’haydéite (cercles rouges) à  $T = 20$  K pour des échantillons non orientés. Les axes des abscisses ont été dilatés dans le rapport des fréquences de résonance (respectivement 23.869 MHz et 26.712 MHz) pour pouvoir comparer les largeurs. La ligne verticale pointillée indique le champ de référence, pour les deux axes.

donc moins affectée par le désordre.

Les diagrammes de diffraction des deux composés diffèrent également par la largeur observée des pics de Bragg, pouvant s'expliquer par une meilleure cristallisation de l'haydéite [186]. La finesse du spectre de l'haydéite est donc vraisemblablement attribuable à une meilleure qualité structurale.

Afin d'évaluer la distorsion locale due à une substitution Cu/Mg, on s'intéresse à présent au paramètre quadrupolaire  $\nu_q$ , comme cela a été fait pour la kapellasite.

Dans le cas d'un spectre de poudre, le paramètre  $\nu_q$  est évalué à la fois d'après la distance entre les deux singularités de la raie centrale ainsi que par la position d'une des raies satellites. Les simulations à 20 K de la figure 6.14 permettent d'extraire les deux valeurs de  $\nu_q$  associées respectivement au site non-dilué Cu<sub>3</sub> (1) et au site dilué Cu<sub>2</sub>Mg (2) :  $\nu_{q,1} = 3.80$  MHz et  $\nu_{q,2} = 3.85$  MHz. Ces valeurs sont très proches par comparaison avec l'écart observé de 0.6 MHz dans le cas de la substitution au Zn pour la kapellasite, et indiquent donc que la distorsion induite par la substitution d'un Cu par un Mg est très faible. De plus, il est remarquable que les raies satellites soient si bien définies, ce qui confirme la faible distribution de la valeur de  $\nu_q$ .

## Conclusion

La kapellasite et l'haydéite sont deux nouveaux composés candidats pour l'exploration de la physique du réseau kagome quantique. Par rapport à leur prédécesseur, l'herbertsmithite, leur structure fortement bidimensionnelle interdit la présence de défauts magnétiques interplans. La valeur de l'angle Cu–OH–Cu, déterminant quant au couplage magnétique entre deux Cu<sup>2+</sup>, semble indiquer une échelle plus faible des interactions comparée à celle présente dans l'herbertsmithite, et peut-être de nature ferromagnétique.

Bien que les environnements locaux octaédriques des ions métalliques favorisent l'occupation du réseau kagome par les ions magnétiques Cu<sup>2+</sup> par effet Jahn-Teller, le déficit en cuivre de ces deux composés par rapport à la formule chimique nominale impose une dilution de ce réseau à hauteur de 27 % pour la kapellasite et de 16 % pour l'haydéite, à comparer au taux de 5–10 % pour l'herbertsmithite. Nos mesures locales ont permis d'évaluer ce niveau de désordre, en accord avec les analyses structurales précédentes, et démontrent de plus l'homogénéité de la répartition des lacunes au sein du réseau kagome. Les taux d'occupation du site kagome,  $p = 0.73$  et  $p = 0.89$ , restent supérieurs au seuil de percolation  $p_c = 0.65$  du réseau, ce qui justifie le recours à un modèle d'hamiltonien sur réseau kagome.

Ces deux systèmes kagome étant à présent chimiquement caractérisés, nous allons nous intéresser à leurs propriétés magnétiques en tentant de déterminer les paramètres d'échange de leur hamiltonien respectif en couplant des mesures locales et thermodynamiques.



## Chapitre 7

# Kapellasite : un système $J_1 - J_d$ kagome frustré par les interactions

La kapellasite présente un caractère isolant de Mott. On s'attend donc à ce que ses propriétés magnétiques soient correctement modélisées par une approche de moments localisés et un hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (7.1)$$

où  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre les sites  $i$  et  $j$ . La résolution de ce modèle *a priori* minimaliste dans le cas de réseaux frustrants de type kagome reste à l'heure actuelle un défi pour les théoriciens.

Déterminer les interactions d'échange représente souvent aussi une difficulté expérimentale. Les matériaux antiferromagnétiques constituent un exemple canonique : dans l'état paramagnétique au dessus de la transition, l'intégrale d'échange peut être déduite de la mesure de la température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$ . Dans les composés Heisenberg avec une seule interaction  $J$ , elle s'obtient par la relation  $\theta_{CW} = zJS(S+1)/3k_B$ .

En revanche, la situation devient plus complexe s'il existe des interactions multiples. Pour des systèmes ordonnés, la diffusion de neutrons permet de remonter à ces paramètres ainsi qu'à l'anisotropie dans le cadre de la théorie des ondes de spin. Pour des systèmes paramagnétiques, sans état ordonné, nous allons montrer qu'une analyse détaillée des mesures thermodynamiques de susceptibilité magnétique ou de chaleur spécifique peut permettre de déterminer les interactions d'échanges. Ainsi, afin de déterminer l'hamiltonien de la kapellasite, nous avons réalisé des mesures thermodynamiques (susceptibilité magnétique, aimantation, chaleur spécifique) qui témoignent de la présence d'interactions multiples en compétition et donnent l'échelle caractéristique des énergies d'échange. Des calculs à l'aide de séries à haute température réalisés par B. Bernu au LPTMC (Université Paris 6) ont ensuite permis de trouver les meilleures valeurs possibles de ces interactions d'échange.

### 7.1 Susceptibilité magnétique et aimantation macroscopique

**Susceptibilité.** La susceptibilité magnétique de la kapellasite  $\chi_{\text{macro}}(T)$  a été mesurée par SQUID, de 1.8 à 300 K jusqu'à un champ magnétique appliqué de 5 T. Son évolution en température est représentée figure 7.1 pour  $H = 5$  T et pour  $H = 30$  G. Au dessus de  $\sim 100$  K,  $\chi_{\text{macro}}(T)$  présente une dépendance de type Curie-Weiss en  $C/(T - \theta_{CW})$ , avec une température

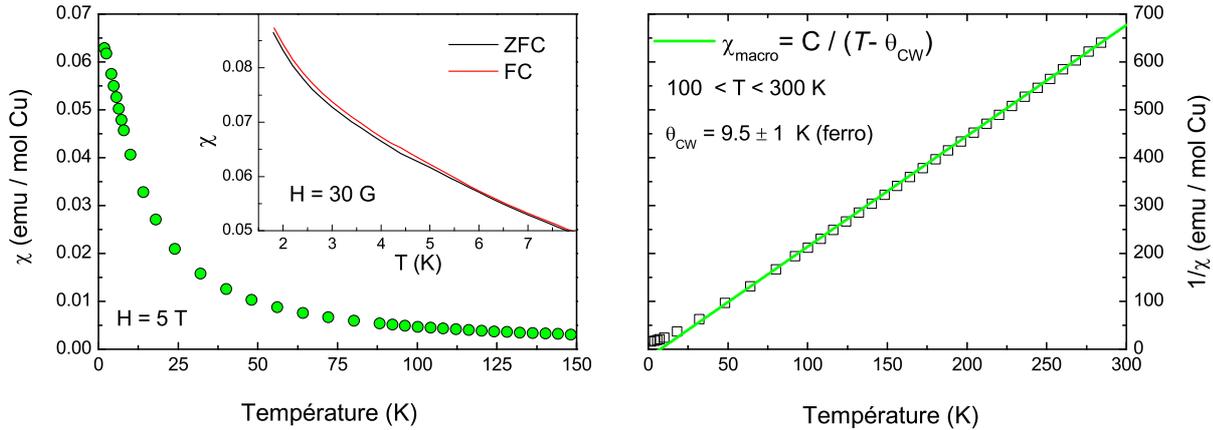


FIGURE 7.1 – Gauche : Dépendance en température de  $\chi_{\text{macro}}$  pour la kapellasite, pour  $H = 5$  T et  $H = 30$  G (insert). Droite : Dépendance en température de  $1/\chi_{\text{macro}}$  mesurée sous  $H = 5$  T. L'ajustement par une loi de Curie-Weiss donne une température de Curie-Weiss ferromagnétique  $\theta_{\text{CW}} = 9.5$  K.

de Curie-Weiss ferromagnétique  $\theta_{\text{CW}} = 9.5 \pm 1$  K (Fig. 7.1). La constante de Curie obtenue est  $C = 0.429(2)$  emu.K.mol Cu $^{-1}$ , en supposant un nombre de cuivre par formule chimique de 2.3, comme déterminé au chapitre précédent. En utilisant la formule de champ moyen haute température [185] :

$$C = \frac{N_A(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (7.2)$$

on obtient un facteur de Landé  $g = 2.14(1)$ , en accord avec de récentes mesures d'ESR [187], ce qui confirme en retour le rapport Cu/Zn précédemment estimé du composé.

Ce comportement en  $C/(T - \theta_{\text{CW}})$  s'étend jusqu'à basse température. Toutefois,  $\chi_{\text{macro}}$  augmente moins rapidement que ce comportement Curie-Weiss en dessous de 25 K, annonçant le début d'un régime corrélé. En dessous de 5 K, on observe une saturation de  $\chi_{\text{macro}}$  à 5 T qui traduit un effet de saturation de type Brillouin de l'aimantation à cause d'un champ élevé appliqué à basse température. Cette saturation est absente pour un champ appliqué plus faible  $H = 30$  G.

La susceptibilité  $\chi_{\text{macro}}(T)$  ne montre aucune divergence jusqu'à 1.8 K, y compris pour un champ appliqué faible de  $H = 30$  G (Fig. 7.1). On observe cependant une ouverture FC-ZFC, pouvant être attribuée soit à un moment de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-6}$   $\mu_B$  sur chaque Cu, soit plus vraisemblablement à la présence d'une phase parasite ferromagnétique en quantité très faible ( $6 \cdot 10^{-6}$  mol Cu).

Afin d'évaluer l'anisotropie magnétique de la kapellasite, la susceptibilité magnétique a été mesurée sur l'échantillon orientée sous un champ de 1 T. Du fait de la forme des cristaux constituant l'échantillon, il est nécessaire de tenir compte de la contribution du champ démagnétisant pour obtenir la susceptibilité intrinsèque. Dans le cas d'une forme ellipsoïde de ces cristaux, il est possible de calculer simplement le facteur de champ démagnétisant  $N_\alpha$ , et ainsi d'obtenir la susceptibilité intrinsèque selon :

$$\chi_\alpha = \frac{\chi}{1 - N_\alpha \chi} \quad (7.3)$$

où la susceptibilité mesurée  $\chi$  est en unités SI et  $\alpha = ab$  ou  $c$  selon que le champ appliqué est parallèle ou perpendiculaire aux plans kagome. Si l'on suppose pour simplification le cas extrême où les cristaux ont une forme de disque infiniment plat, les facteurs démagnétisants correspondant sont  $N_{ab} = 0$  et  $N_c = 1$  [163]. La dépendance en température de la susceptibilité sondée

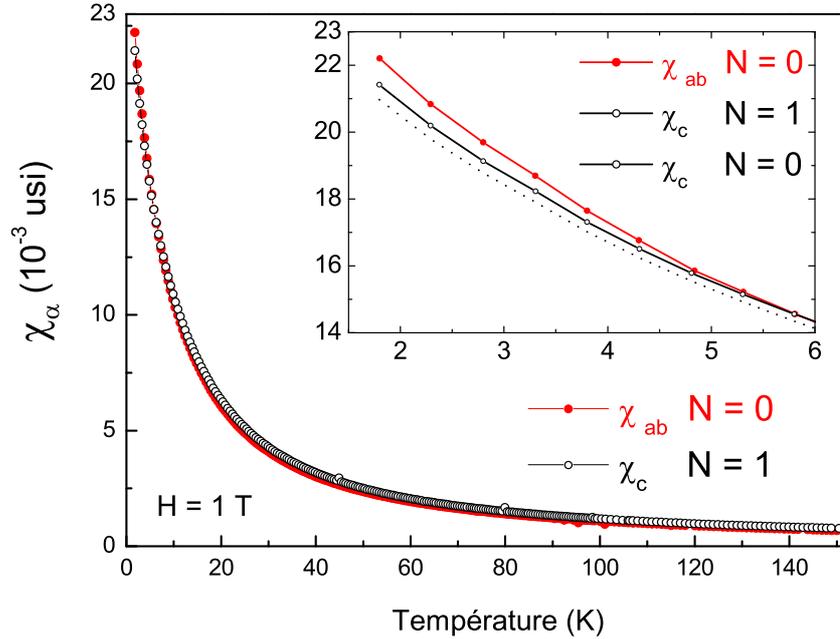


FIGURE 7.2 – Dépendance en température de la susceptibilité intrinsèque parallèle  $\chi_{ab}$  et perpendiculaire  $\chi_c$  aux plans kagome dans la kapellasite sous  $H = 1$  T. Insert : Agrandissement pour  $T \leq 6$  K. La correction due au champ démagnétisant ne suffit pas à expliquer l’anisotropie ( $\chi_c$  pour  $N = 1$  par rapport à  $N = 0$ ).

perpendiculairement ( $\chi_c$ ) et parallèlement ( $\chi_{ab}$ ) au champ appliqué est représentée figure 7.2. À  $T = 1.8$  K, on observe une anisotropie de l’ordre de 3.5 % où  $\chi_{ab} > \chi_c$ . Des mesures récentes d’ESR montrent l’existence d’une anisotropie symétrique d’échange de l’ordre de 3 % [187]. La faiblesse de ces anisotropies démontre que l’utilisation d’un Hamiltonien Heisenberg isotrope est une bonne approximation pour décrire les propriétés magnétiques de la kapellasite.

Ces mesures de susceptibilité indiquent un comportement majoritairement fluctuant des spins jusqu’à 1.8 K. Le caractère ferromagnétique de la température de Curie-Weiss ainsi que sa faible valeur contrastent fortement avec les valeurs  $\theta_{CW}$  observées jusqu’à présent dans les autres système kagome expérimentaux tels que l’herbertsmithite ( $\theta_{CW} \simeq -300$  K), la vesigneite ( $\theta_{CW} \simeq -80$  K) ou la volborthite ( $\theta_{CW} \simeq -115$  K). Le fait que  $\theta_{CW}$  soit négatif dans le cas de la kapellasite implique l’existence d’une interaction ferromagnétique dans le système. Cette observation s’accorde avec la prévision théorique des calculs DFT. Rappelons que dans ces calculs, le signe des interactions était fortement dépendant des détails de la structure, non connus alors. La présence de cette interaction ferromagnétique peut se comprendre d’après la différence de géométrie de la structure de la kapellasite, où l’angle Cu–OH–Cu est plus faible de  $15^\circ$  par rapport à celui présent dans l’herbertsmithite (cf. chapitre 6), ce qui confirme ainsi la spécificité de ce nouveau système.

Le modèle le plus simple pour expliquer cette valeur de  $\theta_{CW}$  serait un modèle Heisenberg avec une unique constante d’échange premiers voisins ferromagnétique, reliée à la température de Curie-Weiss selon  $J_1 = \theta_{CW}$  pour un réseau kagome. Toutefois, dans un tel cas  $J_1 > 0$  (ferromagnétique) il n’y aurait pas de frustration magnétique *géométrique*, et le système devrait finir par s’ordonner à plus basse température, ce qui n’est pas observé. Il est alors naturel de considé-

rer la présence d'interactions multiples en compétition, c'est-à-dire de signes opposés, donnant ainsi une température de Curie-Weiss *effective*. D'après les calculs de DFT, les deux principales interactions d'échanges sont celles entre premiers voisins  $J_1$  et entre troisièmes voisins suivant la diagonale de l'hexagone  $J_d$ . Considérons donc le cas de figure suivant :  $J_1 > 0$  (ferromagnétique) et  $J_d < 0$  (antiferromagnétique). Chaque spin  $S = \frac{1}{2}$  possédant quatre premiers voisins sur le réseau kagome, et deux voisins suivant la diagonale de l'hexagone, on obtient l'expression suivante pour  $\theta_{CW}$  :

$$\theta_{CW} = \frac{\sum_i z_i J_i S(S+1)}{3k_B} = \frac{4J_1 + 2J_d}{4k_B} \quad (7.4)$$

Cette expression peut effectivement être négative même avec des interactions en compétition  $J_1 > 0$  et  $J_d < 0$ .

**Aimantation.** La valeur à saturation de l'aimantation,  $M_{\text{sat}} = gSN\mu_B$ , est directement proportionnelle au nombre de spins  $N$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $S = \frac{1}{2}$ ) dans l'échantillon et permet donc également une comparaison avec le nombre de  $\text{Cu}^{2+}$  initialement déterminé. L'aimantation  $M(H)$  est représentée pour  $1.75 \leq T \leq 30$  K et jusqu'à  $H = 14$  T figure 7.3. En prenant  $g = 2.14$  et un nombre de  $\text{Cu}^{2+}$  par formule chimique de 2.3, la valeur à saturation attendue est  $M_{\text{sat}} = 1.07 \mu_B/\text{Cu}$ .

À 14 T et pour  $T = 1.75$  K, l'aimantation n'a visiblement pas encore atteint son régime de saturation, mais représente déjà 86% de la saturation totale attendue. Ceci démontre que d'une part le nombre de cuivres sondés par aimantation diffère au maximum de 15% par rapport aux analyses chimiques en supposant que la saturation est tout de même atteinte à 14 T, et que d'autre part l'échelle d'énergie effective des interactions est du même ordre que le champ appliqué de 14 T, puisque l'aimantation commence déjà à saturer.

Cette situation se distingue nettement du cas de l'herbertsmithite, où l'échelle d'énergie des interactions est plus élevée ( $J \sim -190$  K). Le couplage effectif des spins interplans  $y$  est beaucoup plus faible,  $J' \sim 3$  K (cf. chapitre 5), et donne une réponse magnétique saturée sous 14 T à 1.8 K. La dichotomie entre ces deux contributions permet l'extraction du nombre de spins interplans grâce à la mesure de l'aimantation (cf. 5.1.1).

La figure 7.3 compare la réponse magnétique d'un spin  $S = \frac{1}{2}$  libre (fonction de Brillouin  $\mathcal{B}_{1/2}(H)$ ) avec les courbes d'aimantation obtenues pour  $1.75 \leq T \leq 30$  K. La déviation entre  $M(H)$  et  $\mathcal{B}_{1/2}(H)$  traduit la présence d'une autre échelle d'énergie dans le système hormis la température : le couplage spin-spin. Pour analyser plus quantitativement cette déviation, on s'intéresse à l'évolution en température de la quantité  $I = \int (M - \mathcal{B}_{1/2})/\mathcal{B}_{1/2} dH$  (Fig. 7.3), qui permet de comparer la polarisation des moments pour différentes températures par rapport à la polarisation d'un spin libre. Dans le cas d'un système Heisenberg avec une seule interaction, le signe de  $I$  devrait rester constant en température, indiquant le caractère antiferromagnétique ou ferromagnétique du composé. Cette analyse montre donc que l'évolution en température de  $M(H)$  de 1.75 à 30 K n'est pas compatible avec un modèle Heisenberg possédant une unique interaction d'échange.

Pour  $T \geq 10$  K, la déviation reste modérée et positive ce qui traduit la présence d'interactions ferromagnétiques, en accord avec la température de Curie-Weiss. Au-dessous de 10 K ( $T \leq \theta_{CW}$ ) l'analyse de cette évolution est plus compliquée car on sort de la limite de validité du champ moyen et les corrélations se renforcent. Toutefois, le signe négatif de  $I$  traduit la difficulté des spins à se polariser sous champ, et suggère donc l'existence de corrélations antiferromagnétiques.

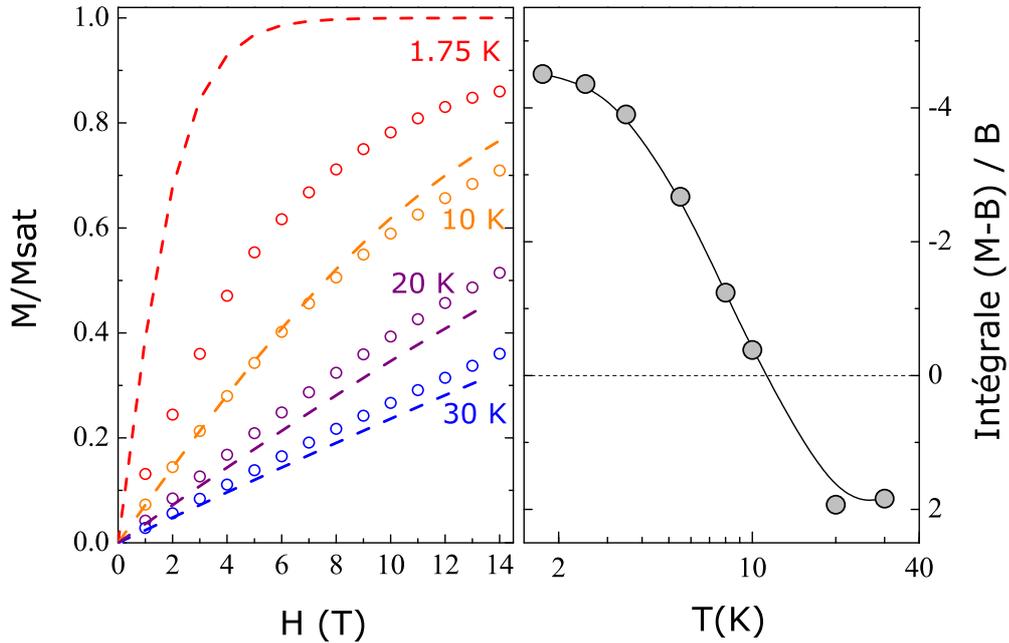


FIGURE 7.3 – Gauche : Moment magnétique d’un  $\text{Cu}^{2+}$  en fonction du champ magnétique, à différentes températures. Les cercles sont les points expérimentaux, les lignes pointillés représentent l’aimantation d’un spin libre (fonction de Brillouin) aux températures correspondantes. Droite : Écart à la fonction de Brillouin en fonction de la température, quantifié par  $I = \int (M - B) / B dH$ .

## 7.2 Chaleur spécifique et entropie magnétique

Nous avons mesuré la chaleur spécifique  $C$  de la kapellasite en champ nul et jusqu’à 9 T, de 300 K à 0.4 K, à l’aide d’un PPMS (*Physical Property Measurement System*, Quantum Design<sup>®</sup>), selon la technique de calorimétrie adiabatique par impulsions<sup>1</sup> [188]. Les échantillons ont été pressés en pastilles minces d’une masse typique de 8 mg. La dépendance de la chaleur spécifique en température est représentée sur la figure 7.4.

La chaleur spécifique due au comportement magnétique des spins,  $C^{\text{mag}}$ , est superposée à celle due aux vibrations du réseau (phonons),  $C^{\text{phon}}$ , que nous allons dans un premier temps chercher à évaluer.

**Estimation de la chaleur spécifique due aux phonons** L’estimation de la chaleur spécifique due aux vibrations du réseau est généralement une tâche ardue. À suffisamment basse température, cette contribution évolue en  $\sim T^3$  et devient négligeable devant la contribution d’origine magnétique, typiquement pour des températures telles que  $T \leq 10$  K. Néanmoins, isoler la contribution magnétique lorsqu’elle s’étend à plus haute température nécessite une détermination plus précise de  $C^{\text{phon}}$ .

Lorsque l’on ne connaît pas le spectre de phonons réel d’un composé, parfois obtenu d’après des calculs *ab initio* ou par diffusion de neutrons [189, 190, 191], la méthode généralement utilisée pour évaluer la contribution du réseau est la mesure d’un composé chimique analogue non magnétique. Il doit s’agir d’un composé de structure identique, où les atomes porteurs du magnétisme ont été remplacés par des éléments chimiques sans électrons non appariés. Cette méthode

1. *Adiabatic heat-pulse calorimetry technique*

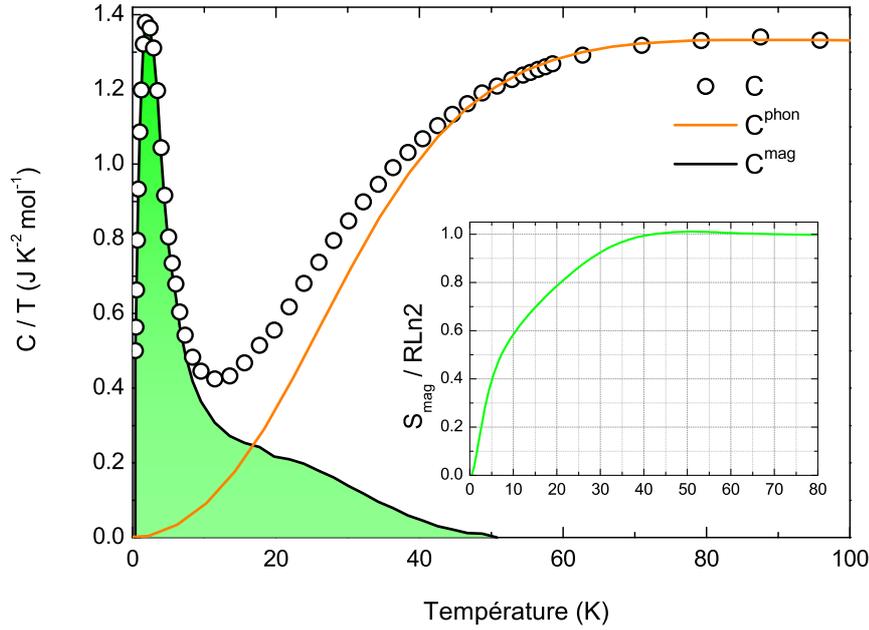


FIGURE 7.4 – Chaleur spécifique totale  $C$ , due au réseau ( $C^{\text{phon}}$ ), évaluée à haute température, et magnétique ( $C^{\text{mag}}$ ) après soustraction de la contribution du réseau, en fonction de la température. Insert : L'entropie magnétique calculée d'après  $C^{\text{mag}}$  converge vers la valeur à saturation attendue  $R \ln 2$ .

n'est pas parfaite, puisqu'elle suppose que le composé non magnétique possède effectivement un spectre de phonons identique, ce qui ne peut être rigoureusement le cas qu'avec des atomes de masse identique et des paramètres structuraux identiques. Lorsqu'un tel composé existe, on renormalise sa chaleur spécifique à celle du composé magnétique à haute température, où seuls les phonons contribuent, avant de la soustraire. Il n'existe cependant pas à l'heure actuelle d'analogues non-magnétiques pour la kapellasite ou l'haydéite. Nous avons donc eu recours à une modélisation de la contribution du réseau d'après les modèles théoriques existant, basés sur les approches historiques d'Einstein et de Debye, dont on pourra trouver une explication détaillée dans les textes de références [185, 192]. Chaque modèle donne une expression de la chaleur spécifique molaire pour un solide,  $C^{\text{D}}$  (Debye) et  $C^{\text{E}}$  (Einstein), telles que :

$$C^{\text{E}} = 3R \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2} \quad (7.5)$$

$$C^{\text{D}} = 9R \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7.6)$$

Ces quantités sont ainsi exprimées en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , avec  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  la constante des gaz parfaits, et tendent toutes les deux vers  $C = 3R$  dans une limite haute température, ce qui constitue la loi de Dulong et Petit, bien établie expérimentalement pour les solides monoatomiques.

Dans le cas de solides polyatomiques, le spectre de phonons est plus complexe et comprend des phonons acoustiques et optiques, c'est-à-dire où la fréquence d'un mode de phonon  $\omega$  tend linéairement vers zéro à grande longueur d'onde (acoustique) ou bien y est non nulle (optique). La contribution des phonons acoustiques à la chaleur spécifique est approximé par le modèle de Debye, qui d'une part élimine la contribution divergente des modes de haute énergie en

introduisant une coupure dans l'intégrale et d'autre part suppose une relation de dispersion linéaire  $\omega = v\|\vec{k}\|$  pour les modes restants. La contribution due aux phonons optiques est plutôt modélisable par la fonction d'Einstein. Nous avons donc finalement modélisé la chaleur spécifique du réseau  $C^{\text{phon}}$  par :

$$C^{\text{phon}} = N_{\text{op}}C^{\text{E}} + N_{\text{ac}}C^{\text{D}} \quad (7.7)$$

où  $N_{\text{op}}$  et  $N_{\text{ac}}$  sont respectivement le nombre de branches optiques et acoustiques. Ces facteurs sont *a priori* connus d'après le nombre d'atomes de la formule chimique  $s = 18$ , tels que  $N_{\text{op}} = 3s - 3 = 51$  et  $N_{\text{ac}} = 3$  [185].

Ce modèle reste trop simple pour une prise en compte rigoureuse du spectre des phonons. Nous l'utilisons ici comme un modèle phénoménologique donnant une forme fonctionnelle pour l'évolution de la chaleur spécifique du réseau à basse température ( $T \leq T_E, T_D$ ).

On ajuste les mesures par ce modèle sur un intervalle en température  $T_{\text{min}} \leq T \leq T_{\text{max}}$ . La température maximale  $T_{\text{max}} = 160$  K est choisie telle que la précision de la mesure soit raisonnable pour  $T \leq T_{\text{max}}$ . On cherche ensuite à obtenir un bon ajustement ainsi qu'une valeur d'entropie magnétique  $S_{\text{mag}}$  proche de celle attendue de  $R \ln 2$  pour une valeur de  $T_{\text{min}}$  minimale. L'entropie magnétique est déterminée par :

$$S_{\text{mag}} = \frac{1}{N_{\text{Cu}}} \int_0^{+\infty} \frac{C^{\text{mag}}}{T} dT \quad (7.8)$$

avec  $C^{\text{mag}} = C - C^{\text{phon}}$  et  $N_{\text{Cu}} = 2.3$ . Le meilleur ajustement est obtenu pour les paramètres suivants :  $N_{\text{op}} = 7.85$ ,  $N_{\text{ac}} = 6.02$ ,  $T_D = 238$  K,  $T_E = 595$  K et  $T_{\text{min}} = 50$  K. La chaleur spécifique totale de la kapellasite  $C$ , la contribution du réseau  $C^{\text{phon}}$  ainsi que la contribution magnétique  $C^{\text{mag}}$  sont représentées en fonction de la température figure 7.4 pour  $0.4 \leq T \leq 100$  K. L'entropie magnétique estimée sature bien vers  $R \ln 2$  pour  $T \geq 40$  K (Fig. 7.4, insert).

Le déficit constaté du nombre de branches de phonons obtenues,  $N_{\text{op}} + N_{\text{ac}} \simeq 14$ , comparé au nombre attendu (54) se justifie par le fait que l'on ne sonde que les modes basses fréquences aux températures étudiées ( $T \leq 160$  K). Les modes de plus hautes fréquences, dus aux ions légers, contribuent plus significativement à plus haute température. Par exemple, le mode optique correspondant aux vibrations de l'atome d'hydrogène dans ZrH a été mesuré à une énergie telle que  $T_E \sim 1500$  K [193, 194].

**Chaleur spécifique d'origine magnétique** Le comportement basse température de la chaleur spécifique est représenté plus précisément figure 7.5. La chaleur spécifique du réseau devient négligeable en dessous de 10 K comparée à celle d'origine magnétique. Cette dernière se caractérise par la présence d'un large pic observable en  $C(T)/T$ , centré à  $T = 2.2$  K. L'application d'un champ – affectant uniquement la partie magnétique – démontre l'origine magnétique de ce pic à basse  $T$  alors que les courbes à différents champs convergent au dessus de 30 K.

Dans le cas de la kapellasite, un champ magnétique appliqué tel que  $H \leq 4$  T ne modifie pas le comportement de  $C(T)$ . En revanche, pour  $H \geq 4$  T, le maximum local de  $C(T)/T$  commence à se déplacer en température et diminue, passant d'une valeur d'environ  $1.4 \text{ J.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$  pour  $H = 0$  T à  $0.78 \text{ J.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$  pour  $H = 9$  T. Le déplacement du maximum local de chaleur spécifique sous champ est donc *non linéaire* en température (Fig. 7.5). Ceci indique que ce pic n'est pas une anomalie de Schottky et possède plutôt une origine physique intrinsèque contrairement à celui observé dans l'herbertsmithite (cf. 5.1.2).

Cette valeur de champ critique  $H_c = 4$  T observée correspond à une énergie  $g\mu_B H_c/k_B \simeq 6$  K, qui est proche de la température de Curie-Weiss  $\theta_{\text{CW}} = 9.5$  K. Ceci semble indiquer que ce pic

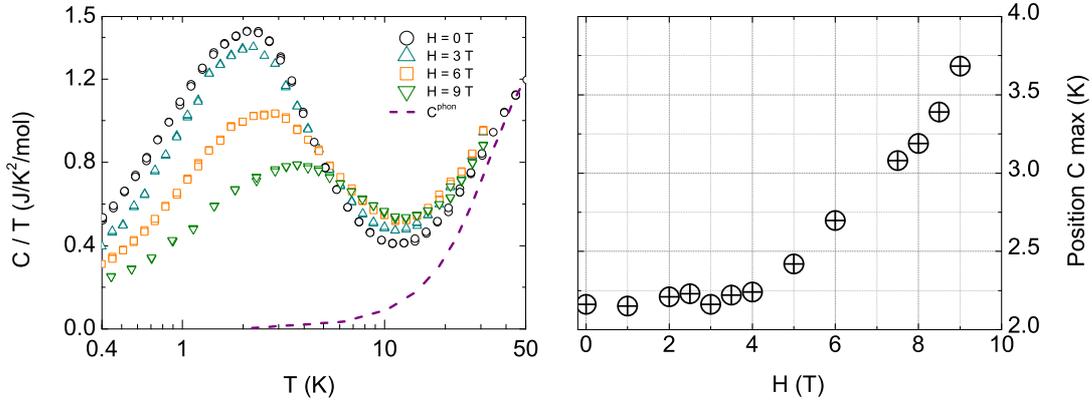


FIGURE 7.5 – Gauche : Chaleur spécifique de la kapellasite pour  $0 \leq H \leq 9$  T. La contribution due aux phonons est négligeable en dessous de  $T = 10$  K. Droite : Déplacement du maximum local de  $C/T$  pour  $0.4 \leq T \leq 20$  K en fonction du champ appliqué. Le comportement observé est non linéaire.

est bien lié aux interactions magnétiques présentes dans ce système, qui doivent être de l'ordre de grandeur de cette échelle d'énergie.

Dans le cas du modèle Heisenberg kagome antiferromagnétique, la chaleur spécifique a été calculée à l'aide de séries haute température ainsi que par diagonalisation exacte (ED) [39, 199, 200]. Les deux méthodes mettent en évidence un pic à  $T \sim J$  apparaissant dans  $C(T)$  lié à l'interaction magnétique. Les calculs de séries aboutissent à une évaluation de l'entropie magnétique totale de  $S \simeq 0.6R \ln 2$ , soit un déficit constaté de 40 %. Ce déficit pourrait être en réalité comblé par la présence d'un deuxième pic à plus basse température, vers  $T \sim 0.1J$ , qui a été mis en évidence à la fois par ED [39] et par des calculs plus sophistiqués de séries avec des contraintes sur l'énergie et l'entropie [195] dont le résultat est rappelé figure 7.6.

Comme  $\theta_{CW} > 0$  dans la kapellasite, il apparaît clairement que ce n'est pas un système purement antiferromagnétique. Sa chaleur spécifique ne peut donc vraisemblablement pas être décrite à partir du modèle précédent. Le fait que toute l'entropie attendue soit recouverte dans l'intervalle en température  $0.4 \leq T \leq 40$  K empêche l'existence d'un éventuel pic supplémentaire en dehors de cet intervalle en température, sous réserve de l'incertitude sur la valeur de l'entropie estimée,  $\Delta S \sim 0.2R \ln 2$ .

Dans beaucoup de systèmes frustrés, on observe expérimentalement qu'une partie de l'entropie magnétique est repoussée à plus basse température par rapport à l'échelle d'énergie caractéristique du système donnée par  $\theta_{CW}$  [196]. La figure 7.7 souligne ce point en comparant les chaleurs spécifiques de différents systèmes frustrés. Lorsque  $\theta_{CW}$  est grand, il est difficile de déterminer précisément la chaleur spécifique magnétique et son entropie associée, et la comparaison avec les prévisions théoriques s'avèrent de ce fait plus complexe. Pour la kapellasite, la valeur faible de  $\theta_{CW}$  nous permet d'obtenir la dépendance en température de la chaleur spécifique magnétique sur un intervalle en température suffisamment large pour recouvrir la totalité de l'entropie. La chaleur spécifique de ce système offre donc plus facilement la possibilité d'une comparaison avec les modèles théoriques.

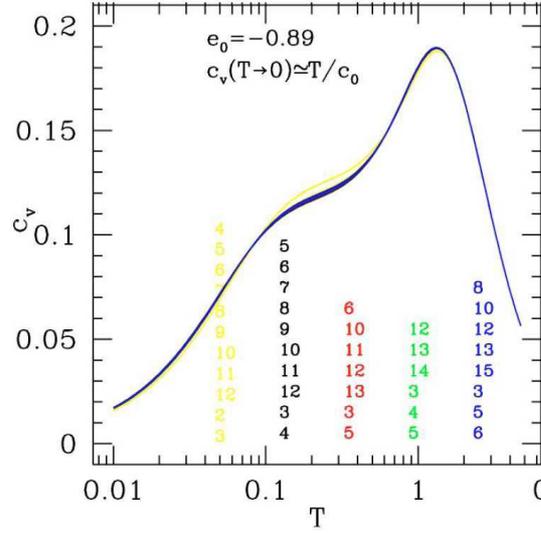


FIGURE 7.6 – Chaleur spécifique calculée d’après les séries hautes températures pour un modèle  $S = \frac{1}{2}$  Heisenberg antiferromagnétique sur réseau kagome, extrait de [195].

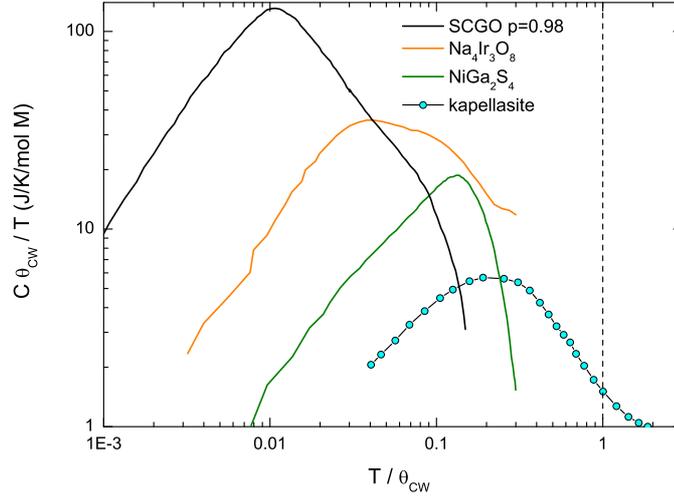


FIGURE 7.7 – Comparaison des chaleurs spécifiques magnétiques pour différents systèmes frustrés. La température est renormalisée par  $\theta_{CW}$  pour chaque système. Le symbole M dans l’unité de la chaleur spécifique renvoie à l’atome magnétique de chaque composé considéré :  $M = \text{Ir, Cr, Ni et Cu}$ . Les données autres que celle de la kapellasite ont été extraites de [196, 197, 198].

### 7.3 Susceptibilité locale sondée par $^{35}\text{Cl}$ -RMN

Dans la plupart des composés à réseau kagome actuellement disponibles, il existe des défauts magnétiques dont la réponse masque le comportement intrinsèque. Il peut s'agir d'atomes magnétiques situés à une position structurale différente de celle attendue, créant ainsi un spin peu ou pas couplé et responsable d'une susceptibilité de type « queue de Curie » en  $C/(T - \theta)$  avec  $\theta \sim 0$ , comme par exemple dans l'herbertsmithite [68]. Le défaut complémentaire de type lacune de spin peut également engendrer des réponses magnétiques non triviales en  $\sim 1/T$  résultant d'une polarisation alternée induite par la lacune.

Ces comportements peuvent donc dominer la réponse macroscopique du système à basse température et masquer la susceptibilité faible issue des spins du plan kagome – voire tendant vers zéro – attendue pour un liquide de spin. L'intérêt de la RMN réside dans le fait qu'elle mesure *l'histogramme* des différentes susceptibilités sondées, et non une moyenne, et permet ainsi de séparer les différentes contributions. La susceptibilité mesurée par SQUID de la kapellasite présente justement un comportement à basse température en  $C/(T - \theta)$  avec  $\theta$  faible. Il est donc crucial de réaliser une mesure locale avant de pouvoir affirmer qu'il s'agit bien de la susceptibilité majoritaire du système kagome.

#### 7.3.1 Susceptibilité locale du site principal

Dans un premier temps, on s'intéresse à la susceptibilité locale sondée par le site (1) du Cl, qui correspond à la configuration sans lacune de spin, et qui est donc moins susceptible d'être affectée par des contributions parasites liées au désordre. Comme décrit dans le chapitre 4, le déplacement  $K_z$  de la raie du spectre RMN par rapport à la référence est une mesure directe de la susceptibilité suivant l'axe  $z$ , extraite de la position de la raie centrale, et donnée par :

$$\nu_{1/2} = \nu_0 (1 + K_z) \quad (7.9)$$

Les spectres RMN du  $^{35}\text{Cl}$  pour la kapellasite, de 1.3 à 280 K, pour la transition centrale  $\nu_{1/2}$  pour  $\theta = 0^\circ$  sont représentés figure 7.8. Les spectres RMN ont été mesurés à fréquence fixe pour  $78 \leq T \leq 290$  K, à haut champ ( $\nu_0 = 54.231$  MHz,  $H_0 = 13.000$  T), nécessaire pour séparer les contributions spectrales des quatre sites, et à plus bas champ ( $\nu_0 = 25.972$  MHz,  $H_0 = 6.2259$  T) pour  $1.2 \leq T < 78$  K. Le déplacement pour l'atome de Cl dans ces composés est négatif. À mesure que  $T$  décroît, ce déplacement devient plus important et permet de séparer les spectres des quatre sites. Dans un premier temps, on extrait la dépendance en température de la susceptibilité du site (1), où l'atome de Cl sonde trois atomes de cuivres, en pointant le maximum de la raie correspondante  $K_{z,1}$ . Ce déplacement est relié à la susceptibilité magnétique  $\chi$  selon la relation (cf. chapitre 4) :

$$K_{z,1} = A_{\text{hf},1} \cdot \chi + \sigma_1 \quad (7.10)$$

où  $A_{\text{hf},1}$  décrit le couplage entre le noyau de  $^{35}\text{Cl}$  et les orbitales électroniques de  $\text{Cu}^{2+}$ . La valeur de  $A_{\text{hf},1} = -4.98(3)$  kOe/ $\mu_B$  est déterminée dans l'état paramagnétique selon un ajustement linéaire de la variation de  $K_{z,1}$  en fonction de la variation de la susceptibilité macroscopique  $\chi_{\text{macro}}$  en température (Fig. 7.9). Ce couplage est environ quinze fois plus faible que celui de 70 kOe/ $\mu_B$  obtenu pour celui de  $^{17}\text{O}$  dans l'herbertsmithite. Cette différence souligne la faible covalence de la liaison Cl-Cu. Le signe de la constante hyperfine est déterminée par le processus exact de polarisation du spin nucléaire via les différentes orbitales électroniques. Elle était déjà négative dans l'herbertsmithite, où la configuration des liaisons électroniques du Cl est

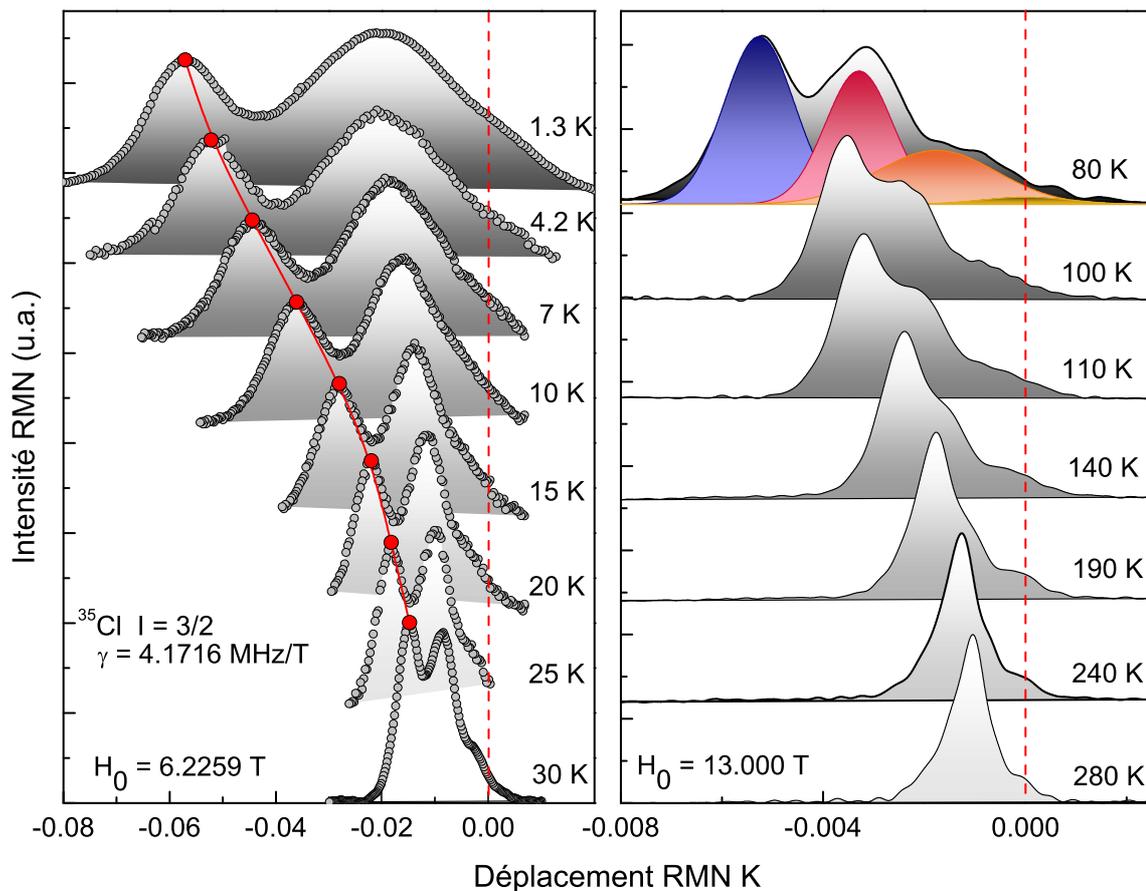


FIGURE 7.8 – Spectres RMN du  $^{35}\text{Cl}$  dans la kapellasite, mesurés à fréquence fixe,  $\nu_0 = 25.972$  MHz ( $H_0 = 6.2259$  T) pour  $T < 80$  K (panel gauche) et  $\nu_0 = 54.231$  MHz ( $H_0 = 13.000$  T) pour  $T \geq 80$  K (panel droit). Le déplacement nul correspond au champ de référence respectif, indiqué par un trait vertical pointillé rouge. Les points rouges reliés indiquent le maximum de la raie du site (1) mesurant la susceptibilité locale de ce site.

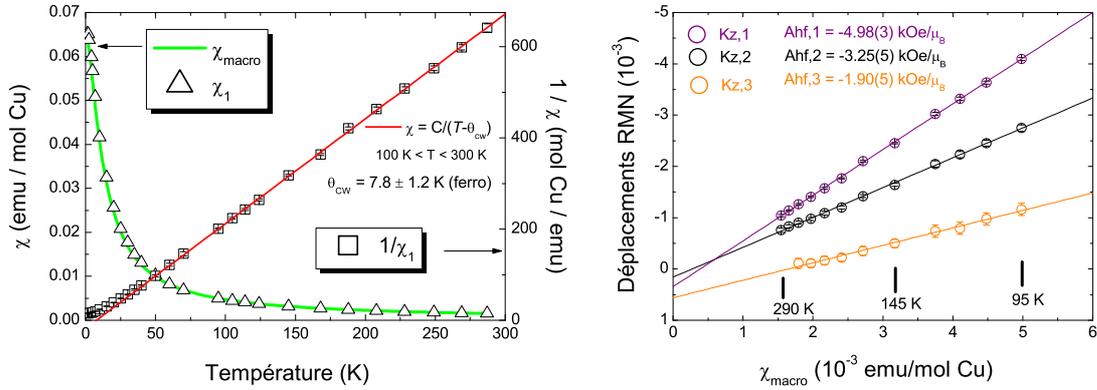


FIGURE 7.9 – Gauche : Susceptibilités macroscopique et locale en fonction de la température de la kapellasite. Droite : Susceptibilités locales sondées à partir des sites (1), (2) et (3) en fonction de  $\chi_{\text{macro}}$  pour  $95 \leq T \leq 290 \text{ K}$ . Les droites décrivent des ajustements linéaires dont la pente donne le couplage hyperfin  $A_{\text{hf},i}$  correspondant.

similaire [201]. L'ordonnée à l'origine donne l'ordre de grandeur du déplacement indépendant de la température, d'origine orbital,  $\sigma_1 = 3.5(2) \cdot 10^{-4}$ . Ce dernier est dans l'intervalle attendu  $-1.5 \cdot 10^{-4} \leq \sigma \leq 30 \cdot 10^{-4}$  d'après les études RMN du chlore à partir d'autres composés [202].

La susceptibilité de spin locale est donc  $\chi_1 = (K_{z,1} - \sigma_1)/A_{\text{hf},1}$ , sa variation en température est comparée à celle de la susceptibilité macroscopique  $\chi_{\text{macro}}$  sur la figure 7.9. Cette figure montre le résultat principal de notre étude locale :  $\chi_1$  et  $\chi_{\text{macro}}$  sont confondues sur tout l'intervalle en température étudié, *y compris à basse température*. Ceci montre que la remontée de la susceptibilité ne peut pas être attribuée à une petite fraction de spins isolés comme c'était le cas dans l'herbertsmithite. Ici, la remontée de  $\chi_{\text{spin}}$  observée jusqu'à 1.2 K est intrinsèque. La susceptibilité locale des plans kagome sondée à partir du site (1) donne une température de Curie-Weiss *ferromagnétique* de  $7.8 \pm 1.2 \text{ K}$ , égale à celle estimée à partir de  $\chi_{\text{macro}}$  en tenant compte des barres d'erreurs expérimentales.

Étant donné le taux de dilution présent dans ce composé, il est toutefois légitime de se poser la question de la contribution de défauts à la susceptibilité macroscopique. Les cuivres candidats à un comportement de défauts sont d'abord ceux situés sur les sites hexagonaux du Zn, qui constituent 5% du nombre de spins total. L'angle médiateur du superéchange diffère dans ce cas de celui du réseau kagome ( $\text{Zn-OH-Cu} = 99.5^\circ < \text{Cu-OH-Cu} = 104.5^\circ$ ), laissant supposer une valeur d'interaction différente. Si cette interaction est d'intensité équivalente ou bien légèrement plus faible que  $\theta_{\text{CW}}$ , il peut alors être compliqué de distinguer cette contribution de la susceptibilité intrinsèque.

Finalement le comportement en température de la susceptibilité locale issue des plans kagome confirme celui de la susceptibilité macroscopique, et donc le caractère ferromagnétique de la température de Curie-Weiss. L'hamiltonien amené à décrire la kapellasite se distingue donc de celui d'un système Heisenberg avec une unique interaction antiferromagnétique premiers voisins, et devra pouvoir expliquer l'évolution en température observée de  $\chi_1$ .

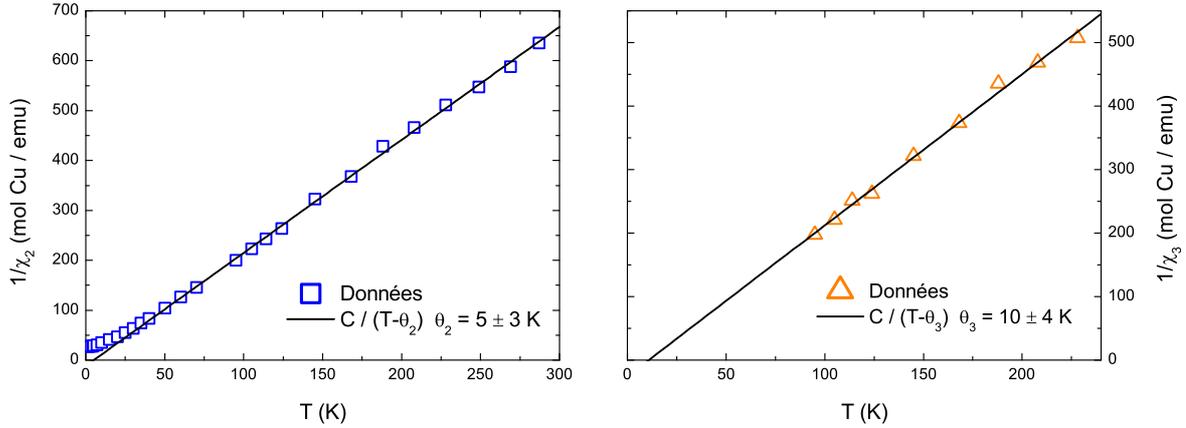


FIGURE 7.10 – Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité locale du site (2) (gauche) et du site (3) (droite). Les lignes sont des ajustements par des fonctions Curie-Weiss.

### 7.3.2 Susceptibilités des sites de configurations diluées

Grâce à l'orientation de l'échantillon, la kapellasite se prête parfaitement à la mesure de la susceptibilité locale associée à chaque site. Les déplacements des raies des sites (1) et (2) sont mesurés de 1.2 à 290 K. En revanche, à cause de l'élargissement des autres raies à basse température, ainsi que de leur faible intensité, seul le déplacement de la raie du site (3) a pu être déterminé dans l'intervalle réduit  $95 \leq T \leq 230$  K. En répétant la même procédure que dans la partie précédente 7.3, on détermine le couplage hyperfin  $A_{\text{hf},i}$  ainsi que le déplacement indépendant de la température  $\sigma_i$  pour chaque site  $i$ , d'après un ajustement linéaire à haute température de  $K_{z,i}$  en fonction de  $\chi_{\text{macro}}$  (cf. éq.7.10, Fig7.9). On obtient les paramètres suivants :  $A_{\text{hf},2} = -3.25(5)$  kOe/ $\mu_B$ ,  $A_{\text{hf},3} = -1.90(5)$  kOe/ $\mu_B$  et  $\sigma_2 = 1.6(2) \cdot 10^{-4}$ ,  $\sigma_3 = 5.6(3) \cdot 10^{-4}$ . Les rapports des constantes de couplages hyperfines sont constants en température pour  $95 \leq T \leq 290$  K, lorsque  $T \gg \theta$ . Leurs valeurs pour  $T \geq 95$  K,  $A_{\text{hf},1}/A_{\text{hf},2} = 1.53(2)$  et  $A_{\text{hf},3}/A_{\text{hf},2} = 0.58(2)$  sont à comparer directement aux rapports des nombres de cuivres sondés, respectivement 1.5 et 0.5. Ce très bon accord démontre que les spins sont bien dans un régime paramagnétique, où le champ magnétique local sur un site Cl est simplement la somme des champs transférés pour chaque Cu. Par ailleurs, cela signifie que chaque site de Cl sonde en fait quasiment la même susceptibilité à haute température, ce qui atteste du caractère homogène de ce système.

On s'intéresse à présent à l'évolution des susceptibilités locales de spin de chaque site  $i$ , données par  $\chi_i = (K_{z,i} - \sigma_i)/A_{\text{hf},i}$ , sur toute la gamme de température mesurée. Les ajustements de type Curie-Weiss réalisés pour  $T \geq 100$  K pour les susceptibilités des sites (2) et (3) permettent d'extraire leurs températures de Curie-Weiss  $\theta_{2,3}$  (Fig. 7.10). On a donc finalement :

$$\theta_1 = 7.8 \pm 1.2 \text{ K} \quad (7.11)$$

$$\theta_2 = 5 \pm 3 \text{ K} \quad (7.12)$$

$$\theta_3 = 10 \pm 4 \text{ K} \quad (7.13)$$

La détermination de ces températures permet en principe d'évaluer les interactions d'échanges présentes. D'après les calculs de DFT, les deux principales interactions d'échanges sont celles entre premiers voisins  $J_1$  et entre troisièmes voisins, suivant la diagonale de l'hexagone,  $J_d$ . Connaissant la probabilité d'occupation d'un site kagome, il est possible de calculer les tem-

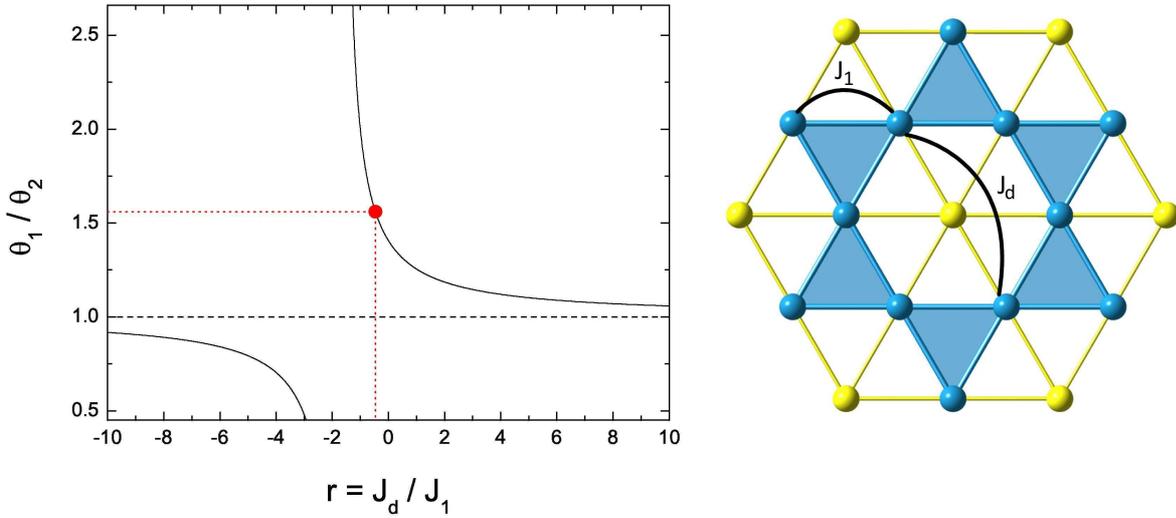


FIGURE 7.11 – Gauche : Rapport des températures de Curie-Weiss des susceptibilités sondées sur le site (1) et sur le site (2). Le rapport expérimental  $\theta_1/\theta_2 = 1.56$  correspond à un rapport des couplages  $r = -0.46$  (point rouge). Cependant, l’incertitude sur la détermination de ce rapport est trop grande,  $0.46 \leq \theta_1/\theta_2 \leq 2.66$ , pour déterminer  $r$ . La ligne rouge représente les rapports théoriques possibles dans cet intervalle. Droite : Représentation des interactions considérées entre premiers voisins  $J_1$  et suivant la diagonale de l’hexagone  $J_d$ .

pératures de Curie-Weiss attendues pour ces deux interactions dans une approche de champ moyen :

$$\theta_1 = 0.865J_1 + 0.365J_d \quad (7.14)$$

$$\theta_2 = 0.615J_1 + 0.365J_d \quad (7.15)$$

$$\theta_3 = 0.365J_1 + 0.365J_d \quad (7.16)$$

Malheureusement, il est impossible d’extraire directement les valeurs de  $J_1$  et de  $J_d$  du fait des incertitudes trop larges des paramètres  $\theta_i$ . Afin de préciser ce dernier point, on compare le rapport  $\theta_1/\theta_2$  déterminé expérimentalement,  $\theta_1/\theta_2 = 1.56 \pm 1.1$ , à celui attendu d’après les équations 7.14 et 7.15, qui dépend uniquement de  $r = J_d/J_1$ , sur la figure 7.11. Comme les incertitudes ne permettent pas d’écarter la possibilité d’avoir  $\theta_1/\theta_2 \sim 1$ , l’intervalle des solutions autorisées pour  $r$  est infiniment étendu.

On peut toutefois identifier le signe de  $J_1$  en s’intéressant plus précisément à l’évolution du rapport  $\chi_1/\chi_2$  en température, représenté figure 7.12. Loin dans le régime paramagnétique, lorsque  $T \gg \theta_1, \theta_2$ , les deux sites du Cl (1) et (2) sondent une susceptibilité quasiment identique, et  $\chi_1/\chi_2 \sim 1$ . Au dessous de 50 K, on observe une déviation de ce rapport, qui augmente lorsque  $T$  diminue. Cette remontée à basse température est bien représentée par le rapport des susceptibilités de Curie-Weiss,  $(T - \theta_2)/(T - \theta_1)$ , uniquement dans le cas où  $\theta_1 > \theta_2$ . D’après les équations 7.14 et 7.15 cela n’est possible que lorsque  $J_1 > 0$ , c’est-à-dire pour une interaction entre premiers voisins ferromagnétique. Comme les mesures thermodynamiques d’aimantation et de chaleur spécifique précédentes ont montré la nécessité d’avoir des interactions en compétition, cela implique que  $J_d < 0$ . Le schéma représenté figure 7.13 résume l’effet d’une lacune de spin sur les corrélations ressenties par les cuivres présents sur ce triangle. Cette lacune de spin annule deux liens ferromagnétiques avec ses voisins immédiats alors que les interactions an-

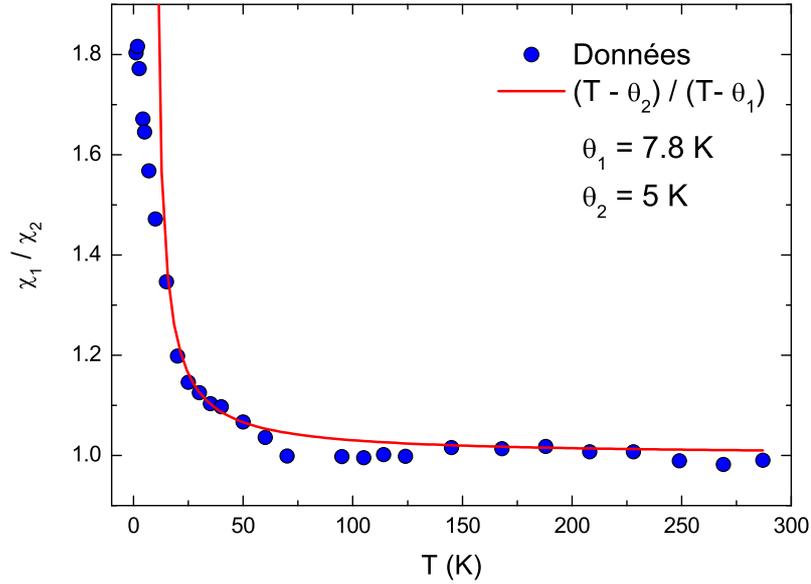


FIGURE 7.12 – Rapport des susceptibilités locales  $\chi_1$  et  $\chi_2$ , respectivement sondées sur les sites (1) et (2), en fonction de la température. La déviation vers un rapport différent de 1 pour  $T \leq 50$  K indique une diminution des corrélations ferromagnétiques sur le site (2). La ligne noire représente le rapport de deux fonctions de type Curie-Weiss avec les températures de Curie-Weiss déterminées précédemment.

tiferromagnétiques suivant les diagonales contribuent toujours. Ceci conduit donc globalement à la diminution des corrélations ferromagnétiques sur les cuivres de ce triangle, se traduisant finalement par une température de Curie-Weiss  $\theta_2$  plus faible que  $\theta_1$ .

En conclusion, pour  $T \geq 50$  K tous les Cl sondent une susceptibilité quasi-identique, caractéristique du système, au travers d'un nombre de  $\text{Cu}^{2+}$  variant de 1 à 3. Pour  $T \leq 50$  K, les susceptibilités se distinguent et on observe des corrélations ferromagnétiques sur le site (2) plus faibles que sur le site (1). Cet effet, attribuable à la présence d'une lacune de spin, permet *in fine* de déterminer le caractère ferromagnétique de  $J_1$  et, par déduction, celui antiferromagnétique de  $J_d$ .

## 7.4 Détermination des interactions $J_1 - J_d$

Du fait de la compétition des interactions, il est impossible d'extraire leurs valeurs uniquement d'après les températures de Curie-Weiss déterminées dans une approche de champ moyen à haute température. Il est donc nécessaire de calculer les termes d'ordres supérieurs du développement de la susceptibilité magnétique.

B. Bernu [203] a réalisé les calculs des séries haute température de la susceptibilité magnétique ainsi que de la chaleur spécifique dans le cas d'un hamiltonien Heisenberg (éq. 7.1) sur un réseau kagome. D'après les analyses théoriques de LSDA +  $U$  ainsi que nos conclusions expérimentales, il est nécessaire de considérer au moins deux interactions en compétition pour caractériser correctement l'hamiltonien. Ces analyses théoriques insistent sur l'importance de  $J_d$ , éventuellement plus grand que  $J_2$  le couplage second voisin le plus proche. Dans cet esprit, les calculs des séries présentées ici ont été réalisés pour le modèle  $J_1 - J_d$ . Les séries issues du modèle  $J_1 - J_2$  aboutissent à un ajustement d'un peu moins bonne qualité dont le résultat, qui

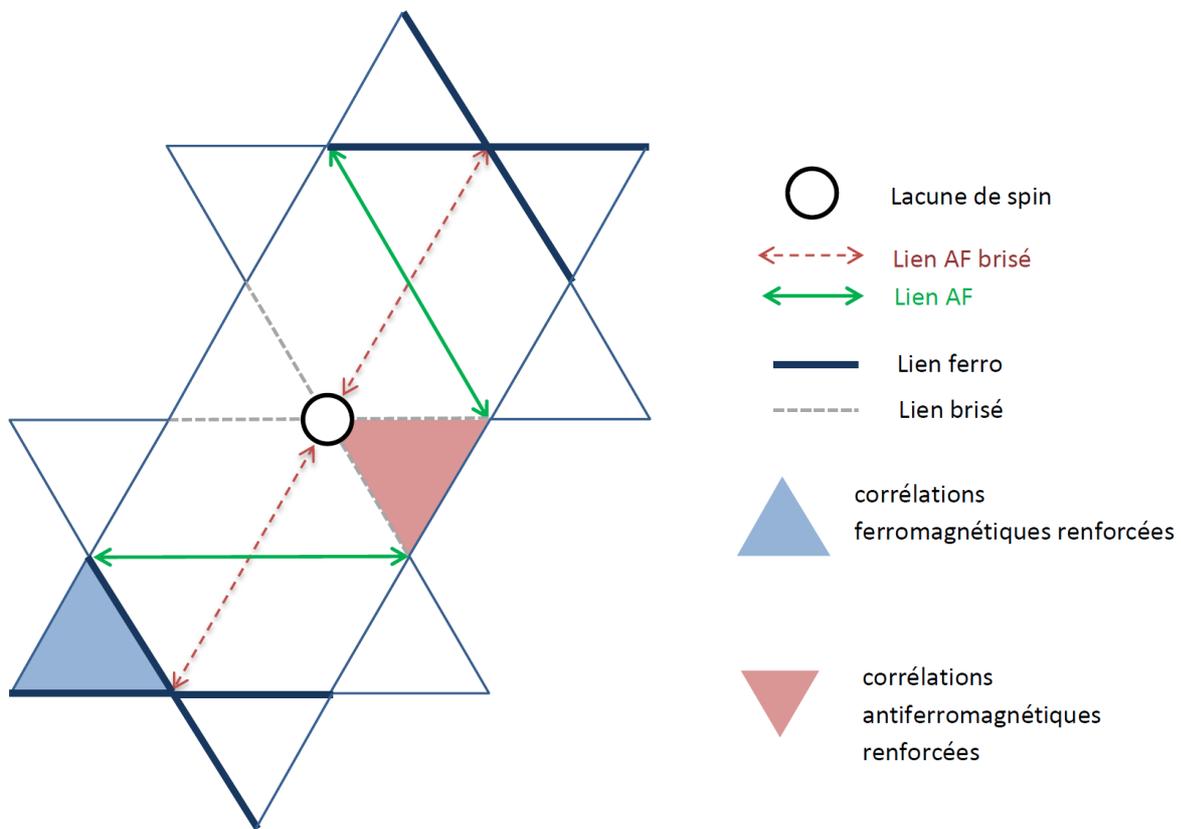


FIGURE 7.13 – Schéma illustrant l'effet d'une lacune de spin sur les corrélations ressenties par les cuivres issus du même triangle dans le cas d'une interaction  $J_1$  ferromagnétique et  $J_d$  antiferromagnétique.

sera évoqué dans la partie 8.5.2, sélectionne un fondamental de même nature que celui du modèle  $J_1 - J_d$  [204].

La série est calculée pour la quantité  $\chi T/C$ , où  $C$  est la constante de Curie déterminée expérimentalement (cf. partie 7.1), qui reste proche de l'unité :

$$\frac{\chi^{\text{th}}(T)T}{C} = \sum_{i=0}^n p_i(\nu_d) \left( \frac{J_1}{T} \right)^i \quad (7.17)$$

où  $\nu_d = J_d/J_1$ ,  $n$  le plus haut degré de la série considéré et  $p_i$  des polynômes d'ordre  $i$  avec  $p_0 = 1$ . La série est obtenue jusqu'à l'ordre  $n = 11$ . D'un point de vue théorique, le meilleur ajustement de l'équation 7.17 à la susceptibilité expérimentale  $\chi$  donne les paramètres  $J_1$  et  $\nu_d$ . En pratique, la mesure expérimentale de  $\chi$  est nécessairement soumise à une certaine incertitude. On est donc amené à considérer les sources principales d'erreur suivantes :

- L'incertitude sur la masse, et donc sur le nombre de spins effectivement sondés, est de l'ordre de 1 à 2 %. Cette erreur systématique est prise en compte par la multiplication de la susceptibilité théorique  $\chi^{\text{th}}$  par une constante  $A \sim 1$ .
- L'incertitude sur l'extraction de la susceptibilité électronique de spin dépendante de la température. En effet, la mesure brute de  $\chi$  comprend également la susceptibilité de Larmor (diamagnétique) et la contribution de Van Vleck, toutes deux intrinsèques à notre composé. Celles-ci sont toutefois indépendantes de  $T$  et faibles : leur somme est de l'ordre de  $\chi_0 \sim 10^{-6}$  emu/mol Cu estimée d'après un ajustement de la susceptibilité macroscopique par  $\chi_0 + C/(T - \theta)$ . Elles sont prises en compte par l'ajout d'un terme constant  $B$  à la susceptibilité  $\chi^{\text{th}}$ .
- L'erreur de la mesure expérimentale en-elle même, par le SQUID. Cette erreur aléatoire est due à la précision de l'instrument. Dans l'intervalle en température étudié, et pour nos échantillons, elle est de l'ordre de  $10^{-7}$  emu/mol Cu, plus faible que les deux précédentes et ne sera donc pas considérée dans la suite.

Finalement, on cherche donc à minimiser la quantité suivante :

$$Z = \sum_{k=1}^N \left[ A \left( \sum_{i=0}^n p_i(\{\nu_d\}) \left( \frac{J_1}{T_k} \right)^i \right) + BT_k - \frac{\chi_k^{\text{exp}} T_k}{C} \right]^2 \quad (7.18)$$

$$R = \sqrt{Z/N} \quad (7.19)$$

où  $R$  est une mesure de l'erreur statistique de l'ajustement. Les points expérimentaux discrets sont indexés par l'indice  $k$  et définis par le couple  $(T_k, \chi_k)$ ,  $N$  étant le nombre de points total.

Afin d'obtenir une convergence à plus basse température, la série de polynômes  $p_i$  est approximée par des approximants de Padé [203]. Le meilleur ajustement dans l'intervalle 20–290 K est obtenu pour les paramètres suivants :

$$J_1 = 15.0(4) \text{ K} \quad (7.20)$$

$$J_d = -12.7(3) \text{ K} \quad (7.21)$$

$$A = 1.021(2) \quad (7.22)$$

$$B = 8.5(5) \cdot 10^{-5} \quad (7.23)$$

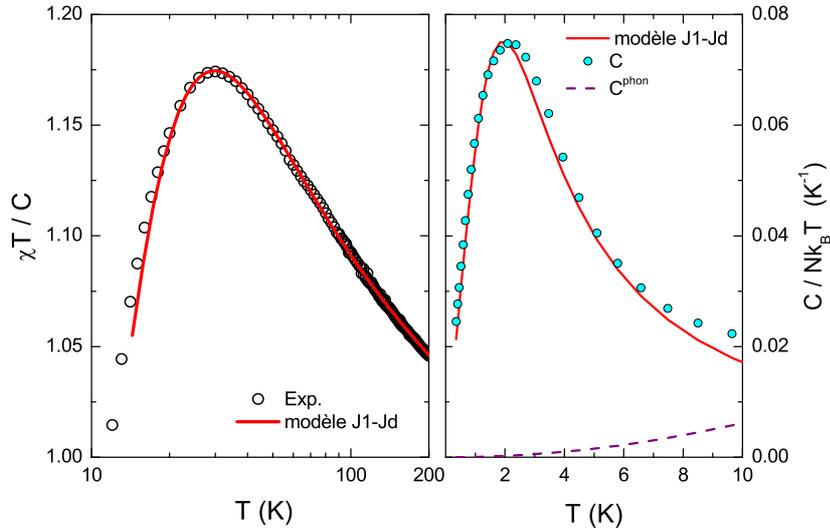


FIGURE 7.14 – Comparaison des données et des ajustements de séries haute température pour la susceptibilité magnétique (gauche,  $\chi T/C$  où  $C$  est la constante de Curie) et la chaleur spécifique (droite,  $C/Nk_B T$  où  $N$  est le nombre de spins total) pour le modèle  $J_1 - J_d$  avec  $J_1 = 15.0(4)$  K et  $J_d = -12.7(3)$  K. L’ajustement pour la chaleur spécifique est renormalisé par un facteur 0.87 pouvant être dû à l’incertitude sur la masse mesurée et/ou aux effets associés à la dilution [203].

Le meilleur approximant de Padé pour ces paramètres est représenté figure 7.14. Les paramètres A et B, liés aux incertitudes, sont dans les ordres de grandeur attendus.

Dans cette analyse, le problème de la dilution du réseau kagome n’est pas considéré. La prise en compte de cette dilution dans les calculs de séries haute température reste une tâche ardue, mais serait certainement d’un grand intérêt pour l’étude de ce composé.

Toutefois, on peut tenter d’aborder simplement ce problème dans une approche de champ moyen. En effet, connaissant avec précision la probabilité d’occupation d’un site kagome par un ion magnétique, et sachant de plus que la dilution est aléatoire, il est possible de calculer la susceptibilité magnétique issue d’un hamiltonien Heisenberg  $J_1 - J_d$  sur ce réseau kagome dilué. On peut facilement montrer que l’effet principal de la dilution est en fait de renormaliser la température de Curie-Weiss  $\theta_p$ , qui serait déterminée à partir d’un composé sans dilution, par la probabilité d’occupation d’un site. La température de Curie-Weiss mesurée est alors  $\theta = p\theta_p = 0.73\theta_p$ . Les valeurs absolues des constantes d’échanges obtenues vont donc être renormalisées elles aussi, mais le rapport  $J_1/J_d$  reste par contre *invariant*. Cette information revêt une importance particulière puisqu’on verra que c’est uniquement ce rapport qui détermine la phase dans laquelle se situe le fondamental d’un tel hamiltonien.

Si cette remarque reste *a priori* exacte pour l’ordre 1 du développement en séries à haute température – soit pour la température de Curie-Weiss –, les termes d’ordre supérieur de la série vont par contre certainement être affectés par ce désordre.

Les séries haute température pour le calcul de la chaleur spécifique magnétique en champ nul du modèle  $J_1 - J_d$  ont également été déterminées. Afin d’améliorer la convergence à basse température, il est possible de faire l’hypothèse d’un comportement dominant en  $T^2$  pour  $C$  à basse température, qui est effectivement observé, cohérent avec un modèle Heisenberg à deux dimensions. L’ajustement obtenu est en bon accord avec les données expérimentales, en suppo-

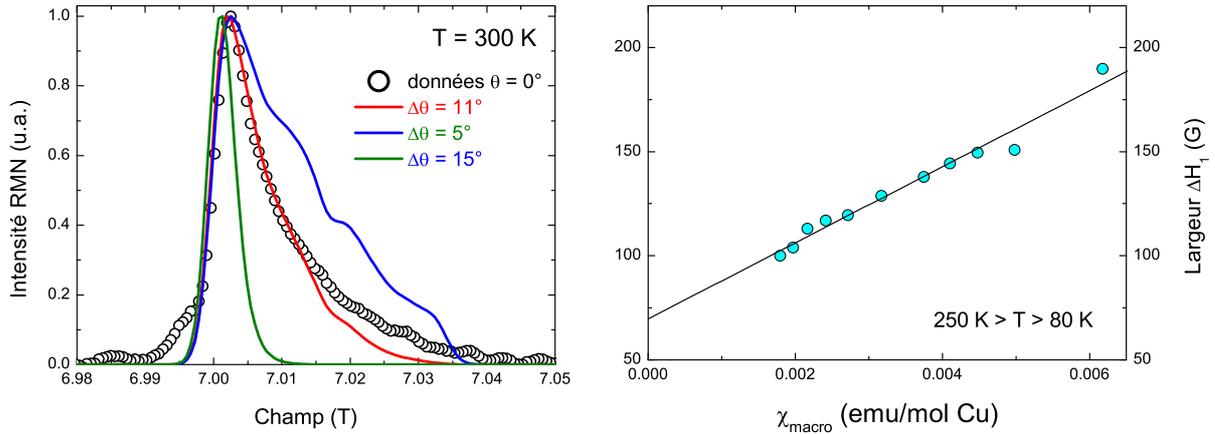


FIGURE 7.15 – Gauche : Spectre RMN de la raie centrale du  $^{35}\text{Cl}$  de la kapellasite obtenu par balayage en fréquence ( $H_0 = 6.9948\text{ T}$ ,  $\nu_0 = 29.179\text{ MHz}$ ) sur poudre orientée à  $T = 300\text{ K}$  pour  $\theta = 0^\circ$ . Les lignes représentent des simulations pour des spectres sur poudre orientée en considérant des distributions d’angle  $\Delta\theta$  autour de  $\theta = 0^\circ$ . Droite : Évolution de la largeur de la raie RMN  $\Delta H_1$  associée au site (1) en fonction de la susceptibilité macroscopique  $\chi_{\text{macro}}$  dans le régime de haute température  $80 \leq T \leq 250\text{ K}$ .

sant un déficit d’entropie de 13 % pouvant être dû à l’incertitude sur la masse de l’échantillon ainsi qu’à la présence éventuelle de spins libres causée par la dilution (Fig. 7.14).

Finalement, les grandeurs thermodynamiques que sont la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique dans la kapellasite sont bien modélisées par un hamiltonien Heisenberg sur le réseau kagome avec des interactions en compétition, une plus proche voisin ferromagnétique  $J_1 = 15.0(4)\text{ K}$  et une le long de la diagonale de l’hexagone antiferromagnétique  $J_d = -12.7(3)\text{ K}$ .

## 7.5 Largeurs de raies RMN

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l’évolution de la largeur de raie des sites (1) et (2) en température. Lorsque le spin nucléaire du noyau sondé est supérieur à  $I = 1/2$ , comme c’est le cas pour le chlore où  $I = 3/2$ , il existe deux origines possibles à la largeur de raie : une origine quadrupolaire, indépendante de la température, et une origine magnétique. La très bonne orientation de notre échantillon rend la contribution quadrupolaire négligeable devant la contribution magnétique. On peut l’estimer à partir d’un spectre à haute température (Fig. 7.15). Dans le cas d’une orientation parfaite, la contribution quadrupolaire est rigoureusement nulle. À  $300\text{ K}$ , la largeur à mi-hauteur du spectre total est d’environ  $80\text{ G}$ . Si l’on considère une distribution d’angle au sein de la poudre, cette largeur peut être modélisée par une distribution  $\Delta\theta = 11^\circ$  (cf. 6.6.1 p119), ce qui constitue une borne supérieure de cette distribution puisque la présence des raies des autres sites du Cl n’est pas considérée.

Lorsque la température diminue, on observe un élargissement progressif de toutes les raies (Fig. 7.8). Comme cet élargissement est à la fois dépendant de la température et supérieur à  $80\text{ G}$ , il ne peut être d’origine quadrupolaire ; il est donc magnétique. Cet élargissement magnétique peut avoir lui-même plusieurs origines :

- Un élargissement dû au champ magnétique dipolaire créé par le spin électronique d’un  $\text{Cu}^{2+}$  sur le noyau du chlore. La distance entre un  $\text{Cu}^{2+}$  et le noyau de Cl étant  $r = 2.69\text{ \AA}$ , la

valeur maximale du champ dipolaire créé par un spin totalement polarisé sur le site du Cl est d'environ  $H_d \sim \mu_0 \mu_B / 4\pi r^3 \sim 500$  G.

- Un élargissement dû à une distribution de susceptibilités, causée par un désordre structural qui engendre une distribution des constantes hyperfines et donc une distribution du déplacement magnétique responsable de cet élargissement. Cette contribution est proportionnelle à la susceptibilité du site.
- Un élargissement dû à une distribution de susceptibilités, causée par des réponses de défauts magnétiques au comportement éventuellement complexe, parfois en  $\sim 1/T$ . Cette contribution n'est *a priori* pas proportionnelle à la susceptibilité du site.

Les largeurs des raies RMN  $\Delta H_i$  associées à chaque site (i) sont estimées à partir d'une simulation du spectre RMN à l'aide de quatre fonctions gaussiennes dont la somme des aires correspond à l'aire totale du spectre expérimental des raies centrales. Les gaussiennes associées au site (3) et (4), bien que nécessaires pour modéliser la queue du spectre, ne permettent pas de déterminer de façon précise les largeurs correspondantes  $\Delta H_3$  et  $\Delta H_4$ . Deux régimes doivent être distingués.

**$T \geq 80$  K :** La figure 7.15 montre l'évolution de la largeur  $\Delta H_1$  à haute température, pour  $T \geq 80$  K. La largeur  $\Delta H_2$  est plus difficile à évaluer dans ce régime de température du fait de la proximité entre les raies du site (2) et celles des sites (3) et (4). On observe clairement que  $\Delta H_1 \propto \chi_{\text{macro}}$ . Ceci indique que la largeur est manifestement due à une distribution de constantes hyperfines. Cet effet est cohérent avec le désordre structural induit par les substitutions Cu/Zn précédemment reportées (cf. chapitre 6).

**$T \leq 80$  K :** L'évolution des largeurs  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  à plus basse température est représentée figure 7.16. On n'observe aucune cassure ou augmentation brutale relative à une transition magnétique. En dessous de 20 K, ces largeurs deviennent toutes les deux supérieures à l'estimation maximale de la contribution dipolaire éventuelle de 500 G. Ceci implique donc l'existence d'une autre contribution magnétique. En dessous de 10 K, le comportement en température de  $\Delta H_1$  et de  $\Delta H_2$  diffère. La largeur de la raie du site (1) reste proportionnelle à la susceptibilité macroscopique, ce qui est toujours cohérent avec le scénario d'une distribution de constantes hyperfines. En revanche, pour le site (2), on constate que  $\Delta H_2$  augmente pour  $T \leq 10$  K plus rapidement que ce que ne le laisserait supposer le comportement linéaire en  $\chi_{\text{macro}}$  à plus haute température, et *a fortiori* le comportement linéaire en  $\chi_2$  puisque  $\chi_2 < \chi_{\text{macro}}$  dans cette gamme de température. Cela signifie que cette augmentation de  $\Delta H_2$  ne peut pas être uniquement expliquée par une distribution de constantes hyperfines. Si l'origine de cette augmentation de largeur reste encore inexpliquée, Il est envisageable d'invoquer la contribution de défauts, induits par les substitutions Cu/Zn des plans. Lorsque  $J_1$  est antiferromagnétique, des calculs théoriques ont mis en évidence le fait que les lacunes de spin sont responsables de la formation de singulets au voisinage de cette lacune ainsi que de la polarisation de spins dans une région plus éloignée. Ici,  $J_1$  est ferromagnétique et les spins au voisinage d'une lacune ne vont pas vouloir former un singulet. Le comportement magnétique induit par un tel défaut au sein de ce réseau frustré  $J_1 - J_d$  reste un problème ouvert.

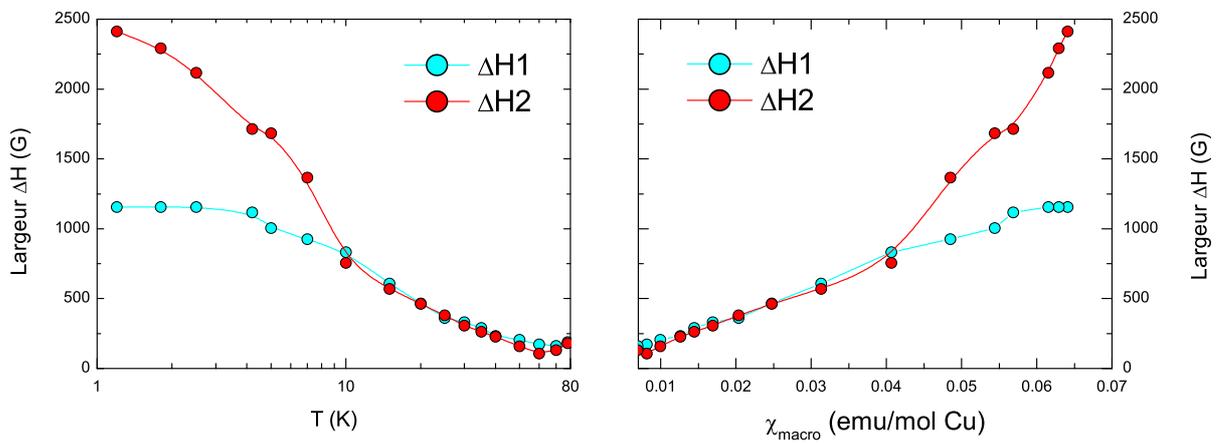


FIGURE 7.16 – Gauche : Dépendance en température des largeurs de raie RMN associées au site (1) et (2) en fonction de la température. Droite : Évolution des largeurs  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  en fonction de la susceptibilité macroscopique. Pour  $T \leq 10$  K,  $\Delta H_2$  dévie nettement du comportement linéaire.



## Chapitre 8

# Nature du fondamental de la kapellasite : un nouveau liquide de spin à corrélations « cuboc2 »

Ce chapitre présente l'étude de la dynamique de spin dans la kapellasite sondées par RMN et  $\mu$ SR dans le régime de basse température. Nous décrivons l'étude de nos expériences de  $\mu$ SR dans la kapellasite permettant de sonder le système jusqu'à une température de  $J/1000$  afin de révéler son fondamental. Les fluctuations de spins originales détectées par  $\mu$ SR, RMN et diffusion inélastique de neutrons et décrites dans ce chapitre seront discutées dans le cadre d'un modèle théorique développé par nos collaborateurs prenant en compte la présence des interactions multiples identifiées au chapitre précédent.

### 8.1 Localisation du $\mu^+$ et phase haute température

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'origine de la relaxation pour  $T \geq 4$  K, correspondant au régime de fluctuations de spin électronique rapide et où la relaxation, d'origine statique, est dominée par les champs nucléaires. L'évolution de la polarisation totale au cours du temps, représentée sur la figure 8.1, est effectivement indépendante de la température pour  $T \geq 4$  K. La structure cristallographique de la kapellasite offre deux environnements électronégatifs susceptibles de localiser le muon : autour de l'ion chlore  $\text{Cl}^-$  et autour du groupe hydroxyle  $\text{OH}^-$ . Chaque environnement va donc être responsable d'une dépolarisation du muon au cours du temps *a priori* différente, notée  $P_{\text{OH}}(t)$  et  $P_{\text{Cl}}(t)$ . On n'observe cependant pas ici la fonction de Kubo-Toyabe caractéristique d'une distribution gaussienne de champs nucléaires statiques. Dans notre cas  $P(t)$  présente une oscillation, visible pour  $t > 4 \mu\text{s}$ , de faible fréquence  $f = 0.103(2)$  MHz et tendant vers zéro aux temps longs alors qu'une fonction de Kubo-Toyabe tend vers la valeur  $1/3$  aux temps longs. Cette oscillation lente correspond à un champ local sur le site du muon de  $H_\mu = f/\gamma_\mu = 0.103/135.5 = 7.6(2)$  G. Il s'agit d'un champ de nature statique, que l'on peut facilement découpler par l'application d'un champ longitudinal  $H_{\text{LF}} = 100$  G pour faire apparaître la faible relaxation dynamique due aux spins électroniques (voir Fig.8.1). Ce champ statique relativement élevé est caractéristique d'un champ dipolaire créé par les forts moments nucléaires du proton.

Cette forme de relaxation d'origine nucléaire, différente d'une fonction de Kubo-Toyabe, est connue et a déjà été observée dans plusieurs systèmes (voir chapitre 4). Cette forme de la polarisation déjà calculée peut être utilisée pour décrire l'évolution de la polarisation associée

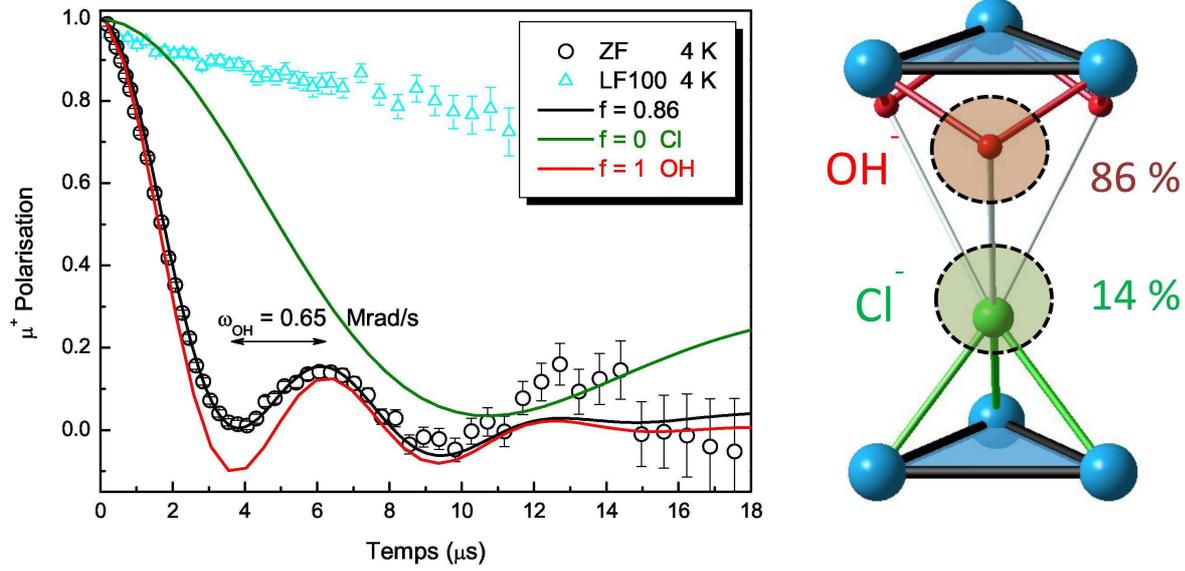


FIGURE 8.1 – Gauche : Évolution de la polarisation du muon au cours du temps à 4 K en champ nul (cercles noirs) et sous un champ longitudinal appliqué de 100 G (triangles cyan) dans la kapellasite. Les contributions respectives des deux sites, OH et Cl, sont indiquées par les lignes rouge et verte. L’ajustement de  $P(t)$  indique que 86% des sites de muons sont ceux près du groupe OH (ligne noire). Droite : Schéma des deux sites probables du muon au sein de la structure cristallographique, avec leurs pourcentages déduits de  $P(t)$ .

au site OH,  $P_{\text{OH}}(t)$ , dans la kapellasite. Celle-ci ne dépend que d’un paramètre, la pulsation  $\omega_{\text{OH}}$ , qui ne dépend elle-même que de la distance  $d_{\mu-\text{H}}$  entre le muon et le moment nucléaire de l’hydrogène selon la formule [139] :

$$d_{\mu-\text{H}} = \left( \frac{\mu_0 \hbar \gamma_{\mu} \gamma_{\text{H}}}{4\pi \omega_{\text{OH}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8.1)$$

avec  $\gamma_{\text{H}}$  le rapport gyromagnétique nucléaire de l’hydrogène. Dans le cas du site proche du chlore, on n’attend pas la formation de tel complexe. L’approximation gaussienne de la distribution des champs nucléaires environnants est alors valide, et  $P_{\text{Cl}}$  est modélisée par une fonction de Kubo-Toyabe statique. La polarisation totale peut donc finalement s’écrire sous la forme :

$$P(t) = f P_{\text{OH}}(t) e^{-(\gamma_{\mu} \Delta_{\text{OH}} t)^2 / 2} e^{-\lambda_{\text{OH}} t} + (1 - f) P_{\text{Cl}}(t) e^{-\lambda_{\text{Cl}} t} \quad (8.2)$$

Le paramètre  $f$  représente la fraction des muons formant un complexe  $[\mu-\text{O}-\text{H}]$ . Le premier terme de l’équation contient une fonction gaussienne prenant en compte la distribution effective des champs locaux de largeur  $\Delta_{\text{OH}}$ . La largeur de la distribution de la fonction de Kubo-Toyabe  $P_{\text{Cl}}$  est  $\Delta_{\text{Cl}}$ . Chaque partie contient une atténuation exponentielle due à la relaxation induite par les spins électroniques, de paramètres respectifs  $\lambda_{\text{OH}}$  et  $\lambda_{\text{Cl}}$ . Le meilleur ajustement donne une fraction  $f = 0.86(1)$  ainsi que les paramètres suivants :  $\Delta_{\text{OH}} = 1.9(3)$  G,  $\Delta_{\text{Cl}} = 1.9(3)$  G,  $\lambda_{\text{OH}} = 0.024(10)$   $\mu\text{s}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{Cl}} \sim 0$   $\mu\text{s}^{-1}$  et  $\omega_{\text{OH}} = 0.65(1)$  rad/ $\mu\text{s}$ . Cette dernière valeur, correspondant au champ  $H_{\mu} = \omega_{\text{OH}} / 2\pi \gamma_{\mu} = 7.6(2)$  G, conduit d’après l’équation 8.1 à une distance muon-hydrogène  $d_{\mu-\text{H}} = 1.5$  Å, proche des plans kagome (Fig. 8.1).

Connaissant cette distance, il est possible de se faire une idée plus précise de la localisation du muon au sein de la structure cristallographique. La distance O–D a été évaluée à l’aide de mesures

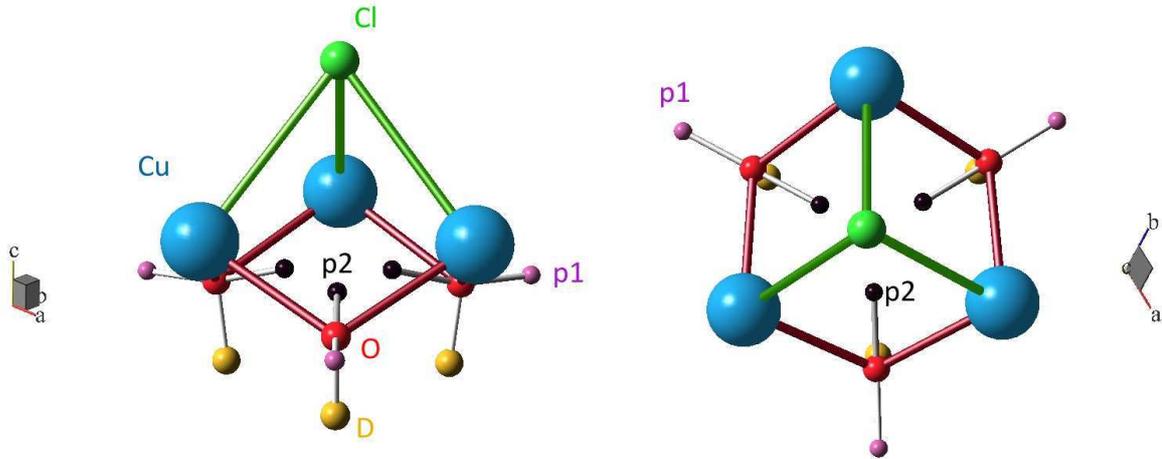


FIGURE 8.2 – Localisations envisageables pour le muon au sein de la structure cristallographique, notées  $p1$  et  $p2$ . La position  $p1$ , plus éloignée des charges positives des  $\text{Cu}^{2+}$ , semble plus réaliste.

de diffraction de neutrons [92] à 0.99 Å. Le comportement chimique du muon étant proche de celui d'un proton, il est légitime de considérer que la distance  $\mu^+ - \text{O}$  sera elle aussi voisine de 1 Å au sein du complexe  $[\mu - \text{O} - \text{H}]$  dans l'échantillon protoné. La position cristallographique occupée par le muon est également régie par des considérations énergétiques : une position interstitielle de haute symétrie favorise la minimisation de l'énergie électrostatique. Il est donc raisonnable de supposer que le muon doit se situer sur la médiatrice du segment reliant deux  $\text{Cu}^{2+}$  plus proches voisins. Ces arguments définissent finalement deux positions possibles,  $p1$  et  $p2$ , représentées sur la figure 8.2. La position  $p2$  se situe en dessous d'un Cl et au dessus d'un triangle de Cu alors que la position  $p1$  se situe elle en dehors du triangle de Cu sans atome de Cl à proximité. La position  $p1$  est plus éloignée des centres de charges positives des  $\text{Cu}^{2+}$  que la position  $p2$  et semble à ce titre plus favorable.

Le site minoritaire de muons localisés près de l'ion  $\text{Cl}^-$  (14 %) est quant à lui plus éloigné des plans kagome (voir Fig. 8.1), on s'attend donc à ce que les muons présents sur ce site soient moins sensibles à la dynamique de spin électronique issue de ces plans.

## 8.2 Un état fondamental de type liquide de spin

L'analyse précédente de la relaxation, constante pour  $T \geq 4$  K et dominée par les champs nucléaires statiques, démontre l'absence de gel magnétique jusqu'à cette température. Cependant, d'après les valeurs d'échange de l'ordre de 10–20 K, il est légitime de se poser la question du développement d'un ordre ou d'un gel de spin à plus basse température.

Nous avons réalisé des expériences de  $\mu\text{SR}$  en champ nul et sous champ longitudinal jusqu'à  $T = 20$  mK, soit une échelle d'énergie de l'ordre de  $J/10^3$ . L'évolution de la polarisation  $P(t)$  à la température de base  $T = 20$  mK est représentée sur la figure 8.3. Le résultat de ces expériences démontre l'absence d'ordre à longue distance, d'après les arguments développés ci-dessous :

- On observe que le signal relaxe à zéro aux temps longs alors qu'on attendrait une remontée vers la valeur 1/3 dans le cas d'une transition magnétique.
- On n'observe aucune perte de polarisation aux temps courts, habituellement causée par

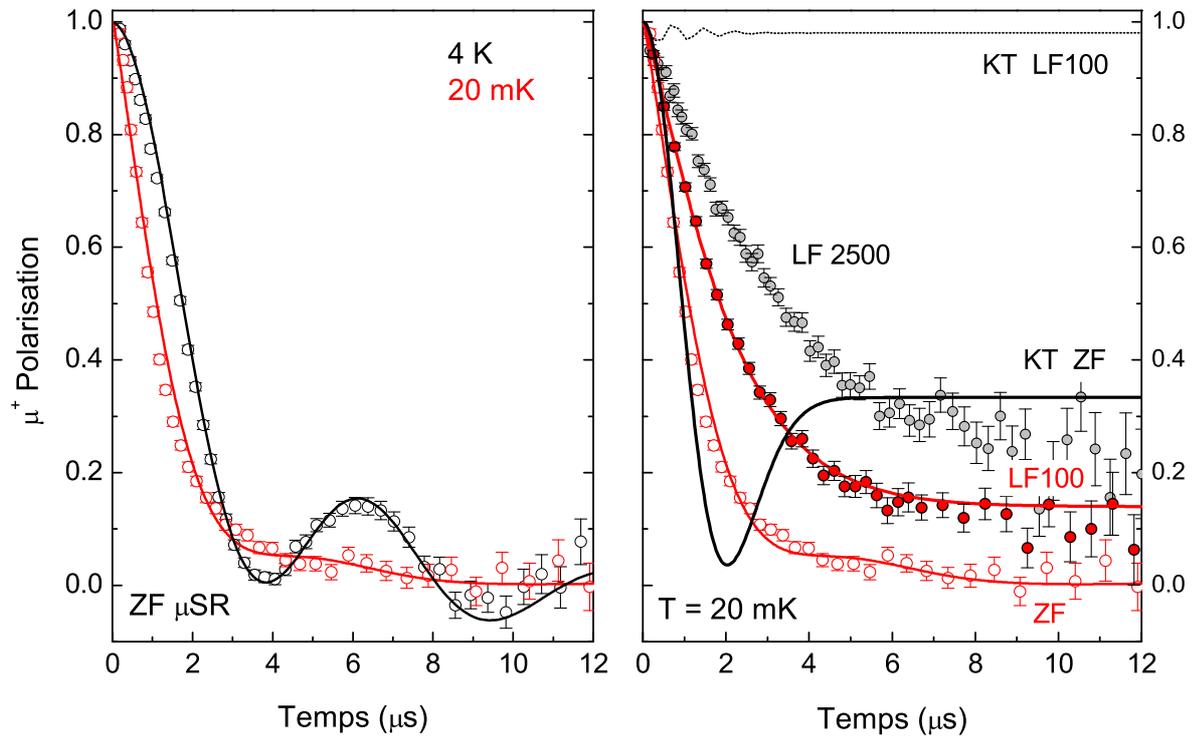


FIGURE 8.3 – Gauche : Polarisation du muon en champ nul en fonction du temps pour  $T = 4$  K et  $T = 20$  mK. Droite : Polarisation en fonction du temps pour  $T = 20$  mK sous champ nul (cercles rouges vides) et sous un champ longitudinal de 100 G (cercles rouges pleins) et de 2500 G (cercles gris). Une fonction de Kubo-Toyabe (KT) avec une distribution de champ  $\Delta H = 10$  G est représentée pour  $H_{LF} = 0$  (ligne noire) et  $H_{LF} = 100$  G (ligne pointillée noire) ; de même, dans l'hypothèse d'un état statique, le signal devrait être presque totalement découplé pour  $H_{LF} = 100$  G.

une très forte relaxation dans le cas d'un gel, ni d'oscillations rapides associées au développement d'un champ interne statique.

- Dans l'hypothèse d'une relaxation due à un état statique, la distribution de champ interne correspondante serait de l'ordre de  $\Delta H \sim 10$  G. Dans ce cas, un champ longitudinal appliqué de  $H_{LF} = 100$  G –où  $H_{LF} \sim 10\Delta H$ – devrait complètement découpler la relaxation, ce qui n'est clairement pas observé (Fig. 8.3). Même pour un champ fort tel que  $H_{LF} = 2500$  G la relaxation reste importante (voir Fig. 8.3), ce qui établit son caractère dynamique.

La forme de  $P(t)$  entre  $T = 20$  mK et 4 K peut être modélisée par l'équation 8.2 : Tous les paramètres de l'ajustement liés aux champs nucléaires sont indépendants de la température et sont fixés d'après leurs valeurs déterminées à 4 K. Seul le paramètre de relaxation électronique  $\lambda_{OH}$  est laissé libre, témoignant d'un ralentissement de la dynamique entre 4 K et 20 mK. La relaxation induite sur le site du Cl est toujours plus faible et on la suppose indépendante de la température ( $\lambda_{Cl} \sim 0$ ). Cette faible relaxation pour le site proche du Cl est cohérente avec la plus grande distance entre le muon et les atomes magnétiques des plans kagome. Nous avons estimé dans la partie précédente la position cristallographique probable  $p1$  du muon du site OH, ce qui permet de calculer la distribution de champ magnétique dipolaire  $\Delta_1 = 0.131$  T sur ce site due aux spins électroniques des  $Cu^{2+}$  environnants. Nous verrons que le taux de relaxation sondé à partir de ce site est en bon accord avec cette estimation (cf. 8.3.3). La position du muon du site Cl est plus difficile à déterminer du fait de l'absence d'une réponse particulière comme dans le cas du groupe OH. Dans une approche simplifiée, on peut toutefois calculer le champ magnétique dipolaire créé par un spin  $S = \frac{1}{2}$  d'un site kagome directement sur la position cristallographique du Cl :  $H_d \sim 0.05$  T. Rappelons que dans le cas de fluctuations rapides de type paramagnétique à haute température, sondée en champ nul, la taux de relaxation s'exprime selon :

$$\lambda = \frac{2\gamma_\mu^2 \Delta^2}{\nu} \quad (8.3)$$

Or comme  $\lambda \sim \Delta^2$ , on s'attend à obtenir un rapport des taux de relaxation des deux sites tel que :

$$\frac{\lambda_{Cl}}{\lambda_{OH}} = \left( \frac{H_d}{\Delta_1} \right)^2 \simeq 0.15 \quad (8.4)$$

Ce faible rapport explique la différence constatée entre les relaxations des deux sites. Sous un champ longitudinal appliqué  $H_{LF} = 100$  G, on constate que le signal ne relaxe plus à zéro aux temps longs, mais plutôt vers  $\sim 14$  %. Cette partie de la polarisation correspond exactement à la fraction des muons situés près du Cl. Cela s'explique d'après l'analyse ci-dessus. En effet, puisque la relaxation des muons sur ce site est très faible, on a, d'après les simulations du découplage présentées au chapitre 4,  $P_{Cl}(t) \sim 1$  dans la fenêtre temporelle sondée. Notons que cette différence de relaxation est aussi responsable du croisement inhabituel des courbes de relaxations en champ nul entre 4 K et 20 mK, observé vers  $t = 3 \mu s$  (Fig. 8.3). S'il n'y avait en réalité qu'un unique site de muon, ce croisement ne pourrait s'expliquer que par une remontée de la polarisation aux temps longs, caractéristique de la présence d'une fraction magnétique gelée. Dans notre cas, la présence de ce croisement est au contraire bien modélisée par la présence de deux sites de muons (voir Fig. 8.3).

La polarisation à basse température indique donc la présence d'un état complètement dynamique dans la kapellasite, jusqu'à  $T = 20$  mK. Pour cette température, les fluctuations électroniques des spins sont ralenties par rapport à la phase paramagnétique pour  $T \geq 4$  K, comme le

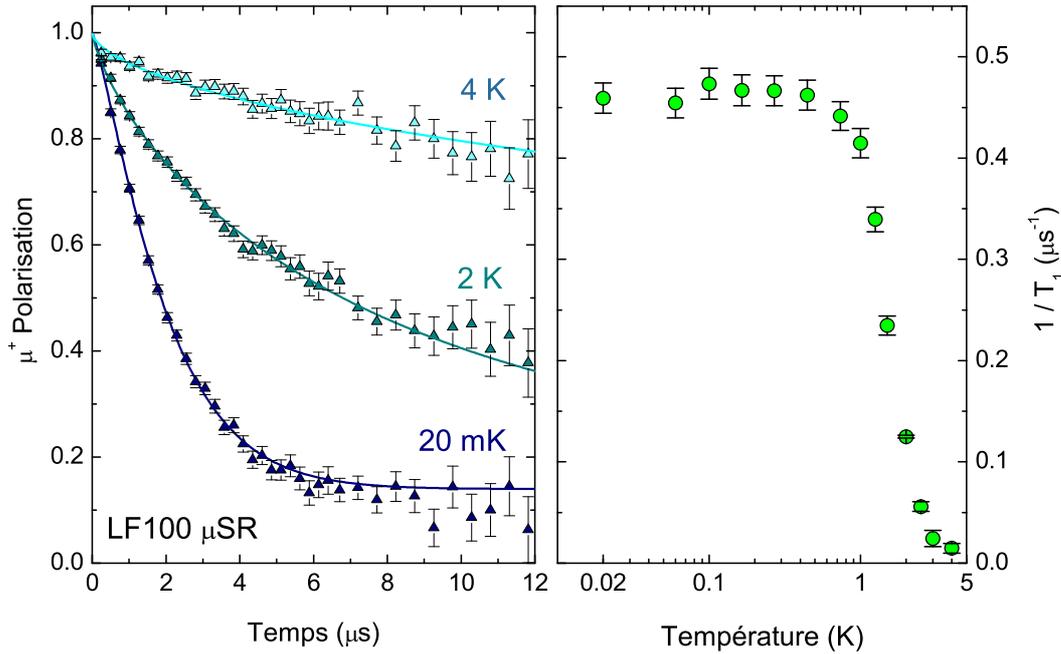


FIGURE 8.4 – Gauche : Évolution en température de la polarisation sous champ longitudinal  $H = 100$  G. Les triangles sont les points expérimentaux, les lignes les ajustements. Droite : Dépendance du  $1/T_1^\mu$  en fonction de  $T$  montrant la persistance des fluctuations jusqu'à 20 mK.

montre le changement du paramètre  $\lambda_{\text{OH}}$ . Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à l'évolution en température de ces fluctuations issues des plans kagome sondées à la fois par  $\mu\text{SR}$  et RMN.

## 8.3 Évolution de la dynamique de spin en température

### 8.3.1 Dynamique de spin sondée par $\mu\text{SR}$

Les expériences de  $\mu\text{SR}$  sous un champ longitudinal appliqué de 100 G permettent de s'affranchir de l'influence des champs nucléaires statiques. La relaxation due à la fraction des muons sur le site du Cl étant faible, on a  $P_{\text{Cl}}(t) \sim 1$ , et la polarisation totale (éq. 8.2) devient :

$$P(t) = f e^{-\lambda_\mu t} + (1 - f) \quad (8.5)$$

Il est ainsi facile de suivre l'évolution en température du taux de relaxation  $\lambda_\mu = \lambda_{\text{OH}} = 1/T_1^\mu$ , sondant la relaxation des plans kagome à partir du site OH. La figure (Fig. 8.4) montre la dépendance en température de  $P(t)$  ainsi que de  $1/T_1^\mu$ . Au-dessus de 4 K, la relaxation est faible et indépendante de  $T$ , caractéristique d'un régime de fluctuation paramagnétique qui sera analysé plus en détail dans la partie 8.3.3. Puis, vers  $T \sim 3$  K, l'augmentation de  $1/T_1^\mu$  signale un ralentissement des fluctuations, avant d'atteindre un régime où  $1/T_1^\mu$  est constant, indiquant la persistance des fluctuations jusqu'à  $T = 20$  mK. Cette évolution de  $1/T_1^\mu$  permet donc d'écarter la possibilité d'un comportement gappé de  $\chi''(\omega)$ , la température de base de 20 mK fixant la valeur maximale d'un éventuel gap de spin, soit environ  $J/1000$ .

De manière similaire à l'analyse exposée dans le chapitre 5, il est possible de sonder la fonction d'auto-corrélation de spin  $\mathcal{S}(t) = \langle S(t)S(0) \rangle$  du système à basse énergie (pour  $H_{\text{LF}} \leq 0.25$  T)

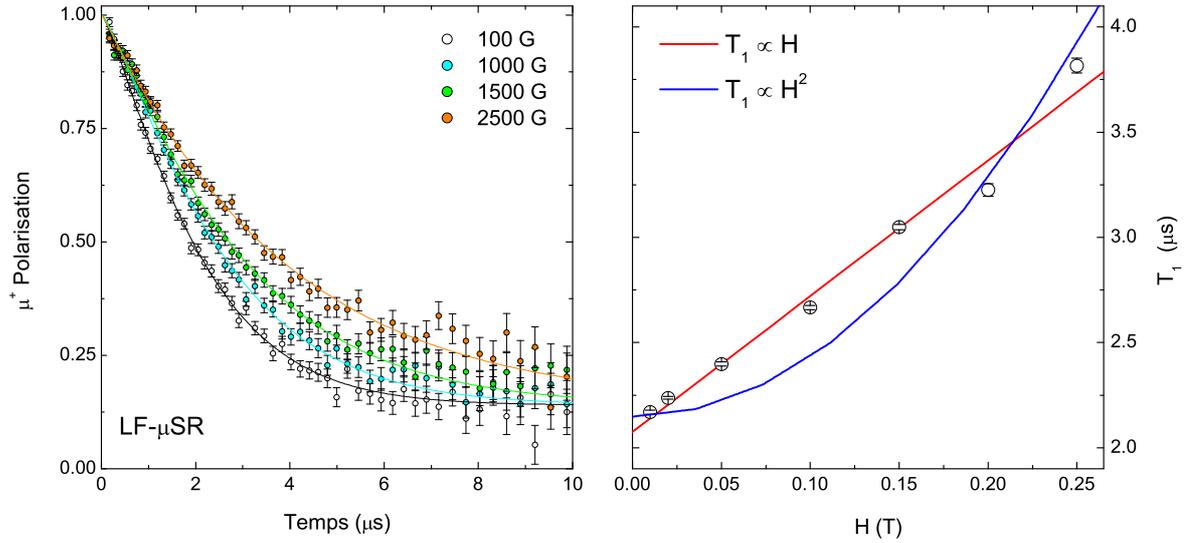


FIGURE 8.5 – Gauche : Évolution de la polarisation du muon au cours du temps pour différentes valeurs de champ longitudinal appliqué pour  $T = 60$  mK. Droite : Temps de relaxation spin-réseau en fonction du champ longitudinal appliqué. Le comportement linéaire indique un régime de fluctuations non conventionnel.

lors de mesures sous champ longitudinal. L'évolution de la relaxation du muon pour  $0.01 \leq H_{\text{LF}} \leq 0.25$  T est représentée sur la figure 8.5. Rappelons que dans un régime paramagnétique conventionnel, cette fonction de corrélation est modélisée par  $\mathcal{S}(t) = S^2 e^{-\nu t}$ , et que le spectre d'excitations correspondant est lorentzien. Le taux de relaxation s'exprime ainsi selon :

$$\lambda_\mu = \frac{1}{T_1^\mu} = \frac{2\gamma_\mu^2 \Delta^2 \nu}{\nu^2 + \gamma_\mu^2 H_{\text{LF}}^2} \quad (8.6)$$

Le temps de relaxation spin-réseau  $T_1^\mu$  varie alors linéairement avec  $H_{\text{LF}}^2$ . La relaxation dans le régime paramagnétique à haute température est trop faible pour pouvoir extraire de façon précise le spectre d'excitations correspondant. Dans le régime de basse température pour  $T = 60$  mK, on constate plutôt que  $T_1^\mu$  varie linéairement avec  $H$  (Fig. 8.5). L'ajustement supposant une dépendance en  $H^2$  n'est pas convaincant, et donne de plus une valeur de champ fluctuant sur le site du muon  $\Delta \sim 0.009$  T très éloignée de celle attendue pour un couplage dipolaire de  $\Delta = 0.131$  T.

Bien que cette situation se rapproche du comportement observé dans le cas de l'herbertsmithite, où elle a été attribuée à la présence de défauts interplans, rappelons qu'il n'y a pas dans la kapellasite de tels sites interplans. La physique sondée est donc ici celle des plans kagome. On peut donc conclure à l'existence d'un spectre d'excitations non conventionnel, avec une fonction d'auto-corrélation qui n'est pas exponentielle.

### 8.3.2 Dynamique de spin sondée par RMN

Les propriétés dynamiques vues en RMN permettent également de distinguer deux régimes en température. La dynamique des différents sites de Cl a été sondée et révèle un comportement similaire de 40 à 1.3 K. Au dessus de 10 K, la courbe de relaxation du spin nucléaire  $M(t)$  au cours du temps  $t$  est en accord avec la formule attendue pour un spin  $3/2$  telle que décrite au

chapitre 4, pour un temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  :

$$M(t, T_1) = M_{\text{sat}} \left( 1 - 0.1e^{-t/T_1} - 0.9e^{-6t/T_1} \right) \quad (8.7)$$

Cet ajustement, représenté figure (Fig. 8.6b), donne une valeur constante de  $T_1 = 12(3)$  ms pour  $10 < T < 40$  K. L'indépendance en température du  $T_1$  est notamment caractéristique du comportement d'un isolant dans un état paramagnétique. Ce temps de relaxation a été calculé explicitement par Moriya [146] dans la limite de haute température, pour  $T \gg J$  :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\sqrt{2\pi}\gamma_n^2 g^2 A_{\text{hf}}^2 S(S+1)}{3z_1\omega_e} \text{ avec } \omega_e = \frac{J}{\hbar} \sqrt{2zS(S+1)/3} \quad (8.8)$$

où  $z_1 = 3$  est le nombre de  $\text{Cu}^{2+}$  sondés,  $\omega_e$  est la fréquence d'échange et  $z = 4$  le nombre de voisins magnétiques d'un  $\text{Cu}^{2+}$  sur le réseau kagome. En utilisant les valeurs expérimentales déterminées précédemment,  $A_{\text{hf}} = -4.98$  kOe/ $\mu_B$  et  $J \simeq \theta_{\text{CW}} = 9.5$  K, cette formule donne  $T_1 = 12$  ms, ce qui est en très bon accord avec la mesure effective du  $T_1$ . Notons que, puisque  $1/T_1 \sim A_{\text{hf}}^2/z_1\sqrt{z} \sim z_1/\sqrt{z}$ , des valeurs de  $T_1$  distinctes devraient *a priori* être mesurées en fonction du site sondé (possédant une configuration diluée ou non). En fait, connaissant la probabilité d'occupation d'un site  $p = 0.73$ , il est possible de calculer les moyennes statistiques  $\overline{z_1}$  et  $\overline{z}$  pour chaque configuration. Le résultat donne des valeurs de  $T_1$  différant seulement de 25 %, ce qui reste indiscernable de par nos barres d'erreurs expérimentales à ces températures.

Au dessous de 10 K, un net changement s'opère dans le processus de relaxation, et la courbe de retour à saturation  $M(t)$  s'ajuste plutôt par une forme phénoménologique en exponentielle étirée :

$$\overline{M}(t) = M_{\text{sat}} \left( 1 - 0.1e^{-(t/\tau_0)^\beta} - 0.9e^{-(6t/\tau_0)^\beta} \right) \quad (8.9)$$

Cette forme particulière peut s'obtenir à partir de la forme à haute température (éq. 8.7) en supposant une distribution de temps de relaxation  $\tau$  selon une densité de probabilité (PDF)  $\rho(\tau)$  telle que :

$$\overline{M}(t) = \int_0^{+\infty} M(t, \tau) \rho(\tau) d\tau \quad (8.10)$$

La fonction de densité de probabilité peut être extraite par transformée de Laplace inverse [205] aboutissant à une expression dépendant de deux paramètres :  $\tau_0$ , relié au temps de relaxation moyen de la distribution, et  $\beta$  caractérisant la forme et la largeur de la distribution. La densité de probabilité s'exprime alors selon :

$$\rho(\tau) = -\frac{\tau_0}{\pi\tau^2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sin(\pi\beta k) \Gamma(\beta k + 1) \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{\beta k + 1} \quad (8.11)$$

L'ajustement des courbes de relaxation expérimentales à partir de l'équation 8.10 pour  $1.3 \leq T \leq 40$  K permet d'extraire les paramètres  $\beta$  et  $\tau_0$  pour différentes températures (voir Fig. 8.6b) et ainsi d'obtenir les profils de  $\rho(\tau)$  en température présentés sur la figure 8.6a. Au-dessus de 10 K, la distribution  $\rho(\tau)$  est faiblement élargie et principalement centrée autour d'une valeur proche de  $\tau_0$  ( $\beta \rightarrow 1$ ). A plus basse température, la distribution s'élargit de façon asymétrique, avec notamment l'apparition d'une divergence à  $\tau = 0$  lorsque  $T \rightarrow 0$ .

La dépendance en température de l'élargissement de cette distribution est illustrée sur la figure 8.6c. La carte d'intensité de cette figure représente la valeur de la fonction de densité de probabilité  $\rho(\tau)$  en fonction à la fois de la température ainsi que de  $1/\tau$ . Pour  $T \geq 10$  K, la

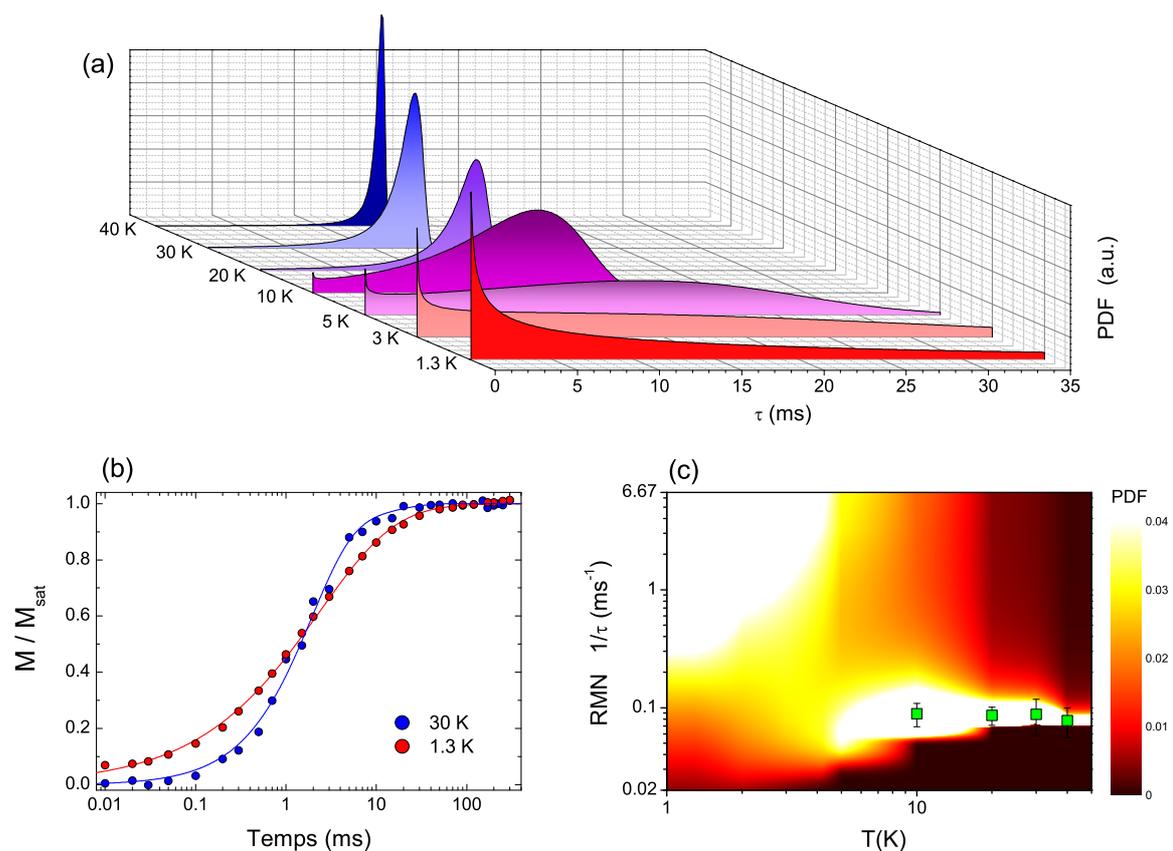


FIGURE 8.6 – (a) Profils des densités de probabilités  $\rho(\tau)$  en fonction du temps de relaxation  $\tau$  suivant la température. (b) Comparaison des courbes de retour à saturation à 30 K et à 1.3 K, et ajustements à partir de l'équation 8.9. (c) Évolution de  $1/\tau$  en fonction de la température. La carte d'intensité représente la fonction de densité de probabilité (PDF) en fonction de la température et de  $1/\tau$ . Pour  $T \geq 10$  K, la distribution est étroite et on peut définir un temps de relaxation unique  $T_1$  (carrés verts). En dessous de 10 K la distribution du temps de relaxation s'élargit.

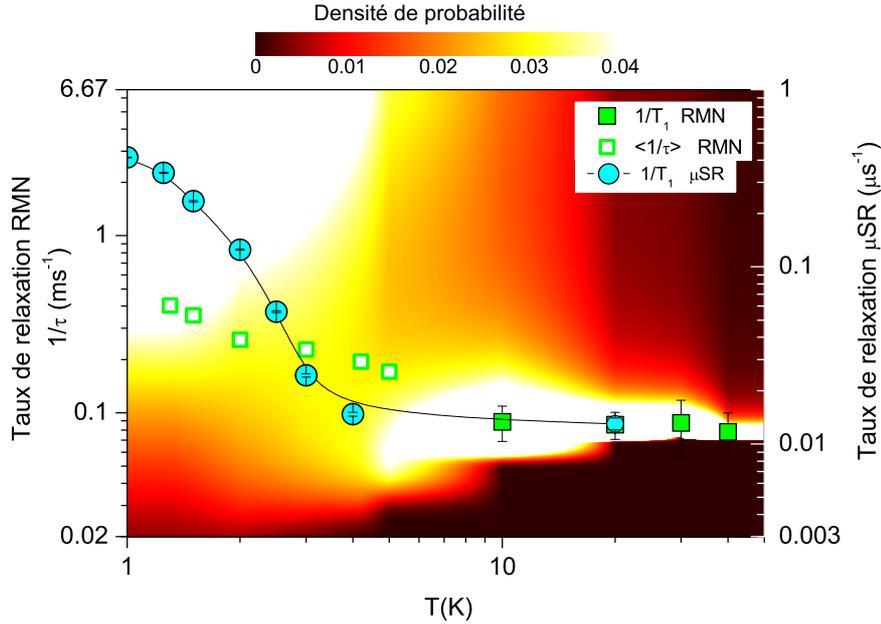


FIGURE 8.7 – Comparaison de l'évolution des taux de relaxation sondés par  $\mu\text{SR}$  et RMN en fonction de la température. La carte d'intensité en couleurs en arrière-plan correspond à la fonction de densité de probabilité  $\rho(\tau)$  calculée d'après les mesures RMN (échelle logarithmique).

majeure partie de l'intensité est localisée autour de la valeur  $1/\tau_0$ , ce qui permet de définir un temps de relaxation unique  $T_1 = \tau_0 \sim 12$  ms. Pour  $T \leq 10$  K, la répartition de l'intensité est plus uniforme, ce qui traduit la grande distribution des temps de relaxation  $\tau$ , avec malgré tout une tendance à favoriser les temps de relaxation courts comme le montre la plus forte intensité lorsque  $1/\tau$  est grand.

### 8.3.3 Comparaison entre les résultats de $\mu\text{SR}$ et de RMN

Les mesures de la dynamique en  $\mu\text{SR}$  et en RMN permettent toutes les deux de sonder le taux de relaxation spin-réseau  $1/T_1$ , qui est directement relié à la susceptibilité dynamique  $\chi''(\omega)$  selon :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{\mu_B^2} k_B T \sum_q |A(q)|^2 \frac{\chi''_{\perp}(q, \omega)}{\omega} \quad (8.12)$$

Ces deux techniques permettent de sonder  $\chi''(\omega)$  à des fréquences (énergies) différentes. Bien que ce soit toutes les deux des techniques locales, c'est-à-dire n'ayant *a priori* pas de résolution dans l'espace réciproque, notons que la position spatiale de la sonde (muon ou noyau) revêt une importance particulière puisqu'elle fixe la dépendance en  $q$  de la constante de couplage  $A(q)$ . La comparaison de la dynamique déterminée à l'aide de ces deux techniques offre donc deux points de vue complémentaires sur le système.

Si l'on néglige la dépendance en  $q$  de la constante de couplage, les temps de relaxation sondés en RMN ( $T_1$ ) et en  $\mu\text{SR}$  ( $T_1^\mu$ ) sont reliés selon le rapport :

$$\frac{T_1}{T_1^\mu} = \left( \frac{\gamma_\mu A_\mu}{\gamma_n A_{\text{hf}}} \right)^2 \quad (8.13)$$

La dépendance en température des deux  $T_1$  est comparée figure 8.7. Pour  $T > 5$  K, les  $T_1$  sondés en  $\mu\text{SR}$  et en RMN sont tous les deux constants en température, reflétant l'état paramagnétique

homogène dans lequel le système se trouve. Pour  $T = 20$  K, ces deux quantités sont proportionnelles dans un rapport tel que  $T_1/T_1^\mu \sim 150$ , ce qui donne une constante de couplage pour le muon de  $A_\mu = 0.188$  T/ $\mu_B$ , en bon accord avec l'estimation précédente du champ dipolaire créé sur le site du muon de  $0.131$  T/ $\mu_B$ .

En RMN comme en  $\mu$ SR, la dynamique de spin subit un changement vers 4 K. La figure 8.7 montre clairement que l'apparition d'une large distribution de  $T_1$  en RMN coïncide avec l'augmentation de  $1/T_1^\mu$  pour  $T < 5$  K, soulignant l'origine commune de la relaxation sondée. Cette échelle d'énergie qui apparaît également dans la chaleur spécifique (maximum de  $C/T$  à  $\sim 2$  K) résulte directement de la frustration induite par les interactions en compétition, et traduit le renforcement des corrélations à courte portée à basse température.

Si ce changement de dynamique est clairement identifié par nos deux techniques locales, il ne se traduit pas de la même façon. En  $\mu$ SR, il n'y a pas ou peu de distribution de temps de relaxation y compris pour  $T \leq 5$  K et le  $1/T_1^\mu$  subit une augmentation en dessous de 3 K. En RMN, il y a une large distribution de  $T_1$  pour  $T \leq 5$  K qui empêche l'identification d'un temps de relaxation bien défini. Nous allons dans la suite chercher à comprendre pourquoi cette distribution apparaît dans les mesures de RMN et non dans celles de  $\mu$ SR. Les courbes de relaxation en exponentielle étirée observées dans les mesures RMN sont caractéristiques d'une distribution de temps de relaxation dans le système, qui peut avoir plusieurs origines possibles :

**(1) Désordre homogène causé par une distribution de couplages hyperfins.** Il existe bien un désordre spatial dû aux substitutions Zn/Cu au sein du plan kagome, responsable de distorsions locales pouvant *a priori* induire des couplages hyperfins légèrement différents. La distribution des temps de relaxation pourrait alors provenir d'une distribution de couplage hyperfins soit entre les sites de configurations *identiques*, soit entre les sites de configurations *distinctes*. La première possibilité peut être écartée puisque cette relaxation particulière est observée de façon identique sur les trois sites du Cl sondés. La deuxième peut également être écartée puisque la détermination de ces couplages dans la partie 7.3.2 pour chaque site démontre plutôt l'absence de distribution de couplages hyperfins étant donné que le couplage par spin sondé est identique. De plus la distribution de temps de relaxation n'apparaît qu'à basse température alors que ce désordre spatial chimique ne dépend clairement pas de la température. Cette hypothèse ne peut donc expliquer à elle seule l'origine de la distribution de temps de relaxation.

**(2) Distribution spatiale du spectre d'excitations.** Dans ce scénario, la dynamique de spin sondée diffère d'un noyau de Cl à l'autre à basse température, indépendamment de la configuration du site Cl. Cet effet peut résulter d'une origine intrinsèque où chaque spin sondé subit plusieurs processus de relaxation au sein de la phase liquide de spin avec des fonctions d'auto-corrélations de spin distinctes. Il pourrait également avoir une origine extrinsèque où la présence d'un défaut local engendrerait une réponse étendue responsable de sites dynamiquement non équivalents.

La différence de forme entre les courbes de relaxation issues de la  $\mu$ SR et de la RMN pourrait s'interpréter dans le cadre de l'hypothèse (2). Le fait que le spectre d'excitations soit non uniforme dans l'espace donne une importance particulière au type de couplage de la sonde. L'atome de Cl sonde localement au maximum trois  $\text{Cu}^{2+}$  par couplage hyperfin, alors que le muon est sensible à la dynamique d'un plus grand nombre de spins, grâce à son couplage à dominante dipolaire. La relaxation mesurée en  $\mu$ SR serait ainsi plus homogène. Connaissant la forme exacte de  $\rho(\tau)$ , il est possible de calculer numériquement les fluctuations moyennes  $\langle \frac{1}{\tau} \rangle$  d'une telle distribution

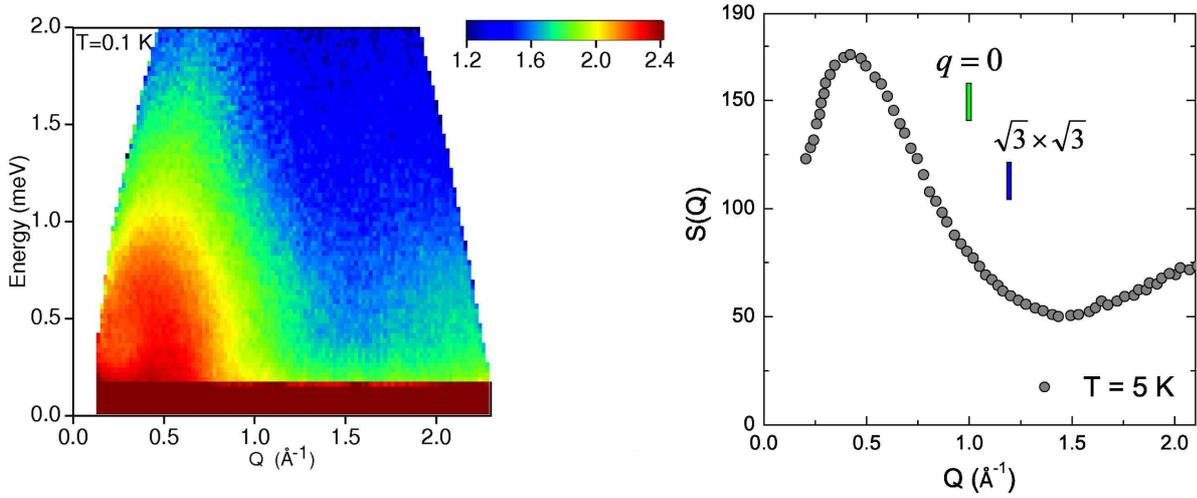


FIGURE 8.8 – Gauche : Intensité de diffusion inélastique  $S(Q, E)$  en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde  $Q$  dans une échelle logarithmique à  $T = 0.1$  K. Droite : Facteur de structure inélastique  $S(Q)$  intégré en énergie. Un pic centré vers  $0.5$   $\text{\AA}$  est clairement identifiable, et très éloigné des corrélations classiques pour un réseau kagome de type  $q = 0$  ou  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ .

selon :

$$\left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle = \int_0^{+\infty} \frac{\rho(\tau)}{\tau} d\tau \quad (8.14)$$

Le résultat est représenté sur la figure 8.7 et montre que  $\langle \frac{1}{\tau} \rangle$  augmente à basse température, de façon similaire à  $1/T_1^\mu$ , en accord qualitatif avec l'hypothèse énoncée ci-dessus. Une comparaison plus détaillée des relaxations sondées en RMN et en  $\mu$ SR nécessite à la fois la connaissance de la susceptibilité dynamique  $\chi''(\omega)$  ainsi que du facteur de forme  $A(q)$  (voir éq. 8.12) pour la sonde considérée. Le facteur de forme peut être responsable d'un effet de filtrage, lorsqu'il s'annule pour certaines valeurs de  $q$ , donnant un poids extrêmement faible aux fluctuations pour ces valeurs de  $q$ . En revanche, cet effet ne permet pas d'expliquer la distribution de temps de relaxation observée.

## 8.4 Apport de la diffusion de neutrons

Contrairement aux mesures locales utilisées jusqu'à présent, la diffusion de neutrons est résolue dans l'espace réciproque et permet donc de mesurer les corrélations *spatiales* notamment par la détermination du facteur de structure. Les mesures de diffusion de neutrons ont été réalisées par B. Fåk à l'institut Laue-Langevin de Grenoble, sur poudre non-orientée deutérée. L'intensité de diffusion inélastique des neutrons,  $S(Q, E)$ , est représentée figure 8.8 pour  $T = 0.1$  K. À cette température, la diffusion inélastique d'origine magnétique domine celle issue des phonons. Cette diffusion est essentiellement quasi-élastique, et ne présente pas de branches d'ondes de spin, caractéristiques d'un état ordonné. Ce résultat est en accord avec le comportement de liquide de spin établi par  $\mu$ SR jusqu'à 20 mK. Les corrélations observées restent donc à la fois *dynamiques* et à *courte portée* dans ce système.

En intégrant  $S(Q, E)$  en énergie ( $0.4 \leq E \leq 0.8$  meV), et après correction du facteur de forme de  $\text{Cu}^{2+}$ , on obtient le facteur de structure inélastique  $S(Q)$ . Cette quantité physique reflète les corrélations spatiales entre spins et permet d'identifier nettement un pic centré vers  $Q = 0.5$   $\text{\AA}^{-1}$  ainsi qu'une légère remontée vers  $Q = 2$   $\text{\AA}^{-1}$  (Fig. 8.8). Cette position particulière

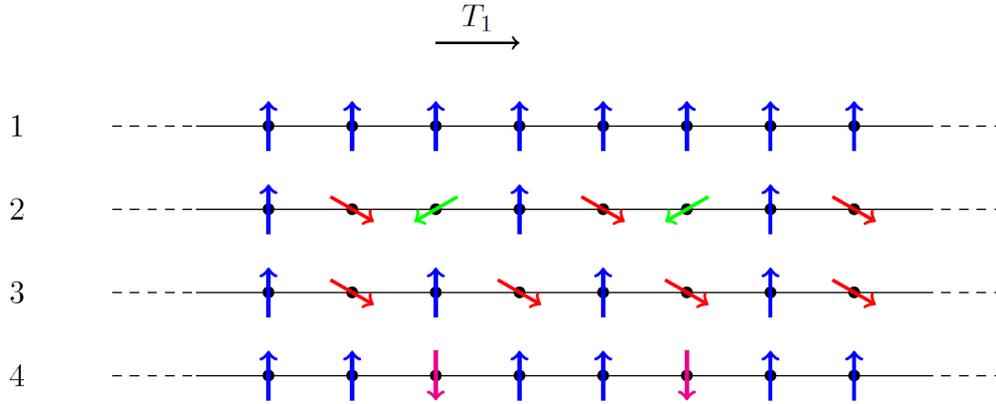


FIGURE 8.9 – Exemples de configurations d’une chaîne infinie de spins  $XY$ . les configurations (1) et (2) sont régulières par la translation du réseau  $T_1$  mais pas (3) ni (4). D’après [206].

à  $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  est très originale, car elle ne correspond à aucune corrélation classique observée jusqu’à présent sur le réseau kagome. Elle est très éloignée de la position attendue pour des excitations piquées à  $Q = 0$  ou bien encore  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ .

À haute température, pour  $T > 5 \text{ K}$ , les mesures inélastiques révèlent une susceptibilité dynamique  $\chi''(\omega)$  de forme lorentzienne quasi-élastique, observée dans le cas conventionnel d’un spectre d’excitations lorentzien. En revanche, pour  $T \leq 5 \text{ K}$ , la forme de  $\chi''(\omega)$  change, ce qui suggère un spectre d’excitations différent. Ces mesures de diffusion de neutrons sont cohérentes avec la dynamique observée par nos mesures locales, qui suggèrent l’apparition de fluctuations particulières dans le régime de liquide de spin à basse température pour  $T \leq 5 \text{ K}$ .

## 8.5 Discussion de la nature du fondamental

### 8.5.1 États réguliers classiques sur le réseau kagome

Alors que les états quantiques fondamentaux d’un Hamiltonien Heisenberg sur des réseaux bidimensionnels tels que les réseaux carré, triangulaire ou kagome ne sont pas connus exactement, ses fondamentaux classiques peuvent être déterminés théoriquement et constituent une base utile à l’identification du fondamental quantique. Ces états de Néel obtenus à  $T = 0$  se caractérisent tous par une brisure de symétrie : celle de l’invariance par rotation globale des spins. Néanmoins, ces états conservent malgré tout une certaine régularité au sens où, si l’on choisit un spin particulier, les spins voisins forment un paysage identique pour tous les spins. Ce concept de régularité a été formalisé théoriquement par L. Messio *et. al.* à l’aide des symétries associées au réseau considéré [206, 207]. Pour mieux comprendre si une configuration de spins est dite régulière, on peut se référer à l’exemple d’une chaîne de spins  $XY$  illustré figure 8.9. La configuration (1) est invariante par l’opération de translation du réseau  $T_1$ , donc *a fortiori* régulière. La configuration (2) n’est plus invariante par  $T_1$  car l’angle entre deux spins immédiatement voisins n’est pas nul et vaut  $+120^\circ$  ou  $-120^\circ$ . Par contre cette configuration est bien régulière car quel que soit le site sur lequel on se place, lorsqu’on regarde dans la direction du spin qui s’y trouve, il y a toujours parmi ses deux voisins un spin orienté à  $+120^\circ$  et un autre orienté à  $-120^\circ$ , de sorte qu’il existe un environnement *identique* pour tous les spins. Les configurations (3) et (4) ne sont, elles, pas régulières. Par exemple, dans la configuration (4) il existe deux environnements : soit les spins immédiatement voisins sont orientés à  $180^\circ$  (spins rouges), soit il y a un spin orienté

à  $180^\circ$  et un autre à  $0^\circ$  (spins bleus).

La définition de ces états réguliers présente un intérêt avant tout théorique. En effet, il n'existe aucune méthode exacte permettant de trouver les fondamentaux classiques d'un Hamiltonien, exceptés dans des cas particuliers lorsque les réseaux et les Hamiltoniens sont très simples. L'approche originale développée par L. Messio *et. al.* permet de déterminer de façon exhaustive tous les états classiques respectant les symétries d'un réseau considéré.

D'un point de vue expérimental, cette approche est également intéressante pour plusieurs raisons. Premièrement, on constate empiriquement que les fondamentaux observés expérimentalement pour de nombreux systèmes sont réguliers. L'ensemble de ces états fournit donc à ce titre des candidats potentiels pour le fondamental du système. Deuxièmement, le nombre de ces états est plutôt restreint pour un réseau donné : ils sont au nombre de seulement quatre pour le réseau triangulaire et de huit pour le réseau kagome. Enfin, cette étude s'appuie uniquement sur des arguments de symétrie, sans considération de l'Hamiltonien exact du système qui n'est pas *a priori* connu et peut être en réalité plus compliqué qu'un Hamiltonien Heisenberg en incluant des termes perturbateurs. En revanche, les symétries du réseau sont en général connues. En s'appuyant sur des grandeurs expérimentales qui dépendent de ces symétries, telles que les facteurs de structure déterminés par diffusion de neutron, on peut alors identifier un ordre candidat parmi la liste des états réguliers autorisés.

Les facteurs de structure élastiques  $S_1(Q)$  des huit états réguliers autorisés sur le réseau kagome ont été calculés par L. Messio *et. al.* dans un premier temps à l'aide simulations classiques [207]. En calculant la moyenne de poudre de ces facteurs de structure, seule quantité physique accessible lorsque le composé n'existe pas sous forme monocristalline, on constate qu'il existe six facteurs de structure distincts représentés sur la figure 8.10. Chaque  $S_1(Q)$  présente des pics d'intensités à des  $Q$  particuliers –des pics de Bragg– reflétant l'arrangement statique des spins selon l'ordre correspondant.

Notons qu'un des états réguliers, le cuboc2, présente un pic de Bragg à la position  $Q = 0.5 \text{ \AA}$ . De plus, seul le facteur de structure élastique de cet état possède une séparation entre ce pic et le suivant à plus grand  $Q$  aussi importante, comme le soulignent les rectangles noirs de la figure 8.10. Bien que la kapellasite ne présente pas d'ordre à longue portée, ces deux caractéristiques de l'état cuboc2 se retrouvent également dans le facteur de structure *inélastique* observé par diffusion de neutrons et suggèrent des similarités avec les corrélations présentes dans cet état. Il s'agit d'un état de spins non coplanaires à douze sous-réseaux, dans lequel chaque direction de spin pointe vers les sommets d'un cuboctaèdre. Cette forme géométrique est un polyèdre à quatorze faces régulières, dont huit sont des triangles équilatéraux et six sont des carrés. L'angle entre deux spins voisins est de  $60^\circ$  (Fig. 8.11).

### 8.5.2 Diagramme de phases classique $J_1 - J_2 - J_d$ sur le réseau kagome

Si ces états réguliers sont des états autorisés par la symétrie du réseau, il est nécessaire qu'ils soient également énergétiquement favorables pour pouvoir être effectivement observables expérimentalement. Afin de déterminer des situations où ce sont les états fondamentaux, L. Messio *et. al.* considère un Hamiltonien de Heisenberg avec des interactions non uniquement plus proches voisins mais également second et troisième voisins :

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_1} S_i \cdot S_j + J_2 \sum_{\langle i,j \rangle_2} S_i \cdot S_j + J_d \sum_{\langle i,j \rangle_3} S_i \cdot S_j \quad (8.15)$$

où les interactions  $J_{ij}$  ont été définis au chapitre 6 (Fig. 6.8). D'après cet Hamiltonien, il est possible de calculer l'énergie par site pour chaque état régulier. À titre d'exemple, l'énergie de

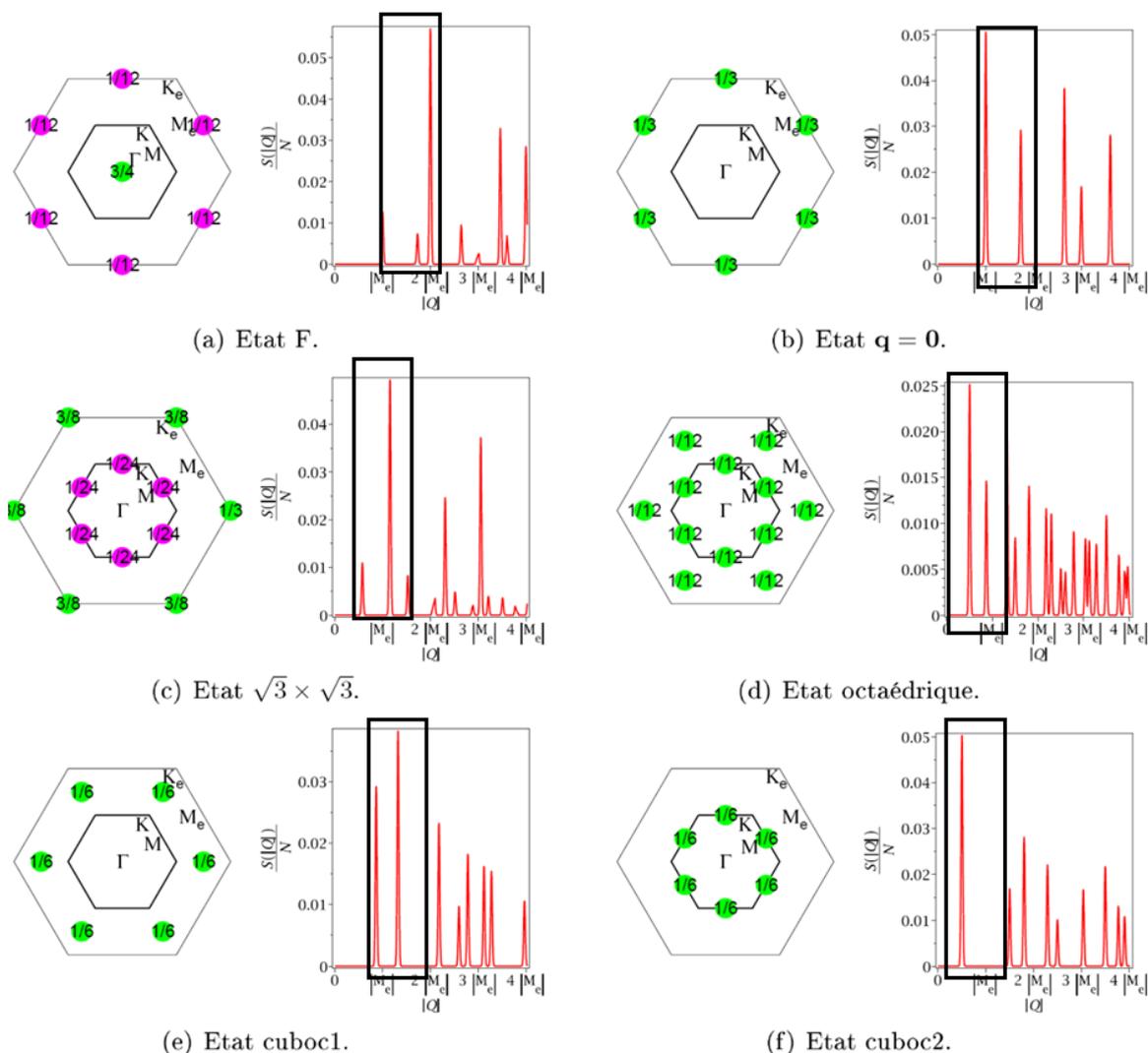


FIGURE 8.10 – Facteurs de structure élastiques des états réguliers sur le réseau kagome. Celui du fondamental de type cuboc2 est le seul à posséder un pic proche de  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  (correspondant à la position  $M = M_e/2$ ), et autant éloigné du prochain pic.

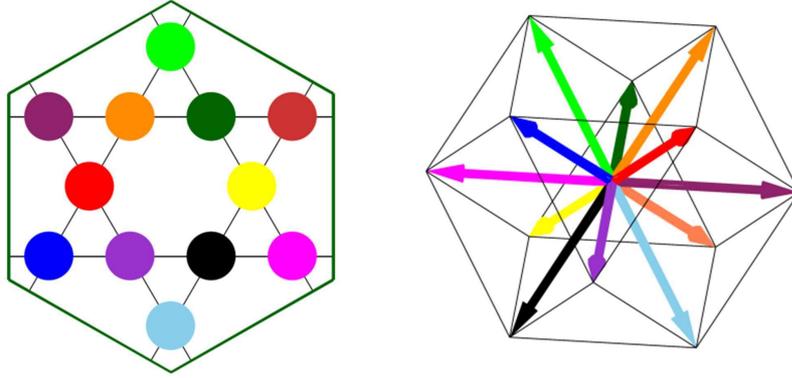


FIGURE 8.11 – Représentation de la phase classique Cuboc2. À gauche, la maille primitive comportant 12 sous réseaux, chaque couleur se rapportant à une direction de spin dans l'espace. L'angle entre spins voisins est de  $60^\circ$ , chaque spin pointant vers un sommet différent d'un cuboctaèdre (droite).

l'état ferromagnétique  $E_F$  où tous les spins sont alignés dans la même direction ainsi que l'énergie de l'état cuboc2  $E_{c2}$  où les spins proches voisins sont à  $60^\circ$  et les spins suivant la diagonale à  $180^\circ$ , sont :

$$E_F = 4J_1 + 2J_d + 4J_2 \quad (8.16)$$

$$E_{c2} = 2J_1 - 2J_d - 2J_2 \quad (8.17)$$

Le diagramme de phases classiques de ce modèle Heisenberg  $J_1 - J_2 - J_d$  sur le réseau kagome, établi par L. Messio *et al.* [204], est obtenu en déterminant, pour un ensemble de paramètres  $J_1, J_2, J_d$  donné et parmi ces états réguliers, l'état qui minimise l'énergie par site. Une coupe de ce diagramme selon  $J_1 = -1$  (ferromagnétique) est représentée figure 8.12.

La détermination des interactions d'échange de la kapellasite d'après les ajustements de la susceptibilité et de la chaleur spécifique à l'aide des séries haute température (voir partie 7.4) permet de localiser le fondamental correspondant dans le diagramme de phases. Dans le cadre du modèle  $J_1 - J_d$ , le meilleur ajustement donne un rapport  $|J_d/J_1| = 0.84$  qui se situe dans la phase cuboc2. Pour le modèle  $J_1 - J_2$ , l'ajustement aboutit à un rapport  $|J_2/J_1| = 0.49$  qui se situe également dans la phase cuboc2. Si l'on autorise à la fois la présence d'une interaction  $J_2$  et une interaction  $J_d$ , le meilleur ajustement donne  $J_1 = -12.4$  K,  $J_d/J_1 = -1.19$  et  $J_2/J_1 = 0.40$  (point noir, Fig. 8.12) toujours localisé dans la phase cuboc2 [203]. Ceci montre que, malgré la proximité apparente avec la phase ferromagnétique, les résultats donnés par les séries sont très stables. Cet état cuboc2 pourrait donc être le fondamental du composé kapellasite. Notons que ce fondamental a été proposé par le passé pour le composé  $\text{Cu}_3(\text{titmb})_2(\text{OCOCH}_3)_6, \text{H}_2\text{O}$  dans un modèle  $J_1 - J_2$  avec  $J_2/J_1 = 0.3(1)$  [104]. Ce rapport se trouve très proche de la phase ferromagnétique, voire à l'intérieur dans les barres d'erreurs expérimentales. De plus, des mesures plus récentes de chaleur spécifique ont montré l'existence d'une transition ferromagnétique à  $T = 56$  mK suggérant que le fondamental de ce composé puisse plutôt se trouver dans la phase ferromagnétique [102].

### 8.5.3 Prise en compte des fluctuations quantiques

Les études théoriques présentées jusqu'à présent concernaient des spins *classiques*, alors que la kapellasite possède des spins fortement quantiques  $S = \frac{1}{2}$ . De façon à prendre en compte l'effet des fluctuations quantiques, nos collaborateurs ont utilisé une théorie de champ-moyen

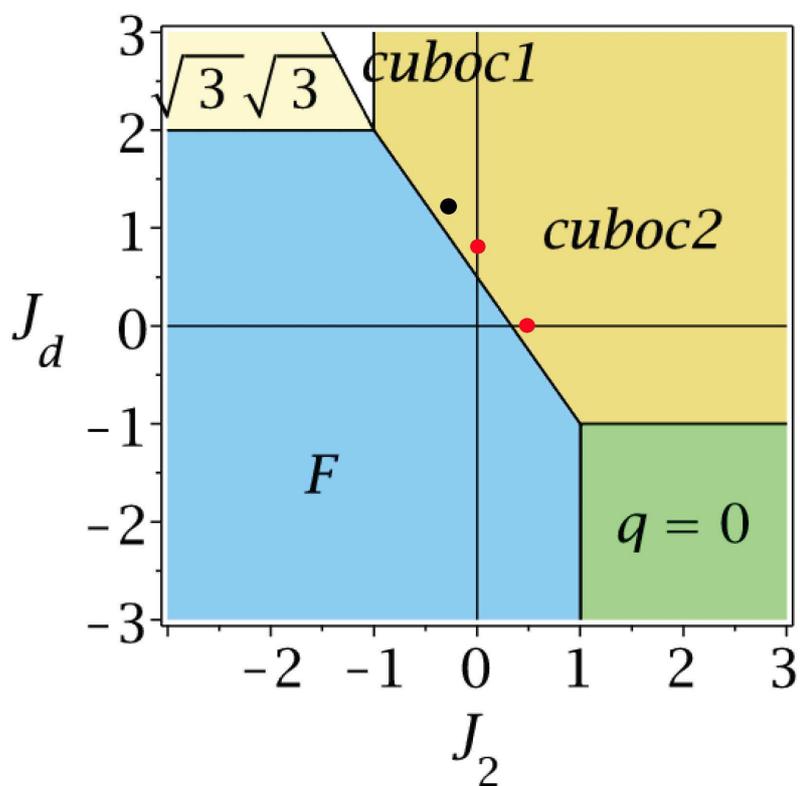


FIGURE 8.12 – Diagramme de phases classique d'un modèle Heisenberg  $J_1 - J_2 - J_d$  représenté pour  $J_1 = -1$  (ferromagnétique). Les points rouges représentant les résultats donnés par les modèles  $J_1 - J_d$  et  $J_1 - J_2$  ainsi que le point noir représentant le résultat donné par le modèle  $J_1 - J_2 - J_d$  localisent tous le fondamental de la kapellasite dans la phase cuboc2.

de Bosons de Schwinger (SBMF<sup>1</sup>). Une présentation détaillée de cette technique pourra être trouvée dans les références [208, 209]. Rappelons ici succinctement ses principaux avantages et caractéristiques :

- Il s’agit d’une technique reformulant les opérateurs de spins par des opérateurs bosoniques. Plus précisément, pour chaque site porteur d’un spin  $S$ , il existe deux types de bosons : un *up* porteur d’un spin  $+\frac{1}{2}$  ( $a$ ) et un *down* avec un spin  $-\frac{1}{2}$  ( $b$ ), avec à chaque fois l’opérateur de création associé ( $a^\dagger$  et  $b^\dagger$ ). Les opérateurs de spin peuvent se réécrire dans cette base :

$$2S_z = a^\dagger a - b^\dagger b \quad (8.18)$$

$$S^+ = a^\dagger b \quad (8.19)$$

$$S^- = b^\dagger a \quad (8.20)$$

$$(8.21)$$

Afin de respecter la contrainte d’un spin par site, il faut fixer le nombre de bosons par site  $\kappa = 2S$ .

- Même si elle utilise une représentation en termes de bosons, il est possible de dériver des opérateurs de spin  $S = \frac{1}{2}$ , reliés aux spinons, et donc de décrire dans un même formalisme des phases ordonnées à longue portée avec des excitations d’ondes de spin de type magnons ( $S = 1$ ) et des phases de liquides de spin, qui conservent l’invariance par rotation globale des spins, avec des excitations fractionnaires de type spinons ( $S = \frac{1}{2}$ ).
- Dans l’approximation de champ moyen, c’est la valeur moyenne du nombre de bosons par site qui est fixée à  $\kappa$ .  $\kappa$  devient alors un paramètre continu qui permet de simuler le poids des fluctuations quantiques. Sur des réseaux périodiques de taille finie, la contrainte  $\kappa = 2S$  peut en général être vérifiée. En revanche, à la limite thermodynamique, lorsque  $\kappa$  est supérieur à un nombre critique  $\kappa_c$  l’état fondamental est un état ordonné à longue portée, qui présentent des ondes de spins (magnons). Si  $\kappa < \kappa_c$  l’état fondamental peut être un liquide de spin.
- Les limites de cette technique se comprennent dans le cadre de l’approximation de champ moyen. On suppose en effet que les propriétés du fondamental issues du Hamiltonien de champ moyen reste proches de celles du Hamiltonien complet de départ.

Un exemple de résultats obtenu dans le cadre d’un modèle Heisenberg antiferromagnétique sur le réseau kagome est montré figure 8.13. Au-dessus de  $\kappa = \kappa_c = 0.5$ , le système présente un ordre à longue portée avec des pics de Bragg bien définis apparaissant aux points  $M_e$ . À l’opposé, pour un effet important des fluctuations quantiques,  $\kappa = 0.2 < \kappa_c$ , l’intensité est de nature diffuse uniquement selon un continuum causé par le spectre des spinons. Il est intéressant de noter que pour  $\kappa = 0.4$ , le système est toujours dans une phase liquide de spin mais qu’il persiste malgré tout des réminiscences de l’état ordonné sous la forme d’intensité localisée près des points  $M_e$  (Fig. 8.13b).

---

1. *Schwinger Boson Mean Field theory*

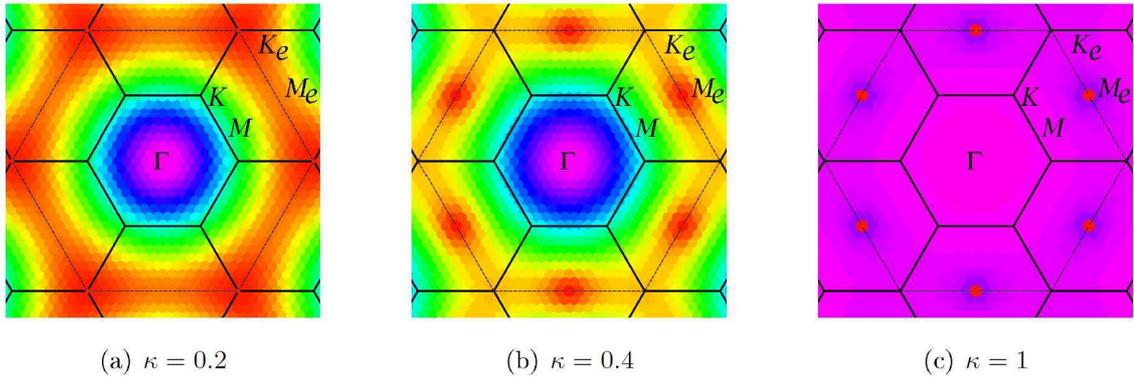


FIGURE 8.13 – Intensité de diffusion  $S(Q, E)$  dans l’espace réciproque calculée pour un modèle Heisenberg antiferromagnétique premiers voisins sur le réseau kagome, pour différents poids de fluctuations quantiques paramétrés par  $\kappa$  (maximum en rouge et minimum en magenta).  $\kappa_c = 0.5$  est la valeur critique au dessus de laquelle le système est ordonné à longue distance. Extrait de [206].

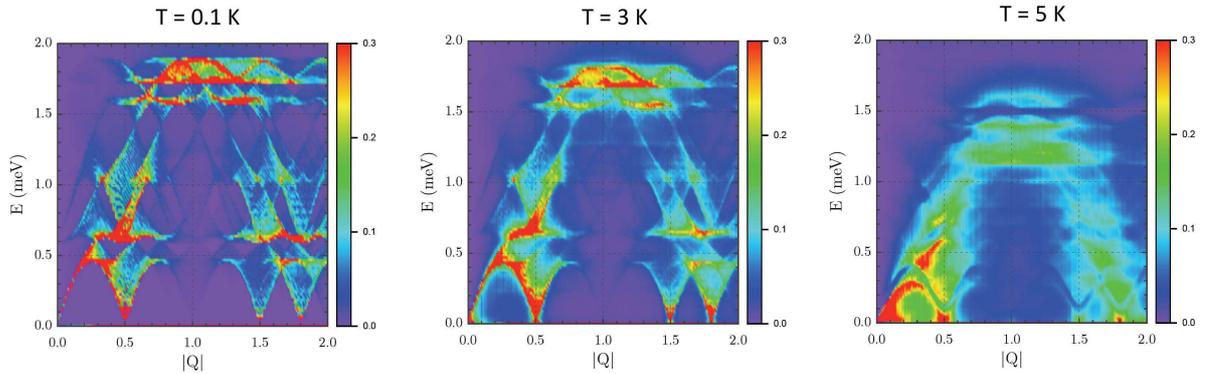


FIGURE 8.14 – Intensités de diffusion inélastique théoriques  $S(Q, E)$  calculées pour  $T = 0.1$  K (gauche),  $T = 3$  K (centre) et  $T = 5$  K (droite). D’après [210].

#### 8.5.4 Calcul des grandeurs physiques observables pour le modèle cuboc2 : Comparaison aux résultats expérimentaux

Le fondamental classique cuboc2, déterminé par les interactions en compétition présentes au sein de la kapellasite, est un état ordonné à longue distance à  $T = 0$ . Connaissant désormais l’Hamiltonien de la kapellasite d’après nos mesures expérimentales, il est possible de prendre en compte l’effet des fluctuations quantiques, associées à la faible valeur des spins  $S = \frac{1}{2}$ , sur le fondamental en tenant compte de la valeur des interactions d’échanges. L’intensité de diffusion inélastique  $S(Q, E)$  calculée à l’aide de la théorie des Bosons de Schwinger en champ moyen par L. Messio *et. al.* [210] aux températures  $T = 0.1, 3$  et  $5$  K est représentée figure 8.14. Pour  $T \leq 3$  K, on observe la réminiscence d’onde de spins caractéristiques d’un état ordonné de type cuboc2 s’établissant à  $T = 0$ . Lorsque la température augmente, pour  $T > 3$  K, les fluctuations thermiques rendent les modes d’ondes de spins moins bien définis.

En intégrant en énergie la fonction théorique  $S(Q, E)$ , sur le même intervalle que celui utilisé pour les mesures expérimentales  $0.4 \leq E \leq 0.8$  meV, on peut obtenir le facteur de structure inélastique théorique  $S_{\text{theo}}(Q)$ . Les principales caractéristiques de cette quantité intégrée sont peu dépendantes de la température. Le résultat est comparé au facteur de structure inélastique

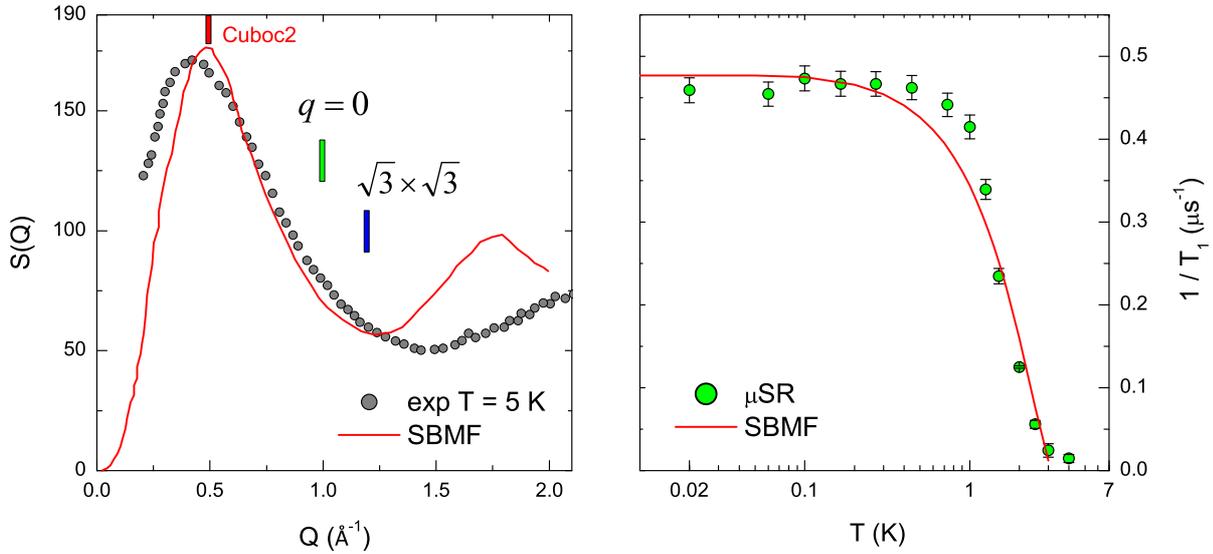


FIGURE 8.15 – Gauche : Comparaison des facteurs de structures inélastiques  $S(Q)$  expérimental (cercles gris) et théorique calculé à  $T = 5$  K (ligne rouge). Droite : Évolution en température de  $1/T_1^\mu$  expérimental mesuré en  $\mu\text{SR}$  (cercles) comparé au  $1/T_1$  calculé (ligne rouge).

expérimental sur la figure 8.15. La simulation théorique confirme la position du pic vers  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  observé expérimentalement, et présente également une remontée vers  $2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Si l'intensité de diffusion *inélastique* reste très importante autour de cette position associée à l'ordre classique cuboc2 dans le cas de la kapellasite, ce système ne présente des corrélations qu'à *courte* portée uniquement, avec une absence d'ordre statique révélée par nos mesures de  $\mu\text{SR}$ , et donc sans pics de Bragg apparaissant dans le facteur de structure *élastique*. Ce dernier point contraste donc avec la prévision théorique en SBMF. Toutefois, l'état liquide de spin observé expérimentalement, de manière similaire à l'exemple de la partie précédente, conserve des réminiscences de ces corrélations spatiales avec la présence d'intensité quasi-élastique localisée autour du point  $M_e/2$ , soit pour  $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , caractéristiques d'une phase cuboc2. Étant donné la dilution du réseau kagome affectant ce composé, on s'attend à ce que la longueur de corrélation spin-spin soit significativement réduite, et que les modes d'ondes de spin soient consécutivement élargis. Cependant l'intensité de diffusion  $S(Q, E)$  devrait malgré tout montrer des indices de la présence de ces modes, notamment par une évolution non-monotone de l'intensité pour  $Q > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui n'est pas observé expérimentalement (voir Fig. 8.8).

Le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  est relié mathématiquement au facteur de structure dynamique selon  $1/T_1 \sim \int S(Q, \omega) dQ$ . Cette quantité est donc calculable par la technique SBMF, en se plaçant dans le phase cuboc2, avec les interactions obtenues dans le modèle  $J_1 - J_d$ . Dans les expériences de  $\mu\text{SR}$ , la relaxation est sondée à basse fréquence comparée aux expériences de neutrons, avec  $\omega = \omega_L$  la fréquence de Larmor associée au spin du muon. Le résultat, comparé à l'expérience figure 8.15, est en très bon accord avec la mesure de  $T_1^\mu$  avec seulement un seul paramètre ajustable pour l'amplitude. Notons que la prise en compte des interactions légèrement différentes issues des modèles  $J_1 - J_2$  ou  $J_1 - J_2 - J_d$  ne modifient pas essentiellement le résultat théorique. Ceci indique que la dynamique de spin est principalement déterminée par la phase dans laquelle se situe la kapellasite, qui est bien établie. L'évolution de la dynamique locale de la kapellasite en température semble bien modélisée par les calculs SBMF. L'échelle d'énergie de  $\sim 3$  K, correspondant au renforcement des corrélations à courte portée et déjà présente dans les

mesures de chaleur spécifique, se retrouve bien dans les mesures dynamiques et apparaît clairement attribuable au spectre d'excitations particulier de l'état cuboc2.

Finalement, malgré la cohérence entre les prévisions théoriques par SBMF à la fois des propriétés dynamiques locales et des corrélations à courte portée, il semble que cette technique ne permettent pas de rendre totalement compte des excitations de ce système ainsi que de l'absence d'ordre magnétique. La description de ce système d'interactions en compétition offre donc un défi théorique auquel les récentes approches fermioniques [32, 211, 49], principalement utilisées jusqu'à présent pour la résolution du modèle Heisenberg antiferromagnétique simple, pourraient certainement être appliquées et apporter ainsi un autre point de vue sur la physique de ce système.



## Chapitre 9

# Propriétés physiques de l’haydéite $\text{Cu}_3\text{Mg}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$

Ce chapitre présente les propriétés physiques de l’haydéite. La structure cristallographique de ce composé, présentée au chapitre 6, est quasiment identique à celle de la kapellasite. Le remplacement de l’atome de Zn par l’atome de Mg apporte des modifications mineures aux distances inter-atomiques. Les mesures de diffraction de neutron rapportent une différence de  $0.3^\circ$  pour l’angle Cu–OH–Cu responsable du couplage entre Cu premiers voisins, et de  $0.02 \text{ \AA}$  pour la distance Cu–Cu intra-plan [92]. Cependant, la configuration électronique des ions  $\text{Zn}^{2+}$  se distingue clairement de celle des ions  $\text{Mg}^{2+}$ . Dans le premier cas, les orbitales  $d$  de  $\text{Zn}^{2+}$  contribuent de façon significative à la bande de valence de la kapellasite, alors que dans le deuxième cas, les orbitales  $s$  et  $p$  de  $\text{Mg}^{2+}$  n’y contribuent que très peu [178]. Ceci affecte ainsi la structure de bandes, et les calculs de DFT soulignent la différence significative envisageable du rapport  $J_d/J_1$  entre les deux composés : il serait multiplié par trois dans l’haydéite par rapport à la kapellasite. Ce rapport permet de déterminer le fondamental associé dans le diagramme de phases (cf. 8.5.2) et pourrait ainsi sélectionner un fondamental différent de celui de la kapellasite.

Nous allons montrer dans ce chapitre que le fondamental de l’haydéite se distingue effectivement de celui de la kapellasite. Du fait des contraintes de temps, l’étude des propriétés physiques de l’haydéite exposée ici est relativement moins étendue que celle développée pour la kapellasite.

De façon similaire à l’analyse expérimentale de la kapellasite, les propriétés thermodynamiques de l’haydéite sont déterminées d’après les mesures de susceptibilités (macroscopique et locale), d’aimantation et de chaleur spécifique. L’état fondamental ainsi que la dynamique de spin sont déterminés d’après les mesures de  $\mu\text{SR}$ , et l’Hamiltonien du système ainsi que le fondamental théorique sont discutés dans une dernière partie.

### 9.1 Susceptibilité magnétique et aimantation macroscopique

La susceptibilité magnétique de l’haydéite a été mesurée par SQUID, de 1.8 à 300 K jusqu’à un champ magnétique appliqué de 5 T. Son évolution en température est représentée figure 9.1 pour  $H = 5 \text{ T}$ , et figure 9.2 pour  $H = 100 \text{ G}$ .

Au dessus de  $T \sim 100 \text{ K}$ , la susceptibilité magnétique  $\chi_{\text{macro}}$  présente une dépendance de type Curie-Weiss en  $C/(T - \theta_{\text{CW}})$ , avec une température de Curie-Weiss ferromagnétique  $\theta_{\text{CW}} = 14 \pm 2 \text{ K}$  (Fig. 9.1). Le comportement de  $\chi_{\text{macro}}$  apparaît ainsi comme très semblable pour les deux systèmes kapellasite et haydéite sous  $H = 5 \text{ T}$ . La constante de Curie obtenue

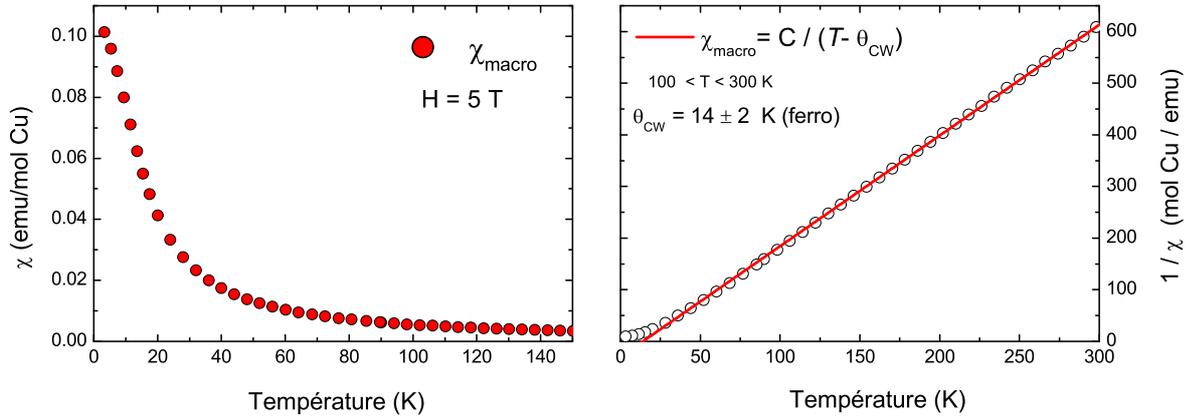


FIGURE 9.1 – Dépendance en température de  $\chi_{\text{macro}}$  (gauche) et de  $1/\chi_{\text{macro}}$  (droite) pour l'haydéite pour  $H = 5$  T. L'ajustement par une loi de Curie-Weiss donne une température de Curie-Weiss ferromagnétique  $\theta_{\text{CW}} = 14 \pm 2$  K

est  $C = 0.466(2)$  emu.K.mol Cu<sup>-1</sup>. En supposant un nombre de cuivre par formule chimique de 2.52, comme déterminé au chapitre 6, le facteur de Landé correspondant,  $g = 2.2$ , est proche de celui obtenu pour la kapellasite de 2.14. La stœchiométrie en Cu précédemment estimée par diffraction de neutrons est ainsi cohérente avec les mesures de susceptibilité.

Pour un champ appliqué plus faible,  $H = 100$  G, la susceptibilité magnétique de l'haydéite révèle une divergence vers  $T = 4$  K caractéristique d'une phase ordonnée ferromagnétique avec une légère différence FC-ZFC (Fig. 9.2). Ce comportement contraste avec celui observé pour la kapellasite et suggère la présence d'une phase magnétique. De plus, cette instabilité de la susceptibilité magnétique apparaît à une température trois fois plus faible que la température de Curie-Weiss  $\theta_{\text{CW}} = 14$  K. En appliquant le même raisonnement que pour la kapellasite, l'absence de transition magnétique à  $T = \theta_{\text{CW}}$  suggère la présence d'interactions multiples en compétition, responsables d'une température de Curie-Weiss *effective*.

Les mesures de l'aimantation  $M$ , réalisées jusqu'à  $H = 14$  T, sont représentées pour  $T = 1.8$  K sur la figure 9.3. L'aimantation  $M(H)$  de l'haydéite possède deux composantes se distinguant par leur polarisabilité sous champ. À bas champ, pour  $0 \leq H \leq 0.1$  T, la première composante de l'aimantation se polarise jusqu'à  $\sim 0.5M_{\text{sat}}$ . La deuxième composante nécessite un champ plus élevé afin d'être complètement polarisée pour  $H \sim 8$  T ( $M \geq 0.99M_{\text{sat}}$ ) et fait ainsi apparaître une saturation à  $M = M_{\text{sat}}$ . L'aimantation totale est phénoménologiquement modélisée par :

$$M(H) = [(1 - f)\mathcal{B}_{1/2}(H) + f] M_{\text{sat}} \quad (9.1)$$

où  $\mathcal{B}_{1/2}(H)$  est la fonction de Brillouin pour un spin libre  $S = \frac{1}{2}$ , et  $f$  la fraction estimée pour la phase saturée à bas champ. Cette composante  $fM_{\text{sat}}$  peut être isolée en soustrayant un terme linéaire en champ, correspondant à l'approximation du comportement de la fonction de Brillouin à faible champ pour la partie spin libre. Les ajustements linéaires de  $M(H)$  sont réalisés pour  $-0.8 \leq H \leq -0.5$  T et pour  $0.5 \leq H \leq 0.8$  T. La contribution à l'aimantation obtenue (voir Fig. 9.3) révèle la présence d'une fraction magnétique gelée de l'ordre de 50 % ( $f = 0.55(5)$ ). La partie  $fM_{\text{sat}}$  de l'équation 9.1 traduit le comportement d'une phase magnétique ordonnée, complètement polarisée sous champ, avec des corrélations de nature ferromagnétique en accord avec la susceptibilité. Colman *et. al.* rapportent une mesure d'un cycle d'aimantation réalisée pour  $T = 3$  K  $< T_c = 4$  K avec la présence d'une hystérésis [92]. Le champ coercitif

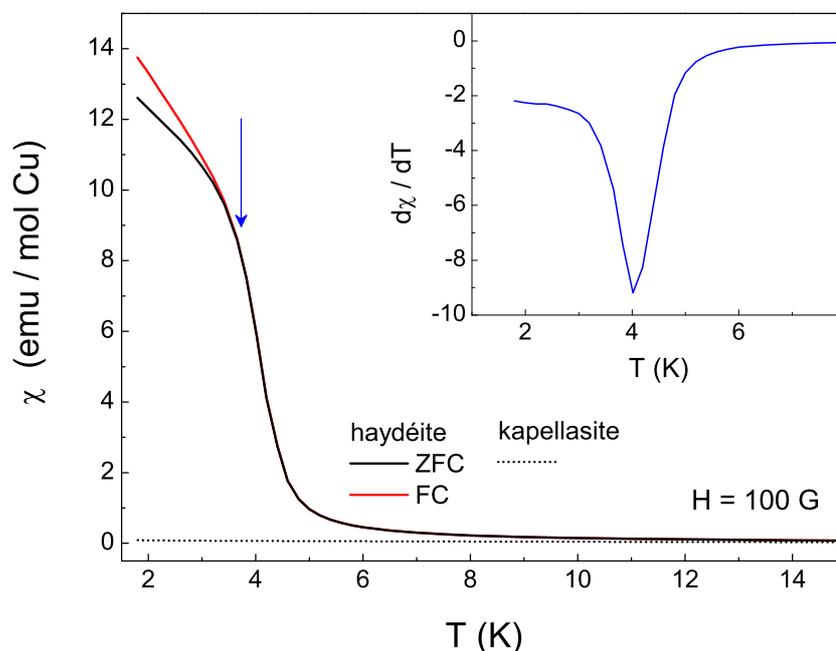


FIGURE 9.2 – Dépendance en température de  $\chi_{\text{macro}}$  sous  $H = 100$  G. Le contraste entre les deux composés haydite et kapellasite apparaît par l'amplitude de  $\chi_{\text{macro}}$  à basse température. Insert : le comportement de  $d\chi/dT$  pour l'hydrite montre une transition pour  $T = 4$  K.

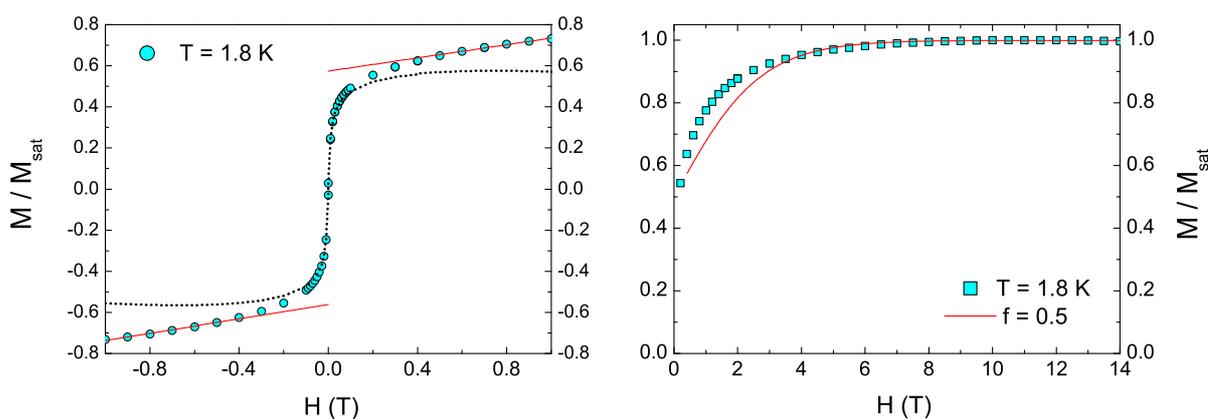


FIGURE 9.3 – Gauche : Agrandissement pour  $-1 \leq H \leq 1$  T. La ligne pointillée noire représente la contribution estimée pour la phase magnétique, saturant à  $0.57 \mu_B/\text{Cu}$ . Droite : Aimantation de l'hydrite pour  $T = 1.8$  K. La ligne pleine rouge est un ajustement décrit dans le texte (éq. 9.1) pour  $H \geq 0.4$  T.

mesuré correspondant est de seulement 7 G, indiquant la faiblesse de l'énergie d'anisotropie de ce système.

L'aimantation de l'autre fraction non gelée est similaire à celle de la kapellasite. Elle traduit un comportement de type paramagnétique avec des corrélations de nature ferromagnétique qui polarisent les moments de façon plus importante que dans le cas d'un spin libre (voir Fig. 9.3). Ces corrélations sont responsables de la mauvaise qualité de l'ajustement par la fonction de Brillouin dans la région intermédiaire  $0.4 \leq H \leq 4$  T. La valeur à saturation de l'aimantation obtenue,  $M_{\text{sat}} = 1.022 \mu_B/\text{Cu}$ , diffère de 7% par rapport à la saturation attendue d'après les mesures de susceptibilité ( $g = 2.2$ ). Cette légère différence peut être expliquée par l'incertitude sur le nombre de Cu du composé estimé précédemment.

Finalement, d'après la fraction obtenue  $f = 0.5(1)$ , l'haydéite présenterait donc deux phases de masses équivalentes (la fraction  $f$  se rapportant au nombre de spin total).

## 9.2 Susceptibilité locale de l'haydéite

Afin de confirmer l'évolution en température de la susceptibilité, nous avons réalisé la mesure des spectres RMN de la raie centrale du  $^{35}\text{Cl}$ , représentés figure 9.4. Les spectres RMN sont obtenus à partir d'une poudre non-orientée, dont les caractéristiques principales ont été décrites dans le chapitre 6. Rappelons simplement ici que la forme spectrale de la raie centrale de chaque site est dominée par les effets quadripolaires et possède ainsi deux singularités pour  $\theta = 90^\circ$  et  $\theta = 41.8^\circ$ , correspondant par exemple à  $T = 290$  K aux déplacements  $-0.005$  et  $0.0025$ . De plus, chaque spectre contient la contribution de plusieurs sites de Cl du fait de la dilution du réseau kagome, responsables d'un poids spectral supplémentaire. Par conséquent, nous avons suivi le déplacement d'une raie suffisamment isolée des autres contributions spectrales pour pouvoir être clairement associée au site (1) de Cl, sondant un triangle de  $\text{Cu}^{2+}$  du plan kagome avec une configuration non diluée, et pour lequel la symétrie d'ordre 3 est respectée et où l'on a donc  $K_x = K_y = K_{x,y}$ .

La position de cette singularité correspond à  $\theta = 41.8^\circ$ <sup>1</sup>, et son déplacement est donné par :

$$\nu = \nu_0 (1 + K_{x,y} \sin^2 \theta + K_z \cos^2 \theta) \quad (9.2)$$

$$\nu = \nu_0 \left( 1 + \frac{4}{9} K_{x,y} + \frac{5}{9} K_z \right) \quad (9.3)$$

La mesure du déplacement d'une singularité ne peut donc être comparée directement au  $K_z$  déterminé selon  $\theta = 0$  pour la kapellasite. Cependant, rappelons que l'anisotropie de la susceptibilité était très faible pour la kapellasite et que c'est probablement également le cas pour l'haydéite. On suppose alors que la susceptibilité est isotrope, et donc que les quantités  $K_{x,y}$  et  $K_z$  sondées respectivement dans le plan  $(x, y)$  et suivant  $z$  sont toutes les deux proportionnelles à la même susceptibilité. On retiendra donc que le déplacement suivi  $K$ , tel que  $\nu = \nu_0(1 + K)$ , mélange les contributions issues de  $K_{x,y}$  et de  $K_z$ , mais traduit le comportement d'une unique susceptibilité intrinsèque.

La mesure du maximum de cette singularité en température permet d'extraire la susceptibilité de spin locale  $\chi_{\text{spin}}$  pour l'haydéite. Le couplage hyperfin « moyen »  $A_{\text{hf}} = -3.66(2)$  kOe/ $\mu_B$

---

1. Dans le cas de la présence d'une anisotropie du tenseur de déplacement ( $K_{x,y} \neq K_z$ ), l'angle exact attribuable à cette singularité dépend justement de cette anisotropie et ne peut donc être préalablement calculé. Les mesures sur poudre orientée pour la kapellasite ont révélé une anisotropie de l'ordre de  $K_{x,y}/K_z \sim 0.5$ . Par rapport au déplacement quadripolaire, une telle anisotropie pour l'haydéite ne modifierait pratiquement pas l'angle associé à la position de la singularité ( $\leq 1\%$ )

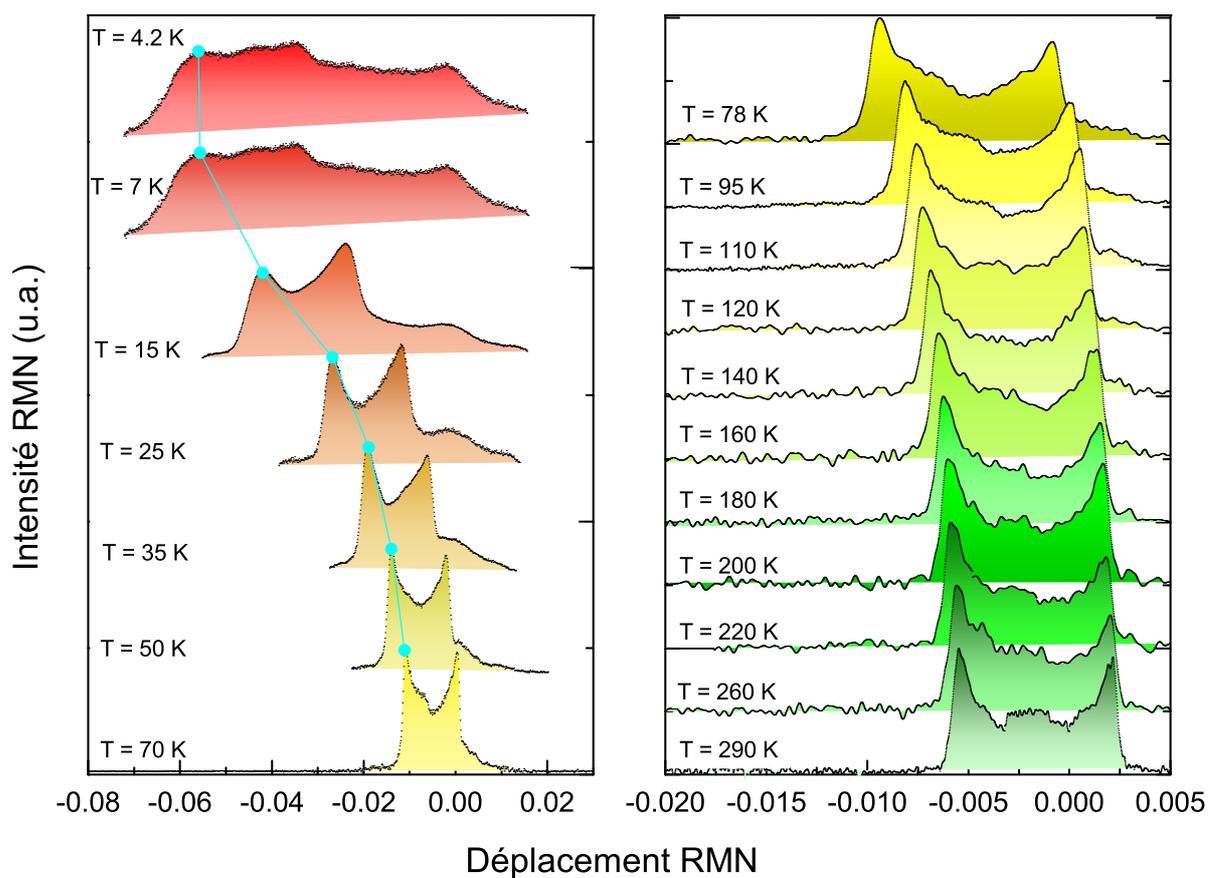


FIGURE 9.4 – Spectres de  $^{35}\text{Cl}$ -RMN dans l'hydrite, mesurés à fréquence fixe avec  $\nu_0 = 26.712$  MHz ( $H_0 = 6.40330$  T) pour  $T < 80$  K (fenêtre gauche) et à champ fixe avec  $H_0 = 7.49377$  T ( $\nu_0 = 31.261$  MHz) pour  $T \geq 80$  K (fenêtre droite). La singularité suivie pour la détermination de la susceptibilité est indiquée par les points bleus (fenêtre gauche).

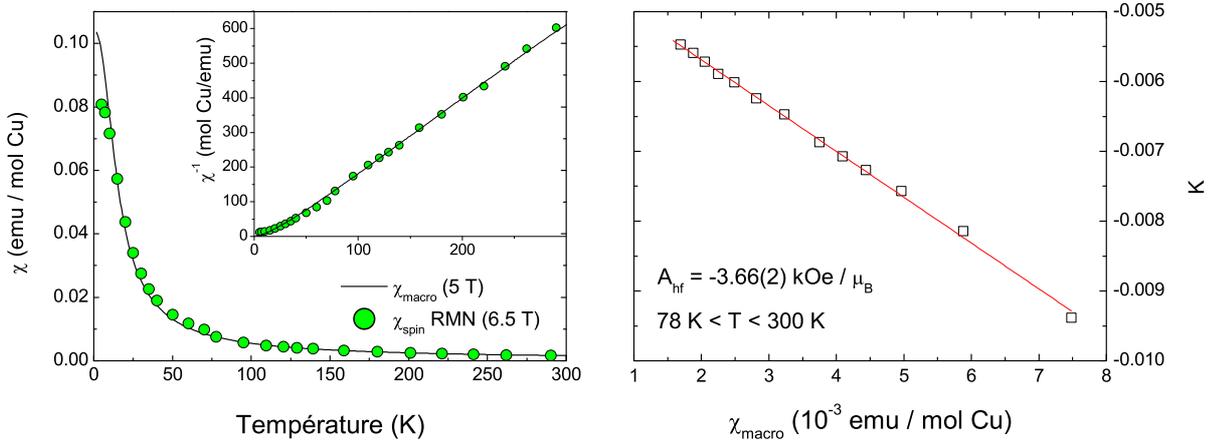


FIGURE 9.5 – Gauche : Susceptibilités magnétiques macroscopique et locale de l'haydéite en fonction de la température. Droite : Susceptibilité locale en fonction de  $\chi_{\text{macro}}$  pour  $78 \leq T \leq 300$  K. La droite est un ajustement linéaire dont la pente donne le couplage hyperfin  $A_{\text{hf}}$ .

est déterminé d'après l'ajustement linéaire  $K = A_{\text{hf}} \cdot \chi_{\text{macro}} + \sigma$  à haute température (Fig. 9.5). Le paramètre  $\sigma = -0.00438$  comprend à la fois le déplacement d'origine orbitale  $\sigma_{\text{orb}}$  ainsi que la contribution quadrupolaire  $\sigma_{\text{quad}}$ , tous deux indépendants de la température. En soustrayant la contribution quadrupolaire, estimée d'après la fréquence quadrupolaire à  $\sigma_{\text{quad}} = -0.0048$ , la valeur de ce déplacement est  $\sigma_{\text{orb}} \sim 4 \cdot 10^{-4}$ , similaire à celui observé pour le spectre de la kapellasite. La susceptibilité locale est ensuite obtenue selon  $\chi_{\text{spin}} = (K - \sigma)/A_{\text{hf}}$ . De façon similaire à la kapellasite, l'évolution de la susceptibilité de spin locale  $\chi_{\text{spin}}$  et macroscopique  $\chi_{\text{macro}}$  sont les mêmes de 300 à 10 K (Fig. 9.5). La légère différence constatée pour  $T \leq 10$  K provient du fait que les mesures par RMN et SQUID ne sont pas réalisées exactement au même champ magnétique (respectivement 6.5 T et 5 T) et que, dans ce régime de température, l'aimantation  $M$  commence à saturer et la quantité  $M/H$  devient dépendante du champ.

Finalement, cette évolution de  $\chi_{\text{spin}}$  est très similaire à celle de la kapellasite et amène à une conclusion identique, à savoir que le comportement monotone de  $\chi_{\text{spin}}$  est de nature intrinsèque. Ayant mesuré les susceptibilités locales des deux systèmes, il est intéressant de noter qu'elles possèdent toutes les deux une température de Curie-Weiss différente, indiquant que les interactions d'échanges de la kapellasite et de l'haydéite ne sont pas exactement les mêmes, comme nous l'avions anticipé.

### 9.3 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique  $C$  de l'haydéite a été mesurée en champ nul et jusqu'à 9 T, de 130 K à 0.4 K (Fig. 9.6). La contribution du réseau est estimée d'après l'équation 7.7. Le meilleur ajustement (Fig. 9.6) est obtenu pour les paramètres suivants :  $N_{\text{op}} = 5.53$ ,  $N_{\text{ac}} = 7.46$ ,  $T_D = 298$  K,  $T_E = 630$  K et  $T_{\text{min}} = 50$  K. L'entropie estimée sature bien vers  $R \ln 2$  pour  $T \geq 60$  K. Ces paramètres restent tous proches de ceux estimés pour la chaleur spécifique de la kapellasite avec des différences de l'ordre de 20 %. L'atome Mg étant plus léger que l'atome Zn, les modes de vibrations sont décalés à plus hautes fréquences, d'où des températures de Debye et d'Einstein légèrement plus élevées dans le cas de l'haydéite.

La chaleur spécifique en champ nul en dessous de 10 K est dominée par la contribution ma-

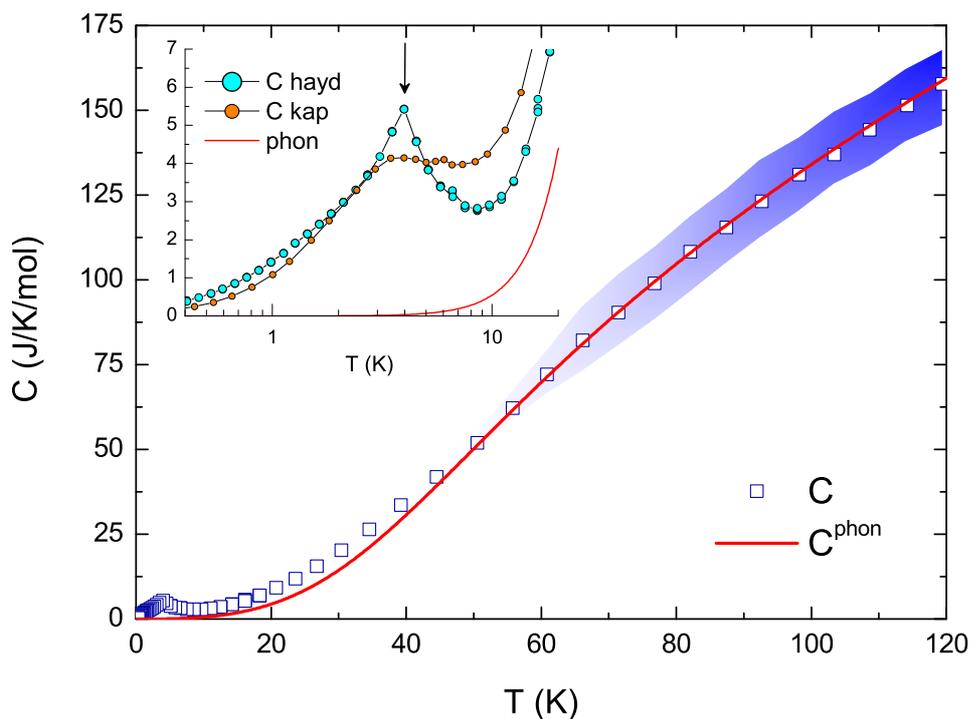


FIGURE 9.6 – Chaleur spécifique de l'haydéite  $C$  mesurée en champ nul. Les barres d'erreurs (transparence bleue) deviennent significatives au dessus de 50 K. Le trait plein en rouge représente la contribution des phonons estimée  $C^{\text{phon}}$ . Insert : Agrandissement du comportement de  $C$  à basse température. Au dessous de 10 K, la contribution magnétique est clairement dominante, et on observe un pic marqué à  $T = 4$  K signalant la transition magnétique (flèche noire) dans le cas de l'haydéite, contrairement à la kapellasite.

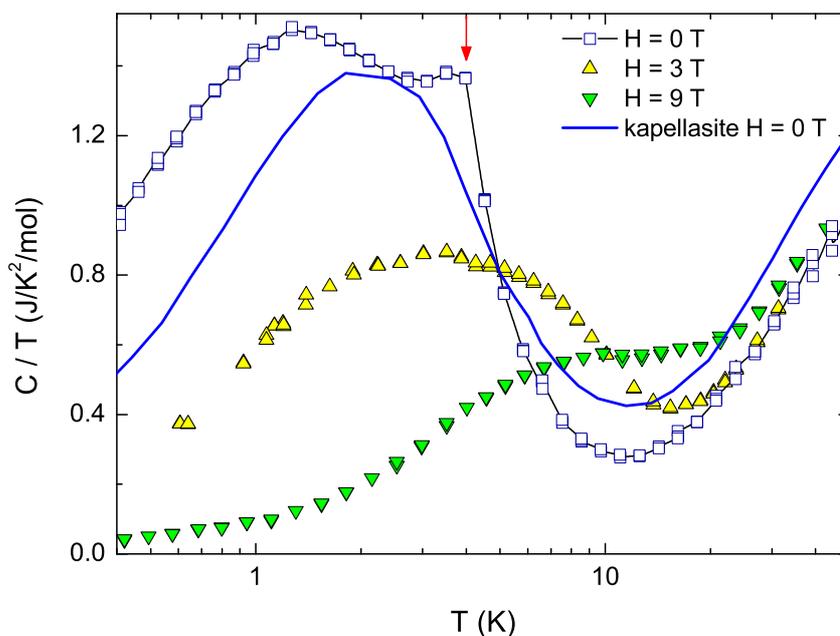


FIGURE 9.7 – Chaleur spécifique de l'haydéite pour  $0 \leq H \leq 9$  T. L'instabilité à  $T = 4$  K, indiquée par la flèche rouge, signale la transition magnétique en champ nul. La chaleur spécifique de la kapellasite est rappelée pour comparaison (trait plein bleu).

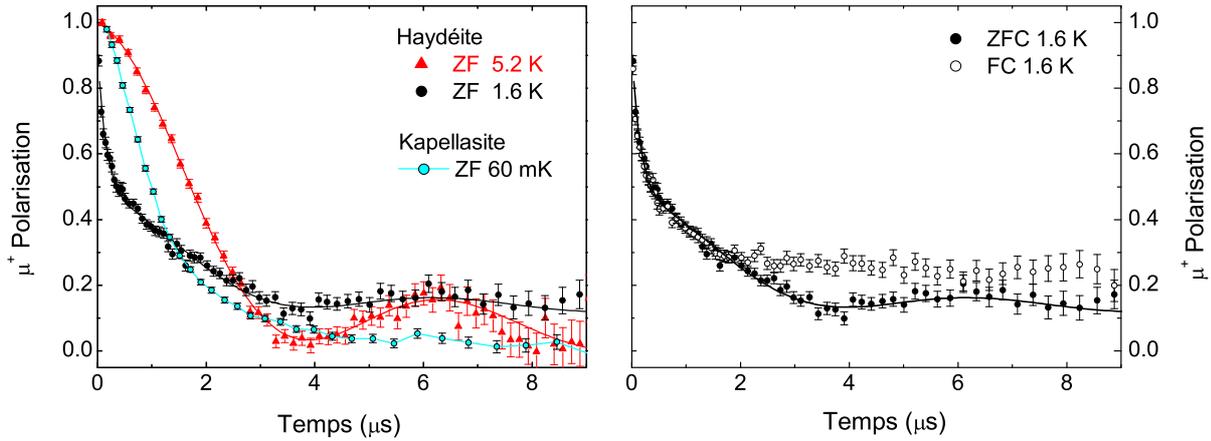


FIGURE 9.8 – Gauche : Polarisation du muon en fonction du temps dans l’haydéite pour  $T > T_c$  et  $T < T_c$  (cercles) et ajustements (lignes). L’évolution de la polarisation pour la kapellasite à basse température relaxe vers zéro aux temps longs. Droite : Différence FC (*field-cooled*) sous 2500 G et ZFC (*zero-field cooled*) de la polarisation, mesurée en champ nul pour  $T = 1.6$  K.

gnétique des spins  $S = \frac{1}{2}$  du système (Fig. 9.6 insert). On observe nettement un pic à  $T = 4$  K, qui indique une transition magnétique et conforte ainsi le comportement vu à partir de la susceptibilité et de l’aimantation. Cette chaleur spécifique magnétique se caractérise également par la présence d’un large pic observable en  $C(T)/T$  à  $T = 1.3$  K, de façon similaire à celui observé pour la kapellasite. Son origine magnétique est clairement établie d’après les mesures sous champ, où ce dernier affecte dramatiquement à la fois la position et l’amplitude de ce pic. Comme dans le cas de la kapellasite, le déplacement de ce pic est non linéaire en température soulignant une origine physique intrinsèque et non attribuable à un comportement de Schottky de défauts isolés. On constate que la position du pic est légèrement décalée vers les plus basses températures, apparaissant à  $T = 1.3$  K, comparée à celle observée pour la kapellasite qui était à 2.2 K (Fig. 9.7). Les calculs de séries haute température ont montré que la position de ce pic était directement reliée aux interactions d’échanges présentes dans le système. Cette différence de position entre le pic observé pour l’haydéite et la kapellasite suggère à nouveau des couplages magnétiques distincts.

Finalement, les mesures thermodynamiques réalisées sur l’haydéite révèlent la présence d’une phase ordonnée magnétiquement pour  $T \leq 4$  K concernant environ 50 % des spins. L’autre phase reste dans un état dynamique jusqu’à 0.4 K. Le comportement paramagnétique des deux composés est très proche, et suggère ainsi un Hamiltonien similaire mais des interactions d’échanges distinctes.

## 9.4 Dynamique de spin sondée par $\mu$ SR

### 9.4.1 Un état fondamental partiellement gelé

Du fait de la structure cristallographique identique de la kapellasite et de l’haydéite, ainsi que de la présence des groupes électronégatifs  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$ , les positions occupées par le muon seront *a priori* identiques. On s’attend donc à avoir une distribution de champs nucléaires statiques également identique. La relaxation observée dans la phase de haute température, pour  $T \geq 4$  K, est effectivement similaire à celle de la kapellasite, et peut être ajustée à l’aide de la même forme

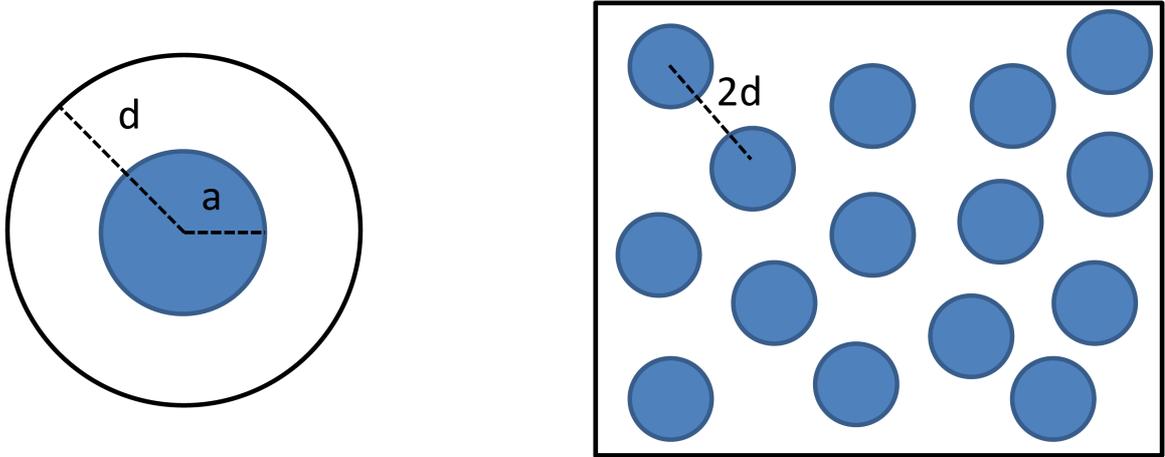


FIGURE 9.9 – Gauche : Volume de la phase ordonnée (boule bleue de rayon  $a$ ) entourée d'une couronne de phase dynamique. Droite : Schéma du volume total de l'échantillon composé pour moitié de phase gelée et pour moitié de phase dynamique.

de polarisation (éq. 8.2) avec des paramètres nucléaires de valeurs similaires à ceux précédemment déterminés dans la partie 8.1 (voir Fig. 9.8).

En dessous de la transition magnétique, pour  $T = 1.6$  K, on observe un front de relaxation rapide aux temps courts et une remontée de la polarisation aux temps longs qui ne relaxe pas à zéro. L'apparition d'une « queue  $\frac{1}{3}$  » (Fig. 9.8) est caractéristique du développement de l'état magnétique statique. Elle est responsable du croisement des polarisations mesurées à 5.2 K et 1.6 K vers  $t = 3 \mu\text{s}$ . Par comparaison, les polarisations dans le régime de basse température de la kapellasite montraient également un croisement, mais le signal relaxait alors à zéro aux temps longs à basse température (voir Fig. 9.8). Nous n'avons pas pu observer la présence d'oscillations, caractéristiques d'un champ interne bien défini sur le site du muon. La relaxation rapide pour  $t \leq 0.3 \mu\text{s}$  est plutôt due à une distribution de champs statiques de largeur typique  $\Delta \sim 100$  G à  $T = 1.6$  K. Cette largeur est dix fois plus faible que la valeur du champ dipolaire créé par un moment électronique de  $1 \mu_B$  à la position estimée du muon  $\Delta_1 \sim 1000$  G. Cette réduction pourrait être due à une structure particulière magnétique ou bien causée par les fluctuations quantiques.

Lors de mesures de la polarisation en champ nul, nous avons pu observer une différence dans le niveau de la queue  $\frac{1}{3}$  entre les polarisations obtenues lorsque la température de base a été atteinte en FC (2500 G) ou bien en ZFC (Fig. 9.8). La polarisation obtenue en FC ne présente plus l'oscillation caractéristique due au champ statique nucléaire du proton aux temps longs, toujours visible par contre sur celle obtenue en ZFC. Cet effet suggère que la polarisation FC nucléaire est alors découplée par le champ interne. Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence d'une taille finie des régions ordonnées au sein de l'échantillon. Le champ magnétique dipolaire créé par ces régions affecte les zones voisines. Ainsi, même si le muon est localisé dans des zones appartenant à la phase dynamique, il va subir ce champ magnétique qui va effectivement découpler la polarisation d'origine nucléaire.

Dans une approche simple, on peut tenter de comprendre ce phénomène d'après l'extension spatiale de la phase gelée au sein du volume de l'échantillon. Si l'on modélise le volume de la phase ordonnée par des boules de rayon  $a$ ,  $V_s = 4\pi a^3/3$ , alors le volume restant de la partie

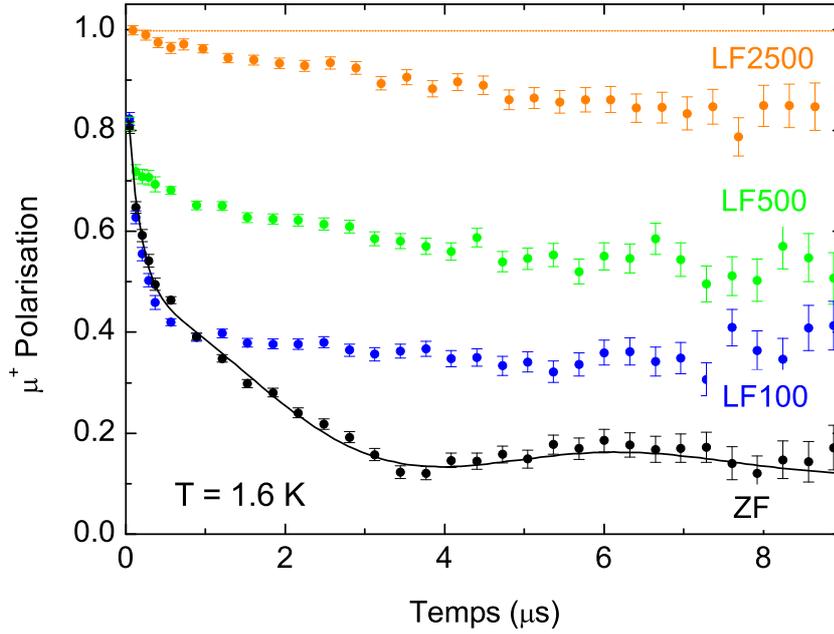


FIGURE 9.10 – Découplage de la polarisation sous champ longitudinal, de 0 à 2500 G, pour l'hydrite. Pour  $H_{LF} = 100 \text{ G}$ , environ  $\sim 40\%$  de la polarisation est découplée. La ligne pointillée orange représente une fonction de Kubo-Toyabe pour une distribution de champ statique  $\Delta = 100 \text{ G}$  sous un champ longitudinal appliqué de 2500 G.

dynamique peut être modélisé par le volume de la couronne  $V_d = 4\pi(d^3 - a^3)/3$  (Fig. 9.9). Sachant que  $V_s$  vaut environ 50 % du volume total d'après les mesures d'aimantation, on a  $V_s = V_d$  et on peut ainsi estimer la valeur de  $d$  :

$$\frac{4}{3}\pi a^3 = \frac{4}{3}\pi (d^3 - a^3) \quad (9.4)$$

$$d = 2^{1/3}a \quad (9.5)$$

On cherche ensuite à calculer la valeur du champ à cette position  $d$ . Le champ magnétique dipolaire créé par le moment  $\vec{\mu}$  d'une boule à une distance  $r$  s'écrit :

$$\vec{H} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\vec{\mu} \cdot \vec{u}_r)\vec{u}_r - \vec{\mu}] \quad (9.6)$$

Le moment de la boule dépend du nombre de moments électroniques contenus dans son volume et s'exprime selon  $\mu = 0.1\rho V_s \mu_B$ , avec  $\rho = 0.016 \text{ \AA}^{-3}$  la densité volumique de moments et le facteur 0.1 tenant compte de la réduction du champ constatée sur le site du muon. Comme seule la composante du champ suivant la direction de polarisation va découpler la relaxation du muon, on projette le champ  $\vec{H}$  sur  $z$  et on aboutit, après la moyenne spatiale, au résultat suivant :

$$|H_z(d)| = \frac{\mu_0 \mu}{12\pi d^3} \quad (9.7)$$

$$|H_z(d)| \simeq 10 \text{ G} \quad (9.8)$$

Les muons situés dans la phase dynamique subissent ainsi un champ de l'ordre de 10 G, ce qui peut expliquer le découplage observé d'une partie de la relaxation nucléaire.

Les mesures de découplage sous champ longitudinal jusqu'à 2500 G sont représentées figure 9.10. Les valeurs des paramètres nucléaires étant les mêmes que pour la kapellasite, un champ longitudinal de 100 G devrait suffire à découpler totalement la polarisation statique correspondante. Or, seulement environ 40 % de la polarisation est effectivement découplée sous 100 G. Cette fraction de la polarisation, dominée par les champs statiques nucléaires faibles, correspond à la phase qui reste dynamique à basse température. L'application d'un champ longitudinal plus élevé, de 2500 G, est nécessaire pour découpler totalement la fraction avec une relaxation très rapide. Cette seconde fraction correspond à la phase magnétique statique responsable d'une distribution de champs statiques de valeur plus élevée,  $\Delta = 100$  G, et donc d'origine électronique. Pour une telle distribution, un champ longitudinal de 2500 G permet de découpler totalement la polarisation, comme le montre la fonction de Kubo-Toyabe correspondante (Fig. 9.10).

### 9.4.2 Paramètre d'ordre et température de la transition

Il existe ainsi deux contributions à la polarisation  $P(t)$  d'origine différente, comme les mesures précédentes d'aimantation et de chaleur spécifique le suggéraient : une partie statique avec le développement d'un champ interne sur le site du muon d'origine électronique, et une partie qui reste dynamique à basse température. Ceci conduit à modéliser la polarisation totale par deux contributions :

$$P(t) = (1 - P_s)P_d(t)e^{-\lambda t} + P_s \left( \frac{3 - B}{3} e^{-\lambda_g t} + \frac{B}{3} \right) \quad (9.9)$$

Le premier terme décrit la phase dynamique. La polarisation  $P_d(t)$  représente la forme de relaxation fixée à haute température et la relaxation électronique est déterminée par le taux de relaxation  $\lambda$ . Contrairement à l'analyse développée pour la kapellasite, on suppose ici par simplification que la relaxation est identique sur chaque site de muon ( $\lambda = \lambda_{OH} = \lambda_{Cl}$ ). Le second terme décrit la partie statique, avec  $P_s$  la fraction gelée magnétique qui dépend de la température et le terme  $e^{-\lambda_g t}$  qui modélise simplement la distribution de champ interne  $\Delta = \lambda_g / \gamma_\mu^2$ . Le paramètre  $B$  représente une moyenne de l'orientation des spins électroniques par rapport au spin du muon. Dans le cas d'une poudre non orientée, avec des directions de spin aléatoires, on a  $B = 1$ . Néanmoins, l'application d'un fort champ magnétique peut favoriser l'orientation des cristaux magnétiques composant la poudre. La direction des spins n'est alors plus totalement aléatoire, et  $B \neq 1$ . L'ajustement donne en effet plutôt  $B = 0.66$ .

L'ajustement de  $P(t)$  par l'équation 9.9 en température permet de déterminer précisément la température de transition. La dépendance en température de la fraction statique extraite  $P_s$  est montrée figure 9.11. La transition magnétique est étroite, et la fraction magnétique s'établit rapidement à sa valeur maximale pour  $T = 3$  K. La distribution de champ interne  $\Delta$  évolue progressivement vers sa valeur à saturation, à la manière d'un paramètre d'ordre. La dépendance de  $P_s$  en température permet d'estimer  $T_c = 4.0(3)$  K, ainsi qu'une fraction gelée maximale à basse température d'environ 55(5) % du nombre de spins total.

### 9.4.3 Évolution de la dynamique de spin en température

L'évolution de la dynamique de spin en température est obtenue par les mesures en champ longitudinal. En effet, pour  $H_{LF} \geq 2500$  G, la partie statique de  $P(t)$  est découplée. Dans le cadre de la modélisation 9.9, la relaxation de  $P(t)$  reflète alors uniquement la dynamique de la partie non gelée à basse température. Le taux de relaxation  $\lambda$  est extrait suivant l'équation suivante,

2. La fonction de Kubo-Toyabe n'est pas observée à cause de la relaxation rapide

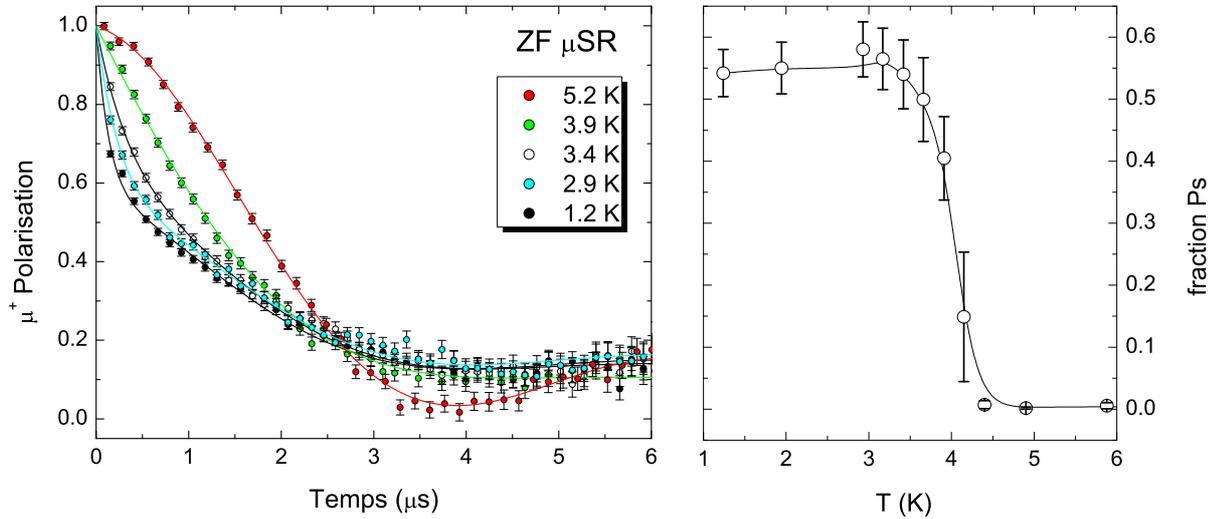


FIGURE 9.11 – Gauche : Évolution de la polarisation à proximité de la température de transition  $T_c = 4$  K. La relaxation aux temps courts s'accélère près de la transition. Les lignes sont les ajustements décrits dans le texte. Droite : Dépendance en température de la fraction gelée  $P_s$  extraite des ajustements.

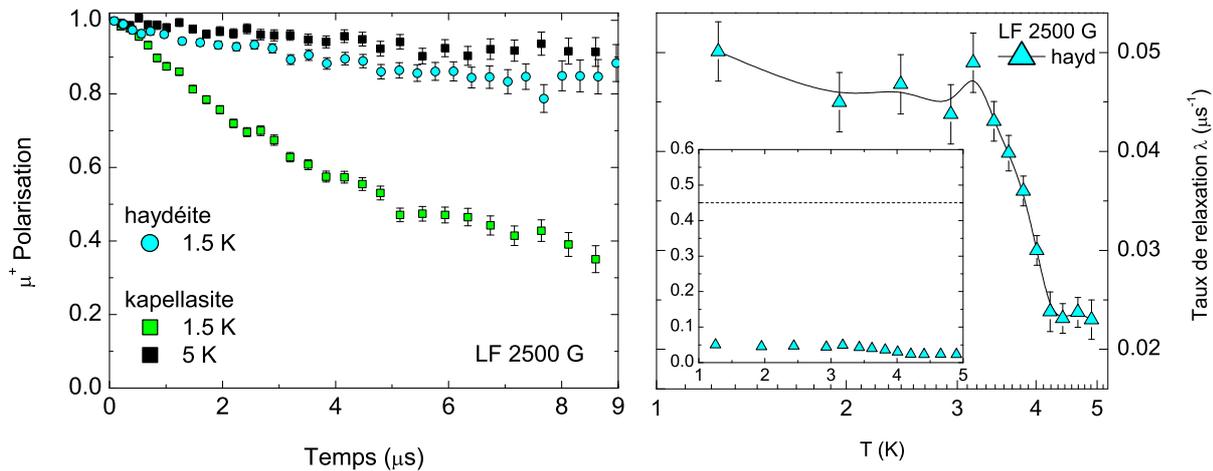


FIGURE 9.12 – Gauche : Comparaison de la relaxation pour la kapellasite et l'haydéite sous 2500 G. Pour  $T \geq 4$  K, les relaxations sont similaires alors qu'à  $T = 1.5$  K celle dans la kapellasite est nettement supérieure. Droite : Dépendance en température du taux de relaxation de l'haydéite pour  $H_{LF} = 2500$  G. Insert : Comparaison entre le taux de relaxation de la kapellasite dans le régime basse température (ligne pointillée) et celui de l'haydéite (triangles bleus).

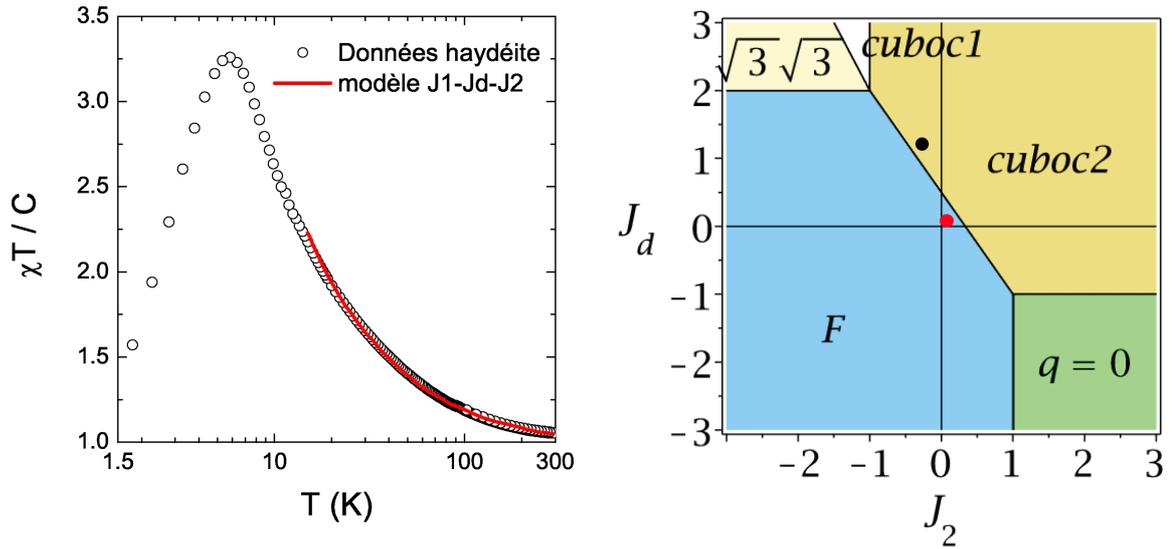


FIGURE 9.13 – Gauche : Susceptibilité magnétique de l'haydéite représenté selon  $\chi T/C$ , et série haute température calculée pour le modèle  $J_1 - J_2 - J_d$ . Droite : Diagramme de phases classique du modèle Heisenberg  $J_1 - J_2 - J_d$ , représenté pour  $J_1 = -1$  (ferromagnétique). Les interactions déterminées pour l'haydéite localisent son fondamental dans la phase ferromagnétique (F, point rouge). La position de la kapellasite est rappelée par le point noir.

sous un champ longitudinal appliqué  $H_{LF} = 2500$  G :

$$P(t) = P_d e^{-\lambda t} + P_b \quad (9.10)$$

où le paramètre  $P_b$  comprend la polarisation découplée qui dépend de la température. L'évolution en température de cette relaxation, représentée figure 9.12, montre une très légère augmentation vers  $T = 4$  K et sature à  $\lambda \sim 0.05 \mu\text{s}^{-1}$  pour  $T \leq 4$  K, ce qui dénote le caractère fluctuant de cette phase jusqu'à  $T = 1.2$  K. Par comparaison, les polarisations mesurées sous 2500 G dans la kapellasite traduisent une augmentation de la relaxation autour de 3 K et sature à une valeur dix fois plus élevée (voir Fig. 9.12). Ce contraste indique une origine différente de la relaxation dans le cas de l'haydéite.

## 9.5 Discussion de l'état fondamental

**Localisation dans le diagramme de phase** La mesure de la susceptibilité magnétique permet, grâce au calcul des séries haute température du modèle  $J_1 - J_2 - J_d$  sur le réseau kagome, d'extraire les interactions d'échanges du système. Les interactions présentes pour la kapellasite localisaient son fondamental classique dans la phase cuboc2. Pour l'haydéite, des analyses préliminaires de la susceptibilité magnétiques ont permis de déterminer les interactions d'échanges suivantes [212] :

$$J_1 = 12.4 \text{ K} \quad (9.11)$$

$$J_d = -2.1 \text{ K} \quad (9.12)$$

$$J_2 = -1.2 \text{ K} \quad (9.13)$$

L'ajustement de la susceptibilité correspondant est représenté figure 9.13. L'interaction entre premiers voisins est ferromagnétique alors que les interactions deuxièmes voisins et suivant la

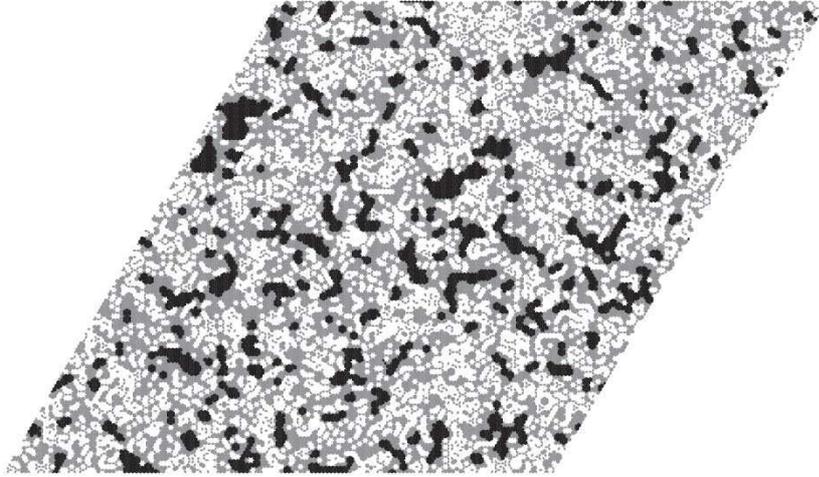


FIGURE 9.14 – Organisation de l'état de basse température avec la présence de deux phases : une magnétiquement gelée (noire) et l'autre de nature fluctuante (blanche et grise). Extrait de [214].

diagonale sont antiferromagnétiques. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour la kapellasite, comme les mesures thermodynamiques le suggéraient. En revanche, elles localisent le fondamental de l'hydrite dans la phase *ferromagnétique* (voir Fig. 9.13). De façon similaire aux ajustements de la susceptibilité de la kapellasite, il semble que différentes valeurs d'interactions puissent être obtenues en fonction du modèle  $J_1 - J_d$ ,  $J_1 - J_2$  ou  $J_1 - J_2 - J_d$  considéré. Toutefois, l'ensemble de ces solutions localisent toujours le fondamental de l'hydrite au sein de la phase ferromagnétique.

**Organisation de la phase basse température** L'hydrite présente pour  $T < T_c$  deux phases au sein de l'échantillon. Nos mesures de  $\mu$ SR suggèrent que cet état de basse température s'organise en deux types de régions possédant une dynamique distincte. Les premières regroupent des spins dans un état statique alors que les secondes concernent des spins dans un état fluctuant, pour la fenêtre temporelle accessible par la  $\mu$ SR. Cette séparation de phases à basse température, où l'une est gelée magnétiquement alors que l'autre reste dynamique, est une situation qui apparaît dans le cas de plusieurs systèmes expérimentaux tels que les Zn-paratacamites [53], la volborthite [213, 82] ou la vesignieite [89, 88, 90].

Le mécanisme physique à l'origine de ce caractère inhomogène de l'état fondamental n'est pas encore totalement compris. Son absence récemment constatée dans certains échantillons de vesignieite ayant bénéficié de conditions de synthèse différentes, réduisant le taux de défauts du composé, suggère une explication impliquant ces défauts. La présence de défauts ponctuels pourrait diminuer la longueur de corrélation du système et ainsi empêcher une transition magnétique de s'établir sur l'ensemble de l'échantillon. Une étude récente de la dynamique associée à un modèle de spins classiques frustrés [214] propose au contraire un caractère intrinsèque pour cette séparation. Ce modèle suppose une légère anisotropie suffisante pour lever la dégénérescence du fondamental et favorisant un ordre coplanaire à  $120^\circ$  des spins dans le plan kagome. Dans cette étude, deux échelles de temps apparaissent spontanément en dessous d'une certaine température. Le système développe ainsi des zones hétérogènes du point de vue de la dynamique, avec des fluctuations rapides ou lentes (voir Fig. 9.14). Les spins appartenant aux zones de fluctuations lentes finissent même par apparaître comme gelés en dessous de la température de « transition ». La taille caractéristique de ces régions est de l'ordre de  $r \sim 6.15d_{pp}$ , où  $d_{pp}$  est la distance entre

spins premiers voisins. Dans le cas de l'hydrite, où  $d_{pp} = 3.17 \text{ \AA}$ , on obtient  $r \sim 2 \text{ nm}$ . Si nos mesures de  $\mu\text{SR}$  ne permettent pas d'estimer la taille de ces régions dans notre modélisation, elles sont néanmoins compatibles avec une telle ségrégation de phases microscopique.



# Conclusion

Cette thèse a été consacrée à l'étude expérimentale de nouveaux systèmes kagome quantiques à l'aide des techniques de spectroscopies locales RMN et  $\mu$ SR ainsi que par mesures thermodynamiques. Le premier composé étudié, Mg-herbertsmithite, possède des interactions premiers voisins antiferromagnétiques frustrées par la géométrie du réseau qui sont responsables d'un comportement liquide de spin pour  $T \rightarrow 0$ . Les deux autres composés étudiés, la kapellasite et l'haydéite, possèdent des interactions à la fois ferromagnétiques et antiferromagnétiques, et c'est de la compétition de ces interactions que naît la frustration.

Nous rappelons ci-dessous les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette thèse sur ces nouveaux systèmes.

**Réseau Heisenberg kagome de spins  $S = \frac{1}{2}$  à interaction premiers voisins : Mg-herbertsmithite.** Par rapport au composé kagome quantique initialement découvert l'herbertsmithite, cette variante offre la possibilité d'une évaluation quantitative du taux de substitutions et ainsi d'isoler la réponse physique des défauts de celle du composé idéal. Nous avons caractérisé de façon systématique une série d'échantillons  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  de composition  $x$  variée par des mesures complémentaires d'aimantation, d'analyses chimiques et de RMN, ainsi qu'à partir des résultats de diffraction de rayons X réalisée par nos collaborateurs. Ces résultats confirment la présence de spins en position interplan à hauteur de 15–30 %, déjà rapportée dans le composé originel herbertsmithite, et apportent de plus la confirmation de la présence de lacunes de spin dans le plan kagome à hauteur de 5–12 % suivant les échantillons, dans un contexte où cette présence est très débattue.

Nous avons sondé les propriétés magnétiques de ce système par  $\mu$ SR dans le régime des très basses températures, jusqu'à  $T = J/10^4$ , et démontré le caractère fluctuant des spins électroniques du plan kagome caractéristique du comportement d'un état liquide de spin. Nous avons montré que le muon est une sonde principalement couplée aux spins interplans dans les composés Zn/Mg-herbertsmithite. L'étude de la relaxation du spin du muon a permis d'attribuer l'existence des plateaux de relaxation pour  $T \rightarrow 0$  à la présence des spins interplans. Ces plateaux de relaxation, largement observés en  $\mu$ SR dans les systèmes frustrés, et dont l'origine reste encore mal comprise, ne constituent pas une condition nécessaire à l'existence d'un état liquide de spin. L'observation d'une dynamique en loi de puissance de la fréquence telle que  $T_1^\mu \sim \omega^{0.6}$ , en accord avec les mesures de susceptibilité dynamique par diffusion de neutrons à basse énergie, pourrait être associée au comportement physique des défauts eux-mêmes, ou bien traduire la physique des plans kagome sondée indirectement à travers le prisme des défauts interplans.

Notre travail ouvre la voie à des études fines des propriétés magnétiques d'échantillons de (Mg)-herbertsmithite parfaitement caractérisés. La synthèse de monocristaux de Mg-herbertsmithite, de dimensions conséquentes pour la diffraction de neutrons et enrichie en  $^{17}\text{O}$  pour la RMN, constitue désormais une perspective logique et à portée pour identifier la phase liquide de spin.

---

**Réseau Heisenberg kagome de spins  $S = \frac{1}{2}$  avec interactions en compétition : kapellasite et haydéite.** Récemment synthétisés, ces deux nouveaux composés offrent la possibilité d’explorer l’effet de la frustration engendrée par la compétition des interactions sur un réseau kagome. Leur structure impose un caractère fortement bidimensionnel et empêche l’existence de défauts magnétiques interplans comme dans l’herbertsmithite.

Grâce à nos mesures locales, nous avons pu mettre en évidence la dilution importante du réseau kagome par des lacunes de spin à hauteur de 27 % pour la kapellasite et de 16 % pour l’haydéite, à comparer au taux de 5–10 % pour l’herbertsmithite, réparties de façon homogène au sein du réseau. Ces taux de dilution restent inférieurs au seuil de percolation du réseau kagome, ce qui justifie le recours à un modèle d’Hamiltonien sur réseau kagome. En collaboration avec nos collègues du LPTMC, nous avons pu déterminer les interactions d’échanges de ces composés à partir de l’ajustement de la susceptibilité magnétique et de la chaleur spécifique par des séries haute température du modèle  $J_1 - J_d$  Heisenberg kagome de spins  $S = \frac{1}{2}$ , avec  $J_1$  l’interaction premiers voisins et  $J_d$  l’interaction suivant la diagonale de l’hexagone.

Pour la kapellasite, les interactions d’échanges obtenues sont  $J_1 = 15$  K et  $J_d = -12.7$  K. Dans le diagramme de phases classique de ce modèle, ces valeurs permettent d’identifier le fondamental de la kapellasite comme étant un état de Néel à douze sous-réseaux appelé cuboc2, stable par rapport aux fluctuations quantiques dans l’approche Bosons de Schwinger en champ moyen. Nos mesures de  $\mu$ SR démontrent cependant le comportement liquide de spin de la kapellasite jusqu’à  $T = J/10^3$ . Des corrélations spin-spin dynamiques, centrées à des positions spécifiques de cet état dans l’espace réciproque, ont été observées en diffusion de neutrons par nos collaborateurs grenoblois. Nos mesures de dynamiques en RMN et  $\mu$ SR, ainsi que de chaleur spécifique, indiquent un changement de régime en température dans l’intervalle  $T \sim 1 - 5$  K. Cette faible échelle d’énergie provient de la compétition des interactions dans la kapellasite et s’explique naturellement par le calcul des séries haute température. La dépendance en température du  $1/T_1^{\mu}$  sondé en  $\mu$ SR est bien représentée par un calcul de Bosons de Schwinger en prenant en compte les fluctuations quantiques spécifiques de l’état cuboc2.

Nos résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les propriétés dynamiques locales ainsi que les grandeurs thermodynamiques caractéristiques d’un état cuboc2, et appellent à une modélisation théorique capable de comprendre à la fois l’absence d’ordre ainsi que les excitations magnétiques de ce système. L’existence d’une phase liquide de spin « cuboc2 » dans laquelle la propriété de chiralité du fondamental classique serait conservée demeure une question ouverte. Ce travail démontre la possibilité de stabiliser un état liquide de spin grâce à la compétition des interactions sur le réseau kagome et ouvre la voie à l’exploration théorique et expérimentale de nouvelles phases liquides de spin sur ce réseau, différentes de celles attendues pour des spins couplés antiferromagnétiquement.

Pour l’haydéite, les interactions d’échanges sélectionnent l’état ferromagnétique dans le diagramme de phases classique. Nos mesures locales ( $\mu$ SR) et thermodynamiques indiquent un gel magnétique impliquant environ 50 % des spins du système, avec une transition à caractère ferromagnétique à la température de  $T = 4$  K, en cohérence avec le fondamental prévu théoriquement. La phase basse température de ce composé possède donc un caractère inhomogène avec la moitié des spins dans un état statique et l’autre dans un état dynamique. Nos mesures locales de  $\mu$ SR sont compatibles avec un état représenté par une ségrégation de phases microscopique, formé d’îlots de spins statiques au sein de régions dynamiques. L’haydéite partage cette propriété physique avec d’autres systèmes frustrés pour lesquels le mécanisme à l’origine de ce caractère inhomogène reste un problème ouvert.

---

Finale­ment, si l'existence d'un état non magnétique à  $T = 0$  est bien établie pour le modèle Heisenberg de spins  $S = \frac{1}{2}$  sur le réseau kagome antiferromagnétique, la détermination de son fon­damental exact parmi les différentes phases liquides de spin proposées reste un défi majeur pour les physiciens du domaine du magnétisme quantique. L'exploration de cette physique à partir de composés mieux contrôlés, tel Mg-herbertsmithite, représente certainement l'étape supplémentaire nécessaire à sa mise en évidence expérimentale.

Par ailleurs, la multiplicité des comportements liquides de spin observés expérimentalement ces dernières années pour  $D > 1$ , non seulement dans les systèmes kagome quantiques, mais également pour des réseaux triangulaires dans des composés organiques de spins  $S = \frac{1}{2}$ , ou encore dans des systèmes 3D frustrés pyrochlore, suggèrent que ce nouvel état quantique pourrait être stabilisé par des moyens différents, peut-être en prenant des formes aussi variées que le suggère le classement théorique des liquides de spins entrepris par X.-G. Wen [33]. La mise en évidence d'un état liquide de spin aux corrélations de type cuboc2 dans la kapellasite s'inscrit dans ce contexte.



# Bibliographie

- [1] P. A. Lee, *Science* 321, 1306 (2008)
- [2] N. D. Mermin et H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* 17, 1133 (1966)
- [3] H. Bethe, *Z. Phys.* 71, 205 (1931)
- [4] A. Auerbach, *Interacting Electrons and Quantum Magnetism*, Springer Verlag (1994)
- [5] L. D. Fadeev et L. A. Takhtajan, *Phys. Lett.* 85A, 375 (1981)
- [6] B. Lake, D. A. Tennant, C. D. Frost, et S. E. Nagler, *Nature Materials* 4, 329 (2005)
- [7] S. Sachdev, *Phys. Rev. B* 50, 13006 (1994)
- [8] M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki, et S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4612 (1996)
- [9] C. Broholm, G. Aeppli, Y. Chen, D. C. Dender, M. Enderle, P. R. Hammar, Z. Honda, K. Katsumata, C. P. Landee, M. Oshikawa, L. P. Regnault, D. H. Reich, S. M. Shapiro, M. Sieling, M. B. Stone, M. M. Turnbull, I. Zaliznyak et A. Zheludev, *Lecture Notes in Physics*, 2002, Volume 595/2002, 211 (2002)
- [10] S.-I. Tomonaga, *Prog. Theor. Phys.* 5, 544 (1950)
- [11] P. W. Anderson, *Mat. Res. Bull.* 8, 153 (1973)
- [12] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 2680 (1935)
- [13] G. Toulouse, *Commun. Phys.* 2, 115 (1977)
- [14] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* 79, 357 (1950)
- [15] D. A. Huse et V. Elser, *Phys. Rev. Lett.* 60, 2531 (1988)
- [16] P. Lecheminant, *Les Antiferromagnétiques Quantiques Frustrés à Deux Dimensions*, Thèse Université Paris 6 (1995)
- [17] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, et G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* 91, 107001 (2003)
- [18] F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, S. Ohira-Kawamura, C. Baines, Y. Shimizu, K. Kanoda, I. Watanabe et G. Saito, *Nature* 471, 612 (2011)
- [19] T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa et R. Kato, *Nature Physics* 6, 673 (2010)
- [20] C. Waldtmann, H.-U. Everts, B. Bernu, C. Lhuillier, P. Sindzingre, P. Lecheminant et L. Pierre, *Eur. Phys. J. B* 2, 501 (1998)
- [21] N. Shannon, B. Schmidt, K. Penc, et P. Thalmeier, *Eur. Phys. J. B* 38, 599 (2004)
- [22] T. Li, F. Becca, W. Hu, et S. Sorella, *Phys. Rev. B* 86, 075111 (2012)
- [23] A. A. Tsirlin et H. Rosner, *Phys. Rev. B* 79, 214417 (2009)
- [24] M. Yoshida, N. Ogata, M. Takigawa, J. Yamaura, M. Ichihara, T. Kitano, H. Kageyama, Y. Ajiro, et K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 104703 (2007)

- 
- [25] G. Misguich, *School and Workshop on Highly Frustrated Magnets and Strongly Correlated Systems*, Présentation orale, Trieste, Italy (2007) F. Becca, *LOTHERM Summer School*, Présentation orale, Université de Ljubljana (Slovénie) (2012)
- [26] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N. V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C. P. Slichter, T. Goto, et Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* 82, 3168 (1999)
- [27] M. Takigawa, S. Matsubara, M. Horvatić, C. Berthier, H. Kageyama, et Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* 101, 037202 (2008)
- [28] N. Read et S. Sachdev, *Phys. Rev. Lett.* 66, 1773 (1991)
- [29] M. B. Hastings, *Europhys. Lett.* 70, 824 (2005)
- [30] M. Hermele, T. Senthil, M. P. A. Fisher, P. A. Lee, N. Nagaosa, et X.G. Wen, *Phys. Rev. B* 70, 214437 (2004)
- [31] M. Hermele, Y. Ran, P. A. Lee, et X.-G. Wen, *Phys. Rev. B* 77, 224413 (2008)
- [32] Y. Ran, M. Hermele, P. A. Lee, et X. G. Wen, *Phys. Rev. Lett.* 98, 117205 (2007)
- [33] X.-G Wen, *Phys. Rev. B* 65, 165113 (2002)
- [34] N. Read et S. Sachdev, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1694 (1989)
- [35] C. Zeng et V. Elser, *Phys. Rev. B* 42, 8436 (1990)
- [36] P. W. Leung et V. Elser, *Phys. Rev. B* 47, 5459 (1993)
- [37] P. Lecheminant, B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre et P. Sindzingre, *Phys. Rev. B* 56, 2521 (1997)
- [38] R. P. P. Singh et D. A. Huse, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1766 (1992)
- [39] N. Elstner et A. P. Young, *Phys. Rev. B* 50, 6871 (1994)
- [40] J. T. Chalker et J. F. G. Eastmond, *Phys. Rev. B* 46, 14201 (1992)
- [41] P. Sindzingre et C. Lhuillier, *Eur. Phys. Lett.* 88, 27009 (2009)
- [42] A. M. Läuchli, J. Sudan, et E. S. Sørensen, *Phys. Rev. B* 83, 212401 (2011)
- [43] S. Yan, D. A. Huse, et S. R. White, *Science* 332, 1173 (2011)
- [44] S. Depenbrock, I. P. McCulloch, et U. Schollwöck, *Phys. Rev. Lett.* 109, 067201 (2012)
- [45] G. Evenbly et G. Vidal, *Phys. Rev. Lett.* 104, 187203 (2010)
- [46] R. P. P. Singh et D. A. Huse, *Phys. Rev. B* 76, 180407(R) (2007)
- [47] D. Poilblanc et G. Misguich, *Phys. Rev. B* 84, 214401 (2011)
- [48] L. Messio, B. Bernu, et C. Lhuillier, *Phys. Rev. Lett.* 108, 207204 (2012)
- [49] Y. Iqbal, F. Becca, et D. Poilblanc, *Phys. Rev. B* 84, 020407(R) (2011)
- [50] Y. Iqbal, F. Becca, S. Sorella et D. Poilblanc, arXiv :1209.1858 (2012)
- [51] R. S. W. Braithwaite, K. Mereiter, W.H. Paar, et A.M. Clark, *Mineral. Mag.* 68, 527 (2004)
- [52] M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, et D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 13462 (2005)
- [53] P. Mendels et F. Bert, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010)
- [54] F. Bert, *Liquides de Spins sur le Réseau Kagome*, Habilitation à diriger les recherches, Université Paris-Sud (2011)
- [55] A. Olariu, *Antiferromagnétisme frustré deux dimensions : de la géométrie triangulaire dans  $\text{NaCrO}_2$  à la géométrie kagomé dans  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$* , Thèse Université Paris-Sud (2007)

- [56] A.S. Wills et J.-Y. Henry, *Journal of Condensed Matter Physics*, vol 20, 472206 (2008)
- [57] H. Alloul, J. Bobroff, M. Gabay, et P. J. Hirschfeld, *Rev. Mod. Phys.* 81, 45 (2009)
- [58] P. Mendels, F. Bert, M. A. de Vries, A. Olariu, A. Harrison, F. Duc, J. C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato, et C. Baines, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 077204 (2007)
- [59] J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J.-H. Chung, D. G. Nocera, et Y. S. Lee, *Phys. Rev. Lett.* 98, 107204 (2007)
- [60] F. Bert, S. Nakamae, F. Ladieu, D. L'Hote, P. Bonville, F. Duc, J.-C. Trombe, et P. Mendels, *Phys. Rev. B* 76, 132411 (2007)
- [61] M. A. de Vries, K. V. Kamenev, W. A. Kockelmann, J. Sanchez-Benitez, et A. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 157205 (2008)
- [62] K. Gregor et O. I. Motrunich, *Phys. Rev. B* 77, 184423 (2008)
- [63] M. J. Rozenberg et R. Chitra, *Phys. Rev. B* 78, 132406 (2008)
- [64] R. Chitra et M. J. Rozenberg, *Phys. Rev. B* 77, 052407 (2008)
- [65] J. Bobroff, *Impuretés et Systèmes Corrélés : des chaînes aux cuprates supraconducteurs*, Annales de Physique Vol. 30 No. 1 (2005) et Habilitation à diriger les recherches, Université Paris Sud (2004)
- [66] S. Dommange, M. Mambrini, B. Normand, et F. Mila, *Phys. Rev. B* 68, 224416 (2003)
- [67] I. Rousochatzakis, R. M. Salvatore, A. M. Läuchli, B. Normand, et F. Mila, *Phys. Rev. B* 79, 214415 (2009)
- [68] A. Olariu, P. Mendels, F. Bert, F. Duc, J.-C. Trombe, M. A. de Vries, et A. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 100, 087202 (2008)
- [69] J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Qiu, D. G. Nocera, et Y. S. Lee, *Phys. Rev. Lett.* 104, 147201 (2010)
- [70] O. Cépas, C. M. Fong, P. W. Leung, et C. Lhuillier, *Phys. Rev. B* 78, 140405 (2008)
- [71] M. Jeong, F. Bert, P. Mendels, F. Duc, J. C. Trombe, M. A. de Vries, et A. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 107, 237201 (2011)
- [72] D. Poilblanc et A. Ralko, *Phys. Rev. B* 82, 174424 (2010)
- [73] M. Elhajal, B. Canals, et C. Lacroix, *Phys. Rev. B* 66, 014422 (2002)
- [74] A. Zorko, S. Nellutla, J. van Tol, L. C. Brunel, F. Bert, F. Duc, J.-C. Trombe, M. A. de Vries, A. Harrison, et P. Mendels, *Phys. Rev. Lett.* 101, 026405 (2008)
- [75] S. El Shawish, O. Cépas, et S. Miyashita, *Phys. Rev. B* 81, 224421 (2010)
- [76] L. Messio, O. Cépas, et C. Lhuillier, *Phys. Rev. B* 81, 064428 (2010)
- [77] Y. Huh, L. Fritz, et S. Sachdev, *Phys. Rev. B* 81, 144432 (2010)
- [78] M. B. Hastings, *Phys. Rev. B* 63, 014413 (2000)
- [79] R.R.P. Singh, *Phys. Rev. Lett.* 104, 177203 (2010)
- [80] Z. Hiroi, M. Hanawa, N. Kobayashi, M. Nohara, H. Takagi, Y. Kato, et M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 70, 3377 (2001)
- [81] M. Yoshida, M. Takigawa, S. Krämer, S. Mukhopadhyay, M. Horvatić, C. Berthier, H. Yoshida, Y. Okamoto, et Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 81, 024703 (2012)
- [82] M. Yoshida, M. Takigawa, H. Yoshida, Y. Okamoto, et Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* 103, 077207 (2009)

- 
- [83] A. Fukaya, Y. Fudamoto, I. M. Gat, T. Ito, M. I. Larkin, A. T. Savici, Y. J. Uemura, P. P. Kyriakou, G. M. Luke, M. T. Rovers, K. M. Kojima, A. Keren, M. Hanawa, et Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* 91, 207603 (2003)
- [84] F. Bert, D. Bono, P. Mendels, J.-C. Trombe, P. Millet, A. Amato, C. Baines, et A. Hillier, *J. Phys. Condens. Matter*, 16, 829 (2004)
- [85] F. Bert, P. Mendels, D. Bono, A. Olariu, F. Ladieu, J.-C. Trombe, F. Duc, C. Baines, A. Amato, et A. Hillier, *Physica B : Condensed Matter*, 134, 374 (2006)
- [86] O. Janson, J. Richter, P. Sindzingre, et H. Rosner, *Phys. Rev. B*, 82, 104434 (2010)
- [87] G. J. Nilsen, F. C. Coomer, M. A. de Vries, J. R. Stewart, P. P. Deen, A. Harrison, et H. M. Rønnow, *Phys. Rev. B* 84, 172401 (2011)
- [88] R. H. Colman, F. Bert, D. Boldrin, A. D. Hillier, P. Manuel, P. Mendels, et A. S. Wills, *Phys. Rev. B* 83, 180416(R) (2011)
- [89] Y. Okamoto, H. Yoshida, et Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 033701 (2009)
- [90] J. A. Quilliam, F. Bert, R. H. Colman, D. Boldrin, A. S. Wills, et P. Mendels, *Phys. Rev. B* 84, 180401(R) (2011)
- [91] M. Yoshida, Y. Okamoto, H. Yoshida, M. Takigawa, et Zenji Hiroi, arXiv :1209.4693v1 (2012)
- [92] R. H. Colman, A. Sinclair, et A. S. Wills, *Chem. Materials* 22, 5574 (2010)
- [93] F. H. Aidoudi, D. W. Aldous, R. J. Goff, A. M. Z. Slawin, J. P. Attfield, R. E. Morris et P. Lightfoot, *Nature Chem.* 3, 801-806 (2011)
- [94] M. J. Lawler, H.-Y. Kee, Y.-B. Kim, et A. Vishwanath, *Phys. Rev. Lett.* 100, 227201 (2008)
- [95] M. J. Lawler, A. Paramakanti, Y.-B. Kim, et L. Balents, *Phys. Rev. Lett.* 101, 197202 (2008)
- [96] Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori et H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* 99, 137207 (2007)
- [97] R. R. P. Singh, J. Oitmaa, *Phys. Rev. B* 85, 104406 (2012)
- [98] D. Podolsky, A. Paramakanti, Y.-B. Kim, et T. Senthil, *Phys. Rev. Lett.* 102, 186401 (2009)
- [99] G. Chen et L. Balents, *Phys. Rev. B* 78, 094403 (2008)
- [100] Y. Zhou, P. A. Lee, T.-K. Ng, et F.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 101, 197201 (2008)
- [101] E. J. Bergholtz, A. M. Läuchli, et R. Moessner, *Phys. Rev. Lett.* 105, 237202 (2010)
- [102] Y. Karaki, M. Kou, A. Yamaguchi, M. Kubota et H. Ishimoto, *J. of Low Temp. Phys.*, 158, 653 (2010)
- [103] H.-K. Liu, W.-Y. Sun, W.-X. Tang, T. Yamamoto et N. Ueyama, *Inorg. Chem.*, 38, 6313 (1999)
- [104] Y. Narumi, K. Katsumata, Z. Honda, J.-C. Domenge, P. Sindzingre, C. Lhuillier, Y. Shi-maoka, T. C. Kobayashi et K. Kindo, *Europhys. Lett.* 65, 705 (2004)
- [105] Z. Honda, K. Katsumata et K. Yamada, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 625 (2002)
- [106] J.-C. Domenge, P. Sindzingre, L. Pierre et C. Lhuillier, *Phys. Rev. B* 72, 024433 (2005)
- [107] L. Marcipar, O. Ofer, A. Keren, E. A. Nytko, D. G. Nocera, Y. S. Lee, J. S. Helton et Chris Baines, *Phys. Rev. B* 80, 132402 (2009)
- [108] E. A. Nytko, J. S. Helton, P. Müller, et D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2922 (2008)
- [109] G.-B. Jo, J. Guzman, C. K. Thomas, P. Hosur, A. Vishwanath et D. M. Stamper-Kurn, *Phys. Rev. Lett.* 108, 045305 (2012)

- [110] I. Bloch, J. Dalibard, W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* 80, 885-964 (2008)
- [111] L. Santos *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 93, 030601 (2004)
- [112] J. Ruostekoski, *Phys. Rev. Lett.* 103, 080406 (2009)
- [113] F. Werner, O. Parcollet, A. Georges, et S. R. Hassan, *Phys. Rev. Lett.* 95, 056401 (2005)
- [114] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 80, 580 (1950)
- [115] H. Y. Carr, *Current Comments* 20, 24 (1983)
- [116] H. Y. Carr et E. M. Purcell, *Phys. Rev.* 94, 630 (1954)
- [117] W. G. Clark, M. E. Hansen, F. Lefloch et P. Shgransan, *Rev. Sci. Instrum.* 66, 2453 (1995).
- [118] R. Radebaugh, *J. Phys. Condens. Matter* 21, 164219 (2009)
- [119] T. D. Lee, C. N. Yang, *Phys. Rev.* 104, 254 (1956)
- [120] R. L. Garwin, L. M. Lederman et M. Weinrich, *Phys. Rev.* 105, 1415 (1957)
- [121] J. E. Sonier *et al.*, Brochure muSR, Department of Physics, University of British Columbia (2002)
- [122] D. B. Chitwood *et al.*, MuLan Collaboration, *Phys. Rev. Lett.* 99, 032001 (2007)
- [123] J. H. Brewer *et al.*, *Hyperfine Interact.* 63, 77 (1990)
- [124] J. A. Quilliam, F. Bert, E. Kermarrec, C. Payen, C. Guillot-Deudon, P. Bonville, C. Baines, H. Luetkens et P. Mendels, *Phys. Rev. Lett.* 109, 117203 (2012)
- [125] T. P. Das et E. L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, Solid State Physics, Suppl. 1, Academic Press, NY (1958)
- [126] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press-Oxford (1961)
- [127] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Third Enlarged and Updated Edition, Springer Series in Solid-State Sciences (1989)
- [128] M. H. Cohen et F. Reif, *Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids*, Solid State Physics 5, Academic Press, NY (1957)
- [129] S.L. Lee, S.H. Kilcoyne, R. Cywinski, *Muon Science : Muons in Physics ; Chemistry and material*, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia (1999)
- [130] A. Yaouanc et P. Dalmas De Réotier, *Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance*, International Series of Monographs on Physics (2011)
- [131] J. H. Smith, E. M. Purcell, N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* 108, 120 (1957)
- [132] K. Narita, J. I. Umeda et H. Kuzomoto, *J. Chem. Phys.* 44, 2719 (1966)
- [133] Y. Laplace, *Étude par RMN du magnétisme et de la supraconductivité dans les pnictures de Fer*, Thèse Université Paris-Sud (2011)
- [134] D. Bono, *Étude par RMN et  $\mu$ SR des composés antiferromagnétiques fortement frustrés à géométrie de bicouches kagome*, Thèse Université Paris-Sud (2004)
- [135] R. Kubo, *Hyperfine Interact.* 8, 731 (1981)
- [136] R. S. Hayano et al, *Phys. Rev. B* 20, 850 (1979)
- [137] T. Lancaster, S. J. Blundell, P. J. Baker, M. L. Brooks, W. Hayes, F. L. Pratt, J. L. Manson, M. M. Conner, et J. A. Schlueter, *Phys. Rev. Lett.* 99, 267601 (2007)
- [138] J.S. Lord, S.P. Cottrell et W.G. Williams, *Physica* **289B-290B** 495 (2000).
- [139] J.H. Brewer *et al.*, *Phys. Rev. B* **33**, 7813 (1986).

- 
- [140] E. R. Andrew et D. P. Tunstall, Proc. Phys. Soc. 78, 1 (1961)
- [141] A. F. McDowell, J. of Mag. Res. A 113, 242 (1995)
- [142] T. McMullen et E. Zaremba, Phys. Rev. B 18, 3026 (1978)
- [143] Y. J. Uemura, T. Yamazaki, D. R. Harshman, M. Senba et E. J. Ansaldo, Phys. Rev. B 31, 546 (1985)
- [144] A. Keren, Phys. Rev. B 50, 10039 (1994)
- [145] A. G. Redfield, IBM J. Res. Dev. 1, 19 (1957)
- [146] T. Moriya, Prog. Theor. Phys. 16, N1 p23 (1956)
- [147] D. E. Freedman, T. H. Han, A. Prodi, P. Müller, Q.-Z. Huang, Y.-S. Chen, S. M. Webb, Y. S. Lee, T. M. McQueen, et D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. 132, 16185 (2010)
- [148] S. Chu, T. M. McQueen, R. Chisnell, D. E. Freedman, P. Müller, Y. S. Lee, et D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. 132, 5570 (2010)
- [149] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32, 751 (1976)
- [150] R. H. Colman, A. Sinclair et A. S. Wills, Chem. Mater. 23, 1811 (2011)
- [151] P. Strobel, communication privée.
- [152] M. A. de Vries, D. Wulferding, P. Lemmens, J. S. Lord, A. Harrison, P. Bonville, F. Bert, et P. Mendels, Phys. Rev. B 85, 014422 (2012)
- [153] A.P. Ramirez *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 157205 (1994).
- [154] P. Mendels et F. Bert, données non publiées. O. Ofer, A. Keren, J. H. Brewer, T. H. Han et Y. S. Lee, J. Phys. Condens. Matter 23, 164207 (2011)
- [155] J.-H. Kim, S. Ji, S.-H. Lee, B. Lake, T. Yildirim, H. Nojiri, H. Kikuchi, K. Habicht, Y. Qiu, et K. Kiefer, Phys. Rev. Lett. 101, 107201 (2008)
- [156] A. Keren, J. S. Gardner, G. Ehlers, A. Fukaya, E. Segal, et Y. J. Uemura, Phys. Rev. Lett. 92, 107204 (2004)
- [157] Y. Tabata, T. Taniguchi, Y. Miyako, O. Tegus, A. A. Menovsky et J. A. Mydosh, Phys. Rev. B 70, 144415 (2004)
- [158] C.-Y. Liu, D. E. MacLaughlin, A. H. Castro Neto, H. G. Lukefahr, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, et Z. Fisk, Phys. Rev. B 61, 432 (2000)
- [159] F. L. Pratt, S. J. Blundell, T. Lancaster, C. Baines, et S. Takagi, Phys. Rev. Lett. 96, 247203 (2006)
- [160] S. Sachdev et J. Ye, Phys. Rev. Lett. 69, 2411 (1992)
- [161] R. H. Colman, C. Ritter et A. S. Wills, Chem. Mater., 20, 6897 (2008)
- [162] H. A. Jahn, E. Teller, Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences, vol. 161, p. 220-235 (1937)
- [163] S.J. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press (2001)
- [164] R.H. Colman, *Experimental Investigations of  $S = \frac{1}{2}$  kagome magnets : The Search for Quantum Spin Liquids*, Thèse University College London (2011)
- [165] H. A. Kramers, Physica 1, 182 (1934)
- [166] P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350 (1950)
- [167] W. Geertsma, Physica B 164, 241 (1990)
- [168] J. B. Goodenough, Phys. Rev. 100, 564 (1955)

- [169] J. B. Goodenough, et J.-S. Zhou, *Structure and Bonding* vol 98, 17-114 (2001)
- [170] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* 10, 87 (1959)
- [171] G. Aeppli, S.M. Hayden, H.A. Mook, Z. Fisk, S.-W. Cheong, D. Rytz, J.P. Remeika, G.P. Espinosa et A.S. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2052 (1989)
- [172] P.E. Sulewski, P.A. Fleury, K.B. Lyons, S.-W. Cheong et Z. Fisk, *Physical Review B* 41, 225 (1990)
- [173] W. Geertsma et D. Khomskii, *Phys. Rev. B* 54, 3011-3014 (1996)
- [174] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964)
- [175] L. Gutierrez *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2094 (2002)
- [176] B. Sarkar *et al.*, *Chem Eur. J.*, vol 13 9217 (2007)
- [177] L. F. Jones, C. A. Kilner et M A. Halcrow, *Polyhedron* 26, 1977 (2007)
- [178] O. Janson, J. Richter, et H. Rosner, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 106403 (2008)
- [179] T. Malcherek et J. Schlüter, *Acta Crystallogr. Sect. B* 63, 157 (2007)
- [180] P.W. Anderson, *Science* 235, 1196 (1987)
- [181] L. F. Feiner, J. H. Jefferson et R. Raimondi, *Phys. Rev. B* 53, 8751 (1996)
- [182] M.F. Sykes et J. W. Essam, *Journal of Mathematical Physics (N.Y.)* 5 (8) : 1117-1127 (1964)
- [183] X. Feng, Y. Deng, et H. W. J. Blöte, *Phys. Rev. E* **78**, 031136 (2008)
- [184] T. Azaïs, C. Bonhomme, et M.E. Smith, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 23, 14-27 (2003)
- [185] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*
- [186] R. H. Colman, *Communication privée.*
- [187] E. Kermarrec, *et al.*, en préparation.
- [188] J.S. Hwang, K.J. Lin et C. Tien, *Rev. Sci. Instrum.* 68, 94 (1997)
- [189] M. T. Yin et M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 25, 4317 (1982)
- [190] K. Parlinski, Z. Q. Li, et Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4063 (1997)
- [191] A. Dal Corso et S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* 62, 273 (2000)
- [192] N.-W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Physique des Solides*
- [193] I. Pelah, C. M. Eisenhauer, D. J. Hughes, et H. Palevsky, *Phys. Rev.* 108, 1091 (1957)
- [194] W. J. Tomasch, *Phys. Rev.* 123, 510 (1961)
- [195] G. Misguich et B. Bernu, *Phys. Rev. B* 71, 014417 (2005)
- [196] Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori, et H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* 99, 137207 (2007)
- [197] A. P. Ramirez, B. Hessen, et M. Winklemann, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2957-2960 (2000)
- [198] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu et Y. Maeno, *Science* 309, 1697 (2005)
- [199] V. Elser, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2405 (1989)
- [200] K. Fukamachi et H. Nishimori, *Phys. Rev. B* 49, 651 (1994)
- [201] T. Imai, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, M. P. Shores, et D. G. Nocera, *Physical Review Letters* 100, 077203 (2008)
- [202] D. L. Bryce et G. D. Sward, *Magn. Reson. Chem.* 44, 409 (2006)

- [203] B. Bernu, E. Kermarrec, C. Lhuillier, F. Bert, et P. Mendels, arXiv :1210.2549 (2012)
- [204] B. Fåk, E. Kermarrec, L. Messio, B. Bernu, C. Lhuillier, F. Bert, P. Mendels, B. Koteswararao, F. Bouquet, J. Ollivier, A. Hillier, A. Amato, R. H. Colman, et A. S. Wills, Phys. Rev. Lett. 109, 037208 (2012)
- [205] C. P. Lindsey et G. D. Patterson, J. Chem. Phys. 73, 3348 (1980)
- [206] L. Messio, *États fondamentaux et excitations de systèmes magnétiques frustrés, du classique au quantique*, Thèse Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (2010)
- [207] L. Messio, C. Lhuillier, et G. Misguich, Phys. Rev. B 83, 184401 (2011)
- [208] C. Lacroix, P. Mendels et F. Mila, *Introduction to Frustrated Magnetism*, Springer 164 (2010)
- [209] S. Sachdev, Phys. Rev. B 45, 12377 (1992)
- [210] L. Messio, B. Bernu et C. Lhuillier, Communication privée.
- [211] Y. Iqbal, F. Becca, et D. Poilblanc, Phys. Rev. B 83, 100404(R) (2011)
- [212] B. Bernu, Communication privée.
- [213] F. Bert, D. Bono, P. Mendels, F. Ladieu, F. Duc, J.-C. Trombe, et P. Millet, Phys. Rev. Lett. 95, 087203 (2005)
- [214] O. Cépas et B. Canals, Phys. Rev. B 86, 024434 (2012)