



HAL
open science

Frustration géométrique et nouveaux états quantiques de spins dans les composés vanadates fluorés à géométrie kagomé

Jean-Christophe Orain

► **To cite this version:**

Jean-Christophe Orain. Frustration géométrique et nouveaux états quantiques de spins dans les composés vanadates fluorés à géométrie kagomé. *Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]*. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS113 . tel-01256695

HAL Id: tel-01256695

<https://theses.hal.science/tel-01256695>

Submitted on 15 Jan 2016

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.

NNT : 2015SACLS113

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
"UNIVERSITE PARIS-SUD"

ECOLE DOCTORALE N° 564
Physique en île de France

Spécialité de doctorat : Physique

Par

M Jean-Christophe Orain

Frustration géométrique et nouveaux états quantiques de spins
dans les composés vanadates fluorés à géométrie kagomé

Thèse présentée et soutenue à Orsay le 04/12/15

Composition du Jury :

| | | |
|------------------------|--|-----------------------|
| M Sylvain Petit | Chercheur CEA, CEA Saclay | Président |
| Mme Claudine Lacroix | Directeur de recherche, Institut Néel | Rapporteur |
| M Pietro Carretta | Professeur des universités, Università di Pavia | Rapporteur |
| Mme Anja Wolter-Giraud | Chercheur IFW, IFW Dresden | Examinatrice |
| M Fabrice Bert | Professeur des universités, Université Paris-Sud | Directeur de thèse |
| M Philippe Mendels | Professeur des universités, Université Paris-Sud | Co-directeur de thèse |



Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier Fabrice Bert, mon directeur de thèse, et Philippe Mendels, mon co-directeur, qui m'ont accueilli au sein du groupe RMN pendant mon stage de M2 puis durant ma thèse. Merci Fabrice pour ton apport, ton soutien et ta patience pour m'expliquer les tenants et les aboutissants des composés frustrés ainsi que des techniques de RMN et de μ SR. Merci Philippe pour les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir sur les composés frustrés, notamment après les différentes répétitions de mes présentations. Merci aussi pour ton apport sur ma compréhension des expériences de μ SR, cela va m'être très utile pour mon post-doc.

Mes remerciements vont ensuite à mon jury qui a bien souhaité corriger et étudier les différents travaux que j'ai effectués durant ces trois années. Merci à Sylvain Petit d'avoir voulu présidé ce jury et à Pietro Carretta ainsi que Claudine Lacroix d'avoir accepté d'en être les rapporteurs. Les différentes remarques que vous avez pu faire sur mon manuscrit ont permis d'apporter un regard nouveau sur la compréhension des composés que j'ai étudié, notamment sur DDVF. Merci aussi à Anja Walter Giraud d'avoir examiné ma thèse.

Je tiens aussi à remercier les deux directeurs du laboratoire que j'ai pu connaître, Dominique Chandesis et Sylvain Ravy pour m'avoir accepté au sein du laboratoire dès mon stage de M1, sous la direction de Pascale Foury, et ensuite pour mon Stage de M2 et ma thèse au sein du groupe RMN. J'ai vraiment apprécié ce laboratoire où j'ai pu m'initier à la recherche expérimentale. Merci à Pascale de m'avoir fait découvrir cet aspect de la recherche que je ne connaissais pas avant. Merci aussi à Gilles Montambaux de m'avoir accepté dans l'ED 107 puis dans l'EDPIF.

Merci aussi à tous les membres du groupe RMN que j'ai pu croisé durant ma thèse et mon stage de M2, Henry, Véronique, Julien avec qui j'ai pu avoir des discussions intéressantes et enrichissantes sur la recherche en général et les matériaux à fortes corrélations électroniques en particulier. Merci à Edwin avec qui j'ai partagé le bureau durant mon stage et qui a su à ce moment répondre aux questions que je me posais. Merci aux différents post doc que j'ai pu croiser dans le groupe, Jeff avec qui j'ai fait mes premiers run μ SR à ISIS, David et sa paire de ciseaux ainsi que Aby et Penchanan. Une pensée aussi pour les différents stagiaires que j'ai pu croisé et qui n'ont pas continué dans le groupe, Anaëlle, bon courage pour ta thèse entre le CEA et le Canada et en particulier Guido et Margharita avec qui nous avons passé de très bonnes soirées. Merci aussi à Antoine pour ses plannings d'azote impeccables et son support tant pour les transferts d'hélium que pour les réparations des préamp et des têtes RMN. Une pensée pour Alex, le petit nouveau, profite bien de ton nouveau bureau. Enfin une pensée particulière pour Joseph avec qui j'ai partagé deux ans dans le même bureau ainsi que de nombreux fous rires au labo et en dehors. Merci aussi aux visiteurs avec qui nous avons pu avoir de nombreuses

discussions et en particulier à Marco, Matjas et Irek.

La recherche en matière condensée ne serait rien sans l'apport essentiel de nos collaborateurs chimistes qui synthétisent les composés originaux que nous étudions. Je remercie chaleureusement nos collaborateurs des universités de Saint Andrews dans le groupe de Philip Lightfoot et d'Edimburgh dans le groupe de Paul Attfield, en particulier Farida H. Aidoudi et Lucy Clark qui ont synthétisé les différents batch que nous avons utilisé. De plus, je remercie aussi Lucy pour ses analyses de chaleur spécifique de DQVOF ainsi que pour sa participation et ses analyses des expériences de μ SR.

De nombreux résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenu grâce aux expériences de μ SR, je tiens à remercier nos différents collaborateurs à ISIS, M. Telling et J. Lord et à PSI, A. Amato et C. Baines ainsi que le personnel technique de ces deux grands instruments. Merci aussi à M. Manson et P. Freeman avec qui nous avons collaboré et passé de nombreux moments à attendre que la dillu refroidisse pour étudier le magnétisme de composés qui ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

Les expériences de RMN ne pourraient se faire sans champ magnétiques forts et qui dit champs magnétiques dit hélium. Je souhaite remercier toute l'équipe du liquéfacteur du LPS, Pascale Senzier, Jean-Pierre Dalac, Gilles Guillier et Louis M'Toumo grâce à qui nous n'avons jamais manqué d'hélium pour maintenir à froid les différentes bobines. Merci aussi à l'équipe méso de l'autre côté du couloir avec qui nous avons fait des échanges, mutuels, de matériel. Je souhaite aussi remercier les différentes personnes de l'administration avec qui j'ai pu être en contact, Sophie Tourlet, Sandrine Ermisse, Sabine Hoarau et Véronique Tieulart.

Nos résultats thermodynamiques ont été obtenus, pour la plupart sur une plateforme du LPS, cela n'aurait pas été possible sans les conseils avisés de Frédéric Bouquet. Merci à toi pour tes précieux conseils et ta gestion irréprochable des transferts d'hélium. Merci aussi à Jean-Luc Cercus pour la maintenance de cette plateforme ainsi que pour ton aide durant les transferts. Je voudrais aussi remercier Pierre Bonville et son VSM qui nous a permis de mesurer l'aimantation de DQVOF à fort champ magnétique.

La recherche c'est aussi des discussions permettant de mieux comprendre la physique en jeu en prenant du recul par rapport aux expériences. Je voudrai remercier nos collaborateurs du LPTMC avec qui nous avons eu des discussions concernant DQVOF, en particulier Bernard Bernu et Shaheen Acheche mais aussi Claire Lhuillier et Laura Messio. Merci aussi aux personnes avec qui nous avons pu discuter de ce composé en conférence, notamment Oleg Janson dont les analyses de DFT nous ont permis d'avancer ainsi que Frederic Mila.

Un grand merci à tous les thésards que j'ai pu croisé au LPS et partenaires de café ou de soirées (voire les deux parfois), Gabriel, Steph, Anais, Emilie, Pierre et Sophie, Thibaut, Nico, Nico, Raphaëlle, Anil, Jon et tant d'autres que je ne peux pas mettre tous les noms (mais ne prenez pas la mouche).

Bien sûr, ces années ne se sont pas déroulées qu'au laboratoire et dans la communauté scientifique. Je tiens à remercier tous les colocataires que j'ai pu avoir pendant cette durée, Isma, Yann, Damien (le co inventeur du PBP) et Jess, Blandine, Patricio (VB), Yohan, Antine, Adrien (ah la pomme à papy), Matthieu (Brou Style), Asmaa, le dernier en date Moussaillon et bien sur Louison la mascotte. Merci à vous pour tous ces moments que nous avons pu partager.

Ces remerciement ne pourraient être complet sans les gens qui me sont chers depuis

plus longtemps que la durée de la thèse. Une pensée pour mes potes de fac avec qui nous avons passé de très bons moments sur les bancs des amphis de Paris Sud et d'ailleurs, en particulier pour Quentinmouth, Guimouth, Vincent, Zach, Matthieu et MonFils qui ont pour la plupart réussi à faire, des fois, le déplacement jusqu'à Orsay. Merci aussi à mes plus vieux amis de Bretagne qui m'ont supporté tout ce temps et qui me supportent encore, en particulier Benich, Max, Derf (see you in Switzerland ...) et Toto.

Enfin un énorme merci à ma famille qui a toujours cru en moi et sans qui cette thèse n'aurait pas pu aboutir. Merci à mes parents et mes grands parents pour leur confiance dans mon travail, merci à Tata Catherine pour avoir si bien préparé le pot de soutenance et merci à mon frangin. Une pensée particulière pour le dernier de la famille, Paol mon neveu, qui est venu au monde en Octobre 2012, 4 jours après le début de ce travail de thèse. Cette dernière lui est dédiée.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 1 |
| I Frustration et liquides de spins dans les matériaux quasi bidimensionnels quantiques | 5 |
| 1 L'état liquide de spins | 7 |
| 1.1 Les états en compétition | 7 |
| 1.1.1 L'état de Néel sur le réseau cubique | 7 |
| 1.1.2 L'état à liens de valence résonnants | 8 |
| 1.2 Déstabilisation de l'état de Néel | 9 |
| 1.2.1 Spins antiferromagnétiques en dimension $D=1$ | 9 |
| 1.2.2 État liquide de spins en dimension $D=2$, concept de frustration | 10 |
| 1.3 Le réseau kagomé : quel type de liquide de spins ? | 11 |
| 1.3.1 L'état liquide de spins : définition | 11 |
| 1.3.2 Les différentes études sur le réseau kagomé | 14 |
| 2 Les composés liquides de spins bidimensionnels : une réalité expérimentale | 19 |
| 2.1 L'Herbertsmithite $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ | 20 |
| 2.1.1 Structure de l'Herbertsmithite | 20 |
| 2.1.2 Caractérisation de l'Herbertsmithite : état fondamental et déviations à l'hamiltonien de Heisenberg de spins $1/2$ | 21 |
| 2.1.3 Diagrammes de phase de l'Herbertsmithite | 25 |
| 2.2 Composés liquide de spins | 27 |
| 2.2.1 Composés liquide de spins triangulaires | 27 |
| 2.2.2 Composés liquide de spins kagomé | 29 |
| II RMN et μSR : des sondes locales du magnétisme | 35 |
| 3 RMN | 37 |
| 3.1 Principes de base | 37 |
| 3.1.1 Effet Zeeman | 37 |
| 3.1.2 RMN pulsée | 38 |
| 3.1.3 Spectre RMN | 40 |
| 3.1.4 Dispositif expérimental | 42 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 3.2 | Interactions locales | 45 |
| 3.2.1 | Hamiltonien nucléaire | 45 |
| 3.2.2 | Aspects statiques : RMN spectrale | 47 |
| 3.2.3 | Aspects dynamiques : relaxation | 52 |
| 3.3 | Conclusion | 56 |
| 4 | μSR | 57 |
| 4.1 | Caractéristiques générales | 57 |
| 4.1.1 | Les muons : production et caractéristiques | 57 |
| 4.1.2 | Dispositif expérimental | 60 |
| 4.2 | Le muon : sonde du magnétisme local | 63 |
| 4.2.1 | Mesure de champs locaux statiques | 63 |
| 4.3 | Mesure de champs locaux dynamiques | 66 |
| 4.3.1 | Mesure de dépolarisation | 66 |
| 4.3.2 | Mesure de temps de relaxation | 67 |
| 4.4 | conclusion | 68 |
| III (NH₄)₂[C₇H₁₄N][V₇O₆F₁₈], un nouveau composé kagomé de spins $S = 1/2$ | | 69 |
| 5 | Structure et interactions magnétiques de (NH₄)₂[C₇H₁₄N][V₇O₆F₁₈] | 71 |
| 5.1 | Synthèse et structure | 71 |
| 5.1.1 | Synthèse de DQVOF | 71 |
| 5.1.2 | Structure de DQVOF | 73 |
| 5.2 | Interactions magnétiques dans DQVOF | 75 |
| 5.2.1 | Les couplages interplans | 75 |
| 5.2.2 | Les couplages dans les plans kagomé | 76 |
| 5.3 | Comparaison avec l'Herbertsmithite | 78 |
| 5.4 | Conclusion | 79 |
| 6 | Caractéristiques macroscopiques | 81 |
| 6.1 | Susceptibilité et aimantation | 81 |
| 6.1.1 | Susceptibilité à haute température : approximation de champ moyen | 81 |
| 6.1.2 | Susceptibilité et aimantation à basse température : comportement des vanadium interplans | 84 |
| 6.2 | Spectre d'excitations étudié par chaleur spécifique | 86 |
| 6.2.1 | Chaleur spécifique à haute température : modélisation des phonons | 87 |
| 6.2.2 | Spectre d'excitations magnétiques : chaleur spécifique à basse température | 89 |
| 6.3 | Discussion | 92 |
| 6.3.1 | Origine de la contribution de spins 1 quasi libres | 92 |
| 6.3.2 | Comparaison des valeurs expérimentales avec l'Herbertsmithite . . | 96 |
| 6.4 | Conclusion | 96 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 7 | État fondamental liquide de spins sondé par μSR | 99 |
| 7.1 | DQVOF : un comportement liquide de spins | 99 |
| 7.1.1 | Étude de DQVOF sans champ appliqué | 99 |
| 7.1.2 | Étude sous faible champ longitudinal appliqué | 102 |
| 7.2 | Origine du comportement à basse température | 104 |
| 7.2.1 | Estimation de la valeur des champs fluctuants | 104 |
| 7.2.2 | Étude sous champ transverse : influence des différents vanadiums. | 106 |
| 7.3 | Conclusion | 109 |
| 8 | Un spectre d'excitations non gappé sondé par RMN du fluor et de l'oxygène | 111 |
| 8.1 | Magnétisme local de DQVOF sondé par RMN du fluor | 112 |
| 8.1.1 | Analyse des spectres haute température | 112 |
| 8.1.2 | Susceptibilité locale des plans kagomé sondée par RMN du fluor | 119 |
| 8.1.3 | Étude de la dynamique des spins des plans kagomé. | 123 |
| 8.2 | Comportement des plans kagomé sondé par RMN de l'oxygène | 127 |
| 8.2.1 | Spectres à haute température : estimation des paramètres de couplage hyperfin | 127 |
| 8.2.2 | Susceptibilité magnétique locale des plans kagomé à basse température | 129 |
| 8.2.3 | Étude de la dynamique des spins des plans kagomé par RMN de l' ^{17}O | 133 |
| 8.3 | Comparaison avec l'Herbertsmithite | 134 |
| 8.3.1 | Comparaison des susceptibilités locales | 135 |
| 8.3.2 | Des spectres d'excitations similaires | 136 |
| 8.4 | Conclusion | 136 |
| IV | $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{V}_3\text{F}_{12}]$, un composé kagomé de spins $S = 1$ à base de vanadium | 139 |
| 9 | Structure magnétique et comportement macroscopique | 141 |
| 9.1 | Structure et couplages magnétiques au sein de $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{V}_3\text{F}_{12}]$ | 142 |
| 9.1.1 | Structure de DDVF | 142 |
| 9.1.2 | Estimation des interactions kagomé et de l'état fondamental de DDVF | 143 |
| 9.2 | Étude du spectre d'excitations magnétiques par chaleur spécifique | 145 |
| 9.3 | Conclusion | 147 |
| 10 | Étude de l'état fondamental de DDVF par μSR | 149 |
| 10.1 | Aperçu du magnétisme local sondé par μ SR | 149 |
| 10.2 | Analyse détaillée des expériences sans champ appliqué | 151 |
| 10.2.1 | Analyse de la polarisation des muons aux temps longs | 151 |
| 10.2.2 | Un ordre à longue distance détecté par μ SR | 155 |
| 10.3 | Origine possible de la transition magnétique | 156 |
| 10.4 | Conclusion | 157 |
| | Conclusion | 159 |

| | | |
|----------|--|------------|
| A | Dégradation des échantillons de DQVOF orientés | 163 |
| A.1 | Une susceptibilité magnétique dégradée | 163 |
| A.2 | Comparaison des différents échantillons par des mesures de T_1 en RMN . | 164 |
| B | Calcul de l'interaction dipolaire entre les ions V^{4+} et les ions fluor des plans kagomé | 167 |
| C | Comparaison des théories de relaxation de Redfield et de Moriya dans la limite paramagnétique | 169 |

Introduction

Les premières discussions scientifiques autour du magnétisme sont attribuées à Aristote et Thalès de Millet vers 600 av. J.C. et la découverte de l'aimantation est attribuée à Platon vers 500 av. J.C. Depuis, la recherche sur le magnétisme a continué à progresser amenant à des applications révolutionnaires comme la boussole en son temps ou le stockage de l'information de nos jours grâce aux disques durs.

Mais c'est l'avènement de la physique quantique qui a permis un énorme bond en avant dans la compréhension microscopique du magnétisme, notamment en expliquant l'origine des interactions magnétiques. En effet ce sont ces dernières qui induisent les propriétés intéressantes de certains matériaux, par exemple l'aimantation spontanée dans les aimants en dessous d'une température critique due aux interactions ferromagnétiques entre spins. L'étude des corrélations électroniques en lien avec le magnétisme est un thème majeur de la recherche en matière condensée actuelle, au cœur de la compréhension des propriétés exceptionnelles de certains matériaux tels que les multiferroïques ou les supraconducteurs à haute température critique.

La découverte des cuprates supraconducteurs à haute température critique dans les années 80 a donné un nouveau souffle aux études de l'ordre antiferromagnétique dans les composés bidimensionnels, notamment sur la déstabilisation de l'ordre antiferromagnétique de Néel en deux dimensions. Ces études se basent sur des recherches plus anciennes dans les composés, réels ou théoriques, unidimensionnels. Le cas archétype d'une chaîne de spins antiferromagnétiques $1/2$ est l'un des rares cas complètement soluble en matière condensée. Il apparaît que la dimension du réseau magnétique, ainsi que celle des spins, est capitale pour stabiliser un état magnétique exotique aux dépens de l'état antiferromagnétique ordonné de Néel. Plus la dimension du réseau et des spins est faible plus l'état de Néel sera déstabilisé.

Dans le cas bidimensionnel les études théoriques montrent clairement que des spins avec des interactions antiferromagnétiques sur un réseau carré s'ordonnent à 0 K, l'état fondamental d'un tel système est donc l'état antiferromagnétique de Néel. Afin de déstabiliser ce dernier il est nécessaire d'introduire un nouveau paramètre : la frustration magnétique, concept introduit par G. Toulouse en 1977. Les études sur de tels composés ont été initiées en 1950 par les travaux de H.G. Wannier sur des composés triangulaires, c'est à dire dont le réseau est basé sur des triangles connectés par leurs cotés, avec des spins de type Ising couplés antiferromagnétiquement. Elles démontrent qu'un tel système stabilise un état fondamental exotique ne présentant pas d'ordre à longue distance : **l'état liquide de spins**. En 1973, P.W. Anderson proposa comme état fondamental pour un système triangulaire de spins $1/2$ **l'état à liens de valence résonnants** où les spins s'apparient en singulets qui résonnent sur tout le réseau magnétique amenant à un état fondamental désordonné. Des études théoriques plus récentes ont montré que l'état fon-

damental d'un tel réseau avec des spins antiferromagnétiques $1/2$ reste un état ordonné "classique" où les spins s'orientent à 120° les uns des autres. Néanmoins les bases de la recherche sur les liquides de spins quantiques étaient posées. Notons que des expériences récentes sur des composés triangulaires n'ont révélé aucun signe de mise en ordre à longue distance permettant de relancer les études théoriques sur ce sujet en invoquant des termes supplémentaires dans l'hamiltonien.

Afin d'augmenter le poids des fluctuations quantiques par rapport à un état classique, et ainsi déstabiliser encore plus les états ordonnés, il est possible de diminuer la coordinence du réseau en étudiant des réseaux à base de triangles connectés par leur sommets dits **réseaux kagomé**. Pendant de nombreuses années les études sur les réseaux kagomé de spins $1/2$ n'ont pu être que théoriques faute de matériaux réels. De nos jours, il existe encore une forte activité théorique sur ces systèmes. Il est maintenant quasiment établi que le réseau kagomé de spins $1/2$ va stabiliser un état liquide de spins mais des questions importantes restent débattues, notamment la présence ou l'absence d'un gap dans le spectre d'excitations.

En 2005, la synthèse du premier composé kagomé de spins $1/2$ avec des corrélations antiferromagnétiques, l'Herbertsmithite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a permis d'initier les études expérimentales sur de tels systèmes. Ce composé a un réseau magnétique basé sur des ions Cu^{2+} $S = 1/2$ ($3d^9$) et plusieurs expériences ont permis de dévoiler un état fondamental liquide de spins sans gap. Cependant, ce composé présente plusieurs déviations à l'hamiltonien Heisenberg antiferromagnétique de spins $1/2$ qui pourraient être à l'origine de la fermeture du gap. Depuis, des nombreux moyens ont été mis en œuvre afin de réaliser de composés kagomé de spins $1/2$. La plupart de ces composés sont proches de l'Herbertsmithite, leur réseau magnétique est aussi basé sur des Cu^{2+} , et ils présentent souvent des déviations à l'hamiltonien de Heisenberg similaires à l'Herbertsmithite.

En 2011, une nouvelle famille de composés kagomé basés sur des V^{4+} $S = 1/2$ ($3d^1$) et des V^{3+} $S = 1$ ($3d^2$) a pu être synthétisée. Dans ces composés, une seule orbitale de la couche de valence est remplie modifiant ainsi les corrélations électroniques dans le matériau et donc les déviations à l'hamiltonien de Heisenberg par rapport à l'Herbertsmithite. Cette thèse se focalise sur l'étude expérimentale par RMN et μSR , sondes locales, de deux composés de cette nouvelle famille : DQVOF, $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$, qui présente un réseau magnétique en bicouche kagomé à base de V^{4+} et DDVF, $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{V}_3\text{F}_{12}]$, qui présente un réseau magnétique en couche kagomé à base de V^{3+} .

Ce manuscrit est divisé en quatre parties résumées ci dessous.

Frustration et liquides de spins dans les matériaux quasi bidimensionnels quantiques. Dans cette partie nous développons les différentes études faites sur les composés kagomé de spins $1/2$. Dans le premier chapitre nous exposons les différentes études théoriques sur les composés frustrés en introduisant un par un les ingrédients nécessaires à la déstabilisation de l'état de Néel : faible dimension, frustration du réseau et faible coordinence. Puis en se basant sur d'autres travaux nous essayons de définir l'état liquide de spins. En passant en revue les différentes études sur les réseaux kagomé de spins $1/2$ nous faisons ressortir les grandes questions toujours débattues. Dans le second chapitre nous faisons une revue sélective des différentes études expérimentales. Dans un premier temps nous nous intéressons en détail aux propriétés de l'Herbertsmithite, composé archétype de système kagomé de spins $1/2$, et plus particulièrement aux déviations

présentes par rapport à l'hamiltonien Heisenberg de spins $1/2$. Ensuite nous essayons de lister les différents composés bidimensionnels possédant un comportement liquide de spins ainsi que leurs principales caractéristiques.

RMN et μ SR : des sondes locales du magnétisme. Dans cette partie nous exposons les principales caractéristiques des sondes locales utilisées dans la suite : la RMN et la μ SR. Dans le premier chapitre nous discutons les caractéristiques techniques nécessaires à la compréhension des spectres RMN. Puis nous développons les interactions en jeu dans ces expériences en se focalisant sur leur caractère local. Ces dernières permettent de sonder aussi bien la susceptibilité que le spectre d'excitations des différents environnements magnétiques présents dans les matériaux complexes. Dans le second chapitre nous nous intéressons aux expériences de μ SR en développant tout d'abord les caractéristiques techniques de ces expériences. Ces mesures permettent, entre autres, de sonder avec une grande précision la présence de moments magnétiques gelés dans le matériau.

$(\text{NH}_4)_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$, un nouveau composé kagomé de spins $S = 1/2$. Dans cette partie nous développons les différentes expériences que nous avons effectuées sur DQVOF. Dans le premier chapitre nous présentons en détail la structure magnétique complexe de DQVOF composée de deux types d'ions magnétiques, les V^{4+} ($S = 1/2$) qui forment des plans kagomé couplés sous forme de bicouche par des ions V^{3+} ($S = 1$). Différentes considérations sur les orbitales en jeu et sur la structure du matériau nous permettent d'établir l'existence de plusieurs déviations à l'hamiltonien Heisenberg de spins $1/2$, notamment la trimérisation du réseau kagomé et des faibles couplages interplans dus aux V^{3+} . Dans le second chapitre nous présentons les différentes études par susceptibilité macroscopique et chaleur spécifique du composé. Elles révèlent des interactions antiferromagnétiques moyennes dans les plans kagomé valant $J_{\text{kago}} = -65$ K et un comportement liquide de spins sans gap dans DQVOF, comme cela a été observé dans l'Herbertsmithite. Les différentes études de μ SR présentées dans le troisième chapitre révèlent un comportement sans moments magnétiques gelés jusqu'à 20 mK. Concernant la dynamique des spins, les muons semblent principalement sonder le comportement des ions V^{3+} interplans. Les différentes études par RMN du fluor et de l'oxygène sur DQVOF, présentées dans le quatrième chapitre, démontrent un comportement des V^{4+} des plans kagomé de type liquide de spins sans gap.

$(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{V}_3\text{F}_{12}]$: un composé kagomé de spins $S = 1$ à base de vanadium. Dans cette partie nous exposons les expériences menées sur DDVF par des mesures macroscopiques et μ SR. Dans le premier chapitre nous présentons le matériau qui possède un réseau magnétique de plans kagomé distordus à base de V^{3+} ($S = 1$). Les mesures macroscopiques thermodynamiques montrent clairement une transition ferromagnétique faible vers 10 K et une seconde transition plus complexe vers 5 K caractérisée par une ouverture FC-ZFC dans la susceptibilité macroscopique. Les expériences de μ SR présentées dans le second chapitre révèlent une transition vers 10 K mais un ordre à longue distance uniquement en dessous de 6 K. DDVF présente donc un état fondamental exotique où la mise en ordre à longue distance ferromagnétique pourrait être ralentie du fait de la frustration des interactions.

Première partie

Frustration et liquides de spins dans les matériaux quasi bidimensionnels quantiques

Chapitre 1

L'état liquide de spins

Dans ce chapitre, nous allons développer les avancées théoriques sur l'état liquide de spins. Dans un premier temps nous introduirons l'archétype de l'état liquide de spins, l'état à liens de valence résonants que nous comparerons à l'état "classique" de Néel pour des spins localisés couplés antiferromagnétiquement. Puis, en partant de l'état de Néel, nous introduirons le concept de frustration, élément clé pour stabiliser des nouveaux états fondamentaux exotiques. Dans la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement au concept de frustration géométrique en détaillant les résultats obtenus sur le réseau kagomé bidimensionnel.

1.1 Les états en compétition

Nous décrivons ici deux états qui sont en compétition dans les réseaux bidimensionnels frustrés. Dans un premier temps nous décrirons l'état "classique" de Néel. Dans un second temps nous décrirons l'état à liens de valence résonants, archétype de l'état fondamental exotique liquide de spins.

1.1.1 L'état de Néel sur le réseau cubique

Dans les matériaux isolants à moments magnétiques localisés, les interactions entre spins sont décrites par l'hamiltonien de Heisenberg suivant :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (1.1)$$

où $J_{i,j}$ est la constante de couplage entre les différents spins plus proches voisins (i et j). Pour un couplage antiferromagnétique nous avons $J_{i,j} < 0$. De tels spins sur un réseau cubique tridimensionnel s'ordonnent en s'antialignant à partir d'une température non nulle. L'énergie de couplage par lien, dans le cas où un seul couplage existe ($J_{i,j} = J$), vaut alors, pour des spins $1/2$ dans un modèle où les spins ne sont pas appariés, c'est à dire dans le cas "classique", $E_{\text{NA}} = J/4$. L'énergie par site vaut alors $E_{\text{NA}} = zJ/8$ où z est la coordonnée du réseau.

Cet état va être caractérisé par une transition à température finie (T_N) proportionnelle à la constante de couplage J . Dans cet état des excitations collectives, appelées ondes

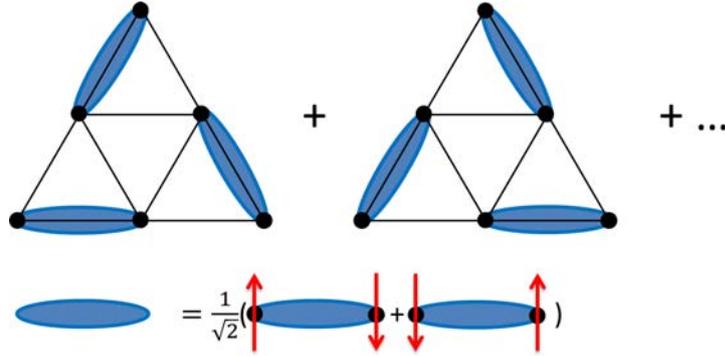


FIGURE 1.1 – Représentation de l'état RVB sur le réseau triangulaire. Cet état est formé par la superposition de tous les recouvrements possibles du réseau par des singulets.

de spins ou magnons apparaissent. Ces excitations sont des bosons de spin entier $S = 1$ et peuvent être détectées, par des mesures de neutrons inélastiques, par la présence d'un pic de quasiparticules ayant une dépendance en q^2 à petit vecteur d'onde q pour des interactions ferromagnétiques et en q aux grandes longueurs d'onde pour des interactions antiferromagnétiques [Ashcroft and Mermin, 1976].

1.1.2 L'état à liens de valence résonnants

L'état à liens de valence résonnants, RVB pour *Resonating Valence Bond*, a été proposé pour la première fois comme état fondamental d'un réseau triangulaire de spins $1/2$ antiferromagnétiques [Anderson, 1973]. Dans cet état exotique les briques du magnétisme ne sont plus des moments isolés (spins) mais des appariements quantiques de ces derniers. L'aimantation d'un tel système étant nulle, les spins plus proches voisins s'apparient sous forme de singulets :

$$|\varphi_{i,j}\rangle = 1/\sqrt{2} (|\uparrow_i\downarrow_j\rangle - |\downarrow_i\uparrow_j\rangle) \quad (1.2)$$

Dans le cas d'une chaîne de spins infinie où les appariements se font entre spins plus proches voisins, deux états $|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_i\downarrow_{i+1}\rangle - |\downarrow_i\uparrow_{i+1}\rangle)$ et $|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_{i-1}\downarrow_i\rangle - |\downarrow_{i-1}\uparrow_i\rangle)$ ont la même énergie. Dans ce cas particulier, l'état fondamental est un état résonnant qui est la superposition de $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Dans le cas général, l'état fondamental est un état résonnant qui est la superposition des différents recouvrements possibles du réseau par les singulets (figure 1.1).

Cet état fondamental est donc un état quantique où les spins sont fortement intriqués sous forme de singulets et où ces singulets résonnent sur tout le réseau de manière macroscopique. Cet état particulier ne présente **aucune brisure spontanée de symétrie jusqu'à $T = 0$ K**. Nous sommes donc en présence d'un état fondamental exotique présentant une cohérence quantique macroscopique comme les états supraconducteurs à haute température critique. Ces états supraconducteurs se trouvent souvent proches d'une transition métal isolant et P. W. Anderson a, par exemple, proposé l'état RVB comme état fondamental des composés cuprates non dopés, à l'instar de La_2CuO_4 [Anderson, 1987].

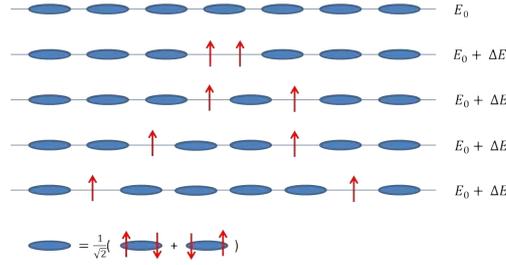


FIGURE 1.2 – Représentation de l'état liquide de spins à 1 dimension et de ses excitations particulières : les spinons. L'état fondamental est représenté par des appariements de spins singulets ayant une énergie E_0 . La brisure d'un singulet donne naissance à deux spinons qui peuvent se déplacer librement sur le réseau.

Les excitations magnétiques d'un tel système sont elles aussi exotiques, ce sont des **excitations fractionnaires de spin $S = 1/2$ qui sont déconfinées, les spinons**. En effet, les premières excitations magnétiques apparaissent lorsque un singulet est brisé en apportant une énergie ΔE (qui peut éventuellement tendre vers 0 pour un état non gappé). Les deux spinons $S = 1/2$ ainsi créés possèdent chacun une énergie $\Delta E/2$. Du fait du caractère résonant des singulets restants, les spinons peuvent se déplacer sur le réseau sans apport d'énergie, ils sont déconfinés. La figure 1.2 montre une représentation de ce déconfinement sur un réseau à une dimension.

L'énergie par site du fondamental peut être calculée et sa valeur, indépendante de la coordinence et de la géométrie du réseau, vaut, $E_A = 3J/8$. Nous voyons que dans le cas d'un système possédant un réseau tridimensionnel cubique ($z = 6$) l'état de Néel va être favorisé. Il est donc nécessaire de déstabiliser cet état de Néel afin de stabiliser des états plus exotiques comme l'état RVB.

1.2 Déstabilisation de l'état de Néel

Pour déstabiliser l'état de Néel nous pouvons tout d'abord diminuer la dimension du réseau, déstabilisant ainsi la mise en ordre à longue distance des spins. Ceci est insuffisant en dimension supérieure à 1 et il faut en plus introduire de la frustration.

1.2.1 Spins antiferromagnétiques en dimension $D=1$

D'après le théorème de Mermin Wagner [Mermin and Wagner, 1966], il est impossible d'avoir un ordre à longue distance en dimension inférieure ou égale à 2 à des températures finies. De nombreuses études ont été faites dans le cadre des chaînes de spins antiferromagnétiques, notamment des études de diffusion de neutrons sur les systèmes KCuF_3 [Lake *et al.*, 2005], $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ [Mourigal *et al.*, 2013] et LiCuVO_4 [Enderle *et al.*, 2010]. Au niveau théorique, ce système est un des rares à pouvoir être résolu exactement grâce à l'Ansatz de Bethe [Bethe, 1931]. La valeur de l'énergie du fondamental par site vaut alors :

$$E_{1D} = (4 \ln(2) - 1) \frac{J}{4} < \frac{J}{4} \quad (1.3)$$

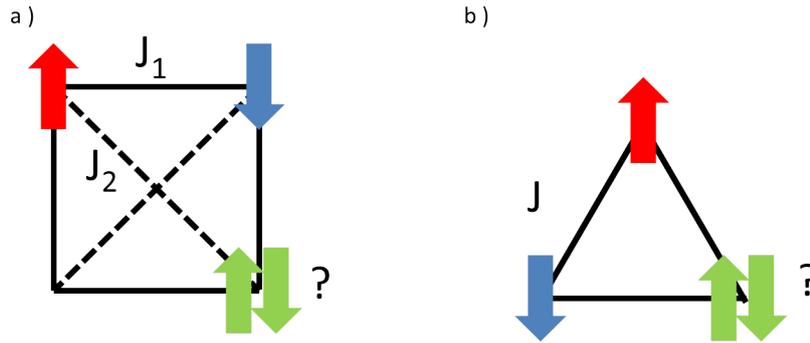


FIGURE 1.3 – Concept de frustration : a) frustration par la géométrie des interactions, J_1 est soit ferromagnétique soit antiferromagnétique et J_2 est antiferromagnétique. b) frustration par la géométrie du réseau.

Cette énergie est inférieure à celle de Néel, nous sommes donc en présence d'un état fondamental plus complexe que de simples spins antialignés. De plus, l'Ansatz de Bethe a permis de connaître la nature des excitations dans un tel système, il s'agit de spinons comme dans le cas RVB.

1.2.2 État liquide de spins en dimension $D=2$, concept de frustration

En dimension 2, l'ordre à longue distance a tendance à se stabiliser plus facilement qu'en dimension 1. Ainsi, des spins antiferromagnétiques sur un réseau carré vont s'antialigner pour arriver à un état ordonné de Néel à $T = 0$ K. En effet, ici nous avons une coordination, $z = 4$, plus basse que dans le cas tridimensionnel ($z = 6$) mais plus haute que dans le cas unidimensionnel ($z = 2$). Si l'on compare l'énergie par site de l'état apparié et non apparié nous obtenons $E_{NA} = J/2 < E_A$.

Nous devons donc rajouter un nouvel ingrédient permettant de déstabiliser l'état ordonné, la frustration. Le terme de frustration a été introduit pour la première fois par G. Toulouse [Toulouse, 1977]. Elle peut être définie par l'impossibilité de minimiser simultanément toutes les énergies d'interactions à deux spins. Du fait de la géométrie de réseau ou de la compétition entre les différentes interactions, les spins ne peuvent pas s'aligner pour minimiser les différentes énergies du système (figure 1.3).

La frustration par les interactions a fait l'objet de diverses études, révélant un diagramme de phase complexe. Si l'on se contente de regarder le diagramme de phase lorsque J_1 est ferromagnétique, H. C. Jiang, H. Yao et L. Balents [Jiang *et al.*, 2012] ont récemment montré par des études de groupe de renormalisation de la matrice densité (DMRG pour *Density Matrix Renormalisation Group*) que ce système, dans une certaine gamme de J_2 , présente un état liquide de spins topologique \mathbb{Z}_2 . D'un point de vue expérimental, la famille des vanadates a fourni un certain nombre de matériaux proches d'une phase liquide de spins [Tsirlin and Rosner, 2009; Carretta *et al.*, 2004] (figure 1.4).

La frustration par la géométrie étant celle qui fait l'objet de cette thèse, nous allons la développer plus en détails ici. Comme le montre la figure 1.3, elle est basée à deux dimensions sur le réseau triangulaire. Dans une géométrie de type triangulaire, la frustration impose un compromis sur l'orientation des spins dans l'état non apparié. En effet, l'éner-

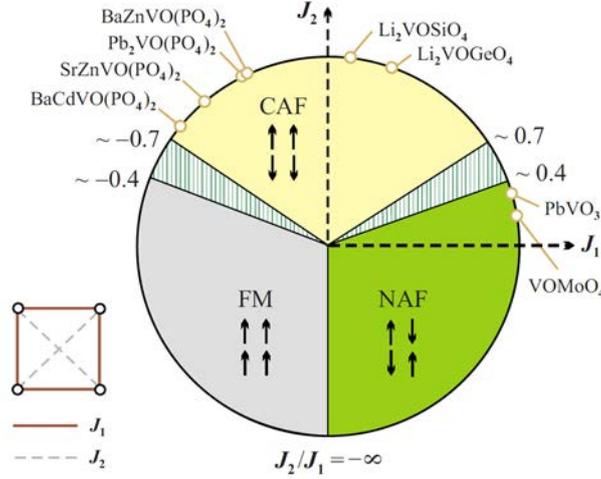


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase des composés frustrés par leurs interactions. Les régions hachurées pourraient stabiliser un état liquide de spins \mathbb{Z}_2 . Extrait de [Tsirlin and Rosner, 2009]. Notons qu’ici les auteurs ont défini les interactions antiferromagnétiques avec $J > 0$.

gie la plus basse sera obtenue pour des spins faisant un angle de 120° les uns par rapport aux autres, l’énergie par site vaut alors $E_{\text{NA}} = zJ/16$. Le réseau triangulaire possédant une coordination $z = 6$, nous sommes dans le cas particulier où $E_{\text{NA}} = 3J/8 = E_A$. Les premières études montrant une absence d’ordre sur ce type de réseau ont été effectuées par H. G. Wannier en 1950 [Wannier, 1950]¹. C’est sur ce réseau triangulaire que P. W. Anderson proposa pour la première fois l’état RVB comme état fondamental [Anderson, 1973]. D’un point de vue théorique, des études par diagonalisation exacte ont montré plus tard que ce système tend vers un état ordonné à 0 K [Lecheminant, 1995]. Malgré cela, certains composés récemment étudiés ont montré une absence de gel magnétique jusqu’à des températures proches de 0 K. Nous développerons les résultats expérimentaux sur ces composés dans le prochain chapitre.

Toutefois, il est possible de déstabiliser encore plus l’état de Néel en abaissant la coordination. En effet, en se basant sur un réseau triangulaire à sommets partagés $z = 4$ nous obtenons $E_{\text{NA}} = J/4 > E_A$. L’archétype de ce système est le réseau à base d’étoile de David dit réseau kagomé (figure 1.5)(du nom d’un motif de panier japonais). Ce réseau faisant l’objet de cette thèse, nous allons développer plus en détails les derniers résultats théoriques. Le lecteur intéressé par la frustration géométrique dans le cas de spins classiques pourra par exemple se référer à la revue de L. Balents [Balents, 2010].

1.3 Le réseau kagomé : quel type de liquide de spins ?

1.3.1 L’état liquide de spins : définition

L’approche énergétique utilisée dans le chapitre précédent reste très simpliste. En effet il est impossible avec cette approche de distinguer les cas où les liens de valence se forment

1. Les spins étudiés ici sont de type Ising.

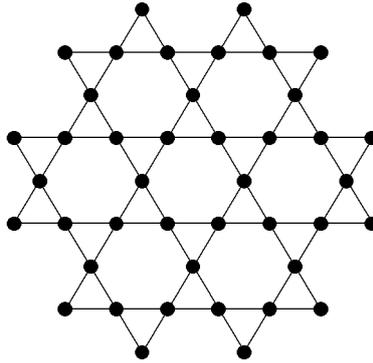


FIGURE 1.5 – Réseau kagomé : la bidimensionalité, la faible coordinence, le motif triangulaire et des spins $1/2$ permettent de déstabiliser l'état de Néel en faveur d'un état plus exotique. Il s'agit du réseau modèle pour stabiliser un état liquide de spins à deux dimensions.

entre spins plus proches voisins (*Short Range Resonating Valence Bond SRRVB*), entre spins plus lointains (*Long Range Resonating Valence Bond LRRVB*) ou si tout simplement un unique recouvrement du réseau amène à l'état fondamental (*Valence Bond Cristal VBC*). La définition de l'état liquide de spins est délicate et a été traitée en détails par G. Misguich et C. Lacroix dans [Lacroix *et al.*, 2011] ainsi que par G. Misguich et F. Becca dans des présentations orales respectives [Misguich, 2007; Becca, 2014].

La première définition proposée pour définir des états liquides de spins est que ce sont des états ne possédant pas d'ordre magnétique à longue distance malgré des interactions fortes. Il s'agit cependant aussi du cas des états VBC dans lequel les spins s'apparient mais se fixent sur le réseau, il n'y a pas de superposition d'états comme dans les états de type RVB. De plus, il s'agit aussi du cas de l'état paramagnétique ainsi que l'état dans lequel se trouve tout matériau de basse dimension à température finie selon le théorème de Mermin-Wagner.

La seconde définition proposée est que ce sont des états ne possédant pas de brisure spontanée de symétrie. Cette caractérisation exclut les états VBC mais n'exclut pas les états quantiques paramagnétiques (QP). Dans les états QP, les spins s'apparient comme dans l'état VBC mais se fixent sur le réseau magnétique de façon à ce qu'il n'y ait pas de brisures spontanées de symétrie.

La troisième définition proposée, et retenue finalement par G. Misguich et F. Becca, est qu'un état liquide de spins est **un état qui possède des excitations fractionnaires**. Cette définition, beaucoup plus restrictive, conserve essentiellement les états de type RVB (LR ou SR).

Néanmoins, les techniques expérimentales que nous avons utilisées, RMN et μ SR qui seront développées dans la suite, ne nous permettent pas de sonder directement les spinons. Pour définir expérimentalement un état liquide de spins nous retiendrons donc la deuxième définition proposée : **l'état liquide de spins est un état ne possédant pas de brisure spontanée de symétrie**.

La définition précédente, bien qu'assez restrictive, rend compte de beaucoup d'états

fondamentaux différents possédant leurs propres caractéristiques. Pour permettre un classement de ces états, Wen a introduit en 2002 un outil permettant de distinguer les liquides de spins en 4 classes différentes, l'ordre quantique [Wen, 2002]. Si nous prenons par exemple une approche fermionique du problème nous pouvons réécrire les opérateurs de spins sous la forme :

$$\vec{S}_i = \frac{1}{2} c_{i,\alpha}^\dagger \vec{\sigma}^{\alpha,\beta} c_{i,\beta} \quad (1.4)$$

où c_i^\dagger (respectivement c_i) représente l'opérateur de création (respectivement d'annihilation) d'un spinon, $\alpha/\beta = \uparrow / \downarrow$ et $\vec{\sigma}$ représente les matrices de Pauli. L'hamiltonien dans une approche de champ moyen va donc pouvoir se réécrire :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \chi_{ij} \left(c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} + c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} \right) + \eta_{ij} (c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} + c_{i\downarrow} c_{j\uparrow}) + h.c. \quad (1.5)$$

où χ_{ij} représente le terme de saut et η_{ij} celui d'appariement. La solution en représentation matricielle sera alors :

$$U_{ij}^0 = \begin{pmatrix} -\chi_{ij}^\dagger & \eta_{ij} \\ \eta_{ij}^\dagger & \chi_{ij} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

$$\psi_{i/j} = \begin{pmatrix} c_{i\uparrow} & c_{i\downarrow} \\ c_{i\uparrow}^\dagger & -c_{i\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

Il existe une invariance de jauge du système permettant que la transformation $\psi_{i/j} \rightarrow W_{i/j} \psi_{i/j}$ pour une matrice unitaire $W_{i/j}$ laisse invariant le terme de spins $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$. Les liquides de spins sont alors classés selon leur groupe d'invariance de jauge tel que :

$$W_i U_{ij}^0 W_j^\dagger = U_{ij}^0 \quad \forall \{i, j\} \quad (1.8)$$

Ainsi, dans la théorie de la projection de groupe de symétrie (PSG), Wen classe les différents états liquide de spins sur le réseau carré selon trois grands groupes d'espace quantiques (qui ne doivent pas être confondus avec leur analogues classiques) $U(1)$, $SU(2)$ et \mathbb{Z}_2 . Une analyse plus développée de ce classement pourra être trouvée dans [Iqbal, 2012].

Il semble toutefois très délicat de distinguer ces différents groupes d'espace de manière expérimentale. Il est donc nécessaire de classer les liquides de spins selon les caractéristiques que nous pouvons sonder. Ils peuvent ainsi être classés selon les propriétés de leurs excitations en deux grands groupes.

Les liquides de spins possédant un spectre d'excitations gappé dits topologiques. L'état SRRVB fait parti de ce groupe qui va être caractérisé par la présence d'un gap dans la chaleur spécifique et la susceptibilité.

Les liquides de spins possédant un spectre d'excitations non gappé dits algébriques. Cet état correspond par exemple à l'état LRRVB. Les différentes caractéristiques d'un état de ce type à basse température ont été étudiées par M. Hermele *et al.* [Hermele *et al.*, 2008]. Ils prédisent une susceptibilité magnétique linéaire en T avec une valeur finie quand $T \rightarrow 0$ K et une chaleur spécifique quadratique en T .

1.3.2 Les différentes études sur le réseau kagomé

Le réseau kagomé est l'objet de nombreuses études théoriques. De nos jours nous ne sommes toujours pas sûrs de l'état fondamental attendu sur ce réseau. Dans la suite nous allons essayer de faire une revue des différents états fondamentaux proposés théoriquement. Deux paramètres importants sont à prendre en compte :

L'énergie du niveau du fondamental. La valeur de cette énergie permet de dire si un état est plus stable qu'un autre. Les différentes solutions proposées sont basées sur des études sur des réseaux finis. La valeur d'énergie pour l'état fondamental est donnée pour des extrapolations sur des réseaux infinis, introduisant une erreur assez conséquente. Les différentes solutions proposées donnent des valeurs assez similaires, cette caractéristique seule ne permet donc pas de conclure quant à la nature de l'état fondamental.

La nature du spectre d'excitations. Connaitre la nature du spectre d'excitations permet de savoir dans quelle grande classe de liquide de spins nous nous situons. De plus, certaines études théoriques prédisant un état liquide de spins topologique permettent d'avoir une approximation de la valeur du gap. Nous pouvons ainsi confronter directement les expériences aux résultats théoriques.

Trois différentes classes d'états fondamentaux sont pour l'heure envisagées selon les différentes études, un état liquide de spins topologique, un état liquide de spins algébrique et un état VBC.

Les premiers résultats de *diagonalisation exacte* sur 27 spins [Lecheminant *et al.*, 1997] ont montré un spectre d'excitations du réseau kagomé antiferromagnétique à spins 1/2 plus complexe que celui du réseau triangulaire (figure 1.6). Il y a un gap faible devant J pour les excitations triplets, ce sont les excitations magnétiques pour lesquelles un singulet se brise créant ainsi une paire de spinons. Il est de plus possible qu'il y ait un continuum d'excitations de plus basses énergies, il s'agit d'excitations singulets non magnétiques. Ces excitations viennent du fait que certains recouvrements du réseau par les singulets n'ont pas la même énergie que celle du fondamental. De nouvelles études par diagonalisation exacte ont été faites récemment sur des échantillons de 42 spins [Läuchli *et al.*, 2011]. Cette étude supporte un état fondamental **liquide de spins topologique** avec une valeur de l'énergie du fondamental de $E = -0.438(1) J$ et une valeur du gap de $\Delta \simeq 0.10 J$. Au contraire, une autre étude faite par diagonalisation exacte sur 42 spins [Nakano and Sakai, 2011] supporte un état fondamental **liquide de spins algébrique** avec une énergie du fondamental valant $E = -0.4379(3) J$.

Les études par *DMRG* [Jiang *et al.*, 2008; Yan *et al.*, 2011; Depenbrock *et al.*, 2012; Nishimoto *et al.*, 2013] prédisent un état **liquide de spins topologique**. Cependant, les valeurs de gap ne sont pas les mêmes selon les études, en faisant des études de DMRG conventionnelle H. C. Jiang *et al.* prédisent un gap pour les excitations triplet $\Delta_{\text{trip}} = 0.055(5) J$ et une énergie du fondamental $E = -0.4332 J$ alors que S. Yan *et al.* et S. Depenbrock *et al.* prédisent un gap de triplet $\Delta_{\text{trip}} = 0.13(1) J$, un gap pour les excitations singulets $\Delta_{\text{sing}} = 0.05 J$ (figure 1.7) et une énergie du fondamental $E = -0.4386(5) J$. Selon S. Nishimoto *et al.* il est possible que ces différences proviennent de la taille des clusters étudiés qui ne semble pas avoir d'influence sur les études par DMRG grand canonique qu'ils ont développées. Ils prédisent un gap pour les excitations triplet $\Delta_{\text{trip}} = 0.05(2) J$ sans donner de valeurs d'énergie pour le fondamental. De plus, B. Bernu et C. Lhuillier [Bernu and Lhuillier, 2015] ont récemment fait des études de séries haute

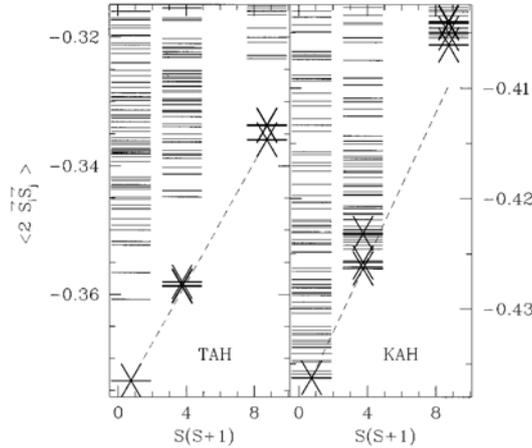


FIGURE 1.6 – Résultat de diagonalisation exacte sur le réseau triangulaire (gauche) et le réseau kagomé (droite) [Lecheminant *et al.*, 1997]. L'énergie est en ordonnée et le spin total en abscisse. La première colonne correspond aux états singulets et la seconde aux états triplets. Dans le cas triangulaire, la structure en énergie sous forme de tour d'état montre un ordre à longue distance. Dans le cas kagomé, la forte densité d'état dans le secteur singulet suggère un état liquide de spins.

température basées sur l'entropie en fonction de l'énergie, $s(e)$, en supposant un état fondamental topologique. Ils ont trouvé un gap de triplet valant $\Delta_{\text{trip}} = 0.03(1) J$.

Les différentes études faites par la méthode de *Monte Carlo Variationnel* (VMC) en utilisant des fermions esclaves [Ran *et al.*, 2007; Iqbal *et al.*, 2013] pointent toutes vers un état **liquide de spins algébrique**. De plus, ces études prédisent une chaleur spécifique linéaire en température à basse température puis quadratique à plus haute température. Le gap a pu être calculé en considérant deux spinons autour des noeuds de Dirac [Iqbal *et al.*, 2014]. L'extrapolation de cette valeur de gap pour des clusters infinis donne un gap nul (figure 1.8). L'énergie du fondamental obtenue vaut $E = -0.42867(1) J$.

Enfin, d'autres études par *groupe de renormalisation* [Evenbly and Vidal, 2010] et par des *calculs de développement en série* [Singh and Huse, 2008] suggèrent un état **VBC**. Ces études proposent un état fondamental hexagonal avec des boucles résonnantes "pinwheel" englobant 36 spins (figure 1.9). R. R. P. Singh et D. A. Huse trouvent un état ayant une énergie $E = -0.433(1) J$ et un gap des excitations magnétiques $\Delta_{\text{trip}} = 0.08(2) J$. G. Evenbly et G. Vidal trouvent un état avec une énergie $E = -0.43221 J$.

Ainsi, d'un point de vue théorique il semble difficile de conclure quant à la nature de l'état fondamental. L'expérience semble être ici un atout pour trancher ce débat, la présence d'un gap de spin étant facilement détectable par les grandeurs thermodynamiques. Malheureusement, il s'est avéré très difficile de synthétiser des composés liquides de spins bidimensionnels. De plus, les composés synthétisés s'éloignent du comportement idéal du fait d'anisotropie dans le plan ou d'interactions secondaires (Dzyaloshinskii-Moriya (DM) ...) dont l'énergie devient prépondérante à basse température et peut altérer la nature du fondamental. Ceci reste encore un verrou à l'heure actuelle pour la comparaison théorie-expérience. Dans la suite, nous allons présenter plus en détails les différents matériaux liquides de spins bidimensionnels qui ont pu être synthétisés ainsi que les caractéristiques thermodynamiques qui ont pu être sondées.

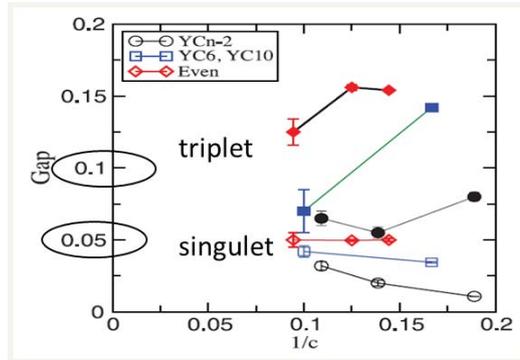


FIGURE 1.7 – Extrapolation de la valeur du gap de singulet et triplet étudié par DMRG. Extrait de [Yan *et al.*, 2011]. Les points pleins sont les valeurs obtenues pour le gap de triplet, ceux vides les valeurs obtenus pour le gap singulet. En extrapolant les valeur de gap les auteurs trouvent $\Delta_{\text{trip}} \simeq 0.1 J$ et $\Delta_{\text{sing}} \simeq 0.05 J$

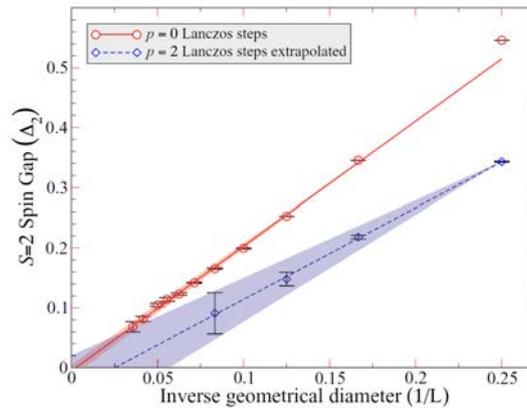


FIGURE 1.8 – Extrapolation de la valeur du gap en fonction de la taille des clusters étudié par la méthode VMC, extrait de [Iqbal *et al.*, 2014]. Les extrapolations des différents calcul avec les algorithmes de Lanczos donnent un gap nul.

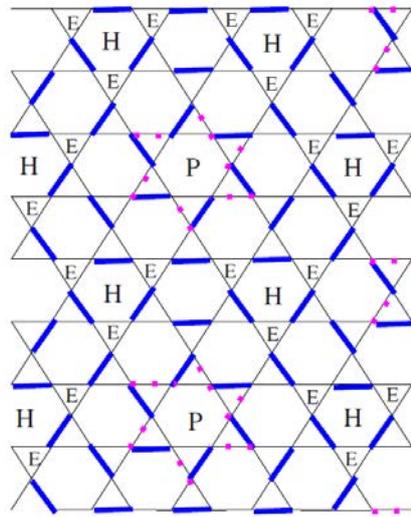


FIGURE 1.9 – Représentation de l'état VBC stabilisé sur le réseau kagomé. Extrait de [Singh and Huse, 2008]. La maille magnétique est une maille à 36 spins. Les liens de valence sont représentés en bleu. H représente les hexagones porteurs de liens, E des triangles sans liens et P des clusters "pinwheels".

Chapitre 2

Les composés liquides de spins bidimensionnels : une réalité expérimentale

Pendant de nombreuses années, l'étude des liquides de spins n'a pu être que théorique faute de systèmes expérimentaux. Les premiers systèmes expérimentaux étudiés ont été les chaînes de spins à une dimension dont la physique est relativement bien comprise de nos jours, en effet ce système est complètement soluble théoriquement grâce à l'Ansatz de Bethe [Bethe, 1931] pour des spins $S = 1/2$. L'état fondamental d'un tel système est un état liquide de spins sans gap. Expérimentalement, des mesures de diffusion de neutrons inélastiques ont ainsi pu déterminer la forme du spectre d'excitations des spinons dans ces composés mettant en évidence leur état liquide de spins [Lake *et al.*, 2005; Enderle *et al.*, 2010; Mourigal *et al.*, 2013] (figure 2.1).

Les expériences sur les liquides de spins en dimension plus élevée n'ont été faites que plus récemment faites de composés modèles frustrés et quantiques. Le renouveau de l'étude des liquides de spins durant la dernière décennie est dû à la synthèse du premier composé kagomé de spins $1/2$ à géométrie parfaite, l'Herbertsmithite (du nom du minéralogiste G. F. Herbert Smith). Ce composé a été synthétisé pour la première fois au MIT [Shores *et al.*, 2005] et présente une structure kagomé parfaite à base de Cu^{2+} $S = 1/2$. Ce composé présente une absence de gel magnétique jusqu'aux plus basses températures atteintes et fait l'objet d'une étude constante depuis sa synthèse. Il s'agit de l'archétype expérimental des composés kagomé, nous allons donc dans un premier temps développer les différents résultats expérimentaux obtenus sur ce composé. Pour une synthèse plus complète, le lecteur pourra se rapporter à [Mendels and Bert, 2011; Olariu, 2007; Kermarrec, 2012; Bert, 2011].

Depuis peu, le champ des composés liquides de spins bidimensionnels s'agrandit rapidement avec la réalisation de nouveaux matériaux prometteurs. Dans un second temps, nous allons donc essayer de faire une revue des différents composés liquides de spins bidimensionnels basés sur des réseaux triangulaires puis sur des réseaux kagomé ainsi que des différentes études expérimentales qui ont été réalisées à ce jour.

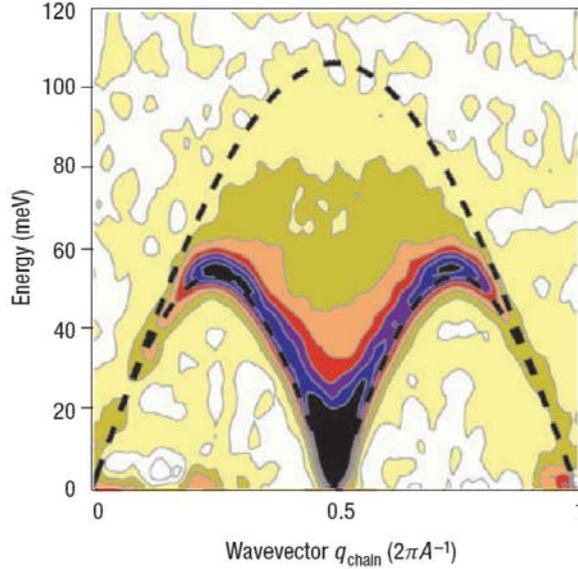


FIGURE 2.1 – Spectre de diffusion inélastique des neutrons sur le composé $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ sans champ appliqué à 100 mK d’après [Mourigal *et al.*, 2013], comparaison entre expérience à gauche et théorie à droite. Le continuum est la signature des spinons.

2.1 L’Herbertsmithite $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$

2.1.1 Structure de l’Herbertsmithite

L’Herbertsmithite est un composé faisant partie de la famille des paratacamites, de formule chimique générale $\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ découverte en 1906 par G. F. Herbert Smith (dont le composé tire le nom) (1872-1953). Ce composé a été découvert et analysé à l’état naturel sur des échantillons provenant du Chili et d’Iran pour la première fois en 2004 [Braithwaite *et al.*, 2004]. Il a été synthétisé en laboratoire pour la première fois en 2005 par M. P. Shores *et al.* [Shores *et al.*, 2005]. L’Herbertsmithite est le composé obtenu pour $x = 1$, il fait partie du groupe d’espace $R\bar{3}m$ et ses paramètres de mailles sont $a = b = 6.834 \text{ \AA}$ et $c = 14.075 \text{ \AA}$. Le magnétisme est porté par les ions Cu^{2+} ($S = 1/2$) qui forment des plans kagomé. Les ions Cu^{2+} sont couplés entre eux par superéchange via des groupements OH. La distance entre Cu^{2+} est de 3.42 \AA et l’angle de liaison (CuOCu) vaut 119.1° . Les plans kagomé sont séparés par des ions non magnétiques Zn^{2+} et sont ainsi découplés magnétiquement. La distance entre les plans kagomé est de 7.02 \AA (figure 2.2). Les poudres d’Herbertsmithite ont permis de faire différentes études expérimentales, susceptibilité macroscopique [Helton *et al.*, 2007; Bert *et al.*, 2007], et locale par résonance magnétique nucléaire (RMN) [Imai *et al.*, 2008; Olariu *et al.*, 2008; Jeong *et al.*, 2011], chaleur spécifique [Helton *et al.*, 2007; De Vries *et al.*, 2008], diffusion de neutrons [Helton *et al.*, 2007; De Vries *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2007; Nilsen *et al.*, 2013], spectroscopie de muons (μSR) [Mendels *et al.*, 2007], résonance paramagnétique électronique (RPE) [Zorko *et al.*, 2008], diffusion X anormale [Freedman *et al.*, 2010] ainsi que des études sous pressions [Kozlenko *et al.*, 2012].

Récemment, la méthode de transport en phase vapeur a permis de synthétiser des monocristaux [Han *et al.*, 2011; Chu *et al.*, 2011] permettant des caractérisations plus

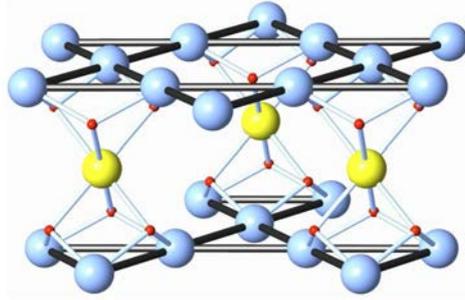


FIGURE 2.2 – Réseau magnétique de l’Herbertsmithite d’après [Kermarrec, 2012]. Les Cu^{2+} ($S = 1/2$) sont en bleu clair, les Zn^{2+} (non magnétiques) sont en jaune et les groupements OH sont en rouge. Il s’agit de la première réalisation expérimentale d’un composé de géométrie parfaite kagomé de spins $1/2$.

finies du matériau par les techniques précédentes : susceptibilité [Han *et al.*, 2011], aimantation [Asaba *et al.*, 2014], μSR [Ofer *et al.*, 2011], RMN [Imai *et al.*, 2011], diffusion de neutrons [Han *et al.*, 2012]. De plus, cette nouvelle synthèse a permis de faire des études expérimentales impossibles ou très difficiles à réaliser sur des poudres, conductivité optique [Pilon *et al.*, 2013] et spectroscopie Raman [Wulferding *et al.*, 2010].

2.1.2 Caractérisation de l’Herbertsmithite : état fondamental et déviations à l’hamiltonien de Heisenberg de spins $1/2$

Un état fondamental liquide de spins

La première grandeur d’intérêt pour tout matériau magnétique est la susceptibilité magnétique χ . Cette mesure a d’abord été réalisée sur des poudres [Helton *et al.*, 2007]. Un ajustement, utilisant les séries haute température pour des spins $1/2$ sur le réseau kagomé [Elstner and Young, 1994], fournit une valeur de couplage $J = -180(10)$ K. De plus, d’après la figure 2.3, il n’y a aucun signe de transition magnétique jusqu’à au moins 1.8 K. Ceci témoigne de la forte frustration des interactions dans ce composé. Des mesures plus fines de susceptibilité jusqu’à 100 mK n’ont aussi montré aucun signe de transition [Bert *et al.*, 2007].

La technique la plus poussée pour sonder la présence de magnétisme statique dans les matériaux est la μSR . Les travaux effectués durant cette thèse se basant en partie sur cette technique, elle sera développée plus en détails dans la partie II. Les premières expériences de μSR sur l’Herbertsmithite ont été faites sur des poudres [Mendels *et al.*, 2007] (figure 2.4). D’après cette étude, il n’y a pas de gel de spins jusqu’à au moins 47 mK ($\sim 2.10^{-4}$ J) donnant ainsi la première évidence du **caractère liquide de spins** du composé.

Un spectre d’excitations sans gap

La diffusion de neutrons permet de sonder directement les excitations du matériau. Les premières expériences de diffusion de neutrons ont été effectuées sur des poudres [Helton *et al.*, 2007; De Vries *et al.*, 2009; Helton *et al.*, 2010; Nilsen *et al.*, 2013] et ont permis

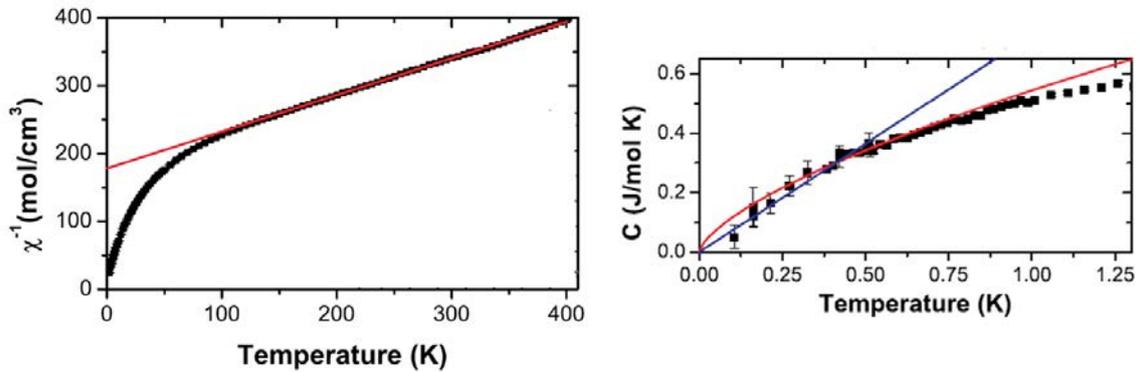


FIGURE 2.3 – Gauche : inverse de la susceptibilité macroscopique de l’Herbertsmithite. La courbe rouge est un fit en Curie Weiss. Droite : chaleur spécifique sous champ nul. La courbe bleu est un fit linéaire effectué entre 106 et 400 mK. La courbe rouge est un fit donnant $C \propto T^\alpha$ avec $\alpha = 2/3$. Extrait de [Helton *et al.*, 2007]

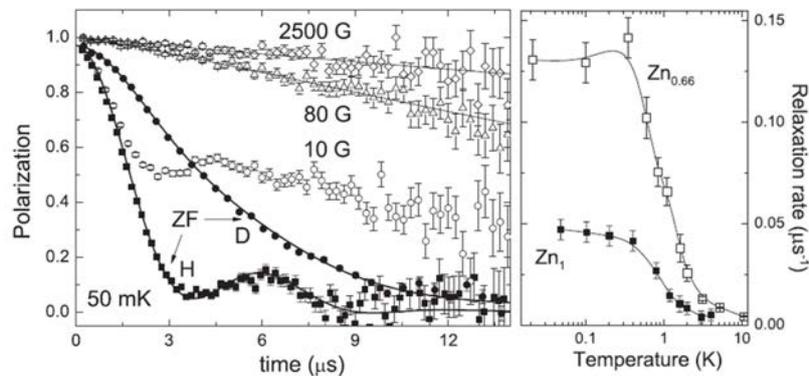


FIGURE 2.4 – μ SR sur des poudres d’Herbertsmithite d’après [Mendels *et al.*, 2007]. Gauche : dépolarisation des muons en fonction du temps sous différents champs longitudinaux appliqués à 50 mK. Il y a une absence de gel magnétique et donc un état fondamental liquide de spins dans le composé. De plus la comparaison entre les échantillons protonés (H) et deutérés (D) sans champ appliqué montre que la dépolarisation des muons est principalement due aux couplages avec les spins nucléaires. Droite : évolution en température du taux de dépolarisation sur l’Herbertsmithite et un composé de la même famille. Le ralentissement des fluctuations est très certainement dû aux défauts magnétiques interplans [Kermarrec *et al.*, 2011].

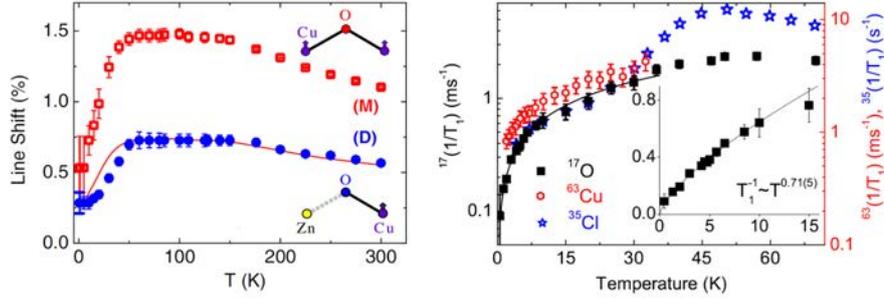


FIGURE 2.5 – Gauche : déplacement du centre des différentes raies ($\sim \chi_{\text{int}}$) en fonction de la température d’après [Olariu *et al.*, 2008]. Deux raies différentes ont été sondées reflétant des substitutions Cu/Zn dans les plans Kagomé. Les points rouges correspondent au cas où un ion oxygène est relié à deux ions cuivre du plan kagomé. Les points bleus au cas où un ion oxygène est relié à un ion cuivre et un ion zinc des plans kagomé. Droite : mesure de l’inverse du temps de relaxation en fonction de la température suivant les différents sondes RMN utilisées d’après [Mendels and Bert, 2011].

de souligner le caractère liquide de spins du fondamental de l’Herbertsmithite avec un continuum d’excitations non gappé ($\Delta < 10$ K). La synthèse de monocristaux a permis de faire des analyses de neutrons plus poussées sur ce composé [Han *et al.*, 2012]. Ces dernières ont aussi montré un continuum d’excitations pouvant être interprété comme un continuum de spinon pointant vers un état fondamental liquide de spins sans gap ou avec un gap inférieur à $J/10$.

La chaleur spécifique est une sonde directe du spectre d’excitations total. Des analyses fines prenant en compte le comportement sous champ magnétique de la chaleur spécifique à basse température [De Vries *et al.*, 2008] ont montré que la courbe de chaleur spécifique kagomé peut être ajustée en loi de puissance avec $\alpha = 1.2$, pointant vers un état fondamental liquide de spins sans gap.

La RMN est une technique permettant de sonder le magnétisme des matériaux de manière locale. Les travaux effectués durant cette thèse se basant en partie sur cette technique, elle sera développée plus en détails dans la partie II. Il s’agit d’une technique puissante permettant de sonder directement le magnétisme des plans kagomé par un choix judicieux du noyau sonde. Par RMN de l’ ^{17}O [Olariu *et al.*, 2008], l’analyse du déplacement du centre des raies (shift) en température a montré que la susceptibilité locale des plans kagomé possède un maximum large de susceptibilité entre 150 K et 50 K ainsi qu’une susceptibilité finie à basse température pointant vers un état liquide de spins sans gap (figure 2.5). De plus, toutes les mesures sur des poudres montrent un comportement du T_1 en loi de puissance en fonction de la température, $1/T_1 \propto T^\alpha$ (figure 2.5) caractéristique d’un comportement liquide de spins sans gap [Imai *et al.*, 2008; Olariu *et al.*, 2008].

La spectroscopie Raman sonde les excitations de basse énergie électroniques et magnétiques. Elle est donc sensible aussi bien aux excitations singulets qu’aux excitations triplets. De plus, cette sonde semble être particulièrement apte à déterminer si un composé kagomé possède un état fondamental liquide de spins ou VBC [Cépas *et al.*, 2008b].

En effet, un système dont le réseau est basé sur des triangles ne brisant aucune symétrie, donc liquide de spins, va avoir des spectres Raman indépendant de la polarisation des photons incidents. Au contraire, si ce même système brise une symétrie, le spectre Raman va dépendre de la polarisation des photons. Une étude faite sur un monocristal [Wulferding *et al.*, 2012] a montré que le spectre ne dépend pas de la polarisation et que la dépendance de l'intensité de diffusion quasiélastique dépend de la température en loi de puissance, $I(\omega \rightarrow 0, T) \propto T^{3/2}$. Les auteurs de cette étude concluent en disant que l'Herbertsmithite est certainement un liquide de spins non gappé.

La conductivité optique permet de sonder directement les excitations des composés en étudiant leur réponse à un pulse laser. Une étude expérimentale [Pilon *et al.*, 2013] appuyée par des analyses poussées [Potter *et al.*, 2013], montre une conductivité optique aux basses fréquences se comportant en loi de puissance par rapport à la fréquence du pulse, $\sigma \propto \omega^{1.4}$ pointant vers un état fondamental liquide de spins sans gap de Dirac $U(1)$. Cette conclusion est toujours controversée, car il semble très difficile de faire la différence entre cet état et l'état \mathbb{Z}_2 possédant un petit gap.

Ainsi, toutes les expériences montrent que l'Herbertsmithite possède un état fondamental **liquide de spins sans gap**.

Déviations au modèle Heisenberg de spins 1/2

Cependant, l'état liquide de spins sans gap n'est pas forcément inhérent au réseau kagomé. En effet l'Herbertsmithite présente plusieurs déviations au modèle de Heisenberg spins 1/2 qui ont été caractérisées par différentes expériences.

Des expériences de RPE, technique permettant de sonder les différents environnements électroniques des matériaux et ainsi de connaître certaines valeurs physiques (anisotropies magnétiques ...), sur une poudre d'Herbertsmithite [Zorko *et al.*, 2008] ont mis en évidence des **interactions Dzyaloshinskii Moriya (DM)**. De plus, des calculs par diagonalisation exacte prenant en compte l'interaction DM ont montré l'existence d'une valeur critique pour l'interaction DM, $D_{\text{crit}} = 0.1 J$, correspondant à une transition quantique entre un état liquide de spins et un état ordonné de Néel sur le réseau kagomé de spins 1/2 [Cépas *et al.*, 2008a]. Les expériences de RPE ont permis de déterminer la valeur de cette interaction dans l'Herbertsmithite, $D_z \approx 0.08 J$, il semblerait donc que ce composé soit proche d'un point critique quantique.

Pour un état liquide de spins, nous nous attendons à ce que la susceptibilité possède un maximum, caractéristique d'un renforcement des corrélations, ce qui a d'ailleurs été observé par RMN de l' ^{17}O sur l'Herbertsmithite. Cependant, la susceptibilité macroscopique mesurée au Squid augmente progressivement jusqu'à 100 mK [Bert *et al.*, 2007]. Ce comportement a été attribué à des **substitutions d'environ 20 % des Zn^{2+} interplans par des Cu^{2+}** magnétiques au comportement quasi paramagnétiques. L'interaction antiferromagnétique entre ces ions interplans et les ions des plans kagomé, ou entre les ions interplans eux même, a été estimée à -1 K donnant une interaction interplan faible par rapport à celle existant dans les plans kagomé $\mathbf{J}_{\text{int}} \sim 0.005 \mathbf{J}$. Les différentes études de neutrons et les études de chaleur spécifique mettent aussi en évidence entre 15 et 20 % de substitutions Zn^{2+} interplans par des Cu^{2+} . De plus, des mesures de diffusion X anormale, utilisée pour évaluer la teneur en zinc ou cuivre sur les différents sites cristallographique, sur un monocristal [Freedman *et al.*, 2010] ont aussi quantifié ces substitutions à 15(2) %.

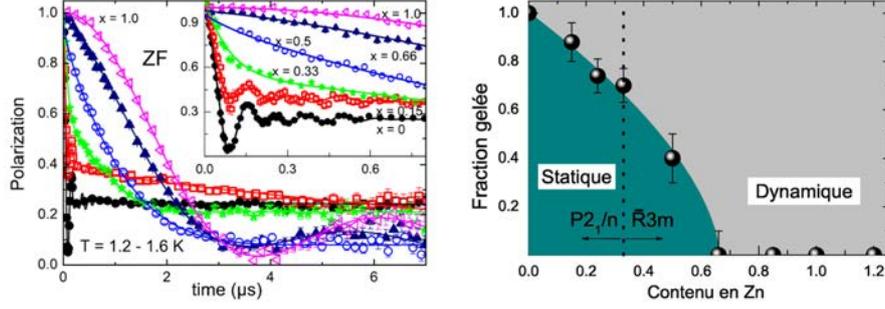


FIGURE 2.6 – Gauche : dépolarisation des muons sans champ appliqué à basse température en fonction de la teneur Zn/Cu dans les composés $\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. La présence d’oscillations ainsi que la dépolarisation rapide aux temps courts pour les fortes teneurs en Cu^{2+} sont caractéristiques de champs gelés dans le matériau. Extrait de [Mendels *et al.*, 2007]. Droite : fraction de l’échantillon gelée en fonction de la teneur en Zinc. Pour une teneur supérieure à $2/3$, tout l’échantillon est dans un état liquide de spins. Extrait de [Kermarrec, 2012].

Enfin, des mesures de μSR sans champ appliqué à basse température ont été effectuées sur des composés $\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ présentant différents dopages ($0.15 \leq x \leq 1$). Ces mesures ont révélé la présence d’une fraction gelée à faible dopage ($x < 2/3$) (figure 2.6), supportant l’idée d’un couplage Cu-Cu faible selon l’axe z .

Les analyses ICP sur tous les composés étudiés ont montré un rapport Zn/Cu proche de $1/3$. Il semble donc que les substitutions des Zn^{2+} interplans par des Cu^{2+} soient accompagnées par des substitutions des Cu^{2+} des plans kagomé par des Zn^{2+} . Ces dernières ont été révélées par des expériences de RMN d’ ^{17}O sur des poudres où deux sites d’oxygènes ont pu être résolus. L’analyse des différentes intensités de ces sites a mis en évidence une **substitution de 6(2) % des Cu^{2+} des plans kagomé par des Zn^{2+}** compatible avec la substitution de 15–20 % des Zn^{2+} interplans par des Cu^{2+} . Cependant les analyses des expériences de diffusion X anormale montrent que la valeur maximale de substitution dans les plans kagomé est de 1(3) % et concluent à l’absence de substitution. Cette expérience, étant en contradiction avec les analyses ICP pour le même échantillon, reste pour l’instant controversée.

En conclusion, l’Herbertsmithite a été étudiée par différentes méthodes qui ont toutes montré que ce composé a un état fondamental liquide de spins sans gap. Néanmoins ces études ont aussi révélé l’existence de déviations à l’hamiltonien de Heisenberg de spins $1/2$ dont l’ordre de grandeur typique est $0.005\text{--}0.1 J$ pouvant être à l’origine de caractère non gappé de l’état fondamental.

2.1.3 Diagrammes de phase de l’Herbertsmithite

Pour mieux comprendre l’influence des déviations sur la stabilisation de l’état fondamental de l’Herbertsmithite, il est intéressant de voir comment ce composé réagit lorsque nous appliquons une contrainte externe, champ magnétique ou pression.

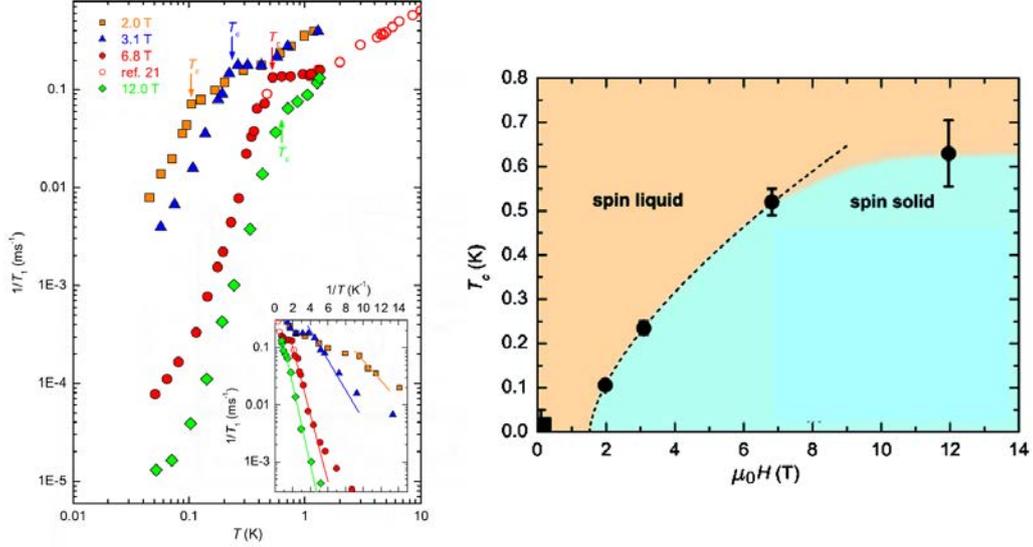


FIGURE 2.7 – Transition sous champ de l’Herbertsmithite entre une phase liquide de spins et une phase gelée. Gauche : mesures de T_1 à très basse température sous différents champs. Insert : T_1 en loi d’Arrhénius supportant l’existence d’un gap. Droite : diagramme de phase champ/température de l’Herbertsmithite. Extraits de [Jeong *et al.*, 2011].

Influence du champ magnétique.

Des études par RMN de ^{17}O ont montré qu’il existe un champ critique $H_C \approx 1.55$ T au delà duquel l’Herbertsmithite stabilise un état fondamental gelé (figure 2.7), indiqué par un fort ralentissement de la dynamique des spins dans les mesures de T_1 [Jeong *et al.*, 2011]. Ce champ étant faible par rapport aux interactions, $\mu_B H_C \ll J/20$, l’Herbertsmithite est peut-être proche d’un point critique quantique. Il est de plus possible que l’application d’un champ magnétique induise une perturbation similaire à celle de l’interaction DM. Cette dernière semblerait donc avoir une forte influence sur la stabilisation de l’état liquide de spins, et pourrait être responsable de la fermeture du gap.

Influence de la pression

Des études ont analysé le comportement de l’Herbertsmithite sous pression avec des expériences de rayons X, de diffusion de neutrons ainsi que de susceptibilité macroscopique [Kozlenko *et al.*, 2012] pour des pressions allant de 0 à 5 GPa et des températures allant jusqu’à 1.4 K. Aucune transition structurale n’a été détectée sur toute la gamme de pressions, seuls les angles et les distances entre les différents atomes changent. Une transition vers un fondamental ordonné de type antiferromagnétique $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ possédant une température de Néel $T_N = 6$ K a été révélée sous une pression de 2.5 GPa (figure 2.8). Cependant ces études suggèrent une diminution de D/J lorsque la pression augmente ce qui est en contraste avec le diagramme de phase obtenu par diagonalisation exacte [Cépas *et al.*, 2008b] où les composés Kagomé présentent une phase ordonnée $Q = 0$ pour $D/J > 0.1$ alors que l’interaction DM dans l’Herbertsmithite à pression ambiante a été évaluée à $0.08 J$. Néanmoins des études de champ moyen prenant en compte l’interaction DM et des opérateurs de spins sous la forme de bosons de Schwinger permettent

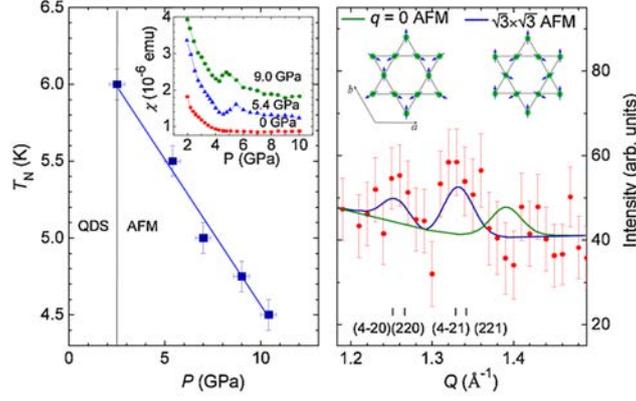


FIGURE 2.8 – Transition de l’Herbertsmithite sous pression. Extrait de [Kozlenko *et al.*, 2012]. Gauche : évolution de la température de transition en fonction de la pression appliquée. La décroissance en champ de la température de Néel vient du fait de la décroissance de J lorsque la pression augmente. Insert : susceptibilité macroscopique à différentes pressions : on remarque la présence d’un pic sous forte pression révélant un ordre antiferromagnétique. Droite : diffusion de neutrons sous une pression de 2.7 GPa. Les données sont mieux ajustées pour un ordre antiferromagnétique $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

d’expliquer ce comportement [Messio *et al.*, 2010] si l’on suppose que la densité bosonique S augmente avec la pression. Ce comportement révèle une relation complexe entre l’interaction DM et les fluctuations quantiques (possible ordre par le désordre).

Ainsi, il est maintenant admis que l’Herbertsmithite possède un état fondamental liquide de spins sans gap. Néanmoins, des expériences plus poussées sur les monocristaux par exemple par RMN de ^{17}O , semblent nécessaires afin de mieux comprendre l’influence des déviations sur la stabilisation de l’état fondamental de l’Herbertsmithite, notamment l’influence de l’interaction DM et des anisotropies dans les interactions des plans kagomé.

2.2 Composés liquide de spins

Plusieurs systèmes bidimensionnels possédant un état fondamental liquide de spins ont été découverts récemment. Nous diviserons ces systèmes en deux parties, ceux basés sur un réseau de triangles à côtés partagés (triangulaires) et ceux basés sur un réseau de triangles à sommets partagés (kagomé). Le tableau 2.1 résume les différents composés connus ainsi que les principales déviations à l’hamiltonien de Heisenberg de spins 1/2 dans chacun de ces composés.

2.2.1 Composés liquide de spins triangulaires

Théoriquement il est impossible d’avoir des composés liquide de spins sur des réseaux triangulaires avec côtés partagés si la physique est due à des interactions Heisenberg entre spins 1/2 premiers voisins. Cependant, certains composés isolants de Mott très proches d’une transition métal isolant dont la physique est mieux décrite par le modèle

de Hubbard :

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) + U \sum_i n_{i,\downarrow} n_{i,\uparrow} \quad (2.1)$$

où i (j) représentent le site i (j), $\sigma = \uparrow, \downarrow$ le spin, c^\dagger (c) l'opérateur de création (annihilation) d'un fermion, n_σ le nombre de fermion de spin σ , t le paramètre de saut et U la répulsion coulombienne, ne présentent pas de brisure spontanée de symétrie jusqu'aux plus basses températures atteintes.

EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂. Il s'agit d'un composé organique, où dmit signifie 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate, Me le groupement méthyl et Et le groupement éthyl, dont les spins $S = 1/2$ sont portés par des dimères de Pd(dmit)₂ arrangés sur un réseau triangulaire (figure 2.9). Ce composé présente des interactions antiferromagnétiques fortes, $J \approx -230$ K, et aucun signe de transition n'a été trouvé sur sa susceptibilité macroscopique [Itou *et al.*, 2008]. La susceptibilité présente un pic large à 50 K, caractéristique du renforcement des corrélations antiferromagnétiques. D'un côté, plusieurs mesures montrent un comportement liquide de spins sans gap dans le spectre d'excitations : les mesures de chaleur spécifique montrent un comportement linéaire en température [Yamashita *et al.*, 2011] tout comme celles de transport thermique [Yamashita *et al.*, 2012] et les mesures d'ultrason ne permettent pas de mettre en évidence des excitations gappées [Poirier *et al.*, 2014] tout comme la spectroscopie Raman [Nakamura *et al.*, 2015]. D'un autre côté, des expériences de temps de relaxation par RMN du ¹³C ont révélé une anomalie vers 1 K attribuée à un probable gap dans le spectre d'excitations magnétiques [Itou *et al.*, 2011] (figure 2.9). Cette divergence entre les expériences pourrait être comprise en fonction des excitations sondées, la RMN ne sondant que les excitations magnétiques. Il est possible d'avoir un spectre d'excitations exotique où les excitations non magnétiques ne sont pas gappées et les excitations magnétiques sont gappées. Néanmoins, la courbe de T_1 présentée ici semble montrer un pic qui pourrait être caractéristique d'une transition. Une étude par RMN sous différents champs magnétiques pourrait permettre de statuer entre un comportement dû à une transition induite sous champ magnétique ou un comportement dû au caractère gappé des excitations. De plus, des mesures de spectroscopie par absorption d'électron ont montré que le composé était un isolant de Mott proche d'une transition métal/isolant [Ge *et al.*, 2014]. Il est donc possible que la physique sous-jacente à la stabilisation de l'état liquide de spins dans ce matériau soit plus complexe que celle venant de la simple frustration des interactions.

$\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$. Il s'agit d'un autre composé organique, où BEDT-TTF signifie bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene, dont les spins 1/2 sont portés par des groupements BEDT-TTF qui se dimérisent sur un réseau triangulaire quasi-isocèle (figure 2.10). Ce composé présente des interactions antiferromagnétiques fortes avec une constante de couplage $J = -250$ K et aucun signe de transition magnétique n'a été trouvé jusqu'à 35 mK par des expériences de RMN du proton [Shimizu *et al.*, 2003]. De plus, ces expériences ont révélé un temps de relaxation en loi de puissance en fonction de la température, ce qui est caractéristique d'un spectre d'excitations non gappé. La chaleur spécifique à basse température de ce composé est telle que $C_v = \gamma T$, caractéristique aussi d'un état liquide de spins sans gap [Yamashita *et al.*, 2008b]. La susceptibilité présente un maximum large entre 70 K et 50 K ainsi qu'une valeur finie à basse température, signe d'un comportement sans gap. De plus, des expériences de μSR sans champ appliqué ne

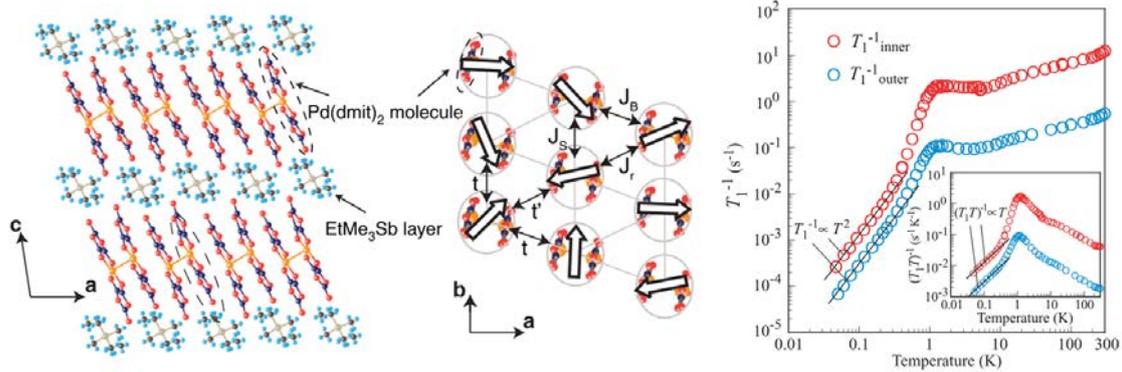


FIGURE 2.9 – Gauche : structure de $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$: les dimères de $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ sont arrangés en couches triangulaires séparées entre elles par des molécules de EtMe_3Sb . Centre : zoom sur les couches triangulaires. Les triangles de dimères sont quasiment isocèles. Extraits de [Ge *et al.*, 2014]. Droite : évolution en température du taux de relaxation sondé par RMN du ^{13}C . "inner" et "outer" correspondent aux atomes de carbone situés à l'intérieur et à l'extérieur des dimères. Extrait de [Itou *et al.*, 2011].

montrent aucun signe de gel de spins jusqu'à 20 mK [Ohira *et al.*, 2006]. Néanmoins, une anomalie existe à basse température caractérisée par une bosse dans la chaleur spécifique, le temps de relaxation par RMN du ^{13}C [Shimizu *et al.*, 2006] et la conductivité thermique [Yamashita *et al.*, 2008a]. Cette anomalie est accompagnée d'un changement dans les paramètres de mailles [Manna *et al.*, 2010]. Des expériences de RPE expliquent cette anomalie par la présence d'interactions DM [Padmalekha *et al.*, 2015]. De plus, ce composé est proche d'une transition supraconductrice, en effet sous l'effet d'une faible pression, 0.35 GPa, ce matériau devient supraconducteur avec une température critique de $T_C = 3.9$ K [Komatsu *et al.*, 1996]. Enfin, une étude faite par μSR sous champs transverses a permis d'établir un diagramme de phase température/champ appliqué complet faisant apparaître plusieurs points critiques quantiques ainsi qu'une transition de type condensat de Bose Einstein entre les états liquide de spins et antiferromagnétique ordonné à très faible champ [Pratt *et al.*, 2011] (figure 2.10).

Ainsi, ces composés bien qu'étant régis par une physique différente de l'Herbertsmithite, ont un état fondamental liquide de spins sans gap.

2.2.2 Composés liquide de spins kagomé

Les composés kagomé de spins 1/2 semblent être théoriquement les plus aptes à stabiliser un état liquide de spins. Les études sur l'Herbertsmithite ont montré que ce composé présente plusieurs défauts. Ces dernières années, de nombreuses recherches se sont focalisées sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés kagomé de spins 1/2 présentant un état fondamental liquide de spins.

Les composé dérivés de l'Herbertsmithite

Mg-Herbertsmithite. Le Mg-Herbertsmithite possède la même structure cristallographique que l'Herbertsmithite, la différence vient de la substitution du zinc par du

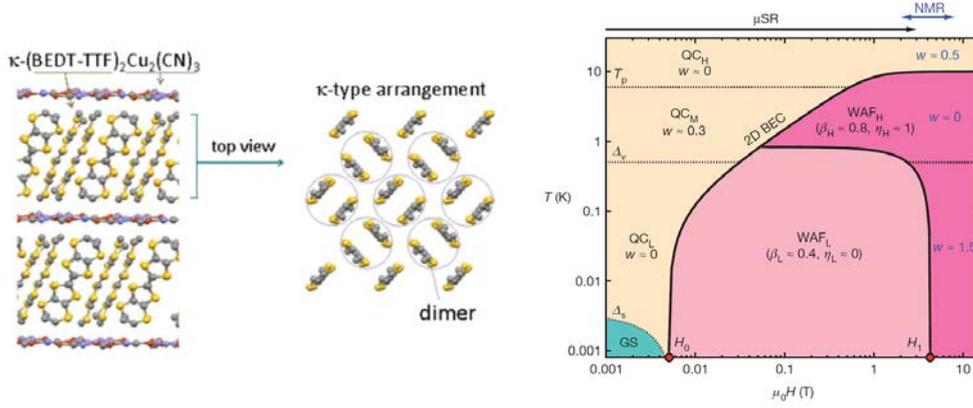


FIGURE 2.10 – Gauche : structure de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$: les dimères BEDT-TTF sont arrangés en couches triangulaires séparées entre elles par des couches inorganiques Cu $_2$ (CN) $_3$. Extrait de [Sheo, 2010]. Droite : diagramme de phase température/champ. Ce diagramme montre la présence de deux points critiques quantiques et de quatre grandes régions distinctes. Une région liquide de spins gappé (GS), une région quantique critique (QC), et deux régions antiferromagnétiques ordonnées (WAF). Extrait de [Pratt *et al.*, 2011].

magnésium. Le magnésium ayant un facteur de structure différent de celui du cuivre, il est beaucoup plus simple de les différencier par rayons X. Les différentes études par μ SR, rayons X et de susceptibilité ont montré un comportement liquide de spins similaire à l'Herbertsmithite [Colman *et al.*, 2011a; Kermarrec *et al.*, 2011] avec des interactions antiferromagnétiques de l'ordre de $J \sim -190$ K. De plus, ce composé présente des substitutions Mg $^{2+}$ /Cu $^{2+}$ dans les plans kagomé et entre les plans kagomé avec une interaction $J_{int} = -1$ K. Pour une analyse extensive des expériences de μ SR sur ce composé, le lecteur pourra se reporter à [Kermarrec, 2012].

CdCu $_3$ (OH) $_6$ Cl $_2$. Comme pour le Mg-Herbertsmithite, l'intérêt de ce composé est de changer l'atome de zinc dans l'Herbertsmithite afin de mieux pouvoir distinguer les atomes de cuivre et les atomes de cadmium non magnétiques aux rayons X. Du fait du rayon ionique du cadmium trop éloigné de celui du zinc (0.95 Å et 0.74 Å respectivement), le CdCu $_3$ (OH) $_6$ Cl $_2$ ne se cristallise pas dans la même structure que l'Herbertsmithite [McQueen *et al.*, 2011]. Néanmoins, ce composé forme un réseau kagomé de cuivre distordu, deux sites cristallographiques pour les ions Cu $^{2+}$ ont été trouvés, les Cu $_1$ sont reliés à 6 oxygènes (4 liaisons telles que $d_{CuO} \approx 2$ Å et 2 liaisons telles que $d_{CuO} \approx 2.6$ Å), les Cu $_2$ à 4 oxygènes ($d_{CuO} \approx 2$ Å) et 2 cadmiums ($d_{CuCd} \approx 2.9$ Å) (figure 2.11). Malgré cela, les mesures de susceptibilité magnétique n'ont révélé aucun signe de transition jusqu'à 2 K en dépit d'une température de Curie Weiss de ~ 150 K.

Kapellasite/Haydéite Ces deux composés sont polymorphes de l'Herbertsmithite et du Mg-Herbertsmithite. Ils ne possèdent pas la même structure magnétique mais possèdent tout de même un réseau kagomé 2D d'ions Cu $^{2+}$ S=1/2 non distordu [Colman *et al.*, 2008, 2010] (figure 2.12). La Kapellasite présente un caractère liquide de spins sans gap sondé par μ SR jusqu'à 20 mK et diffusion de neutrons [Fåk *et al.*, 2012]. Par rapport à l'Herbertsmithite, ces composés présentent des valeurs d'angles (Cu-OH-Cu) plus faible, 104.5°, amenant à une réduction de la valeur de l'interaction antiferromagnétique voire

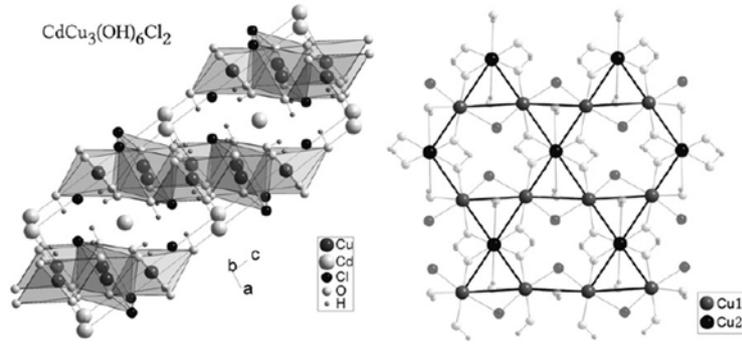


FIGURE 2.11 – Gauche : structure de $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. Droite : vue de face des plans kagomé distordus. Extrait de [McQueen *et al.*, 2011].

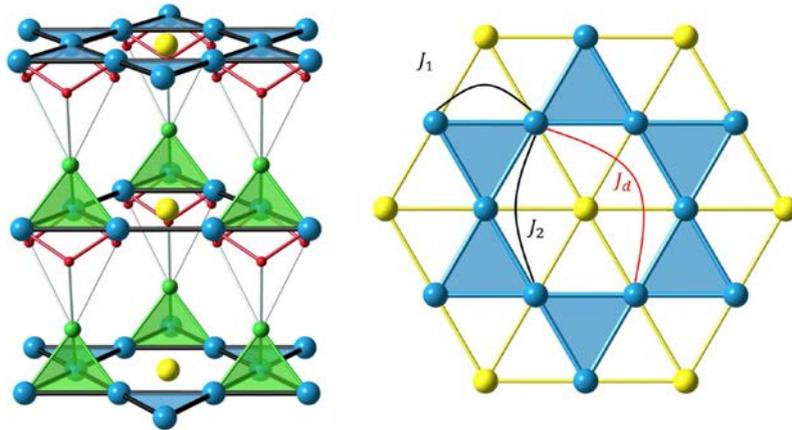


FIGURE 2.12 – Gauche : structure de la Kapellasite : les ions Cl^- sont en vert, les ions Zn^{2+} en jaune, les ions Cu^{2+} sont en bleu et le groupement OH^- en rouge. Contrairement à l’Herbertsmithite, les couplages entre plans kagomé ne s’effectuent pas via des ions Zn^{2+} mais via les liaisons faibles Cl-OH . Droite : réseau magnétique de la Kapellasite. Il y a trois interactions principales, J_1 , J_2 et J_d . Extraits de [Kermarrec, 2012].

une interaction premier voisin ferromagnétique. De plus, les analyses fines de la chaleur spécifique et de la susceptibilité intrinsèque aux plans kagomé sondée par RMN du ^{35}Cl ont montré que plusieurs couplages, J_1 , J_2 et J_d sont à prendre en compte dans ce matériau [Bernu *et al.*, 2013]. En étudiant les différentes valeurs des couplages il semble que ce composé stabilise un état liquide de spins chiral appelé CUBOC2 qui est réminiscent de l’état ordonné classique [Messio *et al.*, 2011]. Enfin des analyses plus poussées de RMN et de RPE ont montré une forte dilution des plans kagomé ($\sim 27\%$) ainsi qu’une anisotropie des interactions qui n’est pas principalement due aux interactions DM [Kermarrec *et al.*, 2014]. L’Haydeite quant à elle présente la même structure que la Kapellasite mais s’ordonne à 4.2 K. Ainsi, la Kapellasite ouvre une voie intéressante pour stabiliser un état liquide de spins, la frustration par les interactions sur les réseaux kagomé. Pour plus de détails sur ce composé le lecteur pourra se reporter à [Kermarrec, 2012].

$\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4$. Ce matériau a été récemment synthétisé et ses principales caractéristiques

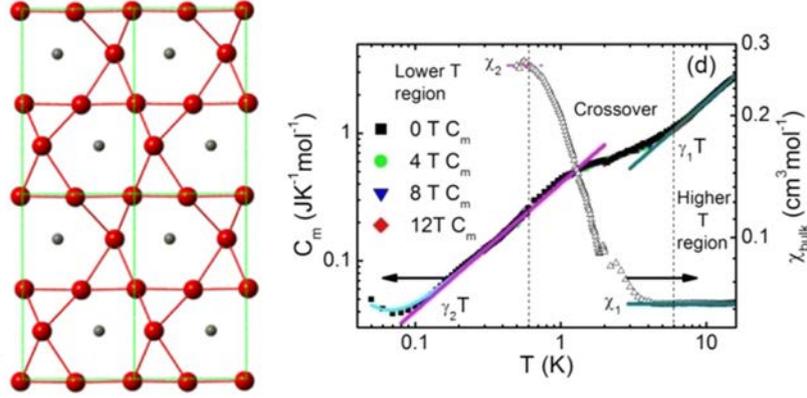


FIGURE 2.13 – Gauche : structure magnétique de $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4$. Les ions Cu^{2+} sont en rouge et les ions Zn^{2+} en noir. Droite : chaleur spécifique magnétique du composé. On remarque deux parties linéaires sur différentes gammes de température. La susceptibilité augmente fortement dans la partie de cross-over. Extraits de [Li *et al.*, 2014].

téristiques thermodynamiques ont été étudiées [Li *et al.*, 2014]. Bien que la synthèse soit fortement inspirée de celle de l’Herbertsmithite, ce composé cristallise dans une toute autre configuration. Les ions Cu^{2+} forment un réseau kagomé basé sur des triangles très anisotropes et les ions Zn^{2+} sont dans le même plan que ces derniers (figure 2.13). La susceptibilité magnétique ne présente aucun signe de mise en ordre malgré une température de Curie Weiss d’environ 79 K. Les mesures d’aimantation, de chaleur spécifique ainsi que les affinements de structures ont montré la présence de défauts provenant d’ions Cu^{2+} quasiment libres ($\sim 7\%$). L’analyse de la chaleur spécifique a montré un comportement de la partie magnétique linéaire en température jusqu’à 50 mK indiquant un comportement liquide de spins sans gap. De plus, d’après les mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité il semble qu’une autre phase quantique exotique se développe dans la gamme de température allant de 6 K à 15 K. Des investigations plus poussées semblent nécessaires, notamment pour comprendre l’apport de l’anisotropie dans les plans kagomé et si cette dernière peut être reliée au comportement exotique à basse température.

Barlowite. Récemment synthétisée, la Barlowite de formule $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ présente un caractère frustré. Trois ions Cu^{2+} forment un plan kagomé, couplés par superéchange via des atomes d’oxygène conduisant à des interactions antiferromagnétiques $J \approx -180$ K [Han *et al.*, 2014] (figure 2.14). Les plans kagomé sont couplés entre eux par d’autres ions Cu^{2+} interplans. Le couplage semble faible mais ferromagnétique tel que $J'/J = -0.1$. Contrairement à la Clinoatacamite¹, les plans kagomé sont alignés entre eux selon l’axe c , étant de ce fait beaucoup plus éloignés. Les mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité ont montré une transition vers un ordre à longue distance à $T_N = 15$ K. Cette transition est certainement due aux couplages interplans. Néanmoins, il sera peut-être possible de doper ce matériau en ions non magnétiques permettant ainsi de potentiellement synthétiser des composés liquide de spins (comme pour la Clinoatacamite et l’Herbertsmithite). Du fait de la grande distance entre plans kagomé, l’insertion d’ions de grand rayon tel que le Cd^{2+} semble plus facile. Cependant, des calculs récents ont

1. Composé parent de l’Herbertsmithite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$

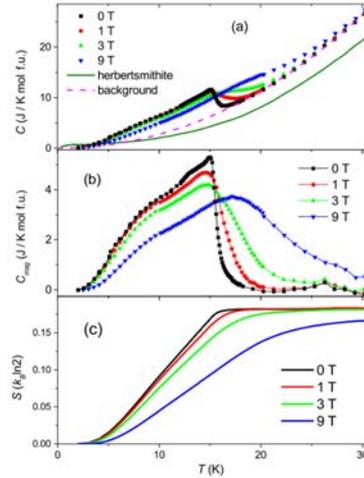
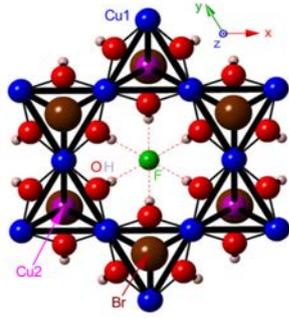


FIGURE 2.14 – Gauche : plans kagomé dans la Barlowite. Droite : a) chaleur spécifique totale sous différents champs. b) chaleur spécifique magnétique après soustraction des phonons. c) entropie magnétique. Les pics dans la chaleur spécifique pointent une transition vers un état ordonné à 15 K. Extraits de [Han *et al.*, 2014].

montré que doper avec des ions autres que Zn^{2+} ou Mg^{2+} risque de changer la structure du matériau [Liu *et al.*, 2015].

Au delà des cuprates

Les composés à base de vanadium. Récemment un composé présentant un réseau kagomé de spins $1/2$ à base de V^{4+} a été synthétisé $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$ [Aidoudi *et al.*, 2011](DQVOF). Ce composé présente des interactions antiferromagnétiques avec $J \sim -65$ K et aucun signe de moment magnétique gelé jusqu'à 20 mK [Clark *et al.*, 2013]. C'est pour le moment le seul composé kagomé de spins $1/2$ dont le réseau magnétique n'est pas basé sur des Cu^{2+} . Son étude représente une part importante de ce travail de thèse et fera l'objet de la partie III. D'autres composés de cette famille des vanadates fluorés ont été synthétisés plus récemment en changeant la molécule organique conduisant à des structures légèrement différentes. Nous les avons étudiés par μSR et aucun signe de gel magnétique n'a été observé jusqu'à 40 mK. Ces études n'étant encore pas complètement analysées nous ne les présenterons pas dans ce manuscrit. Notons qu'un composé de cette famille présentant un réseau Kagomé à base de V^{3+} $S = 1$, $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{V}_3\text{F}_{12}]$ a aussi récemment été synthétisé [Aidoudi *et al.*, 2014]. Nous avons étudié ce composé par chaleur spécifique et μSR , nous présenterons les résultats de ces études dans la partie IV.

Ainsi, la plupart des composés liquide de spins bidimensionnels existants présentent un caractère liquide de spins sans gap. Cependant, aucun de ces composés ne présente une structure magnétique parfaite sans déviations à l'hamiltonien de Heisenberg de spins $1/2$ (tableau 2.1). L'étude de ces nouveaux composés est donc primordiale pour comprendre la physique intrinsèque des plans kagomé de spins $1/2$. Nous présenterons dans la suite des études par sondes locales (RMN et μSR) des nouveaux composés de la famille des vanadates fluorés.

| Composé | Origine du magnétisme | Réseau | Déviations à Heisenberg $S = 1/2$ | Références Principales |
|--|--------------------------------|--------------|--|---|
| Herbertsmithite $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ | Cu^{2+} | kagomé | Substitutions Zn/Cu Interaction DM Proximité d'un point critique | [Shores <i>et al.</i> , 2005] [Mendels <i>et al.</i> , 2007] [Han <i>et al.</i> , 2012] |
| Mg-Herbertsmithite $\text{MgCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ | Cu^{2+} | kagomé | Substitutions Mg/Cu Interaction DM Proximité d'un point critique | [Colman <i>et al.</i> , 2011a] [Kermarrec <i>et al.</i> , 2011] |
| $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ | Cu^{2+} | kagomé | Distorsion des plans Certainement Interaction DM | [McQueen <i>et al.</i> , 2011] |
| Kapellasite $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ | Cu^{2+} | kagomé | Interactions au delà des premiers voisins en compétition | [Colman <i>et al.</i> , 2008] [Fåk <i>et al.</i> , 2012] |
| $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4$ | Cu^{2+} | kagomé | Triangles anisotropes Pas de mesures sur les interactions DM | [Li <i>et al.</i> , 2014] |
| Barlowite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ | Cu^{2+} | kagomé | Mise en ordre à 15 K Composés de la même famille candidats liquide de spins? | [Han <i>et al.</i> , 2014] |
| DQVOF $[\text{NH}_4]_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$ | V^{4+} | kagomé | Voir Partie III | [Aidoudi <i>et al.</i> , 2011] [Clark <i>et al.</i> , 2013] |
| $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ | $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ | Triangulaire | Modèle de Hubbard | [Itou <i>et al.</i> , 2008] [Itou <i>et al.</i> , 2011] |
| $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ | $(\text{BEDT-TTF})_2$ | Triangulaire | Modèle de Hubbard | [Shimizu <i>et al.</i> , 2003] [Pratt <i>et al.</i> , 2011] |

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des composés liquides de spins $S = 1/2$ en 2 dimensions.

Deuxième partie

RMN et μ SR : des sondes locales du
magnétisme

Chapitre 3

RMN

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN) a été découvert en 1946 par Bloch et Purcell. Il s'agit d'une technique d'investigation fine utilisée dans de nombreux domaines : physique, biologie, chimie, médecine ... Une des applications les plus connues de la RMN est l'imagerie médicale par résonance magnétique (IRM). Dans cette partie, nous allons développer les bases théoriques et pratiques nécessaires à la compréhension des mesures RMN du solide présentées dans ce manuscrit. Pour une étude plus complète de ce phénomène le lecteur pourra se reporter à [Aragam, 1961; Slichter, 1978].

Nous allons dans un premier temps décrire les principes de bases nécessaires à la compréhension d'une expérience de RMN. Nous présenterons aussi le dispositif expérimental nécessaire pour réaliser cette expérience. Dans un second temps, nous développerons en détails les différentes interactions locales entre le spin d'un noyau et son environnement. De cette étude, nous montrerons comment, en analysant les différentes expériences possibles par RMN, nous pouvons connaître les caractéristiques locales du magnétisme ainsi que le spectre d'excitations magnétiques du matériau étudié.

3.1 Principes de base

3.1.1 Effet Zeeman

La RMN se base sur l'effet Zeeman. Considérons un spin nucléaire \vec{I} auquel on associe un moment magnétique $\vec{\mu} = \gamma_n \hbar \vec{I}$ où γ_n est le facteur gyromagnétique. Les principes de la mécanique quantique stipulent que le spin est quantifié : il ne peut prendre que des valeurs entières ou demi entières. Si l'on applique un champ magnétique selon l'axe z , $\vec{H} = H_0 \vec{e}_z$, nous obtenons une levée de dégénérescence de l'état fondamental :

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar H_0 I_z \quad (3.1)$$

$$E_m = -\gamma_n \hbar H_0 m \text{ où } m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I \quad (3.2)$$

L'énergie entre deux niveaux consécutifs vaut donc $\Delta E = \gamma_n \hbar H_0$. Lorsque le système est excité à la fréquence de résonance $\nu_0 = \gamma_n H_0 / 2\pi$ des transitions entre les différents niveaux d'énergie ont lieu (figure 3.1). La technique de RMN permet de mesurer les écarts d'énergie entre les niveaux en balayant le champ appliqué (respectivement

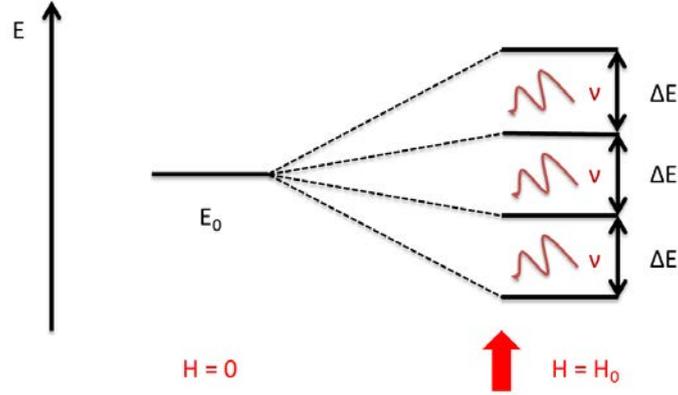


FIGURE 3.1 – Effet Zeeman : levée de dégénérescence du niveau fondamental sous un champ appliqué. L’application d’une onde électromagnétique de fréquence ν produit des transitions entre les différents niveaux d’énergie.

la fréquence irradiante) avec une fréquence irradiante fixe (respectivement un champ fixe). L’équation (3.1) fait apparaître le facteur gyromagnétique propre à chaque noyau ($^{17}\text{O} \gamma/2\pi = 5.772 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$, $^{19}\text{F} \gamma/2\pi = 40.053 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$), la technique de RMN permet donc de sonder les différents noyaux indépendamment les uns des autres.

À température finie, la population des niveaux d’énergie Zeeman est donnée par la fonction de distribution de Boltzmann :

$$N_m = N_0 \frac{e^{\gamma_m \hbar H_0 m / k_B T}}{\sum_m e^{\gamma_m \hbar H_0 / k_B T}} \quad (3.3)$$

En absence de champ extérieur, chaque niveau d’énergie est peuplé par $N_0/(2m + 1)$ spins, l’aimantation macroscopique résultante $M = N \langle \mu \rangle$ est donc nulle. En présence d’un champ magnétique, les niveaux d’énergie sont différemment peuplés, et l’aimantation macroscopique a une valeur finie. Les spins nucléaires interagissent très peu entre eux, les calculs de champs moyen dans l’état paramagnétique nucléaire aboutissent à l’expression de Curie :

$$M = \frac{N_0 \gamma_n^2 \hbar^2 I(I + 1) H_0}{3k_B T} \quad (3.4)$$

L’aimantation, et donc le signal RMN proportionnel à cette dernière, évoluent en fonction des paramètres expérimentaux, champ magnétique et température. Le signal RMN est plus important lorsque le champ appliqué est fort et la température faible.

3.1.2 RMN pulsée

La grande majorité des spectres RMN obtenus aujourd’hui le sont grâce à la technique dite de **RMN pulsée**. Dans cette technique, une bobine créant un petit champ magnétique alternatif $\vec{H}_1(t)$ ($H_1 \approx 50 \text{ G}$) oscillant à la pulsation ω et perpendiculaire au champ magnétique principal \vec{H}_0 permet de manipuler l’aimantation du spin nucléaire.

Ce champ peut être décomposé en deux parties H_1^+ et H_1^- tournant respectivement à la vitesse de rotation $+\omega$ et $-\omega$. Le champ de vitesse de rotation positive étant loin de la résonance nous le négligerons par la suite. Si l'on considère l'évolution classique du moment magnétique nous obtenons :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma_n \vec{\mu} \wedge \left(\vec{H}_0 + \vec{H}_1^-(t) \right) \quad (3.5)$$

En se plaçant dans le référentiel tournant $\mathcal{R}'(x', y', z')$ tel que z' est confondu avec z et ayant un vecteur de rotation $\vec{\Omega} = -\omega \vec{e}_z$, le champ $\vec{H}_1^-(t)$ est alors fixe et supposé suivant l'axe x' . En notant $\omega_0 = \gamma_n H_0$ nous avons :

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_{\mathcal{R}'} = \vec{\mu} \wedge \left(\omega_0 \vec{e}_z - \omega \vec{e}_z + \gamma_n \vec{H}_1^-(t) \right) \quad (3.6)$$

Ainsi, à la résonance $\omega = \omega_0$, le moment magnétique subit uniquement l'influence du champ magnétique fixe dans le repère tournant $\vec{H}_1^-(t)$ et précesse autour de ce champ. Il est alors possible de basculer les spins dans le plan transverse en appliquant un pulse dit $\pi/2$ tel que $\gamma_n H_1^- t = \pi/2$. Cependant, ces équations ne prennent pas en compte les processus de relaxation permettant au système de retourner à l'équilibre. Dans une approche classique les lois de Bloch régissent l'évolution de l'aimantation :

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \gamma_n H_0 M_y(t) - \frac{M_x(t)}{T_2} \quad (3.7)$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = -\gamma_n H_0 M_x(t) - \frac{M_y(t)}{T_2} \quad (3.8)$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \quad (3.9)$$

où M_0 représente l'aimantation à l'équilibre, T_1 le temps de relaxation spin réseau et T_2 le temps de relaxation spin-spin. T_1 est associé au temps de relaxation longitudinal et correspond au temps de retour à l'équilibre thermodynamique de l'aimantation. T_2 est associé au temps de relaxation transverse et est caractéristique du temps nécessaire pour que les spins perdent leur cohérence de phase. Souvent en RMN des solides $T_2 \ll T_1$. Pour nos échantillons fluorés les temps caractéristiques sont de l'ordre de 100 μs et 10 ms pour T_2 et T_1 .

Théoriquement, un simple pulse $\pi/2$ suffit pour détecter un signal RMN par la force électromotrice (fem) induite dans la petite bobine lors du retour lent à l'équilibre des spins. Il s'agit du signal sondé lorsque les champs magnétiques locaux sont très faibles. On le détecte facilement dans les liquides par exemple. Dans les faits, les spins sondent un champ magnétique $H_0 + \delta H_{\text{loc}}$ où δH_{loc} représente les champs locaux au voisinage de chaque spin. Dans le cas d'une distribution inhomogène de champs locaux tous les spins ne précessent pas à la même vitesse. Le signal décroît alors sur une période typique T_2^* , temps de relaxation transverse effectif. Les inhomogénéités de champ étant fortes dans les solides, elles dominent souvent le temps de relaxation transverse effectif, $T_2^* \propto \langle \delta H_{\text{loc}} \rangle^{-1/2} \ll T_2$. De plus, les pulses envoyés ont une grande puissance ($\sim 100 \text{ W} \rightarrow 1 \text{ kW}$), l'électronique est donc saturée juste après le pulse. Il existe ainsi un temps mort d'environ 10 μs pendant lequel le signal devient impossible à mesurer.

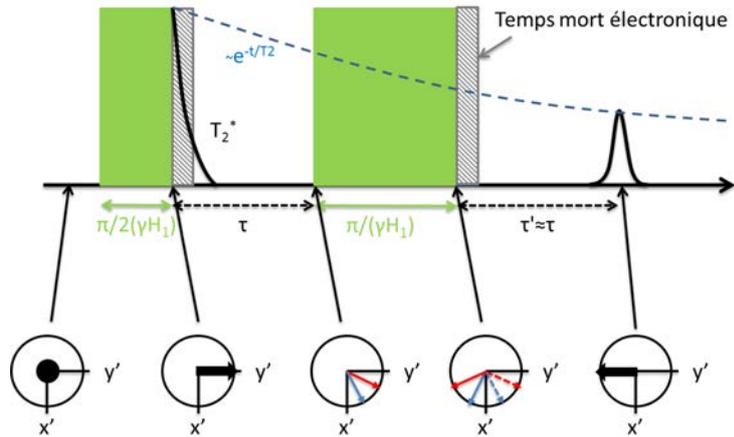


FIGURE 3.2 – Représentation de la technique des séquences de pulses en RMN : séquence $\pi/2$ - π

Cependant, les spins restant en cohérence de phase sur le temps caractéristique T_2 , l'application d'un pulse π basculant les spins de 180° dans le plan transverse permet de les refocaliser. Notons que cette technique ne permet pas de refocaliser les spins ayant déjà perdu leur cohérence de phase, le signal perd donc en intensité. Cette perte de signal peut être un atout dans la caractérisation des spectres RMN complexes, elle permet de faire des mesures de contraste que nous détaillerons dans la suite.

La détection du signal RMN va donc se dérouler en plusieurs étapes résumées sur la figure 3.2 :

- Nous appliquons un pulse $\pi/2$ permettant de basculer les spins dans le plan transverse.
- Nous attendons un temps τ durant lequel chaque spin va précesser à sa vitesse propre.
- Nous appliquons un pulse π qui va basculer les spins à 180° , leur permettant ainsi de se rephaser.
- Après un nouveau temps d'attente τ , tous les spins sont refocalisés, il est donc possible de détecter un signal RMN. Nous observons alors un **écho de spin**.

Notons le double rôle de la petite bobine, permettant aussi bien d'exciter l'échantillon que de réceptionner le signal.

3.1.3 Spectre RMN

Le spectre RMN est le spectre obtenu en mesurant les différents échos selon la fréquence d'irradiation ou le champ appliqué H_0 . Il s'agit d'un histogramme du magnétisme environnant les noyaux sondés, c'est le spectre d'absorption $\chi''(\nu)$ du système. En pratique, nous appliquons une impulsion, généralement rectangulaire, de durée Δt . Nous allons donc sonder toute une gamme de fréquences centrée sur ν_{ref} , fréquence de référence de la cavité radiofréquence, représentée dans le cas d'un pulse rectangulaire par la distribution $\text{sinc}[\pi\Delta t(\nu - \nu_{\text{ref}})]$. Ainsi, la largeur de fréquence irradiée lors d'une mesure dépend de deux facteurs, la largeur de fréquence due à l'application du pulse, $\Delta\nu \propto 1/\Delta t$, et la largeur de la cavité produite par le circuit bouchon de la tête de mesure. Dans la

pratique, le facteur limitant est généralement la largeur des pulses, de l'ordre de 1 à 10 μs ($\Delta\nu$ de 6 à 0.6 MHz), la largeur de la cavité variant de 0.5 à 10 MHz selon la fréquence sondée. Si l'effet de filtre provenant de ces deux processus est représenté par la fonction $f(\nu)$, l'aimantation mesurée selon l'axe de la bobine est :

$$M(t) = M_0 \int d\nu \chi''(\nu) e^{2i\pi\nu t} f(\nu) \quad (3.10)$$

Le signal, après amplification, est démodulé puis détecté sur deux voies A et B, en phase et en quadrature de phase par rapport à la fréquence de référence. La partie basse fréquence s'écrit alors $S = S_A + iS_B$ et :

$$S(t) \propto \int d\nu [\chi'' f](\nu) e^{2i\pi[(\nu - \nu_{\text{ref}})t + \phi]} \quad (3.11)$$

Ainsi nous pouvons relier le signal mesuré expérimentalement au spectre d'absorption par la transformée de Fourier (TF) :

$$\chi'' f(\nu) = TF [S(t) e^{2i\pi\nu_{\text{ref}} t}] \quad (3.12)$$

Dans le cas des spectres fins, c'est à dire dont la largeur est inférieure à la largeur caractéristique de $f(\nu)$, on peut obtenir l'intégralité du signal d'absorption par une simple TF de l'écho et l'effet de filtre peut être négligé. Dans les cas que nous étudions, les spectres sont souvent larges, il est donc impossible d'avoir le spectre total en une seule TF et l'effet de filtre devient important. Deux méthodes existent alors pour obtenir le spectre RMN total. Pour ces deux méthodes il est possible de sonder le spectre total en balayant le champ (ou la fréquence d'irradiation) en gardant la fréquence d'irradiation (ou le champ) fixe. La première méthode consiste à prendre des mesures à différents champs (ou différentes fréquences d'irradiations) et ensuite à recombinaison les différentes TF obtenues [Clark *et al.*, 1995]. Cette méthode nécessite de bien prendre en compte l'effet de filtre mais permet de mesurer très finement les singularités du spectre. La seconde méthode consiste à calculer l'intégrale du signal sur chaque voie pour chaque champ H (ou fréquence ν). Le spectre est donné par :

$$\chi''(H, \nu) \propto \left(\left[\int S_A(t) dt \right]^2 + \left[\int S_B(t) dt \right]^2 \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

Le spectre RMN est alors la courbe constituée des points $[H_0; \chi''(H_0)]$ (ou $[\nu_0; \chi''(\nu_0)]$).

Notons que les expériences faites en gardant un champ fixe sont particulièrement utiles pour étudier le déplacement des raies en fonction de la température. Les expériences faites en gardant une fréquence d'irradiation fixe permettent quand à elle d'avoir la même cavité radiofréquence pour toute la durée de l'expérience, nous pouvons donc garder la même chaîne électronique durant toute l'expérience. Les paramètres expérimentaux restant les mêmes durant ces mesures, elles sont particulièrement utiles pour comparer les différentes intensités des raies RMN et garantissent une grande stabilité.

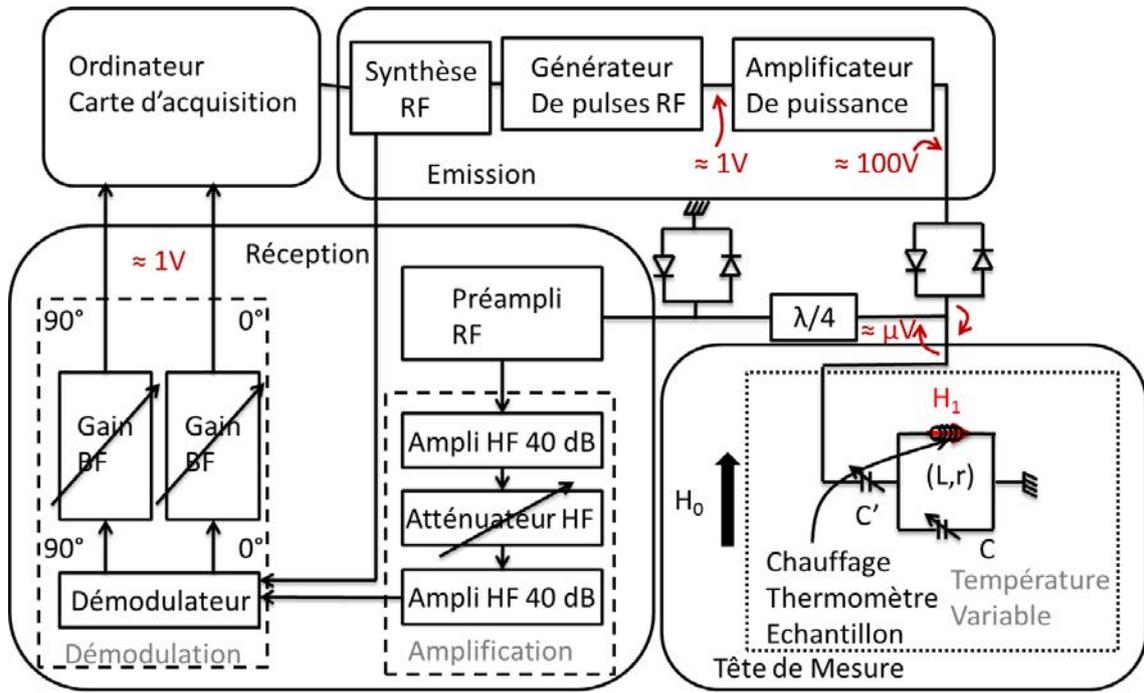


FIGURE 3.3 – Schéma d'un dispositif expérimental RMN

3.1.4 Dispositif expérimental

Sauf cas exceptionnel, le signal sondé reste faible. Pour avoir un meilleur signal sur bruit il est donc indispensable d'accumuler plusieurs mesures pour le même champ (ou la même fréquence) sondé. Le temps caractéristique d'acquisition d'un spectre peut donc devenir assez long. Dans les expériences présentées dans cette thèse, le temps caractéristique d'acquisition d'un spectre varie entre 15 minutes et plus d'une journée. Les différents dispositifs nécessaires au bon déroulement d'une expérience RMN doivent donc présenter une grande stabilité.

Pour pouvoir faire une expérience de RMN nous avons besoin de plusieurs dispositifs :

- Un champ extérieur H_0 .
- Un spectromètre RMN permettant de i) émettre des impulsions radiofréquences (partie émission), ii) mesurer la force électromotrice induite (partie tête de mesure) et iii) détecter le faible signal récupéré (partie réception).
- Un dispositif cryogénique permettant de faire varier la température d'étude.

La figure 3.3 résume le dispositif expérimental RMN

Le champ extérieur H_0

Les mesures RMN nécessitent des champs magnétiques de plusieurs Teslas¹ homogènes sur l'échantillon. Pour les champs utilisés nous avons typiquement une homogénéité variant de 1 à 10 ppm/cm³. Pour obtenir de tels champs il faut utiliser des bobines supraconductrices qui sont maintenues dans leur état supraconducteur en étant plongées

1. Les expériences présentées dans ce manuscrit ont été faites entre 1.5 T et 13 T

dans un bain d' ^4He liquide à 4.2 K. Nos mesures ont été effectuées sur trois dispositifs RMN différents caractérisés par les différents champs magnétiques extérieurs utilisés :

- un champ magnétique fixe de valeur $H_0 = 7.5$ T. Ce champ a la particularité d'être très stable, étant dans son état supraconducteur depuis plus de 20 ans.
- un champ variable dont la valeur varie entre 0 T et 7.15 T.
- un champ variable dont la valeur varie entre 0 T et 14 T.

Le spectromètre RMN

Émission. La chaîne d'émission est composée d'un générateur de signal radiofréquence. Ce signal passe ensuite dans un hacheur permettant d'obtenir un signal en créneaux, les pulses. Finalement, les pulses sont envoyés dans un amplificateur de puissance et transmis à la tête de mesure avec une amplitude de quelques centaines de volts.

Tête de mesure. Il s'agit d'un circuit bouchon placé dans le champ extérieur. Il permet de créer le champ tournant nécessaire à la réalisation de l'écho de spin, mais aussi de réceptionner le signal. Généralement le circuit est composé d'une bobine en parallèle avec un condensateur variable, le tout mis en série avec un autre condensateur variable (circuit $(L//C)C'$). Dans la pratique, il faut ajuster les capacités pour être à la résonance et adapter le circuit à l'impédance des câbles, 50 Ω . Nous avons alors deux conditions à satisfaire :

$$\omega^2 L(C + C') = 1 \quad (3.14)$$

$$\frac{\omega^2 L^2}{r(1 + \frac{C'}{C})} \simeq 50 \Omega \quad (3.15)$$

où r est la résistance liée à la bobine.

Cependant, ce montage expérimental n'est pas bien adapté pour obtenir des fréquences de résonance élevées. Durant les travaux effectués pendant cette thèse, nous avons en particulier étudié la RMN du noyau de fluor, $^{19}\text{F}\gamma = 40.053 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$, sous un champ de 13 T. La fréquence de résonance était donc d'environ 520 MHz. Le circuit bouchon précédant ne permettant pas d'obtenir une cavité à cette fréquence, nous avons opté pour un autre type de circuit bouchon utilisant une petite bobine (expérimentalement cette bobine peut être réduite à un fil) en parallèle avec un circuit série LC (circuit $(L'//(LC))$). La condition de résonance devient alors :

$$\omega^2 C(L + L') = 1 \quad (3.16)$$

Il est alors beaucoup plus simple d'utiliser des petites capacités fixes, permettant d'obtenir des fréquences de résonances plus élevées. Néanmoins, la fréquence de résonance est alors très sensible à la petite valeur d'inductance L' et donc à la forme de cette bobine. De plus, ce circuit étant utilisé pour des mesures de RMN du fluor, il est important de ne pas avoir de téflon qui contient du fluor, qui est beaucoup utilisé dans les câbles RF en tant que diélectrique. Il est donc nécessaire d'avoir un circuit de petite taille, le circuit va alors être régulé en température de la même façon que le composé, sa forme va évoluer en température. Ainsi, les mesures sont assez complexes et le champ de référence est à ajuster à chaque température. Les deux circuits bouchons utilisés sont schématisés sur la figure 3.4

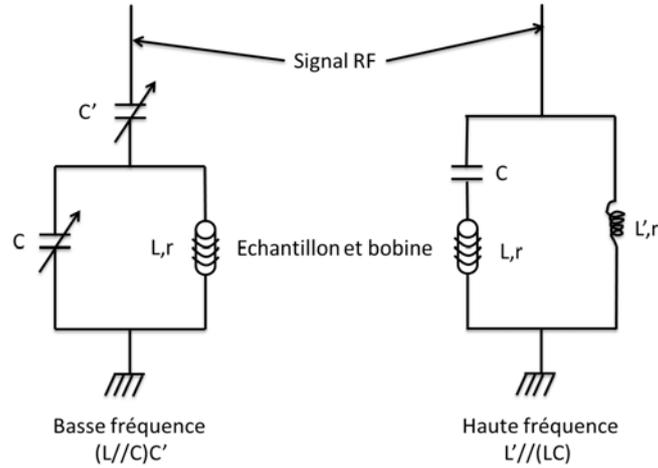


FIGURE 3.4 – Schéma des deux types de circuits bouchons utilisés.

Dans tous les cas de figures, l'échantillon est placé à l'intérieur de la bobine (L) créant le champ H_1 . De plus, cette même bobine sert à la détection du signal RMN. Le rapport signal sur bruit est d'autant plus grand que le facteur de qualité Q est grand. Cependant, un grand facteur de qualité augmente le temps mort dû à l'électronique, obligeant donc à augmenter la durée entre les pulses τ . Le signal est alors, du fait du temps de relaxation T_2 , diminué. Le choix de la valeur expérimentale de Q résulte ainsi d'un compromis. Nous avons le plus souvent travaillé avec $Q \sim 100$.

Réception. La chaîne de réception traite le signal, de l'ordre du μV . Cette chaîne est composée d'un préamplificateur RF, puis le signal est ensuite amplifié suivant une chaîne d'amplification variable de 40 à 80 dB. Il est ensuite démodulé en phase et en quadrature de phase. Ce signal étant faible par rapport au signal émis, il est important de prendre des précautions sur la chaîne de réception. Un ensemble de diodes croisées et un circuit $\lambda/4$ permettent de la protéger.

Dispositifs cryogéniques

Les expériences présentées dans ce manuscrit ont été effectuées dans une gamme de températures allant de 300 K à 1.2 K en utilisant différents dispositifs cryogéniques. Pour cela l'échantillon est introduit dans un insert à température variable relié à un bain d' ^4He liquide ou d'azote liquide (bouteille ou bain de l'espace bobine) via un capillaire et une vanne pointeau. Pour stabiliser une température, l'ouverture de la vanne pointeau se fait manuellement et le chauffage par un fil résistif est contrôlé par un système d'asservissement. La mesure de la température se fait grâce à une sonde calibrée située près de l'échantillon.

Pour faire des mesures à haute température ($80 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) le cryostat est relié à un bain d'azote liquide et nous faisons circuler de l'azote gazeux pour réguler la température. Ceci permet d'éviter les arcs électriques car l'azote possède une tension de claquage plus élevée que celle de l'hélium.

Pour faire des mesures à basse température ($4.2 \text{ K} < T < 80 \text{ K}$) le cryostat est relié à un bain d' ^4He liquide et nous faisons circuler de l' ^4He gazeux pour réguler la température.

Enfin, deux inserts nous permettent de faire des expériences à plus basse température

(1.2 K < T < 4.2 K). Pour cela nous remplissons l'espace échantillon d' ^4He liquide et la régulation en température se fait en pompant sur cet espace.

3.2 Interactions locales

Plusieurs interactions permettent au noyau d'interagir avec son environnement, l'interaction magnétique avec les spins au voisinage du noyau sondé, et l'interaction électrostatique due au gradient de champ électrique local.

3.2.1 Hamiltonien nucléaire

L'hamiltonien total, \mathcal{H} , est composé de l'hamiltonien magnétique hyperfin, \mathcal{H}_M et de l'hamiltonien quadratique électrostatique \mathcal{H}_Q :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q \quad (3.17)$$

Interaction magnétique hyperfine

Un noyau doté d'un spin \vec{I} et d'un facteur gyromagnétique γ_n interagit avec les électrons environnants de spins \vec{S} , moment orbital \vec{L} et facteur gyromagnétique γ_e . Si l'on considère l'interaction du noyau avec un électron situé à une position \vec{r} , l'hamiltonien au premier ordre est :

$$\mathcal{H}_M = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \left[\frac{3 (\vec{I} \cdot \vec{r}) \cdot (\vec{S} \cdot \vec{r}) - \vec{I} \cdot \vec{S} r^2}{r^5} + \frac{\vec{I} \cdot \vec{L}}{r^3} + \frac{8\pi}{3} \vec{I} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r}) \right] \quad (3.18)$$

Cet hamiltonien peut donc être décomposé en trois parties ayant des origines microscopiques différentes.

- La première partie $\left(3 (\vec{I} \cdot \vec{r}) \cdot (\vec{S} \cdot \vec{r}) - \vec{I} \cdot \vec{S} r^2 \right) / r^5$ correspond au champ dipolaire créé par les électrons non appariés. Ce champ, dans le cadre de la RMN, est nul pour les électrons de la couche isotrope (s). Nous ne prendrons donc uniquement en compte que les électrons des couches p, d et f dans ce terme. Il s'agit d'un couplage faible et anisotrope.
- La seconde partie $\left(\vec{I} \cdot \vec{L} \right) / r^3$ correspond au champ orbital. Ce champ est dû à la rotation des électrons autour du noyau sondé. Il s'agit d'un couplage faible anisotrope et indépendant de la température. C'est cette interaction qui est étudiée pour les analyses chimiques par RMN.
- La troisième partie $\frac{8\pi}{3} \vec{I} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r})$ correspond à l'interaction de contact. Elle est due au recouvrement des orbitales des électrons avec le spin nucléaire. Le recouvrement est uniquement possible dans le cas des orbitales s . Néanmoins, si ces orbitales sont pleines, les autres orbitales électroniques non pleines peuvent transférer leur polarisation sur la couche s (polarisation de coeur) et créer une interaction indirecte avec le spin nucléaire de cette façon. Dans le cadre de la RMN cette interaction est forte et isotrope.

Au final, toutes ces contributions peuvent être décrites par l'interaction d'un champ magnétique local \vec{H}_{loc} avec le moment nucléaire $\vec{\mu} = \hbar\gamma_n\vec{I}$. Si l'on applique en plus un champ magnétique extérieur \vec{H}_0 , l'hamiltonien magnétique s'écrit :

$$\mathcal{H}_M = -\vec{\mu} \cdot (\vec{H}_0 + \vec{H}_{\text{loc}}) \quad (3.19)$$

Interaction électrique quadrupolaire

Considérons maintenant l'interaction du noyau avec les charges électriques environnantes. L'énergie électrostatique pour un noyau de charge électrique Ze distribuée avec une densité $\rho(\vec{r})$ dans un potentiel électrique $V(\vec{r})$ créé par les charges électriques environnantes vaut :

$$E = \int \rho(\vec{r})V(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.20)$$

Un développement en série de cette énergie à l'ordre 2 autour du centre de charge donne :

$$E = ZeV_0 + \sum P_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum Q_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 \quad (3.21)$$

$$P_j = \int \rho(\vec{r})x_j d^3\vec{r} \quad (3.22)$$

$$Q_{jk} = \int \rho(\vec{r})x_j x_k d^3(\vec{r}) \quad (3.23)$$

Le premier terme étant une constante, il est possible de l'omettre car nous nous intéressons toujours à des différences d'énergie. Pour des raisons de symétrie, $\rho(\vec{r}) = \rho(-\vec{r})$, le second terme dipolaire s'annule. Le seul terme qui intervient est alors le terme quadrupolaire. Nous pouvons donc écrire l'hamiltonien quadrupolaire sous la forme :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{2} \sum_{j,k} Q_{jk} V_{jk} \text{ où } V_{jk} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \quad (3.24)$$

L'énergie du système est fortement dépendante de la forme du noyau. En particulier les noyaux de spins 1/2 possédant une densité sphérique de charge voient leur moment quadrupolaire s'annuler. Si nous nous plaçons dans le repère où le tenseur \bar{V} est diagonal l'hamiltonien quadrupolaire s'écrit :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2)] \quad (3.25)$$

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho(\vec{r})(3z^2 - r^2)d^3(\vec{r}) \quad (3.26)$$

où Q est la valeur associée au moment quadrupolaire. C'est une mesure de l'écart de la densité de charge par rapport à la symétrie sphérique. De plus, les composantes du tenseur sont reliées par l'équation de Poisson $\nabla^2 V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. Ainsi seulement deux composantes sont nécessaires pour caractériser complètement ce tenseur.

Expérimentalement, deux paramètres sont facilement sondés, η le paramètre d'asymétrie représentant la déviation à la symétrie axiale, et ν_Q la fréquence quadrupolaire représentant l'intensité des effets quadrupolaires :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.27)$$

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar} \quad (3.28)$$

Usuellement, les axes sont orientés tels que $|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$. Nous aurons alors $0 \leq \eta \leq 1$.

3.2.2 Aspects statiques : RMN spectrale

Les deux parties de l'hamiltonien (3.18), magnétique et quadrupolaire, vont influencer sur le déplacement de la résonance RMN. Nous allons tout d'abord présenter l'apport de chaque partie sur ce déplacement, puis présenter des simulations de spectres de poudre et de monocristal sur les exemples de l' ^{17}O ($I=5/2$) et du ^{19}F ($I = 1/2$) étudiés durant cette thèse.

Déplacement magnétique

Le champ local magnétique \vec{H}_{loc} peut être décrit par :

$$\vec{H}_{\text{loc}} = (\overline{K} + \overline{\sigma}) \cdot \vec{H}_0 \quad (3.29)$$

où $\overline{\sigma}$ est le tenseur de shift chimique et \overline{K} est celui de déplacement hyperfin. $\overline{\sigma}$ est en général faible et indépendant de la température. Il est caractéristique de chaque composé. Il représente la contribution des orbitales des couches pleines et correspond à la seconde partie de l'hamiltonien hyperfin (3.18). \overline{K} est le tenseur de déplacement hyperfin correspondant aux première et troisième parties de l'hamiltonien hyperfin (3.18). C'est la grandeur qui nous intéresse plus particulièrement ici car elle porte l'information sur le magnétisme local.

Lorsque le champ \vec{H}_0 est appliqué dans une direction donnée α , la relation précédente devient scalaire et la valeur du tenseur hyperfin est directement reliée à la susceptibilité par :

$$K_\alpha = \frac{\mathcal{A}_{hf}^\alpha}{\mathcal{N}_A \mu_B} \chi_\alpha \quad (3.30)$$

où \mathcal{A}_{hf}^α est la constante hyperfine. Elle est exprimée en Oe/μ_B lorsque K est sans unité et μ_B et χ sont exprimés en unités cgs.

En prenant en compte le tenseur de déplacement hyperfin, l'hamiltonien magnétique (3.19) peut se réécrire comme :

$$\mathcal{H}_M = -\gamma_n \hbar \vec{I} (\overline{1} + \overline{K}) \vec{H}_0 \quad (3.31)$$

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. Si le champ magnétique extérieur est appliqué suivant Z_0 , et que nous négligeons les fluctuations transverses, l'hamiltonien magnétique peut être réécrit :

$$\mathcal{H}_M = -\gamma_n \hbar I_{Z_0} \left[\left(\vec{Z}_0 \cdot \vec{Z}_0 \right) + \left[K_x \left(\vec{x} \cdot \vec{Z}_0 \right)^2 + K_y \left(\vec{y} \cdot \vec{Z}_0 \right)^2 + K_z \left(\vec{z} \cdot \vec{Z}_0 \right)^2 \right] \right] H_0 \quad (3.32)$$

Ainsi, il est possible de connaitre la fréquence de résonance correspond à la transition entre deux niveaux d'énergie, $\nu_m = (E_{m-1} - E_m)/h$ où $E_m = \langle m | \mathcal{H}_M | m \rangle$ qui est mesurée expérimentalement en RMN. En pratique nous nous intéressons à la différence de fréquence par rapport à la référence ν_0 , fréquence correspondant au champ appliqué. Si l'on se place dans la convention d'angle de K. Narita *et al.* [Narita *et al.*, 1966] (figure 3.5) nous obtenons :

$$\Delta\nu = \nu_m - \nu_0 = \nu_0 \left[K_x \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K_y \sin^2 \theta \sin^2 \phi + K_z \cos^2 \theta \right] \quad (3.33)$$

Ainsi, le déplacement de la raie est indépendant du niveau d'énergie considéré. Afin de comparer les spectres obtenus sous différents champs appliqués, il est plus simple de comparer directement les valeurs expérimentales donnant $\Delta\nu/\nu_0$. Cette grandeur est sans unité et permet de visualiser directement le shift. En effet, si on prend le cas particulier où $\theta = 0$ nous obtenons :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = K_z \quad (3.34)$$

Dans la pratique, il est plus commode d'étudier le déplacement en terme de contributions anisotrope, isotrope et axiale pour mieux comprendre l'origine microscopique de chaque terme en comparant avec l'hamiltonien hyperfin (3.18). Nous allons donc avoir trois nouvelles valeurs de tenseur qui sont déduites des valeurs K_x , K_y et K_z :

$$K_{\text{iso}} = \frac{K_x + K_y + K_z}{3} \quad (3.35)$$

$$K_{\text{aniso}} = \frac{K_y - K_x}{2} \quad (3.36)$$

$$K_{\text{axial}} = \frac{2K_z - K_x - K_y}{6} \quad (3.37)$$

L'expression (3.33) peut alors se réécrire sous la forme :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = K_{\text{iso}} + K_{\text{axial}}(3 \cos^2 \theta - 1) + K_{\text{aniso}} \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad (3.38)$$

Déplacement quadrupolaire

Dans nos composés, les effets quadrupolaires sont faibles par rapport au champ appliqué ($\nu_Q/\nu_0 \sim 1\%$). Ils seront donc traités en perturbations par rapport à l'hamiltonien Zeeman. Le calcul détaillé est exposé dans la référence [Abragam, 1961]. Au premier ordre, le déplacement est dépendant de la valeur du nombre quantique m :

$$\Delta\nu_{m \rightarrow m-1}^{(1)} = -\frac{1}{2} \nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) (3 \cos^2 \theta' - 1 + \eta \sin^2 \theta' \cos 2\phi') \quad (3.39)$$

où θ' et ϕ' décrivent l'orientation du repère du tenseur quadrupolaire par rapport au champ magnétique appliqué. On obtient $2I$ fréquences de résonances dont les intensités,

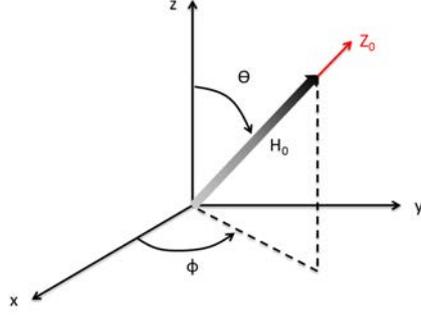


FIGURE 3.5 – Convention d'angle et représentation de champ extérieur dans le repère du tenseur \overline{K}

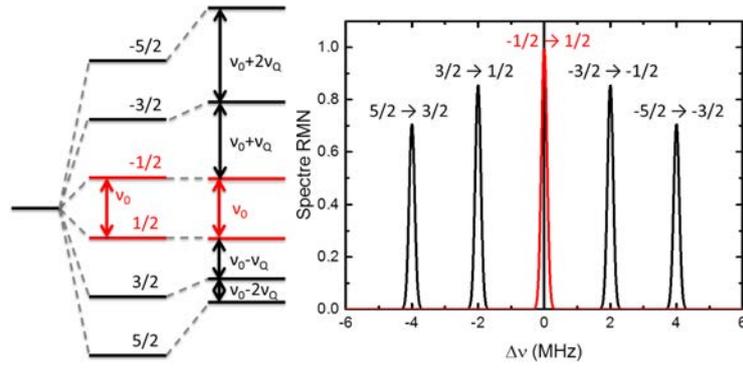


FIGURE 3.6 – Gauche : levée de dégénérescence des niveaux d'énergie Zeeman d'un spin nucléaire $5/2$ sans et avec les effets quadrupolaires au premier ordre. Droite : simulation du spectre RMN dans le cas de $\theta' = 0$ avec $\nu_Q = 2$ MHz. Le spectre est composé de 5 raies toutes distantes de ν_Q .

données par la probabilité de transition entre les différents niveaux, sont proportionnelles à $[I(I + 1) - m(m - 1)]$. Au premier ordre la position de la raie centrale ($m = 1/2$) n'est pas affectée . Cependant, au second ordre, des interactions quadrupolaires assez fortes ont un effet sur le déplacement de la raie centrale. Dans le cas où $\eta = 0$ ce calcul n'affecte que la raie centrale et donne :

$$\Delta\nu_{1/2 \rightarrow -1/2}^{(2)} = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} \left(I(I + 1) - \frac{3}{4} \right) (1 - \cos^2 \theta') (9 \cos^2 \theta' - 1) \quad (3.40)$$

Ainsi, dans le cas d'un monocristal placé dans un champ parallèle à l'axe z ($\theta' = 0$), il n'y a pas de déplacement de raie centrale dû aux effets quadrupolaires et nous avons des raies satellites aux fréquences $\nu_0 + (m - 1/2)\nu_Q/2, \dots, \nu_0 - (m + 1/2)\nu_Q/2$. La figure 3.6 représente schématiquement la levée de dégénérescence Zeeman et le spectre RMN dans un tel cas pour une expérience de RMN sondant un noyau de spins $5/2$ (cas de l' ^{17}O). Le lecteur intéressé par les résultats obtenus pour $\eta \neq 0$ pourra consulter [Laplace, 2011; Bono, 2004].

Le déplacement total de la fréquence est la somme des contributions magnétique et

quadrupolaire :

$$\Delta\nu_m = \Delta\nu_{\text{mag}}(\theta, \phi) + \Delta\nu_{\text{quad}}(\theta', \phi') \quad (3.41)$$

Spectre pour une poudre

Dans le cas d'une poudre les angles (θ, ϕ) et (θ', ϕ') prennent toutes les valeurs possibles selon une distribution sphérique isotrope. De ce fait les raies sont élargies et leur forme est modifiée. Pour les calculs développés dans la suite, nous nous restreindrons au cas où $\theta = \theta'$ et $\phi = \phi'$. Le nombre de noyaux pour lesquels le champ forme un angle θ, ϕ par rapport aux axes principaux vaut :

$$dN(\theta, \phi) = N_0 \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{N_0}{4\pi} \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.42)$$

où N_0 représente le nombre total de noyaux sondés. Chaque variable $\alpha_i = f(\theta, \phi)$ peut être redéfinie en fonction de la fréquence ν . Nous pouvons ainsi redéfinir le nombre de noyaux sondés par :

$$dN(\nu) = N_0 f(\nu) \frac{d\nu}{\prod_i \frac{\partial \nu}{\partial \alpha_i}} \quad (3.43)$$

où $f(\nu)$ est une fonction caractéristique du système étudié. Nous allons donc avoir dans les spectres de poudre des singularités et des épaulements, définis par $\frac{\partial \nu}{\partial \alpha_i} = 0$ et $\frac{\partial \nu}{\partial \alpha_i} \rightarrow \infty$. Ces singularités et épaulement seront spécifiques à chaque type de système sondé.

Prenons par exemple le cas d'un couplage dipolaire pour des noyaux de spins $I=1/2$. Dans le régime paramagnétique, les spins des ions environnant le noyau sondé sont alignés selon le champ appliqué. Le champ créé par le moment magnétique d'un ion $\vec{\mu}$ sur un noyau sonde dont la position par rapport à l'ion est représentée par \vec{r} est :

$$\vec{H}_{\text{dip}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}}{r^3} \right] \quad (3.44)$$

Soit θ l'angle entre la direction du spin (et donc du champ magnétique appliqué) et \vec{r} . La projection du champ dipolaire selon la direction du champ extérieur vaut alors :

$$H_{\text{dip}} = \frac{\mu_0 \mu}{4\pi r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.45)$$

Par comparaison avec l'hamiltonien (3.38), nous voyons que le champ dipolaire correspond à un tenseur \bar{K} axial. Nous pouvons donc, en ne prenant en compte que la partie axiale de (3.38), exprimer θ en fonction de ν .

$$\cos^2 \theta = \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta\nu}{K_{\text{axial}} \nu_0} + 1 \right) \quad (3.46)$$

En intégrant l'équation (3.42) sur toutes les valeurs de ϕ nous obtenons

$$dN(\theta, \phi) = -\frac{N_0}{2} d(\cos \theta) = -\frac{N_0}{2} \frac{\partial \cos \theta}{\partial \nu} d\nu \quad (3.47)$$

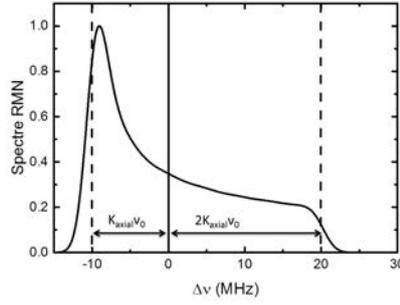


FIGURE 3.7 – Simulation du spectre RMN dû au couplage dipolaire avec $K_{axial}\nu_0 = 10$ MHz

Si nous comparons cette équation à l'expression (3.43), nous avons dans ce cas $\alpha_i = \cos \theta$ et $f(\nu) = -1/2$.

De plus, nous avons des singularités dans le spectre lorsque $\frac{\partial \nu}{\partial \cos \theta} = \frac{\partial \Delta \nu}{\partial \cos \theta} = 0$ c'est à dire quand $\theta = \pi/2$ et un épaulement pour $\theta = 0$ ou π . Le nombre de noyaux pour une fréquence donnée vaut :

$$dN(\nu) = \frac{N_0}{2} \frac{d\nu}{6K_{axial}\nu_0 \sqrt{\frac{1}{3} \left(1 + \frac{\Delta \nu}{K_{axial}\nu_0}\right)}} \quad (3.48)$$

Dans le spectre nous aurons donc une singularité, représentée par un pic, à $\Delta \nu = -K_{axial}\nu_0$ et un épaulement à $\Delta \nu = 2K_{axial}\nu_0$. Le spectre de poudre dans ce cas est représenté sur la figure 3.7.

Néanmoins, les spectres de poudres RMN peuvent devenir très compliqués à analyser dans le cas de spin plus grand où il existe une partie quadrupolaire. Par exemple, un spectre de poudres relatif à ^{17}O ($I=5/2$) qui possède un tenseur hyperfin anisotrope et avec η non nul présente 12 singularités et épaulements.

Spectre pour un monocristal.

Dans le cas d'une étude sur un monocristal, nous pouvons choisir une orientation en sélectionnant un couple de valeur (θ, ϕ) . Cela simplifie les spectres étudiés et diminue la largeur des raies, permettant ainsi de faire des analyses plus fines sur la susceptibilité intrinsèque des composés.

Dans le cadre de notre étude par RMN du fluor sur DQVOF les échantillons synthétisés étaient malheureusement tous sous forme de poudre polycristalline. Cependant, nous avons travaillé avec des *poudres orientées* sous champ magnétique. Dans ces poudres, les cristallites sont préférentiellement orientées selon au moins une direction cristallographique. Par exemple, dans nos échantillons orientés, toutes les cristallites sont orientées selon le même axe z . En appliquant le champ magnétique extérieur selon cet axe nous sélectionnons le couple $(0, \phi)$. La résonance ainsi observée nous donne directement :

$$\frac{\Delta \nu}{\nu_0} = K_z \quad (3.49)$$

Nous avons donc une seule raie par environnement magnétique, ce qui facilite grandement la compréhension des spectres. Cependant, du fait d'une certaine distribution quand à l'alignement des cristallites, le spectre obtenu ne sera jamais aussi précis qu'un spectre effectué sur un monocristal. De plus, les cristallites ne s'orientent souvent que selon un axe particulier, il est alors impossible de sonder avec précision tous les couples (θ, ϕ) avec cette méthode.

3.2.3 Aspects dynamiques : relaxation

Comme nous l'avons introduit avec les équations de Bloch (3.9), il y a deux temps de relaxation caractéristiques d'une expérience de RMN, le temps de relaxation transverse T_2 induit par le couplage entre spins, et le temps de relaxation longitudinale T_1 induit par le couplage spin-réseau.

Le temps de relaxation transverse T_2

Il s'agit d'une relaxation liée à l'échange dipolaire entre deux noyaux amenant à un renversement de spin de type "flip-flop", il s'agit d'un processus aléatoire donc irréversible. La perte de l'aimantation résultante est généralement exponentielle :

$$M(t) = M_0 e^{-\frac{2t}{T_2}} \quad (3.50)$$

où τ est le temps entre les pulses $\pi/2$ et π (figure 3.2).

On peut utiliser ce processus pour faire des mesures de *contraste* visant à séparer les différentes phases sur un spectre de RMN. En effet, si l'échantillon est inhomogène, chaque phase présente un environnement magnétique différent pouvant mener à des spectres complexes. Ces phases peuvent être de nature très différente et donc avoir des temps de relaxation différents. Prenons l'exemple de la Volborthite, il s'agit d'un système Kagomé à base de cuivre Cu^{2+} $S = 1/2$ dont le réseau est légèrement distordu. À basse température, $T=0.35$ K, plusieurs phases sont présentes dans le matériau. Des mesures de contraste à temps court $\tau = 40 \mu\text{s}$ et à temps long $\tau = 200 \mu\text{s}$ ont permis de caractériser ces phases [Bert *et al.*, 2005]. Trois phases ont été trouvées, une phase ordonnée possédant un temps de relaxation long et prépondérante à temps long, une phase désordonnée possédant un temps de relaxation court et prépondérante à temps court et une phase parasite d'environ 1 % (figure 3.8). Leurs origines physiques ont été définies grâce à l'analyse de leurs temps de relaxation.

De plus, ces expériences de contraste permettent de remonter à l'aimantation initiale M_0 pour les différentes parties du spectre. Elles permettent donc de connaître précisément le nombre de noyaux sondés présent dans chaque phase et ainsi de mesurer quantitativement la proportion de chaque phase dans le matériau. Notons aussi que ces expériences de contraste sont à la base des expériences d'IRM.

Le temps de relaxation longitudinal T_1

Par définition, le temps de relaxation longitudinal est le temps permettant aux spins nucléaires de revenir à leur état d'équilibre thermodynamique. Ici, les fluctuations du champ local ne sont pas négligées et induisent des transitions entre les différents niveaux

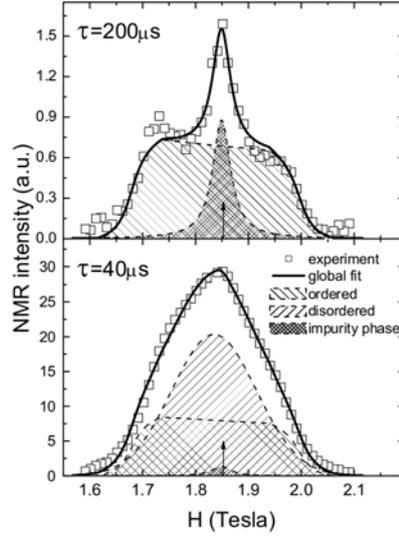


FIGURE 3.8 – Expérience de contraste sur la Volborthite [Bert *et al.*, 2005]

d'énergie. Selon les règles de sélections seules les transitions entre les niveaux $|m\rangle$ et $|m \pm 1\rangle$ sont autorisées. Les fluctuations du champ local sont analysées en terme de perturbations à l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \delta\mathcal{H}_{\text{fluct}}(t) \quad (3.51)$$

Afin de connaître le taux de transition entre les différents niveaux, $W_{m \rightarrow m \pm 1}$, nous utilisons la règle d'or de Fermi :

$$W_{m \rightarrow m \pm 1} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\langle m | \mathcal{H}_{\text{fluct}}(0) | m \pm 1 \rangle \langle m \pm 1 | \mathcal{H}_{\text{fluct}}(t) | m \rangle e^{-i\omega_0 t} dt} \quad (3.52)$$

où ω_0 est la fréquence d'irradiation et $\overline{f(t)}$ représente la moyenne statistique de $f(t)$. Si les fluctuations sont d'origine magnétique, l'hamiltonien de perturbation est l'hamiltonien magnétique. Seules les fluctuations transverses contribuent à cette relaxation. En notant H_{fluct}^+ et H_{fluct}^- les opérateurs du champ fluctuant transverse, l'expression (3.52) devient :

$$\frac{1}{T_1} = 2W = \gamma_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle H_{\text{fluct}}^+(t) H_{\text{fluct}}^-(0) \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \quad (3.53)$$

Si le champ fluctuant est d'origine électronique, il est possible de réécrire l'équation précédente en fonction du couplage hyperfin \mathcal{A}_{hf} et de la fonction de corrélation spin-spin $\langle S^+(t) S^-(0) \rangle$. Dans le cas d'un couplage entre plusieurs voisins, il est nécessaire d'introduire la transformée de Fourier spatiale du couplage hyperfin $A_{hf}(q)$:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_n^2 \sum_q |A_{hf}(q)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S^+(t) S^-(0) \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \quad (3.54)$$

Il est possible de faire apparaître la susceptibilité dynamique $\chi_{\perp}''(q, \omega_0)$ dans cette équation en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{\mu_B^2} \sum_q |A_{hf}(q)|^2 \frac{\chi_{\perp}''(q, \omega_0)}{\omega_0} \quad (3.55)$$

Le lecteur pourra se reporter à [Moriya, 1963] pour ce calcul. Notons que l'énergie d'irradiation $\hbar\omega_0$ est très faible en RMN ($\sim \mu\text{eV}$) comparée à celle sondée en neutron ($\sim \text{meV}$). De plus, la RMN, technique locale résolue dans l'espace réel, ne sera pas résolue dans l'espace réciproque sauf cas exceptionnels d'une forte pondération de $A(q)$ selon certaines valeurs de q .

L'évolution du T_1 en fonction de la température donne des informations importantes sur la nature du spectre d'excitations. En effet, les modèles théoriques prédisent un comportement du temps de relaxation longitudinal différent selon la nature des excitations. Si les excitations sont gappées, $1/T_1 \propto e^{-\Delta/T}$ où Δ est le gap d'énergie exprimé en K. Si les excitations sont non gappées, $1/T_1 \propto T^\alpha$ (voir partie I).

De plus, il est possible de calculer analytiquement le temps de relaxation longitudinal dans certains cas particuliers. Par exemple, dans le cas des isolants dans le régime paramagnétique ($T \gg J$) T_1 peut directement être relié à l'interaction hyperfine et à l'interaction d'échange [Moriya, 1956] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\sqrt{2\pi}\gamma_n^2 g^2 \mathcal{A}_{hf}^2 S(S+1)}{3z_1\omega_e} \quad (3.56)$$

$$\omega_e = \frac{k_B J}{\hbar} \sqrt{\frac{2}{3} z S(S+1)} \quad (3.57)$$

où z_1 est le nombre de sites magnétiques sondés, z le nombre de voisins magnétiques ($z = 4$ pour le réseau Kagome) et g le facteur de Landé du noyau sondé. ω_e est appelée fréquence d'échange.

D'un point de vue expérimental, nous mesurons le retour à l'équilibre des noyaux avec des expériences de relaxation. Nous utilisons une séquence à trois pulses. Le premier est soit un pulse de saturation ($\pi/2$), soit un pulse d'inversion (π). L'aimantation après ce premier pulse relaxe vers sa valeur à l'équilibre. Après un temps d'attente t_c , la composante longitudinale de l'aimantation sera $M_z(t_c)$. En appliquant une séquence de pulses $\pi/2 - \tau - \pi$ il est possible de mesurer cette composante. La séquence de pulses pour une mesure de relaxation est schématisée sur la figure 3.9.

Les mesures de temps de relaxation sont faites en mesurant $M_z(t_c)$ pour différents t_c :

$$M_z(t_c) = M_\infty \left(1 - \alpha \sum_i a_i e^{-\lambda_i t_c / T_1} \right) \quad (3.58)$$

où $\sum_i a_i = 1$. Les coefficients λ_i , α et a_i sont fixés par rapport aux différents paramètres expérimentaux :

- conditions de mise hors équilibre (premier pulse π ou $\pi/2$),
- nature des fluctuations (magnétique, quadratique)
- nature de la raie irradiée (centrale, satellite)
- valeur du spin nucléaire

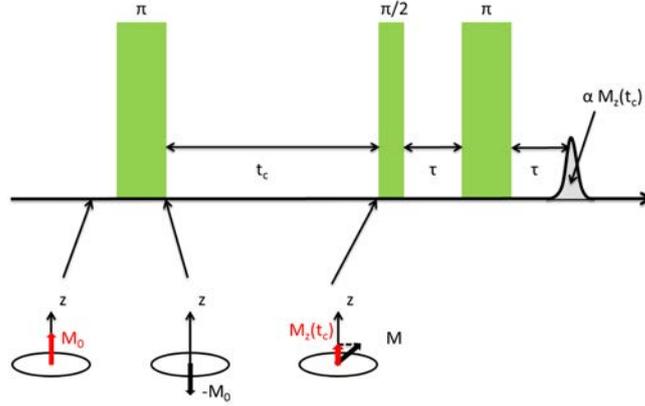


FIGURE 3.9 – Schéma de la séquence de pulses type "inversion" pour les mesures de relaxation et direction de l'aimantation durant l'expérience.

Par exemple, si l'on sonde un spin 1/2 par une séquence π - $\pi/2$ - π , l'aimantation de retour à l'équilibre devient très simple car les fluctuations ne peuvent être que magnétiques et il n'existe qu'une seule raie :

$$M_z(t_c) = M_\infty (1 - 2e^{-t_c/T_1}) \quad (3.59)$$

Si l'échantillon présente des inhomogénéités conduisant à une distribution de T_1 , le retour à l'aimantation aura une forme plus complexe, typiquement en forme d'*exponentielle étirée* :

$$M_z(t_c) = M_\infty (1 - \alpha e^{-(t_c/T_1)^\beta}) \quad (3.60)$$

où β est le paramètre de distribution et α peut évoluer en fonction de la durée du premier pulse appliqué ($\alpha = 1$ pour un pulse $\pi/2$ et $\alpha = 2$ pour un pulse π).

D'un point de vue expérimental, nous comparons les courbes de relaxation obtenues à différentes températures. Les paramètres intéressants sont ceux directement reliés à la relaxation, T_1 et β . Cependant, M_∞ évolue en température et α peut évoluer si la cavité radiofréquence change durant l'expérience. Des calculs simples permettent de montrer que pour tous les cas nous pouvons représenter la perte d'aimantation sous la forme :

$$\frac{M_z(t_c) - M_z(0)}{M_\infty - M_z(0)} = 1 - \sum_i a_i e^{-(t_c/T_1)^\beta} \quad (3.61)$$

Il est donc possible de comparer directement les courbes de relaxation obtenues comme le montre la figure 3.10

Notons de plus que pour des mesures de relaxation sur des noyaux d' ^{17}O ($I=5/2$), la relation devient plus complexe que dans le cas d'un spin nucléaire 1/2 et cinq termes peuvent intervenir :

$$M_z(t_c) = M_\infty (1 - a_1 e^{-t_c/T_1} - a_2 e^{-3t_c/T_1} - a_3 e^{-6t_c/T_1} - a_4 e^{-10t_c/T_1} - a_5 e^{-15t_c/T_1}) \quad (3.62)$$

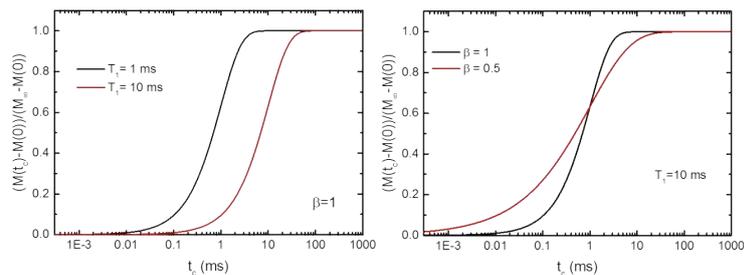


FIGURE 3.10 – Simulations de courbe de retour à l'équilibre. Gauche : comparaison de deux relaxations homogènes possédant des T_1 différents. Les courbes sont justes décalées l'une par rapport à l'autre dans cette représentation semi log. Droite : comparaison d'une relaxation homogène et une relaxation inhomogène ayant le même T_1 . Les formes des courbes sont différentes, la courbe de retour à l'équilibre pour la relaxation inhomogène est plus étirée.

3.3 Conclusion

Ainsi la RMN est une technique locale puissante. Le noyau sonde son environnement magnétique par couplage hyperfin, donc la susceptibilité résolue spatialement, et éventuellement son environnement de charge. Le caractère local de cette technique se révèle particulièrement précieux lorsque les échantillons sont inhomogènes soit intrinsèquement soit à cause de la présence de "défauts", ces derniers pouvant masquer le magnétisme intrinsèque. Cette technique permet aussi d'avoir accès aux excitations magnétiques de basses énergies pour chaque phase du matériau.

Néanmoins, pour pouvoir utiliser cette technique il est nécessaire d'avoir un noyau possédant un spin non nul dans le matériau, couplé aux éléments (ions, molécules, dimères ...) responsables du magnétisme dans le matériau. De plus, les spectres de poudre possèdent souvent des raies larges et de nombreuses singularités et épaulements, ils peuvent donc s'avérer rapidement difficiles à analyser.

Chapitre 4

μ SR

La μ SR, acronyme signifiant *Muon Spin Relaxation, Rotation and Resonance*, est une technique permettant de sonder le magnétisme local des matériaux. Il s'agit donc, tout comme la RMN, d'une technique de choix pour étudier les matériaux bidimensionnels frustrés. Les domaines dans lesquels cette technique est utilisée sont très variés en passant par la chimie, la physique des solides ou la fusion nucléaire assistée. Dans le domaine de la matière condensée, elle est utilisée pour sonder différents types de matériaux, supraconducteurs, semiconducteurs, isolants ... Pour une analyse plus développée des expériences de μ SR, le lecteur pourra consulter [[Lee et al., 1998](#); [Yaouanc and Dalmas de Réotier, 2011](#)].

Nous allons présenter les caractéristiques liées à cette technique et tout d'abord celles liées à la sonde utilisée : le muon. Ensuite, nous présenterons les différents types de mesures que nous avons utilisés.

4.1 Caractéristiques générales

Les expériences de μ SR permettent de sonder le magnétisme local des matériaux en y implantant des muons. Les muons sont des particules élémentaires de spins 1/2. Ce sont les constituants principaux des rayons cosmiques arrivant sur Terre. Néanmoins, les expériences de μ SR nécessitent de bombarder les matériaux avec des faisceaux intenses de muons. Les premières expériences de μ SR n'ont donc pu être effectuées qu'à partir des années 1950 grâce au développement de grands instruments permettant de créer des faisceaux de protons intenses.

4.1.1 Les muons : production et caractéristiques

Production de muons

Les muons, μ^+ sont produits par la désintégration naturelle de pions π^+ possédant une durée de vie très courte (~ 26 ns). Ces derniers sont générés en envoyant un faisceau intense de protons (p) à haute énergie (généralement 600 MeV), produit grâce à un synchrotron ou un cyclotron, sur une cible contenant des protons immobiles (usuellement

une cible de graphite). Les réactions en jeu sont donc :



où ν_μ est un neutrino à saveur muonique. Notons tout de même que des muons avec une charge négative, μ^- , sont aussi créés par les réactions précédentes. Néanmoins, ces deniers sont piégés par la cible et ne nous intéresseront pas par la suite.

Le pion, particule de spins nul, se désintègre au repos. Les principes de conservation de l'énergie et du moment cinétique impliquent la polarisation en spin du muon, propriété essentielle de ces particules. En effet, le neutrino et le muon produits par la désintégration d'un pion doivent avoir une direction de propagation et un spin opposés. Or, le neutrino possède naturellement un spin colinéaire et opposé à sa quantité de mouvement. **Les faisceaux de muons vont donc être à 100 % polarisés en spin, avec un spin s'opposant à leur direction de propagation.**

Le muon est une particule possédant une masse d'environ $106 \text{ MeV} \cdot c^{-2}$, 9 fois plus faible que celle du proton et 200 fois plus élevée que celle de l'électron. Les muons utilisés dans les expériences que nous avons effectuées portent une charge positive et possèdent un spin $1/2$, garantissant ainsi l'absence d'effets quadrupolaires. Le rapport gyromagnétique élevé du muon, $\gamma_\mu/2\pi = 135.5 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$, 3 fois plus grand que celui du proton, lui permet d'avoir une grande sensibilité au magnétisme. De plus, le spin étant directement porté par la sonde, les expériences de μSR permettent d'étudier des matériaux ne possédant pas de noyaux magnétiques.

Détection

Lors d'une expérience de μSR nous sondons la direction du spin des muons implantés dans le matériau afin de pouvoir remonter au magnétisme local des matériaux étudiés. Le muon est une particule instable possédant un temps de demi vie de $2.2 \mu\text{s}$, il se désintègre en un positron et une paire neutrino-antineutrino :



La direction du spin du muon peut ainsi être connue en détectant les produits de sa réaction de désintégration. Les neutrinos, interagissant très peu avec la matière, sont très difficiles à détecter. Les particules détectées lors de ces expériences sont donc les positrons émis. Le processus de désintégration des muons créant trois particules, la direction du spin et de la quantité de mouvement des positrons n'est pas aussi bien établie que pour la formation des muons. Les positrons sont émis dans l'espace avec la probabilité :

$$P(\theta, \epsilon) = 1 + a(\epsilon) \cos \theta \quad (4.4)$$

où $a(\epsilon)$ définit l'asymétrie de désintégration du muon en positron d'énergie ϵ . La distribution de probabilité angulaire est représentée à la figure 4.1. En détectant le nombre de positrons émis dans les différentes directions de l'espace nous allons donc pouvoir remonter à la direction du spin du muon lors de sa désintégration et donc à l'aimantation locale sondée par le muon.

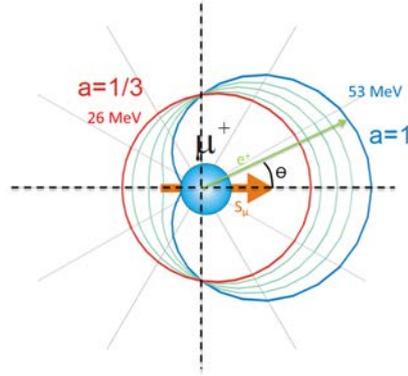


FIGURE 4.1 – Distribution d’émission des positrons selon l’angle θ et l’énergie des positrons e . Extrait de [Sonier, 2002]

La μ SR est une technique de volume. Les muons, possèdent une énergie initiale comprise entre 4 et 100 MeV qu’ils perdent très rapidement (typiquement $1 \text{ ns} \ll 2.2 \mu\text{s}$) du fait des interactions avec la matière (ionisation des atomes, formation de muonium $[\mu^+e^-]$ et collision avec les atomes). Après ces processus, les muons sont au repos dans le volume du matériau, ils sont dits *thermalisés*. Ces processus ne changent ni la direction de propagation des muons ni la direction de leur spin. Nous allons donc sonder directement le magnétisme local sans avoir besoin de prendre en compte ces différents processus d’interactions. Cependant, il est nécessaire d’avoir un échantillon de masse suffisante pour pouvoir stopper les muons, la densité surfacique nécessaire est typiquement de $150\text{-}200 \text{ mg/cm}^2$.

Récemment, une technique utilisant des muons lents a été développée [Strasser *et al.*, 2014] permettant d’implanter des muons dans une faible épaisseur. De plus, il est aussi possible d’avoir des muons de plus hautes énergies, permettant ainsi des études sous pression, les muons étant assez énergétiques pour traverser les enceintes. Par exemple, des études de μ SR sous pression ont permis d’établir le diagramme de phase P/T de $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$, composé liquide de spins possédant de la frustration liée à des interactions en compétition $J_1\text{-}J_2$ [Thede *et al.*, 2014].

Un des désavantages des expériences de μ SR par rapport aux expériences de RMN est que l’on ne connaît pas exactement la position de la sonde. La position où les muons s’arrêtent dans l’échantillon dépend fortement de l’environnement du matériau sondé. Par exemple, on estime que dans les oxydes les muons s’arrêtent préférentiellement au voisinage d’un ion oxygène et qu’ils se trouvent alors à environ 1 \AA de ces derniers [Brewer *et al.*, 1991]. Néanmoins, il est parfois possible de déterminer la position des muons grâce à la valeur du champ local sondé où à la forme particulière de la relaxation associée à un environnement, c’est le cas des matériaux comportant des ions fluor ou des groupements OH. De plus, des études récentes tentent de coordonner des études de μ SR et des études par DFT avec des codes récemment développés [Tietze *et al.*, 2015; Möller *et al.*, 2013].

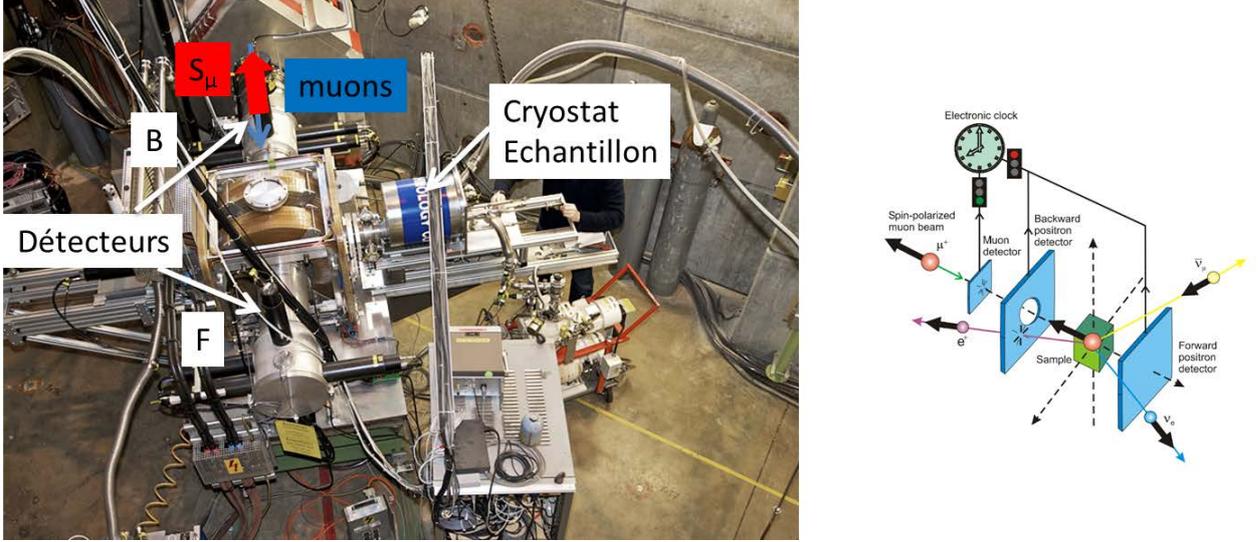


FIGURE 4.2 – Gauche : photo du dispositif expérimental à PSI sur la ligne GPS. Les détecteurs Forward (F) et Backward (B) ainsi que l'échantillon et le cryostat sont indiqués. Droite : schéma du dispositif expérimental. Extrait de [Sonier, 2002]

4.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est présenté à la figure 4.2. L'échantillon est inséré perpendiculairement au faisceau dans un cryostat doté de fenêtres transparentes en Mylar[®]. De plus, contrairement aux expériences de RMN, les expériences de μ SR n'utilisent pas de pulses radiofréquence, il va donc être plus simple de faire des expériences à très basse température ($T_{\min} = 20$ mK). Le muon, une fois implanté dans le matériau, sonde le magnétisme local en se dépolarisant au cours du temps et se désintègre en émettant un positron dans une direction préférentielle à un instant t . Ce positron est détecté grâce à deux séries de compteurs placés en amont (Forward F) et en aval (Backward B) de l'échantillon.

Usuellement, nous mesurons la différence entre le nombre d'évènements détectés par les deux compteurs ($N_B(t)$ et $N_F(t)$) : l'asymétrie $A(t)$ (figure 4.3) :

$$A(t) = \frac{N_B(t) - \alpha N_F(t)}{N_B(t) + \alpha N_F(t)} \quad (4.5)$$

α est un paramètre expérimental directement lié à la géométrie du dispositif et à l'efficacité des détecteurs. Ce paramètre change à chaque fois que nous changeons d'échantillon et peut même évoluer en température ou en fonction du champ appliqué. Certains paramètres étant directement liés au dispositif expérimental, il est important de comparer des grandeurs ne prenant pas en compte ces derniers. Nous représenterons donc généralement la polarisation des muons définie par :

$$P(t) = \frac{A(t) - Bgd}{A(0) - Bgd} \quad (4.6)$$

où $A(0)$ est l'asymétrie initiale et Bgd le *background* expérimental dû aux muons ne s'arrêtant pas dans l'échantillon. Ce sont tous les deux des paramètres liés au dispositif

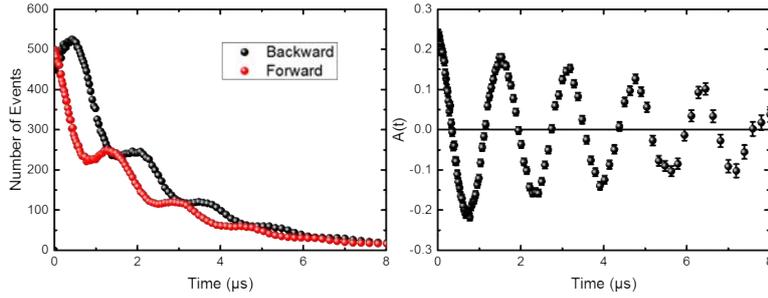


FIGURE 4.3 – Gauche : nombre d'évènements détectés par les compteurs Forward et Backward durant une expérience en champ transverse sous 50 G. Droite : asymétrie associée à ces évènements.

expérimental. Théoriquement, $A(0)$ correspond à la moyenne en énergie de l'asymétrie $a(\epsilon)$ définie précédemment et vaut $1/3$. En pratique, $A(0)$ est différente selon les sources et spectromètres utilisés et sa valeur évolue entre 0.25 et 0.3. Le background Bgd est lié à la façon de placer l'échantillon et n'évolue pas durant la durée de l'expérience. Par définition, $P(t)$ est comprise entre -1 et 1.

Nous remarquons sur la figure 4.3 la perte rapide du nombre de positrons détectés. Elle est due à la durée de vie des muons qui varie de façon exponentielle au cours du temps ($\propto e^{-t/\tau}$) avec $\tau = 2.2 \mu\text{s}$. Du fait de sa construction, l'asymétrie permet de ne pas prendre en compte cette décroissance mais les barres d'erreurs augmentent alors exponentiellement avec le temps. Au final, ce temps caractéristique de demi vie limite la fenêtre temporelle des expériences de muon entre 0.01 et 20 μs , limitant de même l'intervalle dans lequel nous pouvons sonder les fréquences des fluctuations, typiquement entre 10^4 et 10^8 Hz.

Configurations des mesures

Plusieurs configurations peuvent être utilisées en μSR .

Notons que du fait de la polarisation parfaite des muons, il est possible d'effectuer des mesures **sans appliquer de champ extérieur**. Il s'agit d'une des spécificités importante de cette technique qui permet d'étudier l'état fondamental des matériaux lorsque des champs, même faibles, peuvent perturber ce dernier.

L'une de ces configurations, dite **transverse**, consiste à appliquer un champ magnétique perpendiculairement à la direction de polarisation des muons. Ces derniers vont donc précesser autour du champ magnétique avec une vitesse de précession constante dépendant du champ appliqué ainsi que des champs locaux. Nous allons donc avoir une asymétrie oscillante. La figure 4.3 montre par exemple l'asymétrie de DQVOF dans sa phase paramagnétique lorsque nous appliquons un champ magnétique transverse de 50 G. Ce type de mesure peut servir par exemple à connaître la fraction d'échantillon au comportement magnétique gelé. En effet, les muons qui se thermalisent dans ces phases "sentent" des champs magnétiques élevés et statiques responsables d'une relaxation très rapide du signal. Nous allons donc avoir une perte d'asymétrie aux temps courts. Cette perte est proportionnelle au nombre de muons thermalisés dans la partie gelée et donc à la frac-

tion gelée dans l'échantillon. Cette configuration peut aussi servir à mesurer les différents champs magnétiques locaux et donc connaître la susceptibilité locale. Pour cela nous appliquons des champs magnétiques plus élevés, typiquement supérieurs à 5000 G, pour pouvoir polariser efficacement les spins électroniques. Des mesures plus détaillées seront présentées dans la partie III.

L'autre configuration possible, dite **longitudinale**, consiste à appliquer un champ magnétique parallèlement à la direction de polarisation des muons. Comme nous le verrons dans la partie suivante, cette configuration permet d'étudier la dynamique de spins dans les matériaux sondés.

Enfin, dans le cas de certains matériaux, à l'instar de DQVOF, il est important de parfaitement connaître le background dû aux configurations expérimentales. Pour cela, il est possible à PSI d'utiliser un mode appelé **Veto** qui permet de supprimer le signal du porte échantillon. Dans ce mode, les positrons arrivant sur les détecteurs backward étant juste en regard avec le faisceau et l'échantillon ne sont pas comptabilisés. Nous ne prenons donc pas en compte les positrons émis par des muons ne s'arrêtant pas dans l'échantillon. Cette méthode permet donc d'avoir $Bgd = 0$ mais est coûteuse en temps du fait qu'il y ait moins de surface de détecteurs.

Sources de muons

Il existe quatre sources de muons à travers le monde : Paul Scherrer Institute (PSI, Villigen, Suisse), Rutherford Apppleton Laboratory (RAL-ISIS, Didcot, Royaume Uni), Tri-University Meson Facility (TRIUMF, Vancouver, Canada) et High Energy Accelerator Research Organisation (KEK Tokai, Japon). Ces quatre sources sont divisées en deux types de sources complémentaires, les sources **continues** (PSI et TRIUMF) et les sources **pulsées** (ISIS et KEK). Dans le cadre des recherches effectuées durant cette thèse, nous avons utilisé les sources de PSI et d'ISIS.

Les sources **continues** permettent d'avoir un faisceau dont l'intensité est quasiment continue. Lors de l'arrivée d'un muon, un détecteur placé en amont déclenche une horloge permettant de connaître le temps initial d'implémentation du muon dans le matériau t_0 . L'expérience dure jusqu'à t , temps où le positron résultant de la désintégration du muon est émis. Pour être sûr que le muon implanté à t_0 et le positron émis à t sont liés, l'évènement ne sera comptabilisé que si aucun autre muon n'a été détecté durant l'intervalle de temps $[t_0, t]$. Ainsi, ces sources permettent d'avoir une bonne résolution temporelle limitée uniquement par l'électronique utilisée ($\Delta t \sim 1$ ns). Néanmoins, ces sources vont avoir un taux de comptage assez faible (environ 10 millions de muons par heure à PSI) et possèdent un bruit de fond intrinsèque qui limite la résolution à temps long ($t_{\max} \sim 8\mu s$).

Les sources **pulsées** permettent d'avoir un faisceau où les muons sont regroupés par "paquets" de largeur à mi hauteur temporelle d'environ 80 ns. Cette largeur fixe la résolution temporelle des sources, qui sera moins bonne que celle des sources continues. Néanmoins, du fait du grand nombre de muons contenus par paquet (~ 250), la statistique est beaucoup plus grande que dans les sources continues (environ 80 millions de muons par heure à ISIS). Le bruit de fond est donc ainsi réduit et il est possible de faire des études à temps long ($t_{\max} \sim 20\mu s$).

Notons que la technique de μSR est en pleine expansion. En effet plusieurs projets de

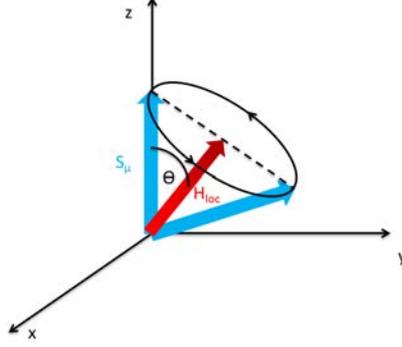


FIGURE 4.4 – Précession du muon de spin S_μ autour d'un champ magnétique local H_{loc} . L'angle entre la direction du champ local et la direction du spin du muon vaut θ .

nouvelles sources sont actuellement discutés, notamment une source aux États Unis ainsi que deux sources en Asie, une en Corée du Sud et une en Chine.

4.2 Le muon : sonde du magnétisme local

Le muon possédant un spin 1/2, il n'y a pas d'interaction quadrupolaire. Seul l'hamiltonien magnétique (3.18) décrit son interaction avec l'environnement. De plus, dans la plupart des composés isolants le couplage hyperfin est faible, ce dernier étant basé sur le recouvrement direct des orbitales. La contribution principale est donc généralement une contribution dipolaire.

4.2.1 Mesure de champs locaux statiques

Nous allons dans un premier temps nous intéresser au cas où le muon sonde un champ statique.

Mesures sans champ appliqué.

Dans le cas où aucun champ magnétique n'est appliqué, le spin du muon précesse autour du champ magnétique local du matériau (figure 4.4). La polarisation du spin du muon suivant z , $P_z(t)$, vaut alors d'après les équations de Larmor :

$$P_z(t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu H_{loc} t) \quad (4.7)$$

Dans les études présentées par la suite toutes les expériences ont été faites sur des poudres non orientées. Nous devons donc prendre en compte une distribution des champs locaux sphérique en intégrant l'équation précédente selon tous les angles solides $D(\theta, \phi) = \sin \theta d\theta d\phi / 4\pi$. De plus, pour une cristallite donnée, le champ local peut aussi être distribué (distribution gaussienne par exemple). L'équation (4.7) devient alors :

$$P_z(t) = \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{+\infty} dH_{loc} \rho(H_{loc}) (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu H_{loc} t)) \quad (4.8)$$

$\rho(H_{\text{loc}})$ représentant la distribution des champs locaux, nous aurons toujours par définition $\int_0^{+\infty} dH_{\text{loc}}\rho(H_{\text{loc}}) = 1$. Ainsi l'équation de polarisation dans le cas où des champs locaux statiques existent se réécrit :

$$P_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \int_0^{+\infty} dH_{\text{loc}}\rho(H_{\text{loc}}) \cos(\gamma_\mu H_{\text{loc}}t) \quad (4.9)$$

La polarisation peut donc être séparée en deux parties. La première partie est appelée **composante 1/3** et est caractéristique de la présence de moments statiques dans le matériau. La deuxième partie est responsable de la dépolarisation et son analyse permet de remonter à la valeur des champs locaux. Dans le cas où il y a différents sites de muons (et/ou différents environnements magnétiques) sondant chacun un champ local avec une faible distribution Δ_i , l'équation (4.9) peut se réécrire :

$$P_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \sum_i A_i \cos(\gamma_\mu H_{\text{loc},i}t) e^{-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta_i^2 t^2}{2}} \quad (4.10)$$

où la sommation s'étend sur le nombre de champs locaux sondés. L'analyse de ces champs locaux peut dans certains cas permettre de connaître le nombre de positions différentes de muons et/ou le nombre de champs locaux différents dans le matériau étudié.

Dans le cas où le champ interne suit une distribution gaussienne ou lorentzienne, la relaxation va être de la forme dite Kubo Toybe (KT) suivante [Kubo, 1981; Hayano *et al.*, 1979] :

$$P_z^G(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \gamma_\mu^2 \Delta^2 t^2) e^{-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta^2 t^2}{2}} \quad (4.11)$$

$$P_z^L(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - at) e^{-at} \quad (4.12)$$

où G signifie que la distribution est gaussienne et L lorentzienne. Ce type de relaxation est très fréquemment rencontré, notamment dans les états paramagnétiques à haute température. En effet, dans ces états, les spins électroniques fluctuent très vite ne participant que très faiblement à la relaxation mais les spins nucléaires fluctuent beaucoup moins vite et peuvent être considérés comme statiques avec des distributions de champ $\Delta \sim 1$ G.

Notons toutefois que dans certains cas particuliers, la relaxation d'origine nucléaire n'est pas une simple fonction KT. Ce phénomène intervient lorsque le muon se couple avec un spin nucléaire fort. C'est typiquement le cas dans des matériaux possédant des ions fluor où les muons peuvent former des complexes muoniques [F- μ -F]. Ces complexes représentent un système couplé de 3 spins prenant en compte le muon et le spin nucléaire des fluors. Ce comportement a pour la première fois été décelé dans LiF, NaF, CaF₂ et BaF₂ [Brewer *et al.*, 1986] (figure 4.5). Dans ces expériences, des oscillations représentatives de champ nucléaire non nul au site du muon sont détectées. En réalité, le muon attire deux ions F⁻ et se place à mi distance entre ces deux ions, créant ainsi le complexe [F- μ -F]. Il est alors sensible au champ dipolaire créé par ses deux voisins. Une polarisation, $P_{F\mu F}$ est directement induite par ce complexe et sa valeur peut être calculée en diagonalisant l'hamiltonien dipolaire :

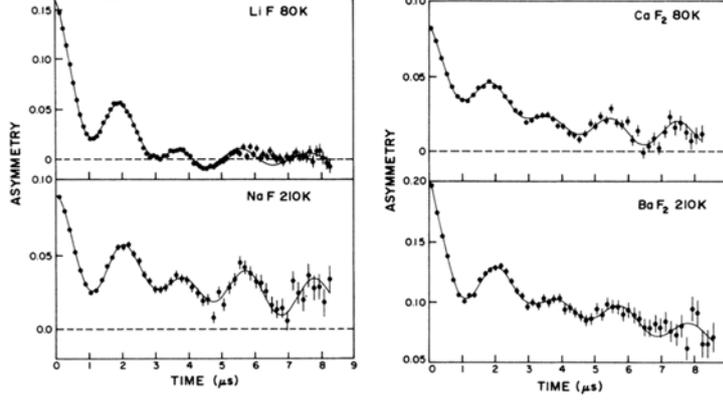


FIGURE 4.5 – Asymétrie mesurée sans champ appliqué pour plusieurs composés à base de Fluor [Brewer *et al.*, 1986]. La forme de l’asymétrie est dans chaque cas caractéristique de la formation d’un complexe [F- μ -F].

$$P_{F\mu F} = \frac{1}{6} \left[3 + \cos(\sqrt{3}\omega t) + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cos\left(\frac{3 - \sqrt{3}}{2}\omega t\right) + \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cos\left(\frac{3 + \sqrt{3}}{2}\omega t\right) \right] \quad (4.13)$$

La détermination précise de la fréquence d’oscillation permet de remonter à la distance $d_{\mu-F}$ avec :

$$\omega = \frac{\mu_0 \hbar \gamma_{\mu}^{19F} \gamma}{4\pi d_{\mu-F}^3} \quad (4.14)$$

Mesures sous champ longitudinal

Si nous appliquons un champ longitudinal H_{LF} parallèlement à la direction de propagation du muon, la distribution de champ va alors être centrée suivant \vec{z} . Pour une distribution gaussienne la forme de la relaxation peut être calculée et vaut [Hayano *et al.*, 1979] :

$$P_z(t) = 1 - \frac{2\Delta^2}{H_{LF}^2} \left[1 - \cos(\gamma_{\mu} H_{LF} t) e^{-\gamma_{\mu}^2 \Delta^2 t^2 / 2} \right] + \frac{\gamma_{\mu} \Delta^4}{H_{LF}^3} \int_0^t \sin(\gamma_{\mu} H_{LF} \tau) e^{-\gamma_{\mu}^2 \Delta^2 \tau^2 / 2} d\tau \quad (4.15)$$

Ainsi, lorsque nous appliquons un champ assez fort, typiquement $H_{LF} \geq 10\Delta$, la polarisation est complètement découplée, elle est constante et vaut 1. Les formes de la polarisation selon le champ appliqué sont représentées sur la figure 4.6 pour une distribution de champ de largeur $\Delta = 10$ G.

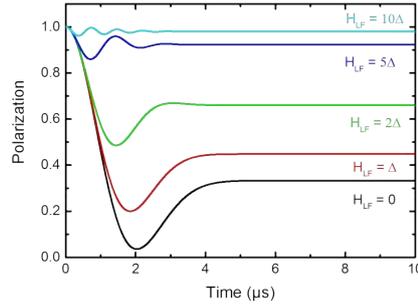


FIGURE 4.6 – Fonction de Kubo Toyabe statique sous différents champs longitudinaux appliqués. Les champs locaux sont représentés par une distribution gaussienne de largeur 10 G. En appliquant différents champs longitudinaux la polarisation se découple. Le découplage est complet pour $H_{LF} = 10\Delta$.

4.3 Mesure de champs locaux dynamiques

4.3.1 Mesure de dépolariation

Mesures sans champ appliqué

Si le matériau présente un comportement magnétique dynamique, le champ magnétique local sondé par le muon va fluctuer temporellement. Généralement l'approximation des *collisions fortes* est utilisée pour décrire ces fluctuations [Hayano *et al.*, 1979; McMullen and Zaremba, 1978; Uemura *et al.*, 1985]. Dans cette approximation, le champ local change de direction instantanément à l'instant t avec un taux de probabilité ν représentant la fréquence caractéristique des fluctuations. En supposant que la distribution des champs locaux est décrite par une gaussienne, le muon entre deux fluctuations temporelles de champs locaux se dépolariation suivant la fonction KT (4.11) que nous appellerons P_{KT} dans la suite. Il est alors possible d'écrire la fonction de dépolariation de Kubo Toyabe dynamique (P_{DKT}) en appliquant l'approximation des collisions fortes :

$$\begin{aligned}
 P_{DKT}(t) &= e^{-\nu t} P_{KT}(t) + e^{-\nu t} \nu \int_0^t P_{KT}(t_1) P_{KT}(t - t_1) dt_1 \\
 &+ e^{-\nu t} \nu^2 \int_0^t \int_0^{t_2} P_{KT}(t_2) P_{KT}(t_1 - t_2) P_{KT}(t - t_1) dt_1 dt_2 + \dots
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

Cette expression ne peut être évaluée que de manière numérique. La figure 4.7 gauche représente l'évolution de la polarisation en fonction du rapport $\nu/\gamma_\mu\Delta$ avec $\Delta = 10$ G. Pour des valeurs faibles de fluctuations, $\nu = 0.1\gamma_\mu\Delta$, la composante 1/3 est déjà dégradée. Pour des valeurs fortes de fluctuations, $\nu = 5\gamma_\mu\Delta$, il n'y a plus du tout de composantes 1/3, le signal relaxe vers 0 aux temps long de façon exponentielle, $P_{DKT}(t) \simeq e^{-\nu t}$. Cette relaxation vers 0 est caractéristique de la présence de fluctuations de champs dans le matériau.

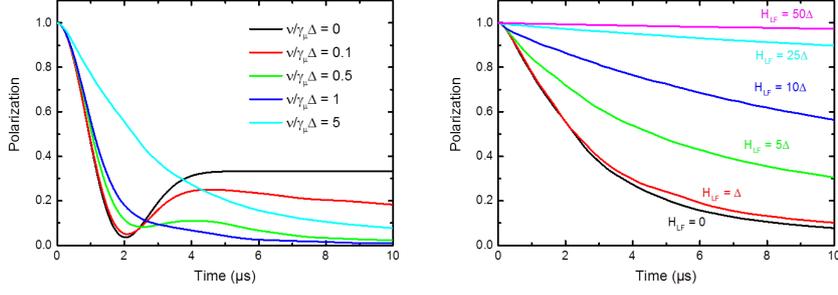


FIGURE 4.7 – Gauche : évolution de la polarisation KT dynamique en fonction de la valeur des fluctuations du champ. Droite : évolution de la polarisation KT dynamique avec de fortes fluctuations $\nu = 5\gamma_\mu\Delta$ en fonction du champ longitudinal appliqué. Dans les deux cas la distribution de champ est gaussienne et vaut $\Delta = 10$ G.

Mesures sous champ longitudinal

Lorsque nous appliquons un champ longitudinal, la polarisation peut être approchée par une fonction analytique dans le cas des fluctuations rapides [Keren, 1994] :

$$P_{DLF}(t) = e^{-\Gamma(t)t} \quad (4.17)$$

$$\Gamma(t) = \frac{2\gamma_\mu^2\Delta^2}{\omega_L^2 + \nu^2} [(\omega_L^2 + \nu^2)\nu t + (\omega_L^2 - \nu^2)(1 - e^{-\nu t} \cos(\omega_L t) - 2\nu\omega_L e^{-\nu t} \sin(\omega_L t))] \quad (4.18)$$

où $\omega_L = \gamma_\mu H_{LF}$ est la pulsation de Larmor du muon. Notons que nous pouvons utiliser cette approximation aussi dans le cas où $H_{LF} = 0$, c'est à dire lorsque nous n'appliquons pas de champ magnétique. La figure 4.7 de droite représente l'évolution de la polarisation en fonction du champ appliqué pour une polarisation KT dynamique avec $\nu = 5\gamma_\mu\Delta$ et $\Delta = 10$ G. Le champ longitudinal permettant de découpler complètement le muon est beaucoup plus fort, $H_{LF} = 50\Delta$, que dans le cas statique précédant. Ainsi, lors d'expériences où les muons sondent à la fois du magnétisme électronique dynamique et du magnétisme nucléaire statique, il est possible d'appliquer un petit champ longitudinal pour complètement découpler la partie nucléaire et sonder uniquement les fluctuations de la partie électronique.

4.3.2 Mesure de temps de relaxation

La μ SR permet de sonder le temps de relaxation spin réseau T_1 . Néanmoins nous ne pouvons sonder que les excitations de basses énergies. Dans la limite des fortes fluctuations, la théorie de Redfield [Slichter, 1978] permet d'obtenir une expression simple de T_1 :

$$\frac{1}{T_1^\mu} = \frac{2\gamma_\mu^2\Delta^2\nu}{\nu^2 + \gamma_\mu^2 H_{LF}^2} \quad (4.19)$$

Ainsi, en faisant des mesures de "découplage" il est possible de remonter à la valeur de la fréquence caractéristique des fluctuations. En analysant cette valeur il est donc possible de savoir si ces fluctuations sont dues à un comportement paramagnétique ou à un comportement plus exotique, par exemple un comportement liquide de spins.

Notons que si la distribution de champ est inhomogène, en supposant que nous ayons une distribution de taux de dépolarisation $\rho(\lambda)$ la dépolarisation vaut alors :

$$P(t) = \int_0^{+\infty} \rho(\lambda) e^{-(\lambda t)} dt \quad (4.20)$$

Si la distribution est assez large nous aboutissons typiquement à une dépolarisation sous forme de gaussienne étirée :

$$P(t) = e^{-(\lambda t)^\beta} \quad (4.21)$$

4.4 conclusion

Ainsi les expériences de μ SR permettent de sonder le magnétisme local des matériaux. Le muon est en général couplé aux électrons par interaction dipolaire. La présence d'une composante gelée peut être détectée assez finement (dans la limite de quelques %). Lorsqu'aucun champ extérieur n'est appliqué, les états statiques sont mis en évidence par une dépolarisation allant vers la valeur 1/3 aux temps long alors que la dépolarisation dans les états dynamiques tend vers 0. De plus cette technique permet de sonder les fluctuations magnétiques dans la gamme $10^4 - 10^8$ Hz.

Par rapport à la RMN, les expériences de μ SR peuvent être faites sous champ nul, déstabilisant potentiellement moins l'état fondamental des matériaux étudiés. De plus, les mesures à très basse température sont plus simples à réaliser car nous n'utilisons pas de pulses radiofréquences qui peuvent chauffer leur environnement. Enfin, il n'est pas nécessaire que le matériau sondé possède un noyau magnétique suffisamment couplé au magnétisme électronique.

Cependant il est très difficile de connaître l'emplacement du muon avec précision dans les expériences de μ SR ce qui peut rendre les analyses complexes. De plus le couplage hyperfin n'est pas toujours assez fort pour étudier la susceptibilité intrinsèque.

Troisième partie

$(\text{NH}_4)_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$, un nouveau composé kagomé de spins $S = 1/2$

Chapitre 5

Structure et interactions magnétiques de $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$

Comme nous l'avons vu dans la partie I de ce manuscrit, il y a toujours un intense débat théorique sur la nature de l'état fondamental du modèle kagomé de spins 1/2. L'une des questions fondamentales est de connaître la nature du spectre d'excitations : gappé ou non. D'un point de vue expérimental, les matériaux kagomé de spins 1/2 synthétisés qui possèdent un état fondamental liquide de spins ont un spectre d'excitations sans gap.

L'étude de nouveaux matériaux kagomé de spins 1/2 sensiblement différents de l'Herbertsmithite, donc avec d'autres déviations à l'hamiltonien de Heisenberg de spins 1/2, est capitale pour la compréhension de l'état stabilisé par ce réseau. Récemment, un nouveau composé kagomé à base de V^{4+} $S = 1/2$ a été synthétisé, $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$ (DQVOF pour *diammonium*, $(\text{NH}_4)_2$, *quinclidinium*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$, *vanadium (III,IV) oxyfluoride*, $\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}$ [Aidoudi *et al.*, 2011]). Les travaux présentés dans cette thèse traitent en grande partie de l'étude des propriétés de ce matériau par RMN, μSR et sondes macroscopiques. Nous allons dans un premier temps décrire dans ce chapitre la structure et les interactions magnétiques présentes dans ce nouveau matériau puis faire une première comparaison avec l'Herbertsmithite des déviations possibles dans ce composé.

5.1 Synthèse et structure

5.1.1 Synthèse de DQVOF

Les composés kagomé à base de vanadium précédemment synthétisés

Les premiers matériaux frustrés par la géométrie du réseau à base de vanadium ont été synthétisés à partir des années 2000. Il s'agit de composés jarosites à base de V^{3+} ($S = 1$) de formule générale $\text{AV}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ où $\text{A} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Ti^+ et NH_4^+ [Grohol *et al.*, 2001; Papoutsakis *et al.*, 2002]. Ces composés présentent des interactions principales ferromagnétiques dans les plans kagomé d'environ 53 K et des interactions secondaires antiferromagnétiques entre les plans kagomé. Ils présentent tous une mise en ordre vers 30 K.

Plus récemment des composés vanadates kagomé toujours de spins 1 mais avec des interactions antiferromagnétiques ont été synthétisés. Le premier dont la synthèse a été rap-

portée est $\text{YCa}_3(\text{VO}_3)(\text{BO}_3)_4$ [Miiller *et al.*, 2011]. Ce composé présente des plans kagomé empilés de VO_6 et deux interactions principales sont à prendre en compte, l'interaction entre les plans kagomé J_{int} et l'interaction dans les plans kagomé J_{kago} . La température de Curie dans ce composé vaut -453 K et aucune mise en ordre n'a pu être détectée par des mesures de susceptibilité, de chaleur spécifique et de diffraction de neutrons jusqu'à 1.5 K. La susceptibilité remonte fortement à partir de 100 K ce qui est caractéristique de corrélations de type ferromagnétique devenant prépondérantes. L'analyse des différents chemins d'échange dans ce composé montre une probabilité plus importante d'avoir des interactions J_{int} antiferromagnétiques et des interactions J_{kago} ferromagnétiques.

Un autre composé synthétisé en 2012, $\text{KV}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ [Hara *et al.*, 2012], présente un réseau de plans kagomé formés d'octaèdres de VO_6 séparés entre eux par des tétraèdres de GeO_4 . L'interaction entre les plans kagomé est donc probablement plus faible que dans $\text{YCa}_3(\text{VO}_3)(\text{BO}_3)_4$ et ce composé pourrait permettre de mieux rendre compte de la physique des plans kagomé de spins 1. Pour l'instant, seules la susceptibilité et une étude préliminaire de chaleur spécifique ont été publiées. La susceptibilité a permis de souligner le comportement exotique de ce composé ayant une température de Curie de -250 K sans avoir de signe de transition jusqu'à 2 K. De plus, elle présente un maximum large vers 70 K, caractéristique d'un renforcement des corrélations antiferromagnétiques. Notons enfin qu'une anisotropie dans le comportement magnétique apparaît vers 10 K. Ce comportement ne permet pas de statuer sur l'état fondamental de ce composé et il est possible qu'il soit dû à une impureté représentant 3,3 % du matériau selon les auteurs. Des études plus poussées de RMN et μSR seraient intéressantes pour comprendre le magnétisme de ce matériau.

DQVOF : un composé synthétisé par réaction ionothermale

Tous les composés présentés précédemment stabilisent un réseau kagomé à base de V^{3+} ($S = 1$) et ont été réalisés par synthèse hydrothermale. Cette méthode courante ne permet pas d'avoir un grand contrôle sur la réduction des ions vanadium et permet généralement de stabiliser des réseaux comportant des ions V^{4+} ($S = 1/2$) seulement en dimensions 0 et 1 [Aldous *et al.*, 2007]. Il semblerait que la température joue un rôle prédominant : lorsqu'elle augmente des réseaux à plus forte dimension peuvent être stabilisés mais le degré d'oxydation i des ions V^{i+} tend à diminuer. Il est donc assez difficile de stabiliser un composé à base de V^{4+} à structure magnétique quasibidimensionnelle grâce à la méthode hydrothermale.

En changeant le solvant utilisé, l'eau dans les synthèses décrites précédemment, on influence les réactions chimiques. Les synthèses ionothermales, où on utilise un solvant ionique plutôt que moléculaire, ont ainsi permis de stabiliser des nouveaux matériaux. En utilisant le EMIN-NTf₂ ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$) comme solvant, F. H. Aidoudi *et al.* ont réussi à synthétiser pour la première fois un composé bidimensionnel basé sur des V^{4+} , $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}][\text{V}_2\text{O}_2\text{F}_5]$ [Himeur *et al.*, 2010]. Ce composé ne présente pas de frustration géométrique et stabilise un réseau magnétique bidimensionnel carré.

Néanmoins, les réactions ionothermales permettent en rajoutant au solvant un agent de direction de structure (SDA pour *Structure Directing Agent*) de synthétiser différents matériaux selon le SDA utilisé. Ainsi, en utilisant le solvant EMIN-NTf₂ et en ajoutant de la quinuclidine ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$) comme SDA, F. H. Aidoudi *et al.* ont réussi à stabiliser cet état

de valence 4+ du vanadium dans le composé frustré de type kagomé DQVOF [Aidoudi *et al.*, 2011]. Pour une présentation plus détaillée de cette synthèse le lecteur pourra consulter [Aidoudi, 2012].

Notons que d'autres composés bidimensionnels frustrés de la famille des vanadates fluorés ont aussi été récemment synthétisés. En utilisant exactement les mêmes solvant et SDA que pour la synthèse de DQVOF mais en augmentant la température de 170 à 210 ° C et la durée de la réaction de 1 à 5 jours F. H. Aidoudi *et al.* ont réussi à synthétiser $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{V}_3\text{F}_{12}]$ qui présente un réseau magnétique kagomé d'octaèdres de VO_6 de spins 1 [Aidoudi *et al.*, 2014]. Trois autres systèmes proches de DQVOF ont aussi pu être synthétisés en utilisant différents SDA, QVOF, PyzVOF et imVOF. Ces composés présentent comme DQVOF une structure magnétique frustré de type kagomé basé sur des V^{4+} ($S = 1/2$). La majeure partie de ce travail a été réalisée sur DQVOF, néanmoins nous avons aussi étudié ces quatre composés par μSR . De plus nous avons faits des analyses de chaleur spécifique de $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{V}_3\text{F}_{12}]$. Les différentes études sur le composé kagomé de spins 1 seront présentées dans la partie IV de ce manuscrit.

5.1.2 Structure de DQVOF

Structure Générale

DQVOF est un matériau lamellaire composé de bicouches kagomé de vanadiums oxy-fluorés, $[\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$ séparées entre elles par des molécules organiques $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]$. Les molécules d'ammoniac (NH_4) se trouvent à l'intérieur des bicouches kagomé (figure 5.1). Ce composé cristallise dans une phase $R\bar{3}m$ avec des paramètres de mailles $a = b = 7.354(4)$ Å et $c = 43.220(5)$ Å. Les affinements ont été faits sur des données de diffraction de rayons X sur des petits monocristaux. La distance entre les bicouches kagomé est de 8.129 Å et aucun chemin d'échange magnétique entre bicouches ne semble permis. Le matériau est isolant et se présente sous forme de poudre polycristalline de couleur bleu-vert.

Structure des plans kagomé

Le magnétisme du composé est porté par les bicouches kagomé, $[\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$. Ces bicouches sont composées de deux types d'ions vanadium différents, les ions V^{4+} ($S = 1/2$) forment les plans kagomé et les ions V^{3+} ($S = 1$) se situent entre les couches kagomé et les relient entre elles. Ces ions V^{3+} ne sont reliés qu'à un triangle des plans kagomé sur deux, une molécule d'ammoniac étant présente entre les plans pour les autres triangles. Nous allons donc avoir deux types de triangles différents dans les plans kagomé (figure 5.2). Dans le premier type de triangle, ions V^{3+} au centre, la distance entre ions V^{4+} est de 3.753 Å alors que dans l'autre type de triangle elle vaut 3.601 Å. DQVOF ne présente donc pas une structure magnétique kagomé parfaite mais une structure kagomé basée sur deux triangles équilatéraux différents possédant un sommet en commun. On appellera cette structure **kagomé trimérisée** en lien avec un modèle théorique de triangles couplés sur lequel nous reviendrons. Nous développerons les implications sur la stabilisation d'un état liquide de spins d'un tel système dans la suite.

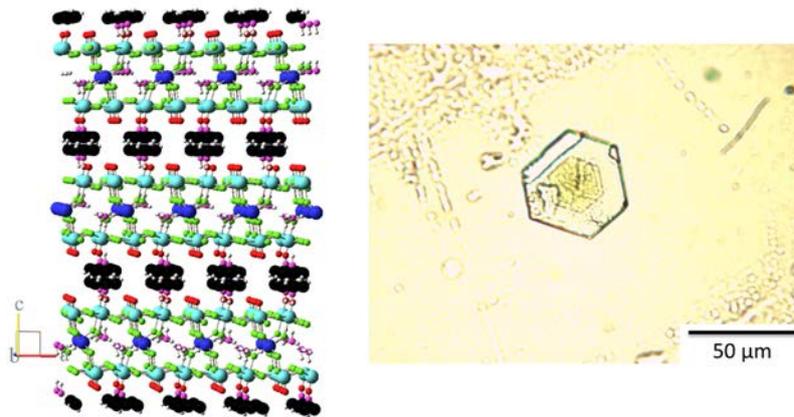


FIGURE 5.1 – Gauche : structure de DQVOF. Les ions V^{3+} sont en bleu foncé, les ions V^{4+} en bleu clair, les fluors en vert, les oxygènes en rouge, les carbones en noir, les azotes en violet et les hydrogènes en blanc. Nous remarquons que les bicouches kagomé sont séparées par des couches organiques. Droite : photo d'une cristallite des poudres utilisées. Il s'agit d'une plaquette ayant la symétrie 3 en accord avec la structure lamellaire et le groupe d'espace $R\bar{3}m$ proposés. Le diamètre caractéristique des cristallites est $\sim 10 \mu\text{m}$.

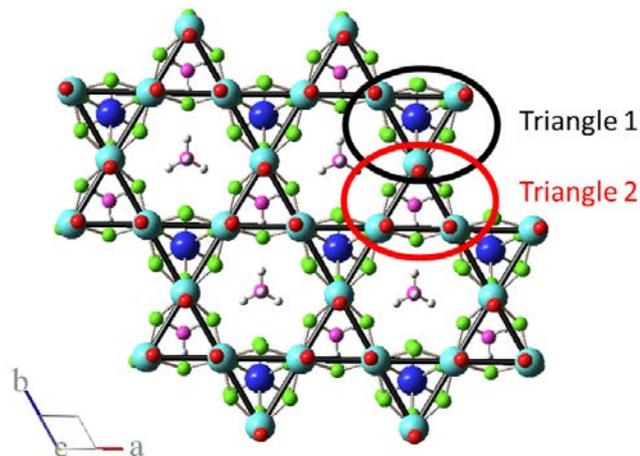


FIGURE 5.2 – Structure des plans kagomé dans DQVOF. Les ions V^{3+} interplans sont à la verticale d'un centre d'un triangle de V^{4+} sur deux, des molécules d'ammoniac étant au centre des autres triangles. Nous allons donc avoir deux types de triangles différents dans les plans kagomé, on appellera cette structure "kagomé trimérisé". La légende des couleurs est la même que pour la figure 5.1.

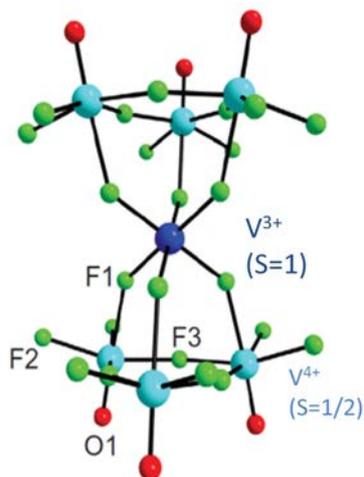


FIGURE 5.3 – Structure au voisinage des ions vanadium. Les ions V^{3+} sont entourés de 6 ions fluor équivalents F_1 . Les ions V^{4+} sont entourés de 5 ions fluor non équivalents, 1 F_1 , 2 F_2 et 2 F_3 ainsi que d'un ion oxygène apical. Notons que les ions F_3 sont dans le plan kagomé alors que les ions F_2 sont un peu décalés.

Les Différents sites cristallographiques

Chaque ion V^{4+} est au sommet commun des deux types de triangles. DQVOF présente donc **un seul site cristallographique pour les ions V^{4+}** et trois sites cristallographiques pour les ions fluor, F_1 , F_2 et F_3 (figure 5.3). Pour l'ion V^{3+} , la distance $d_{V^{3+}-F_1}$ vaut $1.927(5)$ Å. Pour les ions V^{4+} les distances sont $d_{V^{4+}-F_1} = 2.150(5)$ Å, $d_{V^{4+}-F_2} = 1.972(2)$ Å, $d_{V^{4+}-F_3} = 1.956(2)$ Å et $d_{V^{4+}-O} = 1.582(6)$ Å. Dans les plans kagomé les angles $(V^{4+}F_2V^{4+})$ et $(V^{4+}F_3V^{4+})$ valent respectivement 132° et 147° .

Ainsi, la structure des bicouches kagomé de DQVOF est assez complexe avec deux types d'ions vanadium différents, V^{4+} et V^{3+} et trois sites cristallographiques d'ions fluors distincts.

5.2 Interactions magnétiques dans DQVOF

Les interactions magnétiques dans DQVOF sont dues principalement aux couplages entre les différents ions vanadium par superéchange via les ions fluor. Nous nous limiterons dans la suite uniquement aux couplages plus proches voisins. Nous pouvons distinguer deux types de couplages (figure 5.4) :

- les couplages dans les plans kagomé entre ions V^{4+} , J et J' .
- les couplages interplans entre les ions V^{4+} et les ions V^{3+} , J_{int} .

5.2.1 Les couplages interplans

La complexité de la structure magnétique de DQVOF provient du couplage interplan possible entre les V^{3+} et les V^{4+} . En effet en présence d'un tel couplage le système magnétique à considérer est une bicouche kagomé, loin du modèle kagomé quantique.

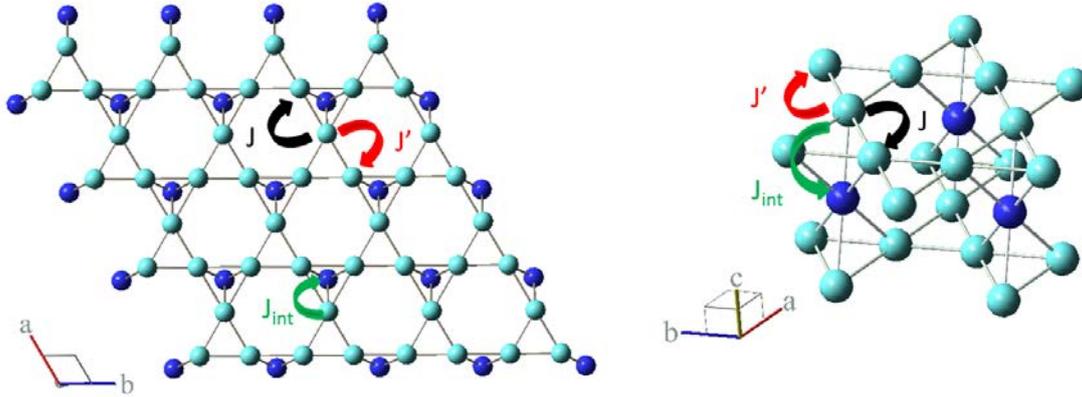


FIGURE 5.4 – Modèle magnétique pour les bicouches kagomé.

Fort heureusement, ce couplage semble très faible dans DQVOF. Nous donnons ici des arguments de chimie quantique en faveur d'un faible couplage et nous détaillerons plus loin des confirmations expérimentales.

L'ion V^{4+} n'est pas dans un environnement octaédrique parfait (figure 5.5). En effet, il est entouré de 5 ions fluor dont les distances sont assez similaires $d_{V^{4+}-F} \approx 2 \text{ \AA}$ et d'un ion oxygène beaucoup plus proche, $d_{V^{4+}-O} \approx 1.5 \text{ \AA}$. Ainsi par effet de champ cristallin, il y a une levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} avec comme orbitale de plus basse énergie l'orbitale d_{xy} . Le seul électron de valence du V^{4+} sera alors sur cette orbitale qui minimise la répulsion coulombienne avec l'ion oxygène voisin. L'hybridation des orbitales du V^{4+} avec celles des autres ions se fait donc préférentiellement dans les plans kagomé. Les orbitales du V^{4+} et celles des fluor F_1 se recouvrent peu, le couplage J_{int} entre les ions V^{4+} et V^{3+} sera donc faible (figure 5.5). En première approximation nous prendrons donc $J_{\text{int}} = 0$, le réseau magnétique de DQVOF se résumant alors aux plans kagomé de V^{4+} et à des V^{3+} isolés. Des analyses non publiées de DFT réalisées par O. Janson confirment ces arguments [Janson, 2014].

5.2.2 Les couplages dans les plans kagomé

Comme nous l'avons montré précédemment, le réseau kagomé de DQVOF est formé de deux triangles différents. Nous allons donc avoir deux couplages au sein du réseau kagomé, J pour les interactions dans le triangle "contenant" les V^{3+} et J' pour celles dans l'autre triangle (figure 5.4). Pour une interaction de superéchange $3d - p - 3d$ on peut estimer la dépendance des interactions avec l'angle de la liaison par [Lepetit, 2015] :

$$J \propto \cos^2 \theta \quad (5.1)$$

où θ est l'angle entre le cation (dans notre cas l'ion vanadium) et les anions (les ions fluor). Compte tenu des angles $(V^{4+}F_2V^{4+}) = 132^\circ$ et $(V^{4+}F_3V^{4+}) = 147^\circ$ nous estimons $J'/J \sim 0.6$ ce qui semble confirmé par des analyses préliminaires de DFT qui conduisent à $J'/J = 0.75$ [Janson, 2014]. Nous ne sommes donc ni dans le cas kagomé parfait ($J = J'$) ni dans le cas limite du modèle totalement trimérisé où le magnétisme serait porté par des

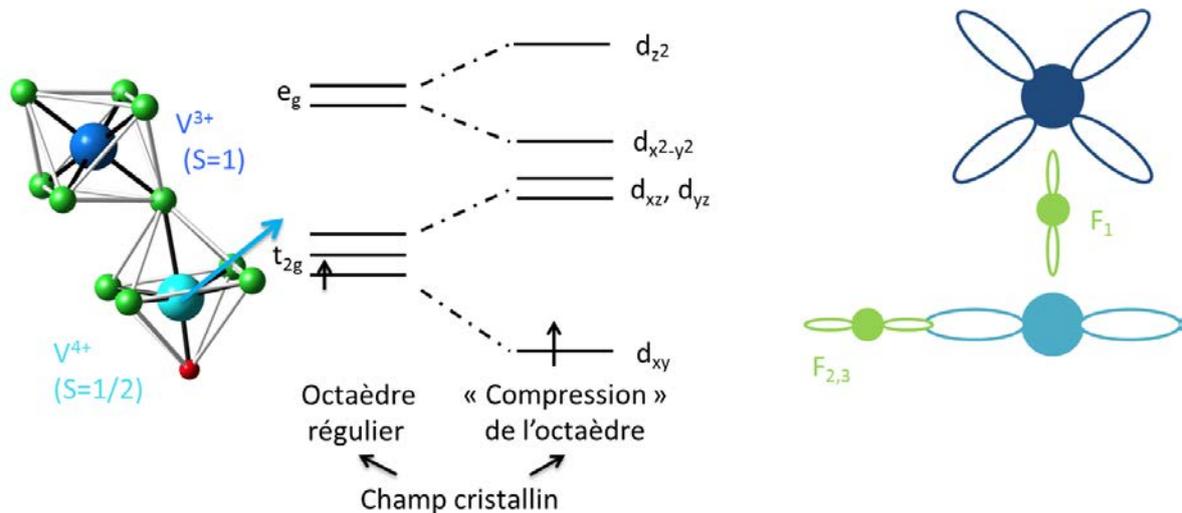


FIGURE 5.5 – Levée de dégénérescence des orbitales de V^{4+} dans DQVOF par des effets de champ cristallin. La seule orbitale occupée est d_{xy} , il y a donc peu ou pas de couplage entre les ions V^{3+} et V^{4+} .

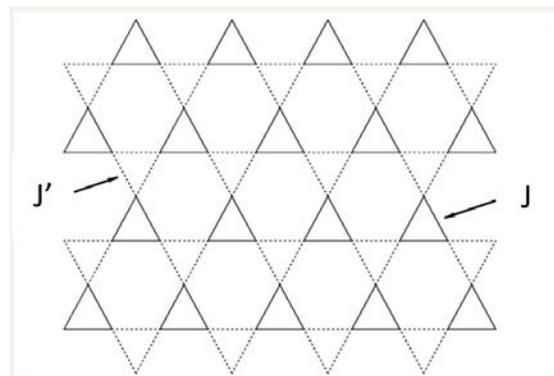


FIGURE 5.6 – Schéma du modèle kagomé trimérisé. Extrait de [Mambrini and Mila, 2000]

triangles non couplés entre eux ($J' = 0$). Nous parlerons dans la suite de réseau kagomé trimérisé pour décrire cette situation (figure 5.6).

Quel est l'état fondamental stabilisé sur le réseau kagomé trimérisé ?

Le réseau kagomé trimérisé de spins 1/2 est un réseau fortement frustré, bidimensionnel, de faible coordinence avec un petit spin, il possède donc tous les ingrédients nécessaires pour stabiliser un état liquide de spins. Il est toutefois possible que ce réseau favorise un type d'état, liquide de spins topologique, algébrique ou VBC, différent de l'état stabilisé sur le réseau kagomé régulier.

Peu d'études théoriques ont été réalisées sur ce réseau particulier [Mila, 1998; Mambrini and Mila, 2000; Zhitomirsky, 2005] et, à notre connaissance, DQVOF est le premier composé à présenter un tel réseau. Le réseau fortement trimérisé, $J' \ll J$, semble logiquement favoriser des appariements plus proches voisins. Les études théoriques précédentes

ont donc été menées dans le but d'étudier la stabilité de l'état SRRVB sur le réseau kagomé et non pas de connaître l'état fondamental du réseau trimérisé.

L'enjeu principal de M. Mambrini et F. Mila était de comprendre le secteur exotique des excitations de basse énergie du réseau kagomé obtenu par diagonalisation exacte [Lecheminant *et al.*, 1997], notamment la présence de nombreux états singulets, 1.15^N où N est le nombre de spins, entre l'état fondamental et le premier état excité triplet. Pour cela les auteurs ont fait des études de champ moyen en se plaçant dans le sous espace du SRRVB sur le réseau fortement trimérisé et ont montré que les états de basse énergie se comportaient comme ceux obtenus par diagonalisation exacte. L'état SRRVB semble bien rendre compte de la physique de basse énergie des composés trimérisés, il pourrait donc être l'état fondamental de ce système. De plus, les auteurs ont trouvé que dans le cas kagomé régulier les calculs dans le sous espace SRRVB permettaient aussi de rendre compte de la nature du secteur exotique des excitations de basse énergie sondées par diagonalisation exacte.

M. Zhitomirski a fait des calculs de champs moyen au second ordre sur les composés trimérisés en perturbation par rapport au paramètre $J'/J \ll 1$. Ces calculs ne s'appliquent que dans le cas fortement trimérisé. Notons tout de même qu'il trouve une température limite $t_1 \sim 0.047 J'$ pour laquelle l'état fondamental est VBC. De plus, il semblerait que pour des températures $t_1 \ll T \ll J'$, le système présente un état fondamental SRRVB.

Ainsi, bien que peu d'études théoriques aient été réalisées sur le système kagomé trimérisé, il est probable qu'un tel système stabilise un état SRRVB dont l'énergie caractéristique est J' . Néanmoins, nous ne savons pas à quelle valeur de gap triplet il est possible de s'attendre dans ce modèle en fonction du paramètre J'/J .

5.3 Comparaison avec l'Herbertsmithite

L'originalité de DQVOF par rapport aux composés frustrés précédemment étudiés, en particulier par rapport à l'Herbertsmithite, est que le magnétisme des spins 1/2 est porté par des ions V^{4+} au lieu d'ions Cu^{2+} . Les principales différences vont donc être dues aux différentes orbitales remplies dans ces deux composés, $3d^1$ pour DQVOF et $3d^9$ pour l'Herbertsmithite.

De manière très générale les composés à base de vanadium présentent **très peu d'effet Jahn Teller** en comparaison des cuprates. En effet, pour les ions vanadium dans un environnement octaédrique, seules les orbitales t_{2g} sont pertinentes et elles sont relativement peu sensibles à l'environnement électrostatique ne pointant pas vers les ligands. On s'attend donc à stabiliser dans les vanadates des structures plus régulières, c'est une des motivations pour synthétiser des matériaux quantiques à base de vanadium.

L'anisotropie d'interaction DM a été identifiée comme une déviation importante au modèle de Heisenberg dans l'Herbertsmithite [Zorko *et al.*, 2008]. De manière générale une interaction DM est susceptible de fermer un gap de spin si il existe. Plus spécifiquement, cette interaction rapprocherait l'Herbertsmithite d'un point critique quantique [Cépas *et al.*, 2008a]. DQVOF et l'Herbertsmithite ayant exactement le même groupe d'espace, selon les règles de I. Dzyaloshinskii et T. Moriya [Dzyaloshinsky, 1958; Moriya, 1960] DQVOF présente donc le même type d'interaction DM que l'Herbertsmithite. Nous allons ainsi avoir dans DQVOF une interaction DM avec un vecteur situé dans le plan médiateur

du segment reliant deux ions V^{4+} [Zorko *et al.*, 2008]. Néanmoins, la valeur de cette interaction dépend fortement du couplage spin orbite de l'ion considéré, $D \propto \lambda$ où λ représente la valeur de ce couplage [Moriya, 1960]. Si on se réfère aux différentes valeurs d'interactions DM trouvées par RPE ou DFT dans certains composés à base de V^{4+} , il semblerait que **l'interaction DM soit plus faible dans les vanadates** que dans les cuprates, typiquement $D \sim 0.03 J$ dans les composés au vanadium [Xiang *et al.*, 2011; Ivanshin *et al.*, 2003; Valenti *et al.*, 2000] alors que $D \sim 0.08 J$ dans l'Herbertsmithite. L'interaction DM est donc probablement une déviation moins importante dans DQVOF.

La différence majeure entre les deux systèmes reste la nature du réseau. En effet, DQVOF ne possède pas un réseau kagomé idéal mais **un réseau kagomé trimérisé** qui semblerait favoriser un état liquide de spins à courts liens de valence et un spectre d'excitations gappé. Néanmoins, nous ne savons pas théoriquement à quelle valeur de gap nous pouvons nous attendre car peu d'études théoriques existent sur les composés trimérisés en fonction du rapport des interactions.

Ainsi, à la fois la trimérisation du réseau et la faible valeur de l'interaction DM semblent propices à un **état fondamental liquide de spins gappé dans DQVOF**.

Enfin, notons que la **présence d'une interaction J_{int} , même faible, entre les vanadium des plans kagomé et les vanadium interplans** introduirait une tridimensionalité au problème qui pourrait déstabiliser l'état liquide de spins gappé à basse température. Il est possible de faire un parallèle entre ces interactions faibles et les interactions tridimensionnelles faibles elles aussi dans l'Herbertsmithite dues à la présence de substitutions Zn^{2+}/Cu^{2+} entre les plans kagomé. Dans le cas de l'Herbertsmithite cette perturbation n'induit pas de magnétisme gelé tridimensionnel, un gel n'apparaissant que pour des substitutions Cu/Zn supérieures à 33 %. Pour DQVOF tous les sites interplans sont magnétiquement actifs (V^{3+}) mais contrairement à l'Herbertsmithite les interactions sont limitées aux deux plans d'une bicouche, la tridimensionalité étant bloquée par les molécules organiques entre les bicouches.

5.4 Conclusion

DQVOF est un composé récent obtenu par une synthèse originale ionothermale. Il présente une structure magnétique assez complexe en bicouche kagomé trimérisée de spins 1/2 où les couches kagomé trimérisées formées de vanadium V^{4+} ($S = 1/2$) sont couplées entre elles via des ions V^{3+} ($S = 1$). DQVOF possède donc trois interactions principales, J , J' dans les plans kagomé trimérisés et J_{int} entre les V^{4+} et les V^{3+} . Cependant, l'environnement cristallin des V^{4+} favorisant l'orbitale d_{xy} , l'interaction J_{int} est probablement faible par rapport aux interactions J et J' permettant en première approximation de réduire le réseau magnétique de DQVOF à un réseau kagomé trimérisé de spins 1/2 et des spins 1 libres. Il s'agit du premier représentant du modèle kagomé trimérisé de spins 1/2. Il est probable que ce modèle stabilise un état liquide de spins SRRVB gappé.

Chapitre 6

Caractéristiques macroscopiques

Dans ce chapitre, nous décrivons les mesures macroscopiques, chaleur spécifique, aimantation et susceptibilité, réalisées sur DQVOF. Ce sont tout d'abord des mesures de caractérisation mais aussi, en particulier pour les études subkelvins, des études plus fines de l'état fondamental. Les études de chaleur spécifique jusqu'à 350 mK et de susceptibilité et d'aimantation jusqu'à 1.8 K ont fait l'objet d'une publication [Clark *et al.*, 2013]. En plus de ces mesures initiales, nous présentons aussi ici des mesures plus fines de l'aimantation et de la susceptibilité faites dans un insert ^3He jusqu'à 450 mK. Nous développons aussi de nouvelles analyses des mesures de chaleur spécifique et du comportement des V^{3+} interplans.

6.1 Susceptibilité et aimantation

6.1.1 Susceptibilité à haute température : approximation de champ moyen

Calcul de champ moyen pour DQVOF

Comme nous l'avons vu précédemment, DQVOF possède trois interactions magnétiques principales J , J' et J_{int} avec à priori $J_{\text{int}} \ll J, J'$. Chaque ion de vanadium des plans kagomé (V^{4+}) est couplé à 2 V^{4+} via la constante J , à 2 autres V^{4+} via la constante J' et à 1 ion de vanadium interplan (V^{3+}) via la constante J_{int} . Chaque ion V^{3+} est couplé à 6 ions V^{4+} via la constante J_{int} . Si les couplages entre ions magnétiques sont régis par le modèle d'Heisenberg l'hamiltonien magnétique sera :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{(i,j)} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (6.1)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{(i,j)} J_{ij}^{\text{kago}} \vec{S}_i^{\text{kago}} \cdot \vec{S}_j^{\text{kago}} - \frac{1}{2} J_{\text{int}} \sum_{(i,j)} \vec{S}_i^{\text{kago}} \cdot \vec{S}_j^{\text{int}} \quad (6.2)$$

où $(\)$ représente une somme sur les plus proches voisins et $J_{ij}^{\text{kago}} = J$ ou J' . Par des calculs de champs moyens en posant :

$$\langle \vec{S}^\alpha \rangle = \frac{V}{N_\alpha} \frac{\vec{M}_\alpha}{g_\alpha \mu_B} \quad (6.3)$$

où α représente les sites "kago" ou "int", N_α le nombre d'ions α dans le volume V , \vec{M}_α l'aimantation du sous réseau α et g_α le facteur de Landé pour chaque ion, nous pouvons montrer que :

$$\mathcal{H} \approx \mathcal{H}_{\text{kago}} + \mathcal{H}_{\text{int}} \quad (6.4)$$

$$\mathcal{H}_\alpha = -g_\alpha \mu_B \vec{H}_\alpha^{\text{eff}} \sum_\alpha \vec{S}_\alpha \quad (6.5)$$

où $\vec{H}_\alpha^{\text{eff}}$ est le champ moyen effectif créé sur le sous réseau α dépendant des interactions et de l'aimantation de chaque sous réseau :

$$\vec{H}_\alpha^{\text{eff}} = \sum_\beta \lambda_\beta(J, J', J_{\text{int}}) \vec{M}_\beta \quad (6.6)$$

où λ_β est une fonction caractéristique des interactions entre le sous réseau α et les sous réseaux β ¹.

De plus l'aimantation de chaque sous réseau peut s'écrire sous la forme :

$$M_\alpha = \frac{N_\alpha}{V} g_\alpha \mu_B S_\alpha B_{S_\alpha} \left(\frac{g_\alpha \mu_B}{k_B T} S_\alpha H_\alpha^{\text{tot}} \right) \quad (6.7)$$

où B_{S_α} la fonction de Brillouin liée à l'ion α et $H_\alpha^{\text{tot}} = H_\alpha^{\text{eff}} + H^{\text{app}}$ le champ magnétique total sur le sous réseau α si nous appliquons un champ H^{app} . En définissant la constante de Curie pour chaque ion telle que :

$$C_\alpha = \frac{1}{3} \frac{N_\alpha}{V} \frac{(\mu_B p_\alpha)^2}{k_B} \quad (6.8)$$

où p_α est le nombre de magnéton de Bohr effectif tel que $p_\alpha = g_\alpha \sqrt{S_\alpha(S_\alpha + 1)}$ nous obtenons à haute température :

$$\vec{M}_\alpha = \frac{C_\alpha}{T} \vec{H}_\alpha^{\text{tot}} + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (6.9)$$

En posant $S_{\text{kago}} = 1/2$ et $S_{\text{int}} = 1$ nous obtenons pour chaque sous réseau :

$$\vec{M}_{\text{kago}} = \left(\frac{C_{\text{kago}}}{T} + \frac{C_{\text{kago}}}{T^2} \left[\frac{2}{3} \frac{g_{\text{int}}}{g_{\text{kago}}} \frac{J_{\text{int}}}{k_B} + \frac{J + J'}{2k_B} \right] \right) \vec{H}^{\text{app}} + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (6.10)$$

$$\vec{M}_{\text{int}} = \left(\frac{C_{\text{int}}}{T} + \frac{C_{\text{kago}}}{T^2} \frac{2}{3} \frac{g_{\text{int}}}{g_{\text{kago}}} \frac{J_{\text{int}}}{k_B} \right) \vec{H}^{\text{app}} + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (6.11)$$

En définissant l'aimantation totale par :

$$\vec{M} = \vec{M}_{\text{kago}} + \vec{M}_{\text{int}} = \chi \vec{H}^{\text{app}} \quad (6.12)$$

nous en déduisons que la susceptibilité χ à haute température vaut :

$$\chi = \frac{C_{\text{kago}} + C_{\text{int}}}{T} + \frac{C_{\text{kago}}}{T^2} \left(\frac{4}{3} \frac{g_{\text{int}}}{g_{\text{kago}}} \frac{J_{\text{int}}}{k_B} + \frac{J + J'}{2k_B} \right) + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (6.13)$$

1. β peut être le même sous réseau que α

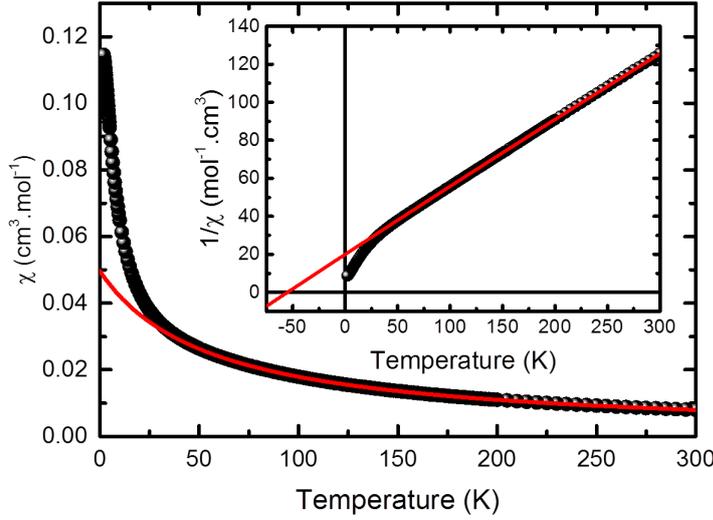


FIGURE 6.1 – Susceptibilité macroscopique de DQVOF en fonction de la température sous un champ magnétique de 7 T. Nous remarquons l’absence de transition magnétique. Insert : inverse de la susceptibilité en fonction de la température. Nous pouvons directement lire une température de Curie-Weiss de l’ordre de 50 K. Les courbes rouges sont des ajustements avec l’équation 6.17 et son inverse.

En exprimant les J_i en Kelvins ($J_i [J] = k_B J_i [K]$). On peut alors réécrire l’équation (6.13) sous la forme de Curie Weiss plus conventionnelle :

$$\chi(T) = \frac{C}{T+\theta} \quad (6.14)$$

$$C = C_{\text{kago}} + C_{\text{int}} \quad (6.15)$$

$$\theta = -\frac{C_{\text{kago}}}{C_{\text{kago}}+C_{\text{int}}} \left(\frac{4}{3} \frac{g_{\text{int}}}{g_{\text{kago}}} J_{\text{int}} + \frac{J+J'}{2} \right) \quad (6.16)$$

Caractéristique Squid à haute température

Comme nous l’avons vu dans la partie précédente $|J_{\text{int}}| \ll |J, J'|$, nous pouvons donc supposer à haute température que $J_{\text{int}} \approx 0$. De plus, il faut ajouter à cette susceptibilité de spin une susceptibilité faible, χ_0 , dont la valeur est indépendante de la température et qui correspond à la somme de la susceptibilité diamagnétique de Larmor, $\chi_{\text{Larmor}}^{\text{DQVOF}} = -3.45 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [Selwood, 1956] et de la susceptibilité de Van Vleck. Nous allons donc ajuster les courbes de susceptibilité à haute température par la fonction (figure 6.1) :

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T+\theta}, \quad \theta = \frac{C_{\text{kago}}}{C_{\text{kago}} + C_{\text{int}}} \frac{J+J'}{2} \quad (6.17)$$

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C_{\text{int}}}{T} + \frac{C_{\text{kago}}}{T+\theta^*}, \quad \theta^* = \frac{J+J'}{2} \quad (6.18)$$

Les mesures au Squid ont toutes été faites sur des poudres sous des champs magnétiques allant de 0.01 à 7 T. La plupart des mesures a été réalisée sur une plage de températures variant de 300 K à 1.8 K. De plus nous avons réalisé des mesures dans un insert ^3He

permettant de faire varier la température jusqu'à 450 mK. Nous avons étudié plusieurs synthèses de DQVOF et avons trouvé en moyenne $\theta = 51(5)$ K, $C = 2.85(20)$ K.cm³.mol⁻¹ et $\chi_0 = 34(17) \cdot 10^{-5}$ cm³.mol⁻¹.

Ces mesures n'ont révélé aucun signe de transition jusqu'aux plus basses températures sondées², signe de la forte frustration présente dans DQVOF. Notons que chaque échantillon testé possède une petite partie ferromagnétique déterminée en faisant un cycle de champ magnétique à haute température (300 K ou 90 K). Cette contribution d'impureté est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ emu ce qui donne une contribution sous 7 T d'environ $(M/H)_{\text{ferro}} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ cm³.mol⁻¹ soit une proportion inférieure à 1 % par rapport à la susceptibilité totale mesurée à 300 K (figure 6.1). Nous avons soustrait cette contribution ainsi que la contribution diamagnétique due au porte échantillon ($-2.2 \cdot 10^{-8}$ emu.Oe⁻¹) pour chaque analyse. La figure 6.1 présente donc la susceptibilité de DQVOF après soustraction de ces différentes contributions.

La valeur de χ_0 n'est pas déterminée avec une grande précision. Cependant, elle nous permet d'estimer la susceptibilité de Van Vleck dans ce matériau, $\chi_{\text{VV}} = \chi_0 - \chi_{\text{Larmor}} = 69(17) \cdot 10^{-5}$ cm³.mol⁻¹ qui est du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans d'autres composés à base de vanadium [Chakraverty *et al.*, 1978; Nagel and Goretzki, 1975].

La valeur de constante de Curie expérimentale, $C = 2.85(20)$ K.cm³.mol⁻¹ est plus faible que la valeur attendue théoriquement, $C_{\text{th}} = 3.25(9)$ K.cm³.mol⁻¹, pour des ions V⁴⁺ et V³⁺ possédant un facteur de Landé $g = 2.0(1)$. Cette différence peut être due à plusieurs phénomènes, une oxydation des ions magnétiques en ions non magnétiques V⁵⁺, des lacunes de spins ou des moments effectifs plus faibles que ceux attendus, par exemple en raison du couplage spin orbite ($g < 2$). Nous discuterons ces hypothèses en faisant une analyse croisée des mesures de susceptibilité à hautes et basses température ainsi que des mesures de chaleur spécifique à basse température dans la dernière partie de ce chapitre.

La valeur de θ nous permet d'estimer la valeur des interactions dans les plans kagomé en négligeant les interactions interplans. Nous obtenons des interactions antiferromagnétiques avec une valeur moyenne $J_{\text{kago}} = (J + J')/2 = -65(6)$ K. Pour obtenir cette valeur nous avons utilisé $C_{\text{kago}} = 2.25(11)$ K.cm³.mol⁻¹, calculée avec $g = 2$ et 6 moles de V⁴⁺, car des mesures par RMN de l'¹⁷O que nous présenterons dans la suite n'ont pas révélé de lacune magnétique dans le réseau kagomé et des études préliminaires de RPE [Zorko, 2013] ont permis d'évaluer $g_{\text{kago}} = 2.0(1)$. Nous avons alors utilisé $C_{\text{int}} = C - C_{\text{kago}} = 0.6(1)$ K.cm³.mol⁻¹. Les mesures de susceptibilité ne montrent **aucun signe de transition jusqu'aux plus basses températures étudiées (450 mK)** ce qui est caractéristique d'une forte frustration et/ou d'une forte bidimensionalité.

6.1.2 Susceptibilité et aimantation à basse température : comportement des vanadium interplans

Aux basses températures la susceptibilité macroscopique présente une forte composante de type Curie qui n'est pas attendue pour des composés liquides de spins à corré-

2. Toutefois pour certains échantillons nous avons pu mettre en évidence une ouverture FC-ZFC sous champ faible à ~ 10 K mais même dans ce cas les mesures de μ SR n'ont montré aucun signe de gel magnétique.

lations antiferromagnétiques. Cette susceptibilité est due au comportement des ions V^{3+} interplans. Si nous calculons la fonction de partition par ion paramagnétique possédant un spin 1 nous obtenons :

$$Z_{sp} = 1 + 2 \cosh \left(\frac{g_{\text{int}} \mu_B H}{k_B T} \right) \quad (6.19)$$

qui nous permet de calculer directement la forme de l'aimantation et donc de la susceptibilité pour cette contribution.

Cependant, il est possible qu'un petit couplage $J_{V^{3+}}$ entre les différents ions vanadium existe. Pour rendre compte phénoménologiquement de ce couplage, nous avons remplacé T dans l'équation de l'aimantation des V^{3+} par $T + \theta'$ où θ' représente la valeur de cette interaction. De plus, nous ne connaissons pas le comportement magnétique des plans kagomé à basse température. Il est légitime de supposer que les corrélations antiferromagnétiques dans ces plans vont être fortes aux basses températures et donc que la susceptibilité des plans kagomé va être faible par rapport à celle due aux vanadium interplans quasiparamagnétiques. La variation en température de la susceptibilité kagomé ne va pas avoir beaucoup d'influence sur la susceptibilité macroscopique aux basses températures. En première approximation nous supposons donc que $\chi_{\text{kago}} = \text{cst}$ entre 10 K et 450 mK comme cela a déjà été fait pour l'Herbertsmithite [Bert *et al.*, 2007]. Nous ajustons l'aimantation par la fonction :

$$M(T, H) = 2f \mathcal{N}_A g_{\text{int}} \mu_B \frac{\sinh \left(\frac{g_{\text{int}} \mu_B H}{k_B (T + \theta')} \right)}{1 + 2 \cosh \left(\frac{g_{\text{int}} \mu_B H}{k_B (T + \theta')} \right)} + \chi_{\text{kago}} H \quad (6.20)$$

où f représente la fraction de vanadium interplans magnétiques. Notons qu'il s'agit de la fonction de Brillouin pour des spins 1 avec une petite interaction θ' et une susceptibilité constante représentant la susceptibilité des plans kagomé.

Nous avons utilisé cette fonction pour ajuster les courbes de susceptibilité en fonction de la température, $\chi(T)$, sous un champ de 1 T et 7 T pour des températures allant de 0.45 K à 10 K ainsi que les courbes d'aimantation en fonction du champ, $M(H)$, mesurées à des températures fixes, 0.45 K, 1 K, 1.5 K et 1.9 K, pour des champs allant de 0 T à 7 T obtenues par des expériences réalisées dans un insert ^3He dans un magnétomètre Squid MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*) de Quantum Design. De plus, nous avons aussi ajusté une courbe d'aimantation en fonction du champ à 1.7 K pour des champs allant de 0 T à 14 T obtenue par une expérience dans un magnétomètre VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) de Cryogenics en collaboration avec P. Bonville (figure 6.2). Toutes ces courbes ont été ajustées avec les mêmes paramètres et nous avons trouvé $g_{\text{int}} = 2.0(1)$, $f = 0.44(3)$, $\theta' = 0.7(3)$ K et $\chi_{\text{kago}} = 0.040(3)$ cm³.mol⁻¹. La faible valeur de θ' par rapport à θ , $\theta' \sim 0.015 \theta$ valide le modèle de champ moyen à haute température (équation 6.17) et **le comportement quasi paramagnétique des V^{3+}** . La valeur de f , très différente de 1, est inattendue et surprenante. Des hypothèses quand à la faible valeur de f seront développées dans la suite de ce chapitre.

Les courbes d'aimantation à 1 K, 1.5 K et 1.9 K ainsi que la courbe de susceptibilité à 7 T sont bien ajustées par la fonction (6.20). Cependant il semble que nous ne prenions

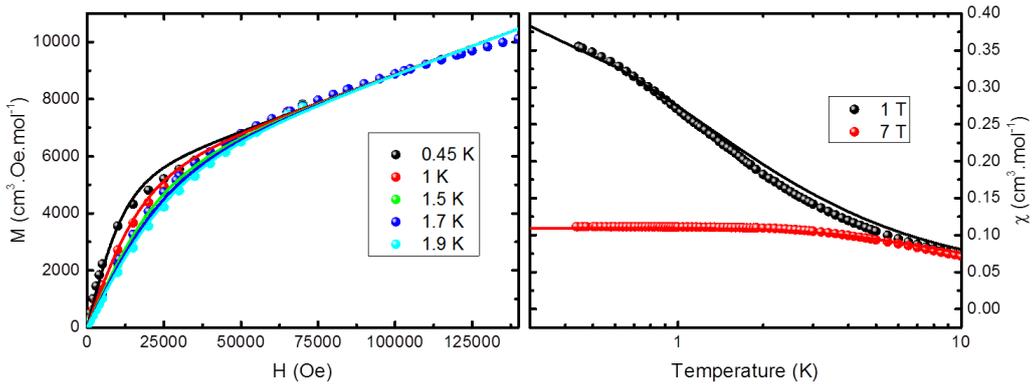


FIGURE 6.2 – Gauche : aimantation de DQVOF à basse température en fonction du champ appliqué. Droite : susceptibilité à basse température sous 1 T et 7 T en fonction de la température. Les symboles sont les valeurs expérimentales et les courbes les ajustements faits avec l'équation 6.20.

pas bien en compte l'aimantation à fort champ, $H > 10$ T pour la courbe à 1.7 K. Dans cette gamme de champs et à cette température, l'aimantation des V^{3+} est proche de la saturation, nous ajustons donc ici principalement la contribution des V^{4+} des plans kagomé. Le fait d'avoir une pente plus forte pour l'ajustement que pour les courbes expérimentales montre que nous surestimons probablement la valeur de susceptibilité pour les plans kagomé χ_{kago} .

Même si une meilleure modélisation du magnétisme des plans kagomé semble nécessaire, notons que toutes les courbes expérimentales ont été ajustées avec les mêmes paramètres. Cette modélisation phénoménologique avec des spins 1 quasi-libres rend donc raisonnablement bien compte du comportement de l'aimantation à basse température.

6.2 Spectre d'excitations étudié par chaleur spécifique

La chaleur spécifique est une technique précieuse pour étudier la nature des liquides de spins car elle donne accès à l'ensemble du spectre d'excitations. Elle permet en particulier de savoir si le spectre d'excitations présente un gap ou non. Il y a plusieurs contributions à la chaleur spécifique du matériau dont la plus importante à haute température est la contribution des phonons. Il est donc nécessaire de soustraire cette contribution afin de pouvoir étudier de manière fine les autres contributions inhérentes au magnétisme des V^{3+} et des V^{4+} .

Les expériences ont été faites sur des poudres compactées en pastille dans un PPMS (*Physical Properties Measurement System*) de Quantum Design sans champ appliqué sur une plage de température variant de 300 K à 1.8 K et sur une autre pastille dans un insert ^3He sur une plage de températures variant de 450 mK jusqu'à 35 K sous des champs magnétiques valant 0 T, 1 T, 3 T, 5 T, 7 T et 9 T. Dans ce système les contacts thermiques entre l'échantillon et le système de mesures sont assurés par de la graisse à

vide. Sa chaleur spécifique ainsi que celle du porte échantillon sont mesurées avant de faire la mesure de chaleur spécifique du système graisse + échantillon et soustraites à la chaleur spécifique totale expérimentale. Nous avons de plus vérifié dans l'insert ^3He que la valeur de la chaleur spécifique de la graisse et du porte échantillon n'évolue pas entre 0 T et 9 T. La technique utilisée pour mesurer la chaleur spécifique de l'échantillon est la technique standard de relaxation où l'on mesure la quantité de chaleur échangée après avoir appliqué un pulse de chaleur connu [Hwang *et al.*, 1997].

6.2.1 Chaleur spécifique à haute température : modélisation des phonons

Dans la pratique, il est difficile d'avoir une estimation rigoureuse de la chaleur spécifique due aux phonons. Dans certains cas le spectre de phonons peut être connu par diffusion de neutron ou calculs *ab initio*. Une autre solution consiste à utiliser des composés analogues non magnétiques. Notons que même cette solution n'est pas parfaite car le spectre des phonons dépend de la taille et de la masse des atomes ce qui nécessite une renormalisation à haute température par rapport à la chaleur spécifique du premier composé.

Malheureusement, dans le cas de DQVOF il n'existe pas de composé parent non magnétique. Il est donc nécessaire d'ajuster les courbes à haute température en supposant que seuls les phonons sont à prendre en compte, ce qui semble raisonnable dans la limite où $T > \theta$. Pour cela, nous utilisons les modèles théoriques existant d'Einstein et de Debye [Ashcroft and Mermin, 1976; Kittel, 1966] :

$$C^E = 3NR \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T}-1)^2} \quad (6.21)$$

$$C^D = 9NR \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2} dx \quad (6.22)$$

où T_E (T_D) est la température de Einstein (Debye), N le nombre d'atomes dans une maille de composé et R la constante des gaz parfaits. Ces deux quantités représentent la chaleur spécifique molaire et sont exprimées en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Lorsque $T \rightarrow \infty$ elles donnent toutes les deux $C = 3NR$ qui représente la loi de Dulong et Petit.

Les phonons acoustiques pour lesquels la fréquence ω tend linéairement vers 0 pour les grandes longueurs d'ondes ($q \rightarrow 0$) sont mieux modélisés par le modèle de Debye. Les phonons optiques pour lesquels ω a une valeur finie lorsque $q \rightarrow 0$ sont mieux modélisés par le modèle d'Einstein. Ainsi, la chaleur spécifique due aux phonons dans un matériau polyatomique pourra être modélisée suivant :

$$C_{\text{phonons}} = N_{ac}C^D + N_{op}C^E \quad (6.23)$$

où N_{ac} et N_{op} sont le nombre de branches acoustiques et optiques. Il est théoriquement possible de connaître les valeurs de $N_{ac} = 3$ et $N_{op} = 3s - 3$ où s est le nombre d'atomes dans la maille du composé. Ainsi, pour DQVOF qui possède 63 atomes dans sa maille nous devrions avoir $N_{ac} = 3$ et $N_{op} = 186$.

Cependant, le spectre de phonons et les températures de Debye et de Einstein vont être différents pour chaque type d'atome, plus l'atome sera léger plus la température

caractéristique va être élevée. Nous allons donc utiliser l'équation 6.23 comme équation phénoménologique. Pour ne pas être gêné par la partie magnétique nous n'ajustons les courbes expérimentales que sur une gamme de température $T_{\min} < T < T_{\max}$ où $T_{\min} > \theta$. Le choix de T_{\min} est décidé par une itération prenant en compte l'entropie magnétique lorsque $T \rightarrow +\infty$:

$$S_{\text{mag}} = \int_0^{+\infty} \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT = R \sum_i N_i \ln(2S_i + 1) \quad (6.24)$$

où S_i est le spin de chaque atome magnétique i et N_i leur nombre dans la maille. Dans le cas de DQVOF nous devons avoir $S_{\text{mag}} = R(6 \ln(2) + \ln(3))$ compte tenu des 6 spins 1/2 et d'un spin 1 par maille cristalline. Ainsi en calculant l'entropie magnétique et en comparant sa valeur lorsque $T \rightarrow +\infty$ avec la valeur théorique attendue nous pouvons savoir si l'ajustement de la chaleur spécifique due aux phonons est cohérent et donc si la T_{\min} choisie est correcte.

Notons toutefois que l'entropie que nous calculons ici est en fait la différence d'entropie entre la valeur à la plus faible température sondée (350 mK) et la valeur à la plus haute température sondée (250 K). Il est possible que cette valeur ne vaille pas exactement $R(6 \ln(2) + \ln(3))$. En effet, si les ions V^{3+} sont complètement paramagnétiques leur valeur d'entropie magnétique sans champ appliqué sera la même pour toutes les températures sondées, nous aurons donc une valeur d'entropie maximale valant $6R \ln(2)$. On verra cependant dans la suite qu'il existe une levée de dégénérescence résiduelle de 0.6 K pour les V^{3+} qui se traduit par une faible contribution à l'entropie magnétique. La correction qui pourrait être apportée à S_{mag} semble donc mineure. De plus, dans le cas d'un état fondamental liquide de spins sans gap, les excitations magnétiques d'énergie $E/k_B < 350$ mK ne sont pas prises en compte dans le calcul de la différence d'entropie, la valeur de cette dernière sera donc aussi abaissée. Cependant, la température la plus basse sondée (350 mK) est faible devant la valeur des interactions dans les plans kagomé ($\sim 0.006 J_{\text{kago}}$), cette correction sera donc faible. À partir des études des séries haute température [Misguich and Sindzingre, 2007] nous l'avons estimée entre 0 et 5 % de la valeur totale.

La figure 6.3 résume les différentes étapes permettant de connaître la chaleur spécifique due aux phonons :

- i ajustement des phonons en prenant $T_{\min} > \theta$ arbitrairement.
- ii soustraction de C_{phonons} à C_{total} pour avoir C_{mag} .
- iii calcul de $S_{\text{mag}}^{\text{Exp}}$ et comparaison avec la valeur attendue $S_{\text{mag}}^{\text{Th}}$.
- iv si $S_{\text{mag}}^{\text{Exp}} \neq S_{\text{mag}}^{\text{Th}}$ retour sur i avec un nouveau T_{\min} .

Les paramètres pour le meilleur ajustement trouvé sont $T_D = 214$ K, $T_E = 492$ K, $N_{ac} = 18.32$ et $N_{op} = 26.49$ et l'ajustement a été fait sur la plage $100 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$. Nous remarquons de plus qu'en dessous de 5 K la chaleur spécifique due aux phonons est négligeable et qu'au dessus de 40 K, seule cette dernière contribue au spectre d'excitations de DQVOF.

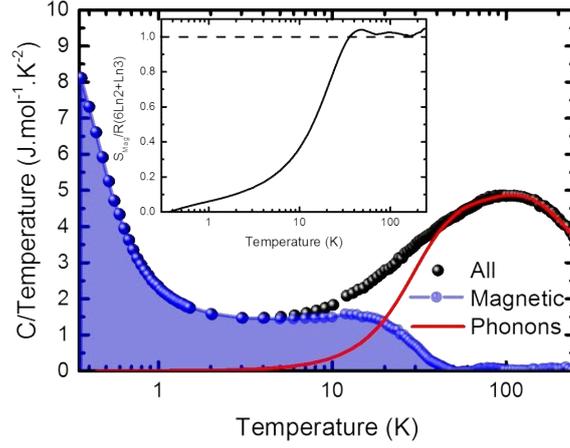


FIGURE 6.3 – Chaleur spécifique de DQVOF divisée par la température en fonction de la température. Les symboles noirs représentent la chaleur spécifique totale, la courbe rouge est l’ajustement de la chaleur spécifique due aux phonons et les symboles bleus représentent la chaleur spécifique magnétique. Insert : entropie magnétique en fonction de la température. Le fait de trouver $S_{\text{mag}} = R(6 \ln(2) + \ln(3))$ à haute température confirme la cohérence de l’ajustement.

6.2.2 Spectre d’excitations magnétiques : chaleur spécifique à basse température

Une fois les phonons soustraits, la chaleur spécifique restante provient uniquement du magnétisme des plans kagomé et du magnétisme des ions V^{3+} interplans quasi paramagnétiques.

La chaleur spécifique de DQVOF présente un pic à basse température évoluant en fonction du champ appliqué (figure 6.4). Il semble naturel d’attribuer ce pic aux ions vanadium interplans quasi paramagnétiques dont la contribution est une anomalie de Schottky de spin 1 :

$$C_{V^{3+}} = f k_B \mathcal{N}_A \left(\frac{E_{S=1}}{T} \right)^2 \frac{4 + e^{E_{S=1}/T} + e^{-E_{S=1}/T}}{[1 + e^{E_{S=1}/T} + e^{-E_{S=1}/T}]^2} \quad (6.25)$$

où f représente la fraction de spin 1 participant à cette chaleur spécifique et $E_{S=1}(H) = g_{\text{int}} \mu_B H / k_B$ est l’énergie magnétique par spins 1 exprimée en K. La figure 6.4 présente aussi une remontée de chaleur spécifique à plus basse température pour des champs supérieurs à 5 T. Nous avons attribué ce pic à une anomalie de Schottky provenant des spins nucléaires 1/2 des ions fluor et des protons présents dans le matériau. Nous avons ajusté cette contribution sans paramètres libres.

Dans une première approche nous considérons que la chaleur spécifique due aux plans kagomé est indépendante du champ appliqué. Pour pouvoir séparer les différentes contributions nous avons soustrait la courbe obtenue sans champ magnétique aux courbes obtenues sous champ magnétique afin de n’ajuster que les contributions dépendantes du champ, les anomalies de Schottky. Nous avons supposé que même sans champ magnétique, les ions V^{3+} contribuent à la chaleur spécifique, nous avons donc utilisé comme

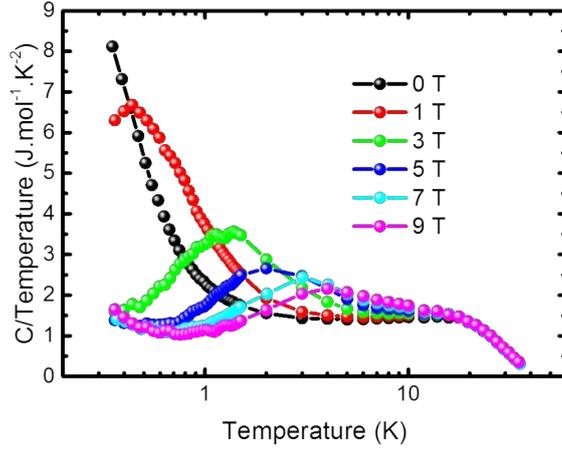


FIGURE 6.4 – Chaleur spécifique magnétique totale divisée par la température en fonction de la température sous différents champs appliqués.

équation :

$$\Delta C(H) = C_{V^{3+}}(H) + C_{\text{fluor, proton}}(H) - C_{V^{3+}}(0) \quad (6.26)$$

Nous avons ajusté les courbes sous différents champs en partageant f et $E_{S=1}(0)$, en fixant le champ appliqué H et en laissant libre $E_{S=1}(H)$.

Nous remarquons sur la figure 6.5 que les ajustements permettent de bien rendre compte des courbes expérimentales. De plus, $E_{S=1}$ est relativement bien décrite par une évolution linéaire par rapport au champ appliqué comme attendu pour l'effet Zeeman, il est alors possible de déduire g_{int} de l'ajustement linéaire. Nous obtenons pour les différents paramètres : $f = 0.5(1)$, $g_{\text{int}} = 2.0(1)$ et une énergie magnétique lorsque le champ est nul valant $E_{S=1}(0 \text{ T}) = 0.6(1) \text{ K}$. Les valeurs de f et de g_{int} sont cohérentes avec celles trouvées pour les ajustements de la susceptibilité et de l'aimantation à basse température, en particulier nous retrouvons que la fraction de spins 1 quasi-libre est la moitié du nombre de V^{3+} dans DQVOF.

Si l'on soustrait les anomalies de Schottky calculées précédemment aux courbes de chaleur spécifique magnétique, nous obtenons les courbes représentant uniquement la chaleur spécifique des plans kagomé (figure 6.6). Notons que nous obtenons une unique courbe quel que soit le champ appliqué, nos ajustements rendent donc bien compte de la chaleur spécifique dépendante de H . Ainsi, la chaleur spécifique des plans kagomé semble être peu dépendante du champ appliqué comme nous l'avions supposé précédemment et présente un maximum pour $T \sim 20 \text{ K} \sim 0.3 J_{\text{kago}}$. Des études par séries haute température sur le système kagomé ont montré qu'un pic de chaleur spécifique est attendu pour $T \lesssim 0.1 J$ pour des modèles d'état fondamental avec ou sans gap dans le spectre d'excitations [Misguich and Bernu, 2005]. La différence entre la valeur expérimentale trouvée pour DQVOF et la valeur théorique attendue peut venir de la trimérisation du composé. De plus, un pic que nous ne retrouvons pas expérimentalement est aussi théoriquement attendu vers $T = J$. Il est possible que nous ayons soustrait une contribution de phonons trop importante qui cacherait ce pic de chaleur spécifique.

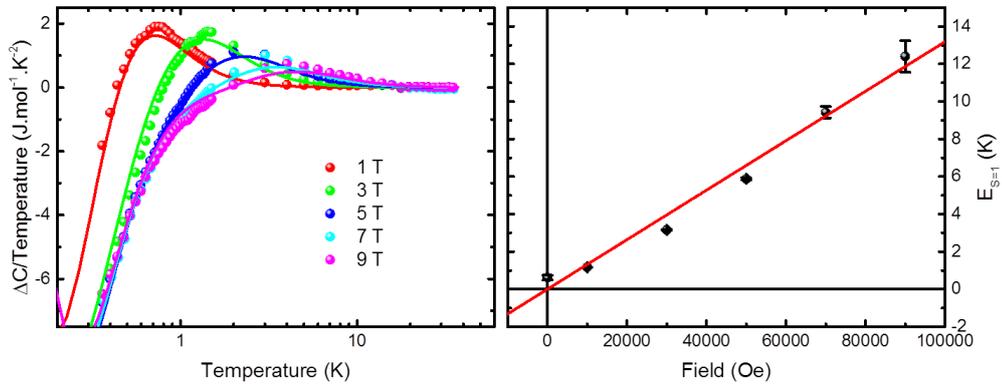


FIGURE 6.5 – Gauche : $C(H)/T - C(0)/T$ en fonction de la température pour les différents champs appliqués. Les courbes sont les ajustements des données (voir texte). Droite : évolution de $E_{S=1}$ en fonction du champ appliqué et ajustement linéaire.

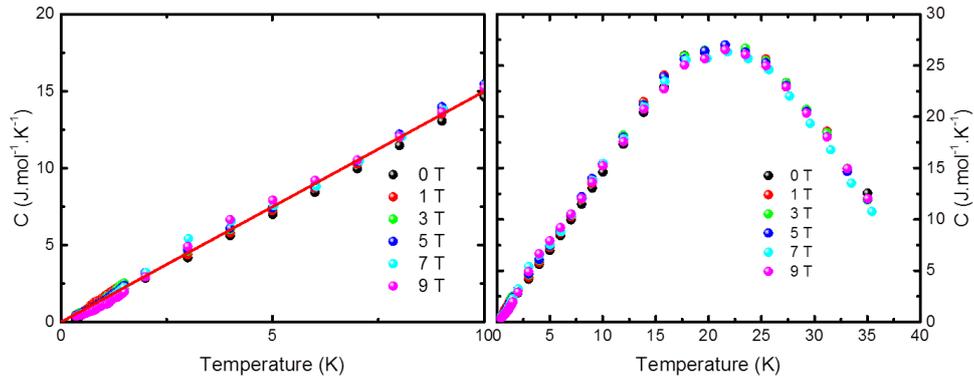


FIGURE 6.6 – Gauche : chaleur spécifique des plans kagomé en fonction de la température sur une plage allant de 0 K à 10 K pour différents champs appliqués et ajustement linéaire. Droite : chaleur spécifique des plans kagomé sur une plage de température plus grande.

Si l'on ajuste les courbes à basse température nous pouvons voir que la chaleur spécifique a un comportement linéaire caractéristique de la présence de nombreuses excitations fermioniques de basses énergies ($C_{\text{kago}} = \gamma T^\alpha$) avec $\gamma = 1500(50) \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ et $1 \leq \alpha \leq 1.2$. Un comportement similaire à été trouvé dans l'Herbertsmithite avec $\alpha \sim 1.3$ [De Vries *et al.*, 2008]. Notons que ce comportement à basse température n'est pas attendu dans le modèle de Dirac, liquide de spins sans gap, où la chaleur spécifique se comporte en T^2 [Hermele *et al.*, 2008] et se rapproche plus d'un modèle liquide de Fermi standard pour un métal.

Indépendamment du modèle, aucun signe de transition n'est visible sur les courbes de la figure 6.5. Ce comportement montre que DQVOF semble stabiliser un **état liquide de spins sans gap** ou avec un gap inférieur à 350 mK ($\sim J_{\text{kago}}/150$) malgré le fait que la trimérisation du réseau et que la faible valeur supposée de l'interaction DM suggèrent un état SRRVB gappé.

6.3 Discussion

6.3.1 Origine de la contribution de spins 1 quasi libres

Les mesures à basse température, bien que basées sur des hypothèses fortes concernant le magnétisme des plans kagomé, $\chi_{\text{kago}} = \text{cste}$ pour la susceptibilité et C_{kago} indépendant de H pour la chaleur spécifique, mettent en évidence une contribution de spins quasi libres bien reproduite en considérant des spins 1 de facteur de Landé $g = 2.0(1)$ avec une faible interaction $\theta' = 0.7(3) \text{ K}$. Il semble naturel d'attribuer cette contribution aux V^{3+} , cependant nous obtenons alors dans les analyses précédentes que seule la moitié des V^{3+} y contribuerait ($f = 0.5(1)$). Dans ce paragraphe nous étudions différentes pistes qui pourraient nous permettre de comprendre cet écart.

Anisotropie dans l'état fondamental des vanadium interplans quasi paramagnétiques.

Une des origines possibles de la diminution du moment magnétique des V^{3+} pourrait être une anisotropie dans l'état fondamental des vanadium interplans levant la dégénérescence des couches $S = \pm 1$ et $S = 0$ en champ nul. Cette levée de dégénérescence pourrait expliquer le pic de chaleur spécifique sans champ appliqué qui n'est pas attendu pour un triplet de spins dégénéré (énergie Zeeman magnétique résiduelle de $+0.6(1) \text{ K}$ sous champ nul). De plus, des valeurs d'anisotropie d'environ 1 K ont déjà été rapportées dans la littérature pour des composés à base de V^{3+} [Sauzade *et al.*, 1966; Zverev and Prokhorov, 1961].

Dans un premier temps, nous avons essayé de comprendre qualitativement l'effet de cette contribution. Nous avons donc utilisé l'hamiltonien simplifié avec une anisotropie suivant z sans moyenne de poudre :

$$\mathcal{H} = -g_{\text{int}}\mu_B\vec{H} \cdot \vec{S} - k_B A S_z^2 \quad (6.27)$$

où A représente l'énergie d'anisotropie exprimée en K. La fonction de partition par spin

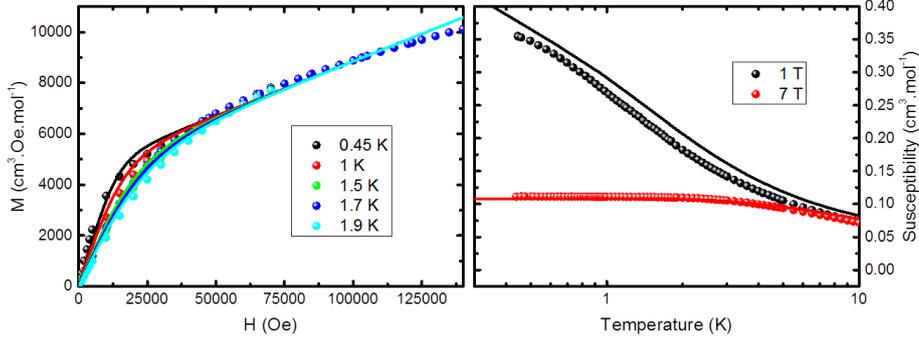


FIGURE 6.7 – Gauche : aimantation de DQVOF à basse température en fonction du champ appliqué. Droite : susceptibilité à basse température sous 1 T et 7 T en fonction de la température. Les symboles sont les valeurs expérimentales et les courbes les ajustements faits avec l'équation 6.29.

vaut alors pour des spins 1 :

$$Z_{sp} = 1 + 2e^{-A/T} \cosh\left(\frac{g_{\text{int}}\mu_B H}{k_B T}\right) \quad (6.28)$$

Nous obtenons alors comme fonctions thermodynamiques :

$$\chi(T, H) = \frac{2f\mathcal{N}_A g_{\text{int}}\mu_B}{H} \frac{\sinh\left(\frac{g_{\text{int}}\mu_B H}{k_B T}\right)}{e^{A/T} + 2 \cosh\left(\frac{g_{\text{int}}\mu_B H}{k_B T}\right)} + \chi_{\text{kago}} \quad (6.29)$$

$$C(H, T) = 2f\mathcal{N}_A k_B \left(\frac{g_{\text{int}}\mu_B H}{k_B T}\right)^2 \frac{2 + e^{A/T} \left[\left(1 + \frac{Ak_B}{g_{\text{int}}\mu_B H}\right)^2 \cosh\left(\frac{g_{\text{int}}\mu_B H}{k_B T}\right) - 2 \frac{Ak_B}{g_{\text{int}}\mu_B H} \sinh\left(\frac{g_{\text{int}}\mu_B H}{k_B T}\right) \right]}{\left[e^{A/T} + 2 \cosh\left(\frac{g_{\text{int}}\mu_B H}{k_B T}\right)\right]^2} \quad (6.30)$$

Les ajustements de la susceptibilité et de l'aimantation à basse température sont relativement bons (figure 6.7). Comme dans le cas de l'ajustement avec des vanadium interplans quasi paramagnétiques, la susceptibilité sous 7 T est mieux ajustée que celle sous 1 T et l'aimantation à 0.45 K ne semble pas assez bien prise en compte tout comme l'aimantation à 1.7 K sous fort champ magnétique. Ces écarts peuvent être dus, comme dans l'analyse précédente, à la mauvaise estimation de la susceptibilité des plans kagomé χ_{kago} .

Nous obtenons des valeurs de paramètres quasiment similaires aux valeurs précédentes, $f = 0.41(2)$, $A = 0.9(6)$ K et $\chi_{\text{kago}} = 0.0463(3)$ cm³.mol⁻¹. La grande différence avec l'ajustement précédent est que dans le cas présent les ions vanadium interplans sont complètement découplés des plans kagomé. De plus, le signe de A nous informe que les ions vanadium interplans présenteraient un axe de facile aimantation. Enfin, la faible valeur de f montre que le faible moment des V³⁺ ne peut pas être attribué uniquement à une anisotropie magnétique.

Le processus suivi pour ajuster la chaleur spécifique est un peu différent de celui présenté précédemment. En effet, du fait de la levée de dégénérescence due à l'anisotropie

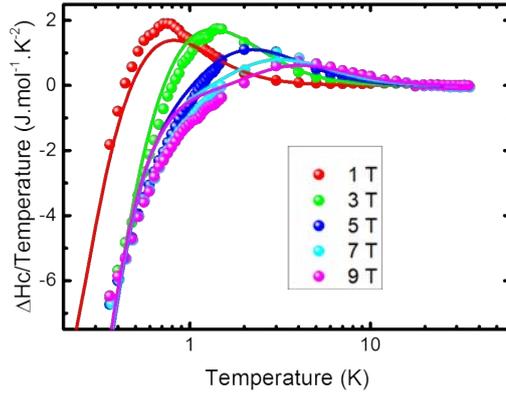


FIGURE 6.8 – $C(H)/T - C(0)/T$ en fonction de la température pour les différents champs appliqués. Les courbes sont les ajustements des données avec l'équation 6.30.

magnétique, la chaleur spécifique sans champ appliqué peut être calculée théoriquement et nous avons au premier ordre :

$$C(0, T) \approx 2f\mathcal{N}_A k_B \left(\frac{A}{T} \right)^2 \frac{e^{A/T}}{(2 + e^{A/T})^2} \quad (6.31)$$

Ainsi contrairement aux ajustements faits précédemment nous n'avons pas à rajouter arbitrairement une énergie pour la chaleur spécifique obtenue sans champ magnétique appliqué.

Les courbes expérimentales obtenues pour des champs appliqués supérieurs à 5 T ne sont pas bien ajustées en dessous de 1 K avec cette fonction (figure 6.8). De plus, faire une moyenne de poudre de ce modèle reviendrait à diminuer l'effet de l'anisotropie ce qui ne permettrait pas d'avoir de meilleurs ajustements. Le modèle prenant en compte uniquement une anisotropie magnétique des V^{3+} ne rend donc pas bien compte des anomalies observées à basse température dans DQVOF. Il est possible que le modèle permettant de mieux comprendre la chaleur spécifique à basse température soit un modèle où coexistent une anisotropie A et une interaction $J_{V^{3+}}$ faibles.

Origines possibles du faible moment magnétique des V^{3+}

L'anisotropie, même si il est possible qu'elle existe, ne peut pas expliquer le faible niveau d'aimantation obtenu pour les V^{3+} à faible température. Deux explications sont alors possibles.

Tout d'abord, notre modèle présente des limites grossières : en effet nous faisons des hypothèses fortes quand au comportement magnétique des V^{4+} aussi bien dans la susceptibilité supposée constante en dessous de 10 K que dans la chaleur spécifique supposée indépendante du champ magnétique appliqué. Il est possible que le comportement attribué aux V^{4+} soit différent de ces hypothèses ces dernières cachant le comportement réel des V^{3+} . Il est nécessaire de faire des analyses plus poussées du comportement des plans kagomé trimérisés. B. Bernu fait actuellement des études par des séries haute température

sur les données de susceptibilité et de chaleur spécifique de DQVOF présentées dans ce manuscrit.

Il est aussi possible que cette réduction soit inhérente au composé lui-même du fait d'un spin effectif des V^{3+} ou d'une oxydation de ces ions donnant lieu à des lacunes magnétiques. Les expériences de rayons X écartent la possibilité de lacune de vanadium. Des expériences d'absorption de rayons X (EXAFS et XANES), sensibles à l'oxydation des différents ions [Ruitenbeek *et al.*, 2000], pourraient permettre de savoir si ce comportement provient simplement d'une oxydation des ions vanadium interplans ou si il est dû à un phénomène plus complexe. Notons que nous avons effectué des expériences de RMN du ^{51}V sur DQVOF et que nous n'avons trouvé aucun signal correspondant à des ions V^{5+} non magnétiques. De plus, en utilisant les valeurs de g et de f obtenues précédemment pour calculer la constante de Curie de DQVOF à haute température nous trouvons $C^{\text{th}} = 2.75(20) \text{ K.cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ce qui reste compatible avec la valeur trouvée expérimentalement à haute température $C^{\text{exp}} = 2.85(20) \text{ K.cm}^3.\text{mol}^{-1}$. Nous ne pouvons donc ni confirmer ni infirmer la présence de lacunes de spins sur les sites V^{3+} par les mesures haute température

Un faible couplage spin orbite pour les V^{3+} peut aussi donner un g_{int} plus faible ($1 < g < 2$) déjà reporté dans certains matériaux à base de V^{3+} [Ropka and Radwanski, 2006; Zhou *et al.*, 2008a; Wheeler *et al.*, 2010]. Dans ce sens, A. Zorko a étudié DQVOF par RPE [Zorko, 2013]. Cependant seul le signal relatif aux V^{4+} a été détecté et a permis d'évaluer $g_{\text{kago}} = 2.0(1)$, le signal relatif aux V^{3+} semble trop large pour pouvoir être détecté. Ces expériences ne nous permettent donc pas de connaître la valeur du facteur de Landé relatif aux V^{3+} dans DQVOF. Nous verrons cependant que $g = 1.75(2)$ pour les ions V^{3+} dans DDVF (voir chapitre 9).

Spins quasi libres effectifs ; spins orphelins

Des queues de Curie à basse température sont observées dans d'autres composés kagomé, par exemple la Volborthite [Bert *et al.*, 2004] ou encore $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ (SCGO) qui présente un réseau en bicouche kagomé à base de Cr^{3+} ($S = 3/2$) [Limot *et al.*, 2002]. Ce comportement a, dans les deux cas, été attribué à des spins "orphelins" se comportant comme des spins libres. Ces spins sont dénommés ainsi car, du fait de lacunes dans les plans kagomé, ils ne sont plus couplés avec les spins des plans [Schiffer and Daruka, 1997].

Dans le cas de SCGO, des calculs prenant en compte deux lacunes dans un triangle des plans kagomé ont montré que les spins orphelins interplans vont se comporter comme des spins effectifs avec $S_{\text{eff}} = S/2$ du fait de l'écrantage dû aux autres spins des plans kagomé. Bien que la situation soit très différente dans DQVOF, il ne semble pas qu'il y ait de lacunes de spins dans les plans kagomé, il est possible que les ions V^{4+} écrantent les ions V^{3+} amenant ainsi à une réduction des spins interplans en des spins effectifs $S_{\text{eff}} = 1/2$. Des études théoriques, notamment par des simulations Monte Carlo, pourraient permettre de mieux prendre en compte l'écrantage dû aux V^{4+} des plans kagomé sur les V^{3+} interplans si il existe.

6.3.2 Comparaison des valeurs expérimentales avec l'Herbertsmithite

Bien que les ajustements ne soient pas parfaits, les mesures macroscopiques présentées dans ce chapitre nous permettent de connaître certaines valeurs thermodynamiques que nous pouvons comparer à celles trouvées pour l'Herbertsmithite ; la susceptibilité des plans kagomé supposée constante à basse température [Bert *et al.*, 2007], la valeur du coefficient directeur γ de la chaleur spécifique à basse température [De Vries *et al.*, 2008] et l'importance des interactions interplans [Mendels and Bert, 2011].

Afin de comparer les deux matériaux les grandeurs thermodynamiques sont rapportées par ions Cu^{2+} ou V^{4+} , donc divisées par 6 dans le cas de DQVOF.

| Composé | J_{kago} (K) | θ_{eff} | χ_{kago} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}(\text{ion})^{-1}$) | γ ($\text{mJ} \cdot \text{mol}(\text{ion})^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|--|--|
| Herbertsmithite | 180 | 0.005 J | $15 \cdot 10^{-4}$ | 240 |
| DQVOF | 60 | 0.015 J | $70 \cdot 10^{-4}$ | 250 |

TABLE 6.1 – Récapitulatif des caractéristiques thermodynamiques de DQVOF et de l'Herbertsmithite. Les valeurs de θ_{eff} sont déduites via des fonctions de Brillouin modifiées.

Ainsi il semblerait que les interactions effectives entre spins quasi libres soient relativement plus fortes dans DQVOF que dans l'Herbertsmithite. De plus, ces deux matériaux stabilisent un état liquide de spins sans gap sondé par chaleur spécifique et possèdent des coefficients directeurs pour la chaleur spécifique à basse température similaires dans la limite des barres d'erreurs, ceci pourrait être une valeur inhérente au comportement magnétique des plans kagomé. Enfin, χ_{kago} est supposée constante ici, il s'agit d'une valeur limite maximale et il n'est pas possible de comparer les deux valeurs pour l'instant.

6.4 Conclusion

Les mesures de susceptibilité montrent que DQVOF se comporte qualitativement comme un matériau possédant des plans kagomé trimérisés de V^{4+} ($S = 1/2$) avec des **interactions antiferromagnétiques moyennes $\mathbf{J}_{\text{kago}} = -65(6) \text{ K}$** et des ions quasi libres de V^{3+} ($S = 1$) avec une **interaction interplan de l'ordre de $0.015 \text{ J}_{\text{kago}}$** relativement plus importante que dans l'Herbertsmithite. De plus, aucun signe de transition n'a été observé jusqu'à 450 mK, soulignant la forte frustration dans DQVOF.

Les mesures de chaleur spécifique révèlent un état fondamental **liquide de spins sans gap de DQVOF** avec un comportement quasi-linéaire aux basses températures, $C \approx \gamma T^\alpha$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$). Les valeurs de γ et de α sont similaires à celles trouvées dans l'Herbertsmithite ce qui suggère un caractère universel des composés kagomé de spins $1/2$.

Le comportement magnétique des V^{3+} n'est pas encore bien compris. Seule la moitié des spins attendus semblent actifs magnétiquement dans les mesures basse température. Les différentes analyses développées précédemment montre que la prise en compte d'une anisotropie magnétique ne peut expliquer à elle seule cette diminution du magnétisme interplan. Il est donc possible que DQVOF présente à la fois des lacunes de V^{3+} et une

anisotropie associée à un couplage spin orbite assez fort. D'autres expériences semblent nécessaires afin de comprendre ce comportement.

Notons aussi que les hypothèses quant au comportement des V^{4+} permettant d'analyser les mesures macroscopiques sont assez fortes, pouvant cacher une partie du magnétisme des V^{3+} . Des analyses plus poussées sont donc nécessaires. Dans cette optique des analyses par des séries haute température de ces mesures sont en cours en collaboration avec Bernard Bernu. Pour mesurer directement le comportement magnétique des plans kagomé à basse température il est nécessaire d'utiliser des sondes locales. Les deux prochains chapitres traiteront donc de l'étude de DQVOF par μ SR puis par RMN.

Chapitre 7

État fondamental liquide de spins sondé par μ SR

Afin d'étudier plus en détails la dynamique du magnétisme et la nature de l'état fondamental de DQVOF nous avons réalisé des expériences de μ SR, sonde la plus sensible aux faibles moments magnétiques gelés. Nous avons fait des analyses sans champ appliqué, sous champ magnétique transverse et sous champ magnétique longitudinal. Nous développerons ces différentes expériences dans la suite de cette partie. Elles ont fait l'objet de diverses publications [Clark *et al.*, 2013; Orain *et al.*, 2014] et ont été réalisées sur des poudres polycristallines.

7.1 DQVOF : un comportement liquide de spins

Pour sonder l'état fondamental de DQVOF nous avons fait des études par μ SR jusqu'à la température la plus basse possible dans les cryostats à dilution disponibles (20 mK ou 40 mK selon les spectromètres utilisés). Nous avons fait des expériences à ISIS et à PSI afin d'utiliser la complémentarité des sources continues et pulsées comme expliqué dans la partie II.

7.1.1 Étude de DQVOF sans champ appliqué

Nous avons tout d'abord étudié DQVOF sans appliquer de champ magnétique à ISIS. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie II, dans ces conditions des moments magnétiques gelés se manifesteront par des oscillations, éventuellement très atténuées, et une dépolarisation rapide aux temps courts ainsi qu'une remontée de la polarisation à la valeur 1/3 aux temps longs. En comparant les données à 40 K et 40 mK (figure 7.1) nous remarquons qu'il n'y a pas de dépolarisation rapide aux temps courts et que la relaxation aux temps long est exactement la même. Bien que cette relaxation ne donne pas une asymétrie nulle aux temps longs, le fait qu'elle soit similaire à 40 K, température à laquelle nous sommes sûrs que le magnétisme électronique est dynamique, et à 40 mK démontre que **les muons ne sondent pas de moments magnétiques gelés dans DQVOF jusqu'à 40 mK ($\sim J_{\text{kago}}/2000$)**. Le faible accroissement de la relaxation à 40 mK par rapport à 40 K reflète un petit ralentissement dans la dynamique des spins électroniques sans qu'il n'y ait pour autant de mise en ordre.

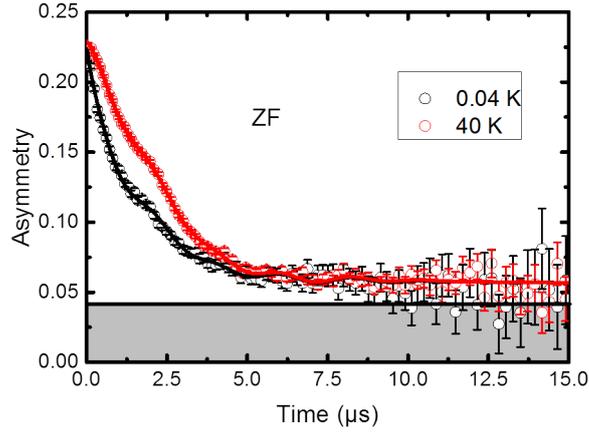


FIGURE 7.1 – Dépolarisation des muons en fonction du temps sans champ appliqué à 40 K et 40 mK. Les données sont les asymétries brutes obtenues à ISIS. La zone grisée représente le background expérimental dû aux muons se thermalisant dans la plaque d’argent. Les courbes sont les ajustements faits avec l’équation (7.1).

L’analyse détaillée de la relaxation en champ nul est délicate en raison de la multiplicité des sites de muons dans la structure cristallographique complexe de DQVOF. Les muons peuvent se thermaliser dans les parties organiques ressentant alors plus fortement le magnétisme nucléaire des protons que le magnétisme électronique des ions vanadium, et dans les parties bicouches kagomé en s’arrêtant soit près des ions fluor (F^-), nous pouvons voir un coude vers $2 \mu s$ à 40 K et 40 mK caractéristique de la formation d’un complexe $[F-\mu-F]$ (voir partie II), soit près des ions oxygène (O^{2-}). De plus les échantillons sont montés sur une plaque d’argent, une fraction des muons s’arrêtent dans ce support sans sonder le magnétisme du matériau, nous appellerons cette fraction le Bgd_{exp} . Afin de dissocier les fractions de muons s’arrêtant dans cette plaque et dans la partie organique de DQVOF, nous avons fait des études en mode Veto à 40 K à PSI, mode pour lequel il n’y a pas de Bgd_{exp} , et nous avons renormalisé ces données avec celles obtenues à ISIS. Nous avons trouvé $Bgd_{exp} = 0.0415$ à ISIS, représenté par la partie grisée sur la figure 7.1.

Nous avons donc ajusté les courbes obtenues sans champ appliqué avec l’équation suivante :

$$A(t) = [A_0 - (B + Bgd_{exp})] \left[f[F-\mu-F](t, \omega)e^{-(\sigma t)^2} + (1 - f)KT(t, \Delta)e^{-(\lambda t)^\beta} \right] + (B + Bgd_{exp}) \quad (7.1)$$

où $A_0 = 0.229$ est l’asymétrie initiale, $B = 0.0142$ représente la fraction de muons se thermalisant dans les parties organiques, f est la fraction de muons formant des complexes muoniques avec une dépolarisation de la forme $[F-\mu-F](\omega, t)$ où ω est la pulsation caractérisant la distance F- μ (voir partie II et [Brewer *et al.*, 1986]), σ un amortissement supplémentaire dû aux champs nucléaires autres que ceux des fluors, $KT(t, \Delta)$ une relaxation de la forme Kubo Toyabe gaussienne avec une distribution Δ (voir partie II) représentant les moments nucléaires statiques couplés aux muons restants, λ le taux de

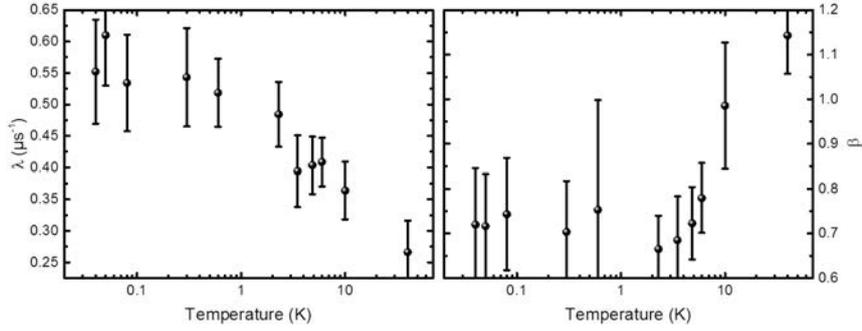


FIGURE 7.2 – Gauche : taux de dépolarisation λ en fonction de la température pour les expériences sans champ appliqué. Droite : paramètre d’étirement β associé en fonction de la température.

dépolarisation dû aux moments magnétiques électroniques dynamiques que nous souhaitons sonder et β le paramètre d’étirement de l’exponentielle permettant de prendre en compte une certaine distribution des λ . Bien qu’il soit possible que les muons formant des complexes [F- μ -F] puissent sonder le magnétisme électronique, nous avons arbitrairement décidé d’ajuster la dynamique uniquement sur le site contenant la plus grande fraction de muons afin de limiter le nombre de paramètres à ajuster.

Seuls les paramètres relatifs au magnétisme électronique (λ et β) évoluent en température. Pour ajuster les courbes à 40 mK et 40 K, nous avons laissé libre λ et β et nous avons partagé les autres paramètres que nous avons ensuite fixé pour analyser les autres températures. Nous trouvons $f = 0.11(7)$, $\sigma = 0.12(5) \mu s^{-1}$, $\Delta = 3.0(2)$ G et $\omega = 1.3(3) \mu s^{-1}$. Nous pouvons grâce à la valeur de ω remonter à la distance entre les muons et les ions fluor $d_{\mu-F} = 1.2(1)$ Å (voir partie II). Les distances entre les différents ions fluor sont assez proches et comprises entre 2.665 Å et 2.831 Å. Elles sont toutes supérieures à $2d_{\mu-F}$, les muons vont donc entraîner une distorsion de la maille pour se retrouver au centre de ces liaisons. Notons néanmoins qu’il est plus probable que les muons se thermalisent au centre des liaisons fluor les plus courtes, F₁-F₃, même si nous ne pouvons pas exclure qu’ils se situent au centre des autres liaisons

D’après la figure 7.2, λ augmente lorsque la température diminue, ce qui est caractéristique d’un ralentissement de la dynamique, jusqu’à 1 K où un plateau apparaît. De plus, β suit un comportement similaire en température, il diminue lorsque la température diminue, ce qui est caractéristique d’une augmentation de la largeur de la distribution du taux de dépolarisation, jusqu’à 1 K où β présente un plateau. Un plateau dans le taux de dépolarisation vers 1 K a été trouvé dans plusieurs composés kagomé de spins 1/2 (Volborthite [Fukaya *et al.*, 2003], Vesignieite [Colman *et al.*, 2011b] ou Herbertsmithite [Mendels *et al.*, 2007]) et de manière générale dans les composés frustrés [Bert *et al.*, 2006]. Son origine n’est pas encore bien comprise et n’est peut être pas universelle. Dans la vesignieite la persistance des fluctuations dans les échantillons polycristallins est confirmée par des expériences de RMN [Quilliam *et al.*, 2011] suggérant une origine

intrinsèque¹. Dans l’Herbertsmithite le plateau de relaxation est clairement corrélé au nombre de sites hors plans [Kermarrec, 2012]. Dans le cas de DQVOF, il est possible que ce changement soit dû au comportement des ions vanadium interplans qui possèdent des interactions proches de 1 K. Nous développerons les différentes expériences permettant de statuer quant à l’influence des ions vanadium interplans sur les muons dans la suite.

Notons que ces études sans champ appliqué ne permettent pas de connaître avec exactitude les valeurs de λ et de β car les muons sondent aussi les champs nucléaires statiques et les nombreux paramètres de l’ajustement avec l’équation (7.1) sont assez fortement corrélés. Nous obtenons donc uniquement une analyse qualitative du comportement des paramètres dynamiques en température et d’autres expériences développées dans la suite sont nécessaires pour faire des études quantitatives de ces paramètres.

7.1.2 Étude sous faible champ longitudinal appliqué

Pour étudier la relaxation d’origine dynamique uniquement nous avons fait des mesures sous un faible champ longitudinal appliqué. En effet, comme nous l’avons vu dans la partie II, un faible champ longitudinal va complètement supprimer la relaxation due aux moments magnétiques nucléaires statiques sans pour autant affecter celle d’origine dynamique. De plus, afin de ne pas avoir à prendre en compte le Bgd_{exp} , nous avons directement étudié la dépolarisation des muons :

$$P(t) = \frac{A(t) - Bgd_{exp}}{A_0 - Bgd_{exp}} \quad (7.2)$$

Ici, en appliquant un champ de 200 G, nous supprimons complètement la relaxation statique due aux différents noyaux magnétiques (protons et fluors principalement). Nous allons donc pouvoir sonder uniquement le magnétisme électronique et ajuster les courbes expérimentales par l’équation :

$$P(t) = (1 - P_{\text{non relaxant}})e^{-(\lambda t)^\beta} + P_{\text{non relaxant}} \quad (7.3)$$

où $P_{\text{non relaxant}}$ représente la fraction de muons ne sondant que des champs magnétiques nucléaires statiques, λ le taux de dépolarisation et β le paramètre d’étirement.

À 40 mK, la relaxation persiste sous un champ de 200 G (figure 7.3), elle est donc d’origine électronique et est caractéristique de moments magnétiques non gelés. De plus, le taux de dépolarisation augmente lorsque la température diminue, il y a donc un ralentissement de la dynamique. Pour ajuster les données nous avons partagé $P_{\text{non relaxant}}$. Nous avons trouvé $P_{\text{non relaxant}} = 34(1) \%$. On peut interpréter cette fraction par les muons formant des complexes [F- μ -F] (11(7) %) et ceux se thermalisant dans les parties organiques. En effet, la fraction B obtenue pour ces muons dans les analyses sans champ appliqué (équation (7.1)) représente probablement la queue 1/3 de la relaxation due aux spins nucléaires statiques (protons), ainsi environ 17 % des muons se thermalisant dans DQVOF s’arrêteraient dans les parties organiques. Nous avons ensuite laissé libres λ et β afin d’étudier leur comportement en température (figure 7.4).

1. Les monocristaux de vesignieite présentent eux un comportement différent avec une transition complète vers un état ordonné.

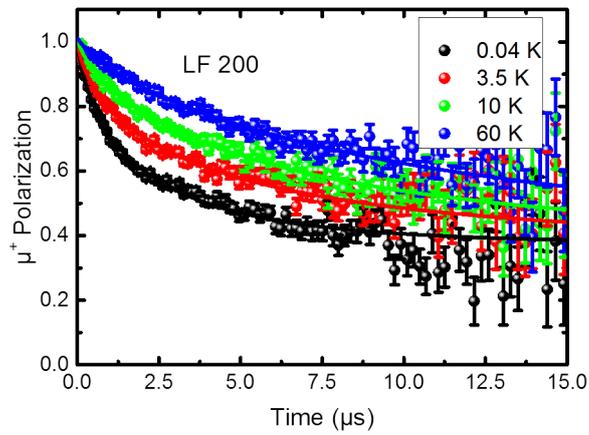


FIGURE 7.3 – Dépolarisation des muons en fonction du temps sous un champ longitudinal de 200 G à différentes températures. Les courbes sont les ajustements correspondants à l'équation (7.3).

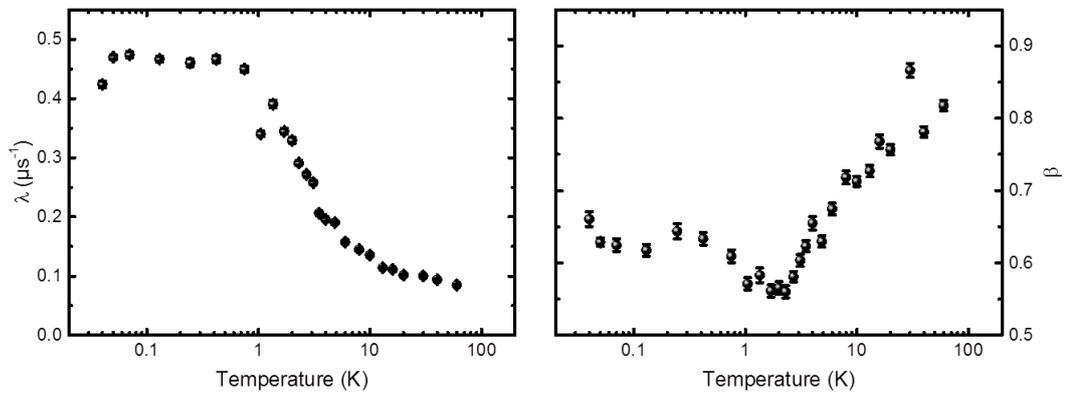


FIGURE 7.4 – Gauche : taux de dépolarisation λ en fonction de la température pour les expériences sous champ longitudinal de 200 G. Droite : paramètre d'étirement β associé en fonction de la température.

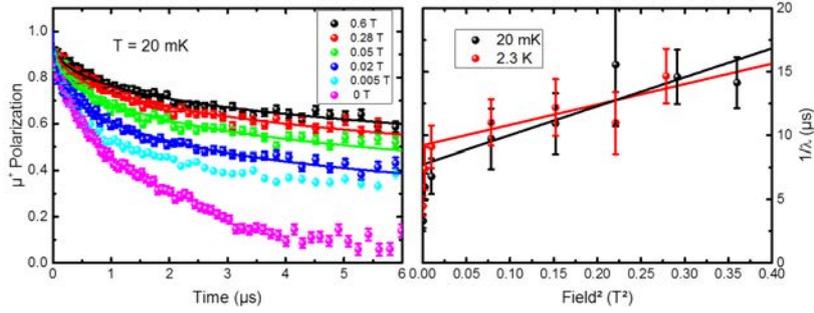


FIGURE 7.5 – Gauche : dépolarisation des muons en fonction du temps pour différents champs appliqués à 20 mK. Les courbes sont les ajustements des données avec l’équation (7.3). Droite : inverse du taux de relaxation en fonction du champ appliqué au carré à 20 mK et 2.3 K. Les courbes sont des ajustements linéaires.

L’évolution du taux de dépolarisation et du paramètre d’étirement sans appliquer de champ et en appliquant un champ longitudinal de 200 G est similaire mais beaucoup plus précise dans le second cas. On observe un ralentissement de la dynamique et un abaissement de β jusqu’à 1 K en deçà duquel ces deux paramètres présentent un plateau. De plus, le plateau du taux de dépolarisation sous 200 G vaut environ $0.45 \mu\text{s}^{-1}$. Pour comprendre l’origine de cette relaxation, en particulier l’influence des différents ions vanadium magnétiques sur les muons, il est nécessaire d’analyser ces valeurs en connaissant la fréquence de fluctuation de ces muons et/ou le champ fluctuant créé par les différents ions sur ces muons. Des expériences de découplages donnent en principe accès à ces valeurs (voir partie II).

7.2 Origine du comportement à basse température

7.2.1 Estimation de la valeur des champs fluctuants

Pour essayer de mieux comprendre l’influence des ions magnétiques V^{4+} et V^{3+} sur les muons nous avons fait des expériences de découplage à 20 mK et 2.3 K à PSI sur les spectromètres LTF (*Low Temperature Facility*) et GPS (*General Purpose Spectrometer*) en appliquant des champs magnétiques allant de 0 G à 6000 G.

Pour calculer la polarisation, le Bgd_{exp} a été déterminé sur chaque spectromètre. Pour les données à très basse température ($20 \text{ mK} \leq T \leq 2.3 \text{ K}$) nous avons utilisé le spectromètre LTF et avons trouvé $Bgd_{exp} = 0.021$. Pour les expériences à haute température ($1.6 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$) nous avons utilisé le spectromètre GPS où le Bgd_{exp} était négligeable.

Nous avons ajusté les courbes de polarisation obtenues avec l’équation (7.3) en partageant $P_{\text{non relaxant}}$ et β pour tous les champs à chaque température et en laissant λ libre. Notons qu’il est nécessaire d’appliquer un champ magnétique de 200 G pour supprimer totalement la relaxation des muons due aux champs statiques nucléaires, nous avons donc ajusté uniquement les courbes où $H_{LF} \geq 200 \text{ G}$. Nous avons obtenu $P_{\text{non relaxant}} = 35 \%$

et $\beta = 0.48(10)$ pour les données à 20 mK et $P_{\text{non relaxant}} = 35\%$ $\beta = 0.51(3)$ pour les données à 2.3 K. Les valeurs de $P_{\text{non relaxant}}$ sont les mêmes que celles trouvées pour les études en température sous 200 G mais les valeurs de β sont un peu plus faibles. Les analyses en température et en champ ont été faites sur deux synthèses différentes ce qui pourrait expliquer le faible changement de β .

Aux deux températures l'inverse du taux de relaxation semble évoluer en H^2 pour des champs $H \geq 500$ G (figure 7.5). Notons que dans les deux cas le point à 200 G ne suit pas cette variation, le champ semble découpler plus rapidement la relaxation. On peut penser que cela est dû à un reste de relaxation statique nucléaire et/ou un effet du champ sur la dynamique de spin [Klanjšek *et al.*, 2015]. Dans la suite nous ne prendrons pas en compte ce premier point, il est alors possible d'étudier le comportement de l'inverse du taux de relaxation pour les champs supérieurs et égaux à 500 G via la théorie de Redfield (voir Partie II) dans la limite des fortes fluctuations :

$$\lambda = \frac{2\gamma_\mu^2 H_{\text{fluct}}^2 \nu}{\nu^2 + \gamma_\mu^2 H_{LF}^2} \quad (7.4)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{2\gamma_\mu^2 H_{\text{fluct}}^2} + \frac{1}{2H_{\text{fluct}}^2 \nu} H_{LF}^2 \quad (7.5)$$

Nous obtenons des valeurs similaires aux deux températures, $\nu = 470(80) \mu\text{s}^{-1}$ et $H_{\text{fluct}} = 7(1) \text{ mT}$ à 20 mK et $\nu = 620(125) \mu\text{s}^{-1}$ et $H_{\text{fluct}} = 7(1) \text{ mT}$ à 2.3 K. Ces valeurs de pulsations sont bien plus faibles que celles calculées pour un comportement paramagnétique des V^{4+} ou des V^{3+} (voir annexe C) :

$$\nu_{\text{para}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \omega_e = \frac{k_B J}{\hbar} \sqrt{\frac{4zS(S+1)}{3\pi}} \quad (7.6)$$

En prenant les valeurs obtenues dans la partie précédente : $J_{V^{4+}} = 65(6) \text{ K}$, $z_{V^{4+}} = 4$, $J_{V^{3+}} = 0.18(8) \text{ K}^2$ et $z_{V^{3+}} = 6$ nous trouvons $\nu_{\text{para}}^{4+} = 10(1) \text{ ps}^{-1}$ et $\nu_{\text{para}}^{3+} = 54(24) \text{ ns}^{-1}$. Il semble donc que le comportement dynamique du magnétisme électronique sondé par les muons provienne d'un comportement plus complexe qu'un simple comportement paramagnétique des ions vanadium interplans et/ou des ions vanadium des plans kagomé.

Comme nous l'avons déjà noté, la variation du taux de relaxation dans une zone de température proche de l'échelle de l'énergie d'interaction des V^{3+} nous invite à tester plus en détails l'hypothèse d'une influence majoritaire des V^{3+} sur la relaxation à basse température. Notons qu'à ces températures les V^{3+} ne sont probablement pas des ions libres mais sont corrélés via un couplage effectif de l'ordre de 1 K estimé par les sondes macroscopiques. Ce couplage pourrait diminuer les fluctuations des spins des V^{3+} . En supposant que les muons se couplent uniquement aux V^{3+} et que ce couplage est purement dipolaire nous pouvons estimer le champ fluctuant sur les sites des muons par :

$$H_{\text{fluct}} (\text{T}) = \frac{0.9(5) (\text{T} \cdot \mu_B^{-1} \cdot \text{\AA}^{-3}) \times 2.8 (\mu_B)}{r^3 (\text{\AA}^3)} \quad (7.7)$$

2. Pour ce calcul d'ordre de grandeur nous avons pris $J = 3\theta'/(z_{V^{3+}}S(S+1))$ pour les V^{3+}

où 0.9 T est le champ dipolaire moyen créé par 1 μ_B à 1 Å, r est la distance entre le muon et l'ion V^{3+} , $g_{V^{3+}} = 2.0(1)$ son facteur de Landé et $S = 1$ son spin. En utilisant le champ fluctuant obtenu précédemment, $H_{\text{fluct}} = 7(1)$ mT, nous évaluons la distance entre les ions V^{3+} et les muons à $r = 7(2)$ Å. Dans la limite des barres d'erreurs, il est possible que ces muons se trouvent proches des ions oxygènes ($r \approx 5$ Å).

Ainsi, avec ces mesures sous champ longitudinal il est difficile de conclure quant à l'origine de la relaxation dynamique observée à basse température. Les fluctuations lentes pourraient ne provenir que des ions faiblement couplés V^{3+} . Cependant sans connaissance précise des sites d'arrêt des muons nous ne pouvons bien sûr pas exclure que les ions V^{4+} aient aussi une influence sur la relaxation des muons.

7.2.2 Étude sous champ transverse : influence des différents vanadiums.

Afin d'avoir un éclairage différent sur l'origine de la relaxation sondée par μ SR nous avons fait des mesures de "shift" en appliquant un champ transverse de 5000 G à différentes températures [Orain *et al.*, 2014]. Ces expériences ont été faites à PSI sur les spectromètres GPS à haute température ($1.6 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$) et LTF à très basse température ($20 \text{ mK} \leq T \leq 2.3 \text{ K}$). Sur GPS le champ magnétique est créé par une bobine résistive dont la puissance est fournie par une alimentation de champ stable. Afin de connaître la référence nous avons mesuré le signal provenant d'une plaque d'argent. Sur LTF le champ est produit par une bobine supraconductrice mise en mode persistant. La référence est fournie par les muons se thermalisant dans la plaque d'argent durant l'expérience. Les analyses ont été faites dans un référentiel tournant à la fréquence de 70 MHz, c'est à dire environ 2.5 MHz plus bas que la fréquence de rotation des muons libres sous 5000 G.

Bien que les ajustements aient été faits dans le domaine temporel, les transformées de Fourier nous permettent d'avoir une meilleure vision de l'évolution des shifts en température (figures 7.6 et 7.7). À haute température le signal est composé de deux pics (figure 7.6), un pic fin qui reste clairement visible jusqu'à 2.3 K et un pic large qui s'élargit lorsque la température diminue et devient trop large pour être détecté en dessous de 10 K. Aux basses températures (spectromètre LTF, $T < 2.3 \text{ K}$), le signal est aussi composé de deux pics, un pic large et un pic fin (figure 7.7). Cependant ces deux pics ne correspondent pas aux deux pics détectés par les expériences haute température. En effet, sur le spectromètre LTF certains muons se thermalisent dans le support de l'échantillon, le pic fin représente donc le signal de ces muons et le pic large celui des muons se thermalisant dans le matériau, il équivaut au pic fin à haute température.

Pour connaître la valeur du shift et du taux de dépolarisation à chaque température nous avons ajusté les relaxations dans le domaine temporel. De 200 K à 10 K le spectre dans le domaine de Fourier est composé d'un signal fin de type lorentzien et d'un signal large de type gaussien. Nous avons donc ajusté les courbes avec l'équation :

$$A(t) = A_1 \cos(2\pi\nu_1 t + \phi_1) e^{-(\lambda_1 t)^2} + A_2 \cos(2\pi\nu_2 t + \phi_2) e^{-\lambda_2 t} \quad (7.8)$$

où ν_i sont les fréquences d'oscillation, ϕ_i les phases, A_i les asymétries initiales et λ_i les taux de dépolarisation des deux différentes relaxations. Nous avons ajusté les valeurs

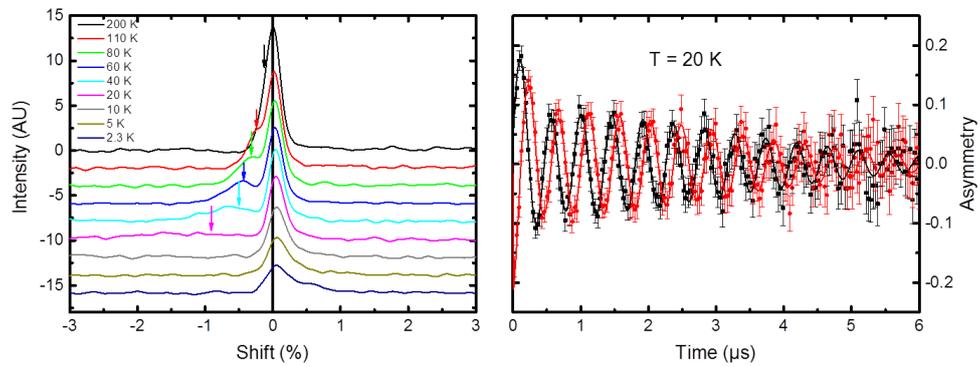


FIGURE 7.6 – Gauche : transformées de Fourier des asymétries sous un champ transverse de 5000 G à différentes températures en fonction du shift. Les flèches montrent le centre du pic large. Droite : signal dans le domaine temporel à 20 K. Les courbes sont les ajustements obtenus avec la fonction (7.8).

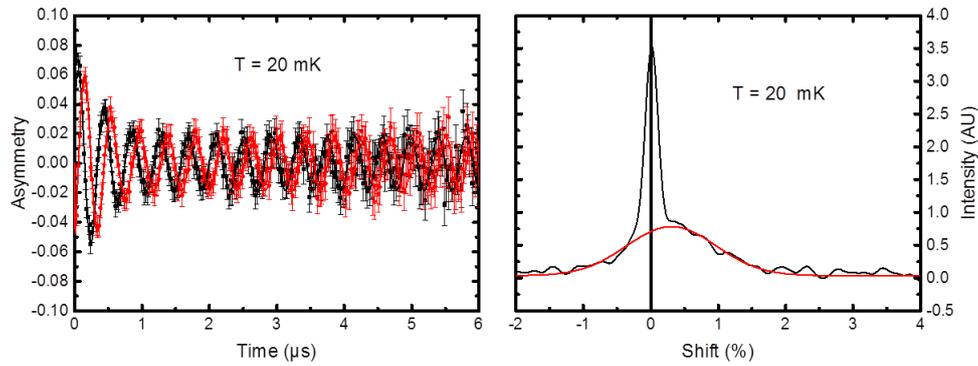


FIGURE 7.7 – Gauche : signal dans le domaine temporel sous un champ transverse de 5000 G à 20 mK. Les courbes sont les ajustements obtenus avec la fonction (7.8). Droite : transformée de Fourier du signal. La courbe rouge est un ajustement du pic large caché par le pic fin de l'argent.

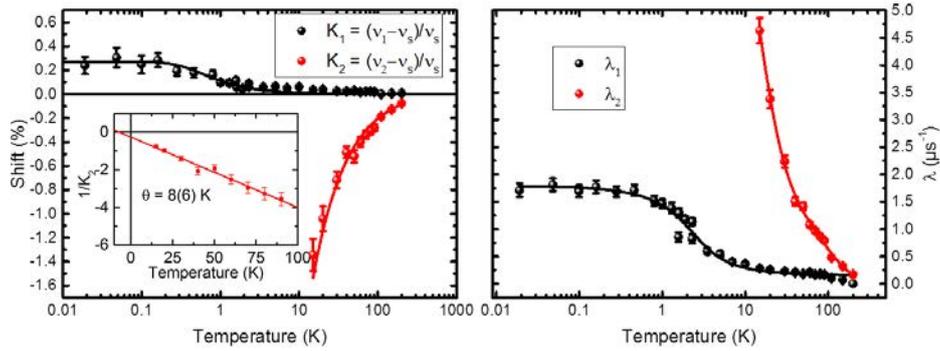


FIGURE 7.8 – Gauche : shift en fonction de la température. K_1 est le shift du pic fin à haute température et K_2 celui du pic large. Insert : $1/K_2$ en fonction de la température. Les courbes sont les ajustements des données. Droite : taux de dépolarisation en fonction de la température. λ_1 est celui du pic fin à haute température et λ_2 celui du pic large. Les courbes sont des guides pour les yeux.

des A_i à 20 K et les avons laissées fixes par la suite. Nous avons trouvé $A_1 = 0.099$ et $A_2 = 0.129$. En dessous de 10 K nous avons ajusté les courbes à partir de $0.1 \mu\text{s}$ en ne gardant que la première oscillation de l'équation (7.8).

Pour les expériences à basse température faites sur LTF nous avons aussi utilisé l'équation (7.8) en ignorant la relaxation rapide initiale comme pour les expériences en dessous de 10 K sur GPS. Dans ce cas la seconde relaxation est attribuée au muons se thermalisant dans la plaque d'argent et n'évolue pas en fonction du temps. Nous avons donc fixé $\lambda_2 = 0 \mu\text{s}^{-1}$ et avons gardé constants les paramètres $A_1 = 0.040$, $A_2 = 0.016$ et $\nu_2 = 2.43 \text{ MHz}$ sur le domaine de température allant de 2.3 K à 20 mK.

Les résultats des ajustements sont reportés sur la figure 7.8 où le shift est défini par $K_i = (\nu_i - \nu_s)/\nu_s$ avec ν_s la fréquence pour l'argent. K_1 augmente à partir de 5 K et sature à une valeur de 0.27 % en dessous de 100 mK. Nous avons ajusté K_1 avec une fonction de Brillouin pour des spins $S = 1$ où le seul paramètre libre est l'amplitude. Dans la limite des barres d'erreur, il est possible d'ajuster K_1 avec une fonction de Brillouin quasiparamagnétique avec une interaction $\theta' = 1(1)$ K. De plus, nous remarquons que le taux de dépolarisation λ_1 sature lui aussi en dessous de 100 mK. Ceci semble montrer que les muons référencés par 1 sont principalement influencés par les V^{3+} ($S = 1$) et permettent de sonder leur susceptibilité. En analysant le shift à hautes températures ($T > 20$ K) en supposant un couplage dipolaire avec les ions V^{3+} il semblerait que les muons se thermalisent à $7(3)$ Å des V^{3+} .

Pour ajuster le shift des muons du second site nous avons utilisé une simple fonction de Curie Weiss avec une petite interaction $\theta' = 8(6)$ K en accord qualitatif avec la faible valeur trouvée par l'analyse de la susceptibilité à basse température $\theta' = 0.7(3)$ K au chapitre précédent. Ainsi il semblerait que ces muons soient aussi principalement influencés par les V^{3+} . En analysant l'amplitude de la loi de Curie de l'insert de la figure 7.8 nous avons estimé la distance maximale entre ces muons et les vanadium interplans

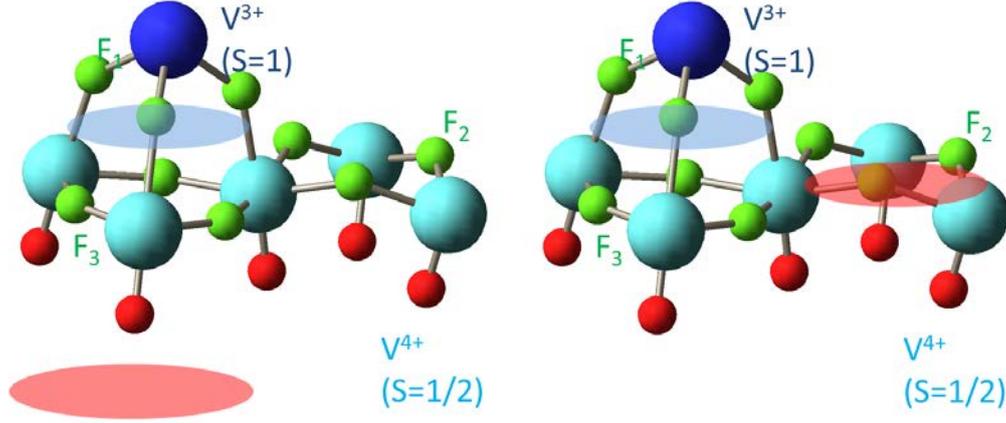


FIGURE 7.9 – Voisinage des ions V^{3+} et des ions V^{4+} . La zone représentée par un cercle bleu est la zone où il est possible que les muons référencés 1 se thermalisent, les zones représentées par des cercles rouges sont celles où il est possible que les muons référencés 2 se thermalisent. Gauche : cas (i). Droite : cas (ii) (voir texte)

à $r_{\max} = 2.1(7) \text{ \AA}$.

Au regard des deux distances obtenues pour les muons par rapport aux V^{3+} , il est possible que ces derniers se situent de part et d'autre des ions oxygène, un muon se situant près des ions V^{3+} dans un environnement proche de F_1 et des F_3 , l'autre se situant de l'autre côté des oxygènes dans un environnement proche des parties organiques (cas i). Cependant, du fait des larges barres d'erreur sur les distances, il est aussi possible que les deux sites de muons soient situés vers le centre des triangles formés par les F_3 proches des V^{3+} et vers le centre des triangles formés par les F_2 éloignés des V^{3+} (cas ii) (figure 7.9).

Notons que le fait d'avoir deux sites de muons permet d'expliquer la faible valeur de β obtenue dans les expériences sous faible champ longitudinal. De plus, nous avons trouvé $A_1 \sim A_2$ ce qui est cohérent avec des muons se thermalisant dans l'un ou l'autre des deux types de triangles des plans kagomé (avec ou sans V^{3+} apical) sans réelle préférence. On peut penser que ces deux sites contribuent majoritairement au signal en champ nul ($\sim 80\%$), les sites F- μ -F et organiques étant trop peu représentés et trop élargis pour être détectés dans les expériences de shift.

7.3 Conclusion

Les différentes expériences de μ SR sur DQVOF mettent ici en évidence un **comportement magnétique dynamique jusqu'à 20 mK ($J_{\text{Kago}}/3000$)**. Nos résultats de μ SR démontrent donc, sans ambiguïté, l'absence de gel magnétique à $T \rightarrow 0 \text{ K}$, première propriété d'un état liquide de spins. D'après les analyses des expériences de découplage sous champ longitudinal à 20 mK et 2.3 K ce comportement ne peut être compris dans le cadre d'un simple comportement paramagnétique ni des V^{4+} ni des V^{3+} . Un couplage majoritairement dipolaire avec les ions V^{3+} pourrait expliquer les valeurs de champ fluctuant obtenues, cependant nous ne pouvons pas exclure que les V^{4+} influencent en partie la relaxation des muons dans le matériau. De plus, les expériences sous champ transverse

montrent l'existence de deux sites de muons majoritaires et que **ces derniers semblent principalement influencés par les ions vanadium interplans.**

Il apparaît que les différentes expériences de μ SR ne nous permettent pas de connaître exactement l'emplacement des muons ce qui rend l'analyse fine des influences des différents ions vanadium sur les muons complexe. Des expériences de RMN sur DQVOF semblent mieux adaptées pour étudier le comportement magnétique des différents ions vanadium, en particulier des ions V^{4+} des plans kagomé.

Chapitre 8

Un spectre d'excitations non gappé sondé par RMN du fluor et de l'oxygène

Comme nous l'avons vu dans la partie II, la RMN permet de mesurer la susceptibilité magnétique locale et le spectre d'excitations. Il s'agit d'une technique précieuse dans l'étude des matériaux complexes tels que DQVOF et, contrairement à la μ SR, l'emplacement de la sonde est connu directement. Dans DQVOF, deux différents atomes possédant du magnétisme nucléaire sont couplés aux ions V^{4+} , les ions fluor ($I = 1/2$) et les ions oxygène ^{17}O ($I = 5/2$) qui nécessitent un enrichissement pendant la synthèse. Nous développerons les différentes études par RMN de ^{19}F et de ^{17}O dans la suite. Notons que nous avons aussi effectué des expériences de RMN de ^{51}V mais nous n'avons pas pu détecter de signal, probablement à cause d'effets de relaxation trop rapide.

Ce chapitre sera divisé en trois parties. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'étude de DQVOF par RMN de ^{19}F . Dans un premier temps nous présenterons les études à haute température en analysant les différents spectres RMN obtenus sur les échantillons orientés. L'étude détaillée des différentes raies nous permettra de connaître l'origine des couplages entre les ions V^{4+} et les ions fluor des plans kagomé, F_2 et F_3 (voir chapitre 5). Ensuite nous nous focaliserons sur les études à basse température ($T < 50$ K) dans une orientation particulière afin de révéler la susceptibilité locale des plans kagomé. Nous considérerons l'influence des V^{3+} interplans aussi bien sur la largeur de raie que sur le shift sondé. Enfin, nous étudierons le spectre d'excitations magnétiques en analysant l'évolution en température du taux de relaxation $1/T_1$.

Dans un second temps nous nous intéresserons à l'étude de DQVOF par RMN de ^{17}O . Nous estimerons d'abord les paramètres de couplage hyperfin en étudiant les spectres RMN à haute température. Ensuite, nous étudierons la susceptibilité locale des plans kagomé en comparant la largeur de raie et la courbe de shift obtenue par RMN de ^{19}F et de ^{17}O . Nous essayerons dans la suite d'analyser la susceptibilité sondée afin de savoir si le spectre d'excitations présente un gap ou non. Enfin, nous comparerons l'évolution en température du taux de relaxation obtenu avec les deux différentes sondes RMN utilisées.

Dans la dernière partie nous comparerons les résultats que nous avons obtenus sur DQVOF avec ceux qui ont déjà été publiés sur l'Herbertsmithite, notamment les résultats obtenus par RMN de ^{17}O [Olariu *et al.*, 2008]. Afin de comprendre les différences entre

les susceptibilités des plans kagomé nous nous focaliserons sur les différentes déviations à l'hamiltonien de Heisenberg qui existent dans ces deux composés.

8.1 Magnétisme local de DQVOF sondé par RMN du fluor

Le fluor est une très bonne sonde pour les expériences de RMN. En effet il possède un spin nucléaire $I = 1/2$, il n'y a donc pas d'effet quadrupolaire ce qui rend l'analyse des spectres et du T_1 plus aisée (voir partie II). De plus, le fluor possède un facteur gyromagnétique fort, $^{19}\text{F}\gamma/2\pi = 40.053 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ ce qui permet de faire des études à faible champ et à haute température. Enfin, l'abondance naturelle de ^{19}F est de 100 %, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des synthèses enrichies pour avoir un signal intense.

Dans le cas de DQVOF, nous avons trois sites de fluor différents, F_1 , F_2 et F_3 . Les V^{4+} des plans kagomé sont couplés entre eux via les fluors F_2 et F_3 , ces derniers vont donc pouvoir sonder le magnétisme des plans kagomé, nous montrerons dans la suite que nous ne sommes pas capables de les différencier. Les fluors F_1 couplent les ions V^{3+} et V^{4+} , nous allons donc aussi à priori mesurer le magnétisme des vanadiums interplans.

Tous les spectres présentés ici ont été faits avec le même spectromètre. Pour les spectres faits à des températures allant de 300 K à 4.2 K, nous avons laissé le champ fixe et pris les spectres soit en faisant une seule transformée de Fourier quand le spectre n'était pas large ($T > 15 \text{ K}$), soit en faisant des transformées de Fourier à différentes fréquences d'irradiation et en les recombinaut ($4.2 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$). En dessous de 4.2 K les spectres sont devenus tellement larges qu'il n'était plus possible de faire des expériences en changeant la fréquence d'irradiation, nous les avons donc obtenus en balayant le champ à fréquence fixe et en intégrant les différents echos à chaque champ étudié. La référence a été obtenue à 280 K en faisant un spectre de NaF en solution.

8.1.1 Analyse des spectres haute température

Orientation des poudres

Le spectre de poudre sur la figure 8.1 est large et présente trois singularités qui évoluent différemment en fonction de la température (non représenté ici). Il est constitué de deux raies dont la majoritaire (A) est composée d'un épaulement à droite et d'un pic à gauche ce qui est caractéristique d'un tenseur axial (voir partie II). Le pic au centre de cette raie représente un deuxième site (B) dont le déplacement, donc le couplage avec les ions magnétiques, semble beaucoup plus faible. Notons que nous n'obtenons que deux raies car nous ne pouvons pas distinguer les fluors F_2 et F_3 du fait de leur environnement similaire. Afin de simplifier les spectres pour attribuer les différents sites de fluor, F_1 , F_2 et F_3 (voir chapitre 5), aux deux raies du spectre nous avons travaillé sur des poudres orientées sous champ. Pour cela nous avons mélangé des poudres polycristallines de DQVOF avec une résine à prise lente (Stycast[®] Époxy), nous avons ensuite laissé ce mélange dans un champ magnétique de 12 T pendant environ 12 heures. Les échantillons se présentent finalement sous la forme de barreaux de diamètre 2 mm et de longueur 10 mm.

L'orientation n'est possible que si le composé possède un axe ou un plan de facile

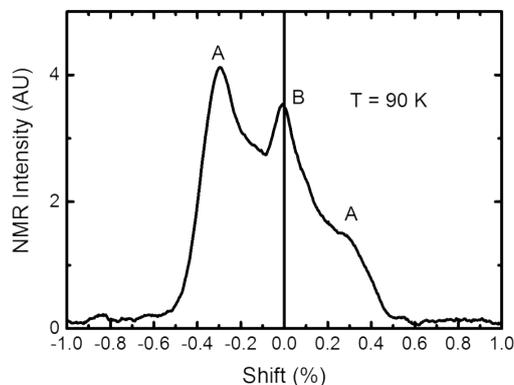


FIGURE 8.1 – Spectre RMN de DQVOF sur une poudre non orientée à 90 K sous 1.5 T. Les labels *A* et *B* montrent les singularités des deux raies différentes.

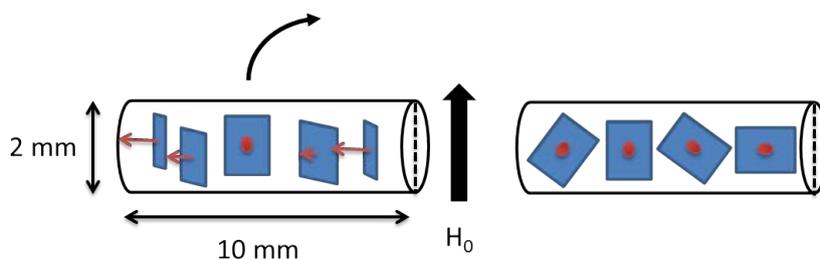


FIGURE 8.2 – Schéma du principe de l'orientation de DQVOF par rotation de l'échantillon dans un champ statique $H_0 = 12$ T. Les flèches rouges représentent l'axe *c* du matériau. On impose une rotation d'axe perpendiculaire à H_0 pendant la prise de la résine ce qui force l'axe *c* à s'orienter suivant l'axe de rotation. Le schéma de gauche montre l'échantillon lorsque nous plaçons le barreau dans le champ magnétique. Le schéma de droite montre l'échantillon orienté à la fin du processus.

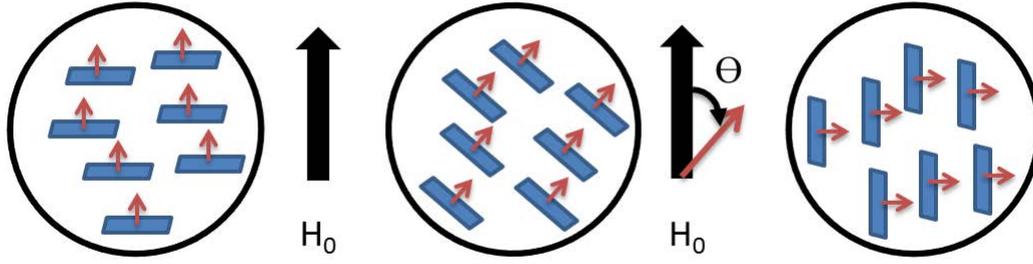


FIGURE 8.3 – Schéma des différentes configurations d'étude selon l'angle θ entre l'axe c du matériau et le champ H_0 de 1.5 T appliqué pour faire les expériences RMN. Les deux configurations que nous avons le plus étudiées où $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ sont présentées à gauche et à droite. Le schéma du milieu représente la configuration générale où θ est quelconque.

aimantation. Nous avons trouvé que DQVOF présente un plan de facile aimantation perpendiculaire à l'axe c du matériau. Afin de l'orienter il faut faire tourner l'échantillon dans le champ magnétique comme cela est représenté schématiquement sur la figure 8.2. Nous obtenons un échantillon orienté présentant un comportement monocristallin selon l'axe c et un comportement de type poudre dans les plans (ab) (plans kagomé). Notons que nous avons au préalable broyé le matériau dans un mortier afin de séparer les cristallites collées entre elles.

Pour analyser les spectres selon l'orientation nous avons utilisé un porte échantillon permettant de tourner le barreau *in situ* durant les expérience de RMN. L'axe de rotation est l'axe perpendiculaire au champ magnétique et, comme cela est schématisé sur la figure 8.3, il est alors possible en tournant le barreau de varier l'angle θ entre le champ magnétique appliqué et l'axe c du matériau. Notons que dans la configuration où $\theta = 0^\circ$ nous étudions le magnétisme relatif à l'axe c du matériau qui présentera un spectre monocristallin, dans la configuration où $\theta = 90^\circ$ nous étudions le magnétisme parallèle aux plans kagomé de DQVOF qui présentera un spectre de poudre bidimensionnel.

L'orientation de la poudre permet de bien distinguer les deux raies et les anisotropies de déplacement (figure 8.4). Les spectres de poudres orientées à 90° et 0° sont très différents, la raie centrale, correspondant à la raie B dans le spectre de poudre (figure 8.1), n'évolue pas beaucoup en fonction de l'orientation alors que la raie majoritaire, correspondant à la raie A , évolue fortement. En effet à 0° elle est uniquement composée d'un pic très déplacé et à 90° elle est composée de deux pics assez déplacés situés de part et d'autre de la référence.

Si l'on se réfère à l'équation obtenue dans la partie II (équation (3.33)) pour le déplacement dans la convention d'angle de K. Narita [Narita *et al.*, 1966] nous obtenons :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{K_x \cos^2 \phi + K_y \sin^2 \phi}{2} \sin^2 \theta + K_z \cos^2 \theta \quad (8.1)$$

Ainsi, pour les spectres dans l'orientation à 0° le déplacement du pic de gauche donne directement K_z . Le spectre à 90° est un spectre de poudre suivant l'angle ϕ et les deux

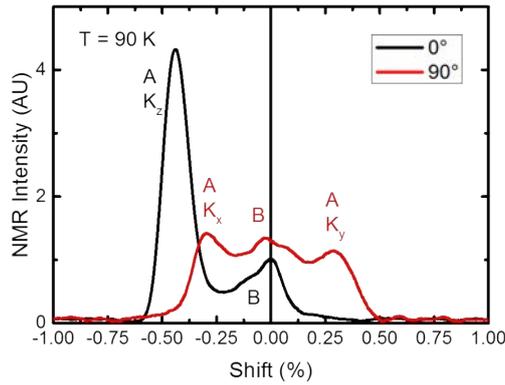


FIGURE 8.4 – Spectres RMN de DQVOF sur une poudre orientée sous 1.5 T à 90 K. L’orientation 0° (noir) représente l’orientation pour laquelle le champ magnétique est appliqué suivant l’axe c du matériau et l’orientation 90° (rouge) celle où il est appliqué perpendiculairement à cet axe.

pics donnent directement K_x et K_y . Notons que du fait de la distribution de poudre, les valeurs de K_x et de K_y sont interchangeables. Nous avons arbitrairement choisi d’attribuer le pic de gauche à K_x .

Afin d’avoir une estimation de la dispersion de l’orientation nous avons analysé les différents spectres obtenus en faisant tourner l’échantillon *in situ* par paliers de 10° (figure 8.5). Les différentes simulations obtenues avec l’équation (8.1), en distribuant θ avec une largeur $\Delta\theta$, rendent bien compte des données expérimentales. Nous obtenons $K_y = 0.38\%$, $K_x = -0.33\%$, $K_z = -0.455\%$ et avons pour chaque courbe utilisé le θ relatif à l’orientation. Nous trouvons une dispersion $\Delta\theta = 15(5)^\circ$ rendant compte de la bonne orientation du composé.

En l’absence de monocristaux de taille suffisante, l’orientation des échantillons polycristallins est essentielle pour séparer les différentes raies et comprendre le spectre. Cependant il faut noter que le mélange avec la Stycast conduit à une dégradation de l’échantillon au cours du temps (voir annexe A). Nous ne présenterons donc ici que les expériences réalisées à 1.5 T. D’autres séries de mesures sous plus fort champs (4 T, 8 T et 13 T) réalisées ultérieurement ne sont pas reproduites ici car l’échantillon était dégradé. La masse des échantillons étudiés est typiquement de 20 mg.

Analyse des spectres à haute température : attribution des raies aux différents sites de fluor

Nous nous concentrons ici sur le spectre de fluor le plus simple obtenu à 0° sous 1.5 T et 280 K afin d’identifier les différentes raies (figure 8.6). Le spectre RMN est constitué de deux raies, A et B , bien ajustées avec deux gaussiennes rendant compte de $2/3$ du poids total, donc du total des noyaux sondés, pour la raie A , et de $1/3$ du poids total pour la raie B . La raie A correspond à deux ions fluor équivalents sur trois. Si nous nous référons à la structure de DQVOF présentée dans le chapitre 5, les deux ions fluor F_2 et F_3 , qui couplent les ions V^{4+} des plans kagomé entre eux, ont un environnement magnétique et structural assez proche. Nous avons donc attribué cette raie aux ions fluor F_2 et F_3 en

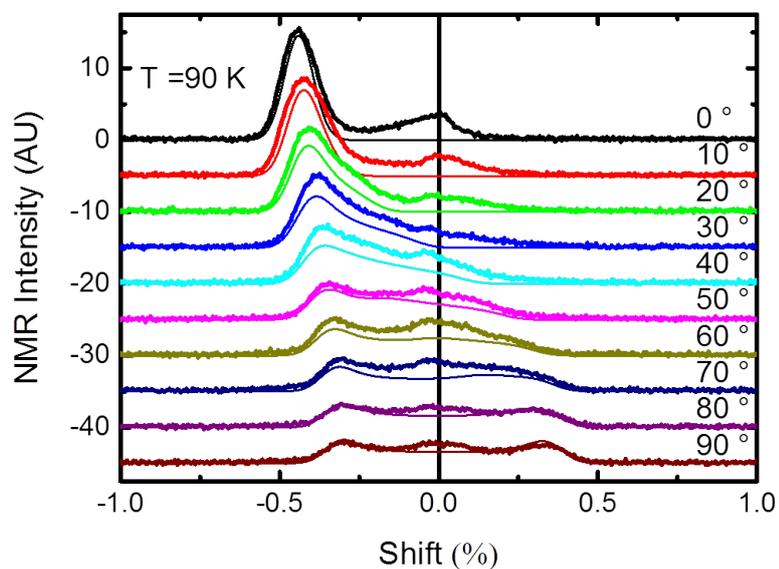


FIGURE 8.5 – Spectres RMN à 90 K sous différentes orientations. Les courbes en gras sont les données expérimentales, les courbes plus fines sont les simulations de la raie majoritaire (A) à chaque orientation.

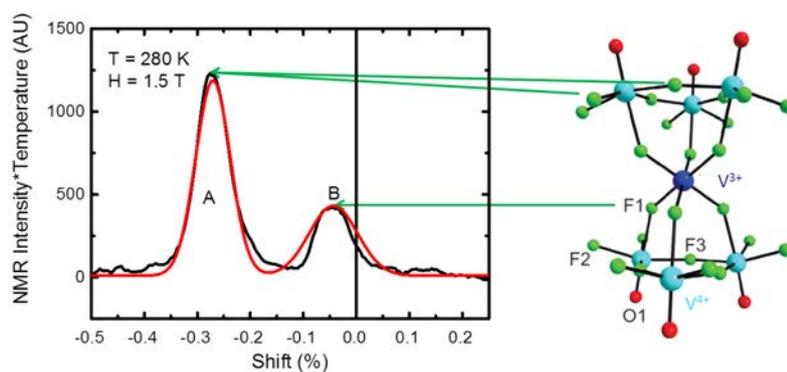


FIGURE 8.6 – Gauche : spectre RMN du fluor à 280 K et 1.5 T dans la configuration 0° . La courbe rouge est l'ajustement avec deux gaussiennes de poids respectif $1/3$ et $2/3$. Droite : structure au voisinage des ions vanadium. Les flèches pointent vers les pics relatifs à chaque ion fluor.

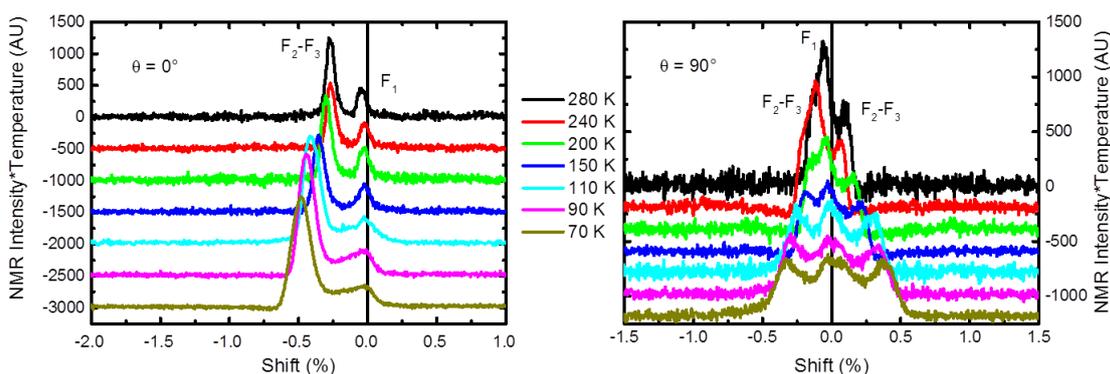


FIGURE 8.7 – Spectres RMN du fluor à différentes températures sous 1.5 T. Gauche : spectres dans la configuration 0° . Droite : spectres dans la configuration 90° .

supposant qu'ils ont un environnement équivalent et que nous ne les résolvons pas. La raie de droite ne représentant qu'un ion fluor sur trois, nous l'avons attribuée aux ions F_1 . De plus nous pouvons voir que la raie A est fortement déplacée par rapport à la référence, elle est donc sensible au magnétisme local des plans kagomé. La raie B est quant à elle très peu déplacée donc peu sensible au magnétisme de son environnement local. Notons qu'il s'agit d'une preuve supplémentaire en faveur d'un très faible couplage entre les ions V^{3+} et les ions V^{4+} . En effet, le faible couplage de l'ion F_1 au magnétisme de son environnement local montre que ses orbitales se recouvrent peu avec celles des ions V^{4+} comme nous l'avons supposé dans le chapitre 5.

Pour ajuster les courbes dans la configuration 90° nous avons utilisé trois gaussiennes ayant le même poids. La raie constituée par les deux pics extrêmes, qui présentent une évolution en température, est relative aux fluors F_2 et F_3 (raie A) et la raie centrale à F_1 (raie B).

Évolution des shifts en température : évaluation des paramètres du tenseur hyperfin

Lorsque l'on diminue la température, les pics relatifs aux fluors des plans kagomé évoluent dans les deux configurations principalement étudiées, 0° et 90° (figure 8.7) donnant accès aux différents shifts K_z , K_x et K_y . Dans la gamme haute température ($70\text{ K} < T < 300\text{ K}$), les shifts dans les trois directions augmentent, en valeur absolue, lorsque la température diminue, de la même façon que la susceptibilité macroscopique. Nous pouvons ainsi estimer la valeur de la constante hyperfine et celle du shift chimique en étudiant l'évolution des shifts en fonction de la susceptibilité macroscopique comme développé dans la partie II. Plus précisément, nous avons supposé que les ions fluor F_2 et F_3 , proches des plans kagomé, ne sont sensibles qu'au magnétisme des V^{4+} dans cette gamme de température. Nous avons donc utilisé la susceptibilité des V^{4+} uniquement en prenant les valeurs obtenues précédemment (chapitre 6) $\theta^* = 65\text{ K}$ et $C_{\text{kago}} = 2.25\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. De plus, n'ayant aucune possibilité de connaître s'il existe une anisotropie dans la suscep-

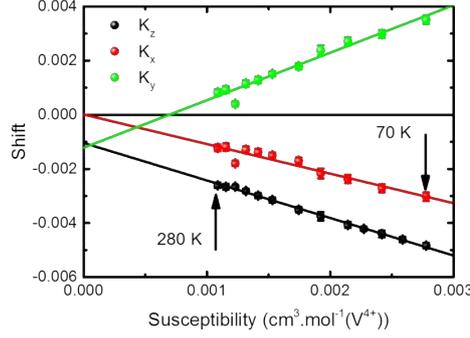


FIGURE 8.8 – Shift des pics relatifs aux fluors des plans kagomé en fonction de la susceptibilité macroscopique des V^{4+} (équation (8.2)) pour des températures allant de 280 K à 70 K. Les courbes sont des affinements linéaires.

tibilité macroscopique, nous avons supposé que $\chi_{V^{4+}}(T)$ est isotrope. Notons que C_{kago} est calculée pour 6 ions vanadium, afin de connaître les paramètres pour un ion V^{4+} uniquement nous avons utilisé comme susceptibilité :

$$\chi_{V^{4+}}(T) = \frac{C_{\text{kago}}/6}{T + \theta^*} \quad (8.2)$$

En ajustant les courbes de shift en fonction de cette susceptibilité (figure 8.8) nous trouvons comme valeurs de tenseurs de shift chimique et de couplage hyperfin moyen¹ dans une base (XYZ) avec X et Y orthogonaux et dans les plans kagomé et Z l'axe c du cristal, où le tenseur est diagonal :

$$\bar{\sigma}(\text{ppm}) = \begin{pmatrix} 0(200) & 0 & 0 \\ 0 & -1200(300) & 0 \\ 0 & 0 & -1040(50) \end{pmatrix} \quad (8.3)$$

$$\bar{\mathcal{A}}_{hf}(\text{kOe} \cdot \mu_B^{-1}) = \begin{pmatrix} -6.1(6) & 0 & 0 \\ 0 & +9.8(7) & 0 \\ 0 & 0 & -7.7(2) \end{pmatrix} \quad (8.4)$$

Origine des couplages

Le shift chimique est anisotrope et la valeur maximale trouvée est de -1200(300) ppm ce qui est acceptable au regard des valeurs de shift chimique du fluor de la littérature [Gérig, 2001]. Les valeurs trouvées pour le tenseur hyperfin sont assez proches en valeur absolue et nous indiquent que le couplage hyperfin entre les fluors des plans kagomé et les ions V^{4+} est assez complexe avec des parties isotrope, axiale et anisotrope que nous donnons ci dessous. En utilisant les équations développées dans la partie II nous trouvons :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{hf}^{\text{iso}} &= -1.3(6) \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1} \\ |\mathcal{A}_{hf}^{\text{aniso}}| &= 8.0(7) \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1} \\ \mathcal{A}_{hf}^{\text{axial}} &= -3.2(3) \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1} \end{aligned} \quad (8.5)$$

1. La moyenne s'entend sur les différents sites de F_2 et F_3 , chacun ayant individuellement un tenseur diagonal dans une base propre ne contenant probablement pas l'axe c .

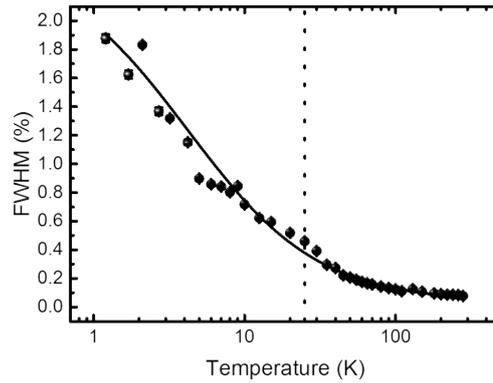


FIGURE 8.9 – Largeur à mi-hauteur de la raie relative aux plans kagomé. La droite verticale pointillée représente le passage d’un ajustement à deux gaussiennes à celui d’un ajustement à une gaussienne (voir texte). La courbe est un ajustement avec l’équation (8.6). La largeur est exprimée en unité de shift.

La partie du couplage hyperfin la plus importante est la partie anisotrope. Des études par RMN du ^{19}F d’un composé frustré ont montré que des couplages anisotropes existent dans le cas d’un couplage par superéchange entre deux ions métalliques M via des ions fluors [Giri *et al.*, 1996, 1997]. Ces études démontrent que la partie anisotrope du tenseur hyperfin est plus importante lorsque les angles (MFM) sont inférieurs à 180° , ce qui est le cas dans DQVOF. La valeur anisotrope semble donc avoir une origine liée aux recouvrements des différentes orbitales en jeu, elle est donc d’origine hyperfine.

La partie axiale du couplage hyperfin est assez importante, du même ordre de grandeur que la partie isotrope. On peut d’ailleurs noter que la raie majoritaire du spectre de poudre (figure 8.1) relative à F_2 et F_3 a une forme caractéristique d’un couplage dipolaire avec un épaulement et un pic (voir partie II figure 3.7). Pour mieux comprendre l’origine du couplage axial nous avons calculé la contribution dipolaire due au champ créé par les V^{4+} sur les fluors F_2 et F_3 (voir annexe B). Nous trouvons que la partie axiale du tenseur de couplage hyperfin obtenu expérimentalement est en partie due à un couplage d’origine hyperfine (interaction dipolaire des orbitales $2p$ et des noyaux) et en partie due aux champs dipolaires directs créés par les ions V^{4+} environnants.

8.1.2 Susceptibilité locale des plans kagomé sondée par RMN du fluor

Nous étudions à présent le comportement en température de DQVOF jusqu’à 1.2 K dans la configuration 0° uniquement car le spectre ne possède que deux pics et les raies relatives aux fluors des plans kagomé et aux fluors interplans sont bien séparées à haute température (figure 8.6) ce qui rend les analyses plus simples.

Étude de la largeur des raies

Les spectres en dessous de 40 K sont représentés sur la figure 8.10. Nous observons que la largeur des raies augmente continuellement jusqu'à la plus basse température sondée (1.2 K) ce qui rend difficile l'estimation du centre de la raie F₂-F₃. Nous avons analysé la largeur de cette raie en terme de susceptibilité quasi paramagnétique avec la fonction (voir figure 8.9) :

$$\text{FWHM}(\%) = \frac{C}{T + \theta''} + L_0 \quad (8.6)$$

Nous trouvons $C = 10.1(7) \text{ \%}\cdot\text{K}$, $\theta'' = 4(1) \text{ K}$ et $L_0 = 0.034(7) \text{ \%}$. **Il semble donc que la largeur des raies soit due à des ions quasi paramagnétiques, elle pourrait être le fait des ions V³⁺**. Notons que la valeur de L_0 non nulle implique que les ions fluor sont influencés par une autre source d'élargissement à haute température. Il est probable que cet élargissement soit dû au fait que les ions F₂ et F₃ se trouvent dans un environnement un peu différent.

Plusieurs hypothèses quant à l'origine de la largeur de raie peuvent être faites. Il est tout d'abord possible que la largeur provienne de la distribution d'angle $\Delta\theta$ pour l'axe c des cristallites. Des calculs prenant en compte le champ dipolaire créé par les ions V³⁺ sur les ions fluor F₂ des plans kagomé permettent d'évaluer la largeur due à cette dispersion. Nous trouvons que la largeur est typiquement de l'ordre du déplacement dipolaire lié aux V³⁺ soit $\pm 0.25 \text{ \%}$ à basse température pour les F₂, du même ordre que la valeur expérimentale obtenue ($\sim 2 \text{ \%}$).

Un autre contribution peut intervenir, la distribution de champ démagnétisant du fait de cristallites possédant des formes très différentes. Ne connaissant pas cette distribution nous ne pouvons pas donner de valeurs précises du shift dû à ce champ. Néanmoins nous pouvons estimer cette contribution :

$$K_{dm} = \frac{-N4\pi\chi\rho}{M_{\text{mol}}} \quad (8.7)$$

où χ est la susceptibilité totale, M_{mol} la masse molaire, ρ la densité de DQVOF et $N \in [0, 1]$ dépend de la forme des cristallites. En utilisant la susceptibilité obtenue au Squid (chapitre 6) sous 1 T, et en prenant en compte la compensation du champ de Lorentz, nous trouvons $\Delta K_{dm}^{\text{max}} = 0.6 \text{ \%}$ du même ordre de grandeur que la largeur expérimentale obtenue. Il est donc probable que cette largeur soit due à une distribution de champ démagnétisant due aux différentes formes des cristallites et à la distribution d'angle $\Delta\theta$.

Étude du déplacement de la raie majoritaire

Les spectres en dessous de 40 K sont présentés sur la figure 8.10. Nous remarquons un maximum de shift pour la raie relative aux ions fluor F₂ et F₃ vers 30 K et une diminution jusqu'à environ 7 K. En dessous de cette température le shift augmente encore à nouveau. La raie relative aux ions F₁ peut être suivie jusqu'à 25 K, en deçà elle est cachée par la raie F₂-F₃. Pour avoir une estimation plus quantitative du shift nous avons ajusté les courbes jusqu'à 25 K en utilisant deux gaussiennes avec des poids de 2/3 du total pour la raie F₂-F₃ et de 1/3 du total pour la raie F₁ qui s'élargit très fortement en dessous de

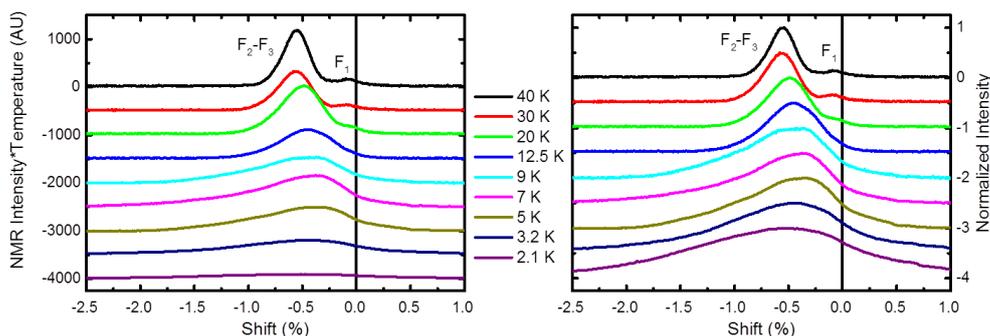


FIGURE 8.10 – Spectres RMN du fluor sous 1.5 T à différentes températures. Gauche : l'intensité des spectres est l'intensité des spectres expérimentaux multiplié par la température. Dans ce cas, comme nous l'avons vu dans la partie II, l'intégrale du spectre doit être constante. Droite : l'intensité est renormalisée à son maximum pour chaque température. Ceci nous permet d'avoir une meilleure vision des spectres basse température qui deviennent très larges.

40 K du fait de la proximité des ions F_1 avec les V^{3+} interplans. En dessous de 25 K, la raie F_1 devient très large par rapport à la raie F_2-F_3 , nous avons donc considéré que le pic était principalement dû aux ions fluorés des plans kagomé (F_2 et F_3) et nous avons donc ajusté les courbes avec une seule gaussienne.

Afin de pouvoir comparer directement le shift avec les différentes valeurs de susceptibilité nous avons exprimé le shift en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} (V^{4+})$ en utilisant les paramètres obtenus à haute température :

$$K_z (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} (V^{4+})) = \frac{K_z - \sigma^z}{\mathcal{A}_{hf}^z} \mathcal{N}_{A\mu_B} \quad (8.8)$$

La courbe de shift suit clairement la courbe de susceptibilité de champ moyen jusqu'à environ 60 K ($\sim \theta$), puis présente **un maximum caractéristique du renforcement des corrélations antiferromagnétiques vers 30 K ($J_{\text{kago}}/2$)** (figure 8.11). Cette diminution de la susceptibilité à $J_{\text{kago}}/2$ a déjà été observée dans différents composés de type kagomé de spins 1/2 comme l'Herbertsmithite [Olariu *et al.*, 2008], la Volborthite [Hiroi *et al.*, 2001] ou la Vesignieite [Quilliam *et al.*, 2011], et est interprétée comme un renforcement des corrélations antiferromagnétiques. Nous rappelons qu'il n'y a pas de transition magnétique ici, ces corrélations sont à courtes portées et dynamiques et sont caractéristiques de l'état liquide de spins.

La remontée de la susceptibilité locale vers 7 K est, elle, spécifique à DQVOF. Elle rappelle la susceptibilité des V^{3+} , nous avons donc calculé le champ magnétique dipolaire créé par les ions V^{3+} sur les ions fluor comme nous l'avons fait précédemment pour les ions V^{4+} (voir annexe B). Ces expériences étant faites dans la configuration 0° , nous nous intéresserons uniquement aux projections des champs magnétiques dipolaires suivant z . Nous trouvons dans le cas où les V^{3+} portent un moment de $1 \mu_B$ orienté suivant l'axe

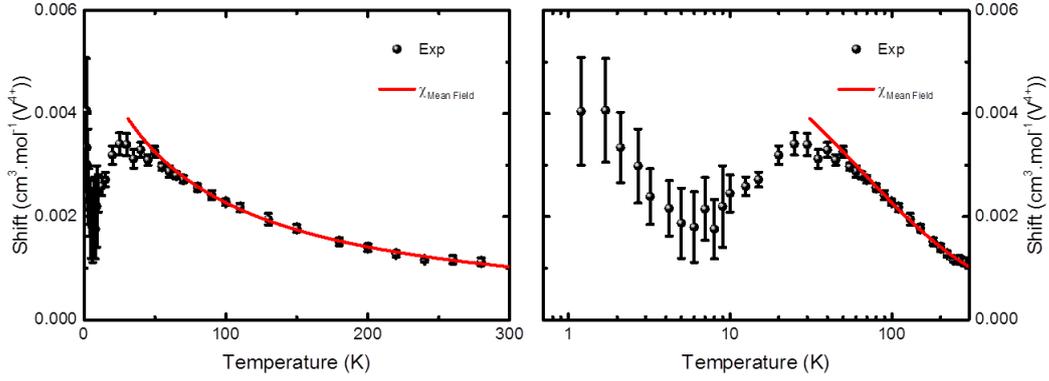


FIGURE 8.11 – Shift du pic kagomé obtenu par RMN du fluor sous 1.5 T renormalisé en unité de la susceptibilité en fonction de la température. Les points sont les données expérimentales et la courbe rouge est la susceptibilité de champ moyen pour les V^{4+} . Gauche : représentation linéaire. Droite : représentation semi-logarithmique permettant de mieux voir l'évolution aux basses températures.

du champ extérieur :

$$\begin{aligned}
 H_{F_1}^{\text{calc}} &= -260 \text{ Oe} \\
 H_{F_2}^{\text{calc}} &= -55 \text{ Oe} \\
 H_{F_3}^{\text{calc}} &= +240 \text{ Oe}
 \end{aligned}
 \tag{8.9}$$

La polarisation des ions V^{3+} est donnée par la susceptibilité des ions V^{3+} . En suivant le raisonnement présenté dans l'annexe B nous obtenons :

$$K_{F_i}(\%) = \frac{1}{N_A \mu_B} \chi_{V^{3+}} H_{F_i}^{\text{calc}}
 \tag{8.10}$$

où i représente les différents ions fluor et $\chi_{V^{3+}}$ est la susceptibilité des ions V^{3+} . Le champ magnétique étant faible, 1.5 T, et la température la plus basse atteinte, 1.2 K, étant supérieure aux interactions des V^{3+} , $\theta' = 0.7(3)$ K (voir chapitre 6), nous pouvons approximer la susceptibilité des ions V^{3+} à une susceptibilité quasi paramagnétique :

$$\chi_{V^{3+}} = \frac{C_{V^{3+}}}{\theta' + T}
 \tag{8.11}$$

où $C_{V^{3+}} = 0.6 \text{ K.cm}^3.\text{mol}^{-1}$ est la valeur trouvée dans le chapitre 6.

Les ions V^{3+} créent des champs dipolaires très différents sur les deux ions fluor des plans kagomé F_2 et F_3 (figure 8.12). À basse température la raie de l'ion F_3 se déplace rapidement vers les shifts positifs et s'élargit beaucoup plus que celle de l'ion F_2 , il semblerait donc que nous résolvions uniquement les ions F_2 . Notons que l'analyse de la partie droite du spectre est particulièrement compliquée du fait de la proximité du rapport gyromagnétique du fluor ($^{19}\text{F} \gamma/2\pi = 40.053 \text{ MHz.T}^{-1}$) avec celui du proton

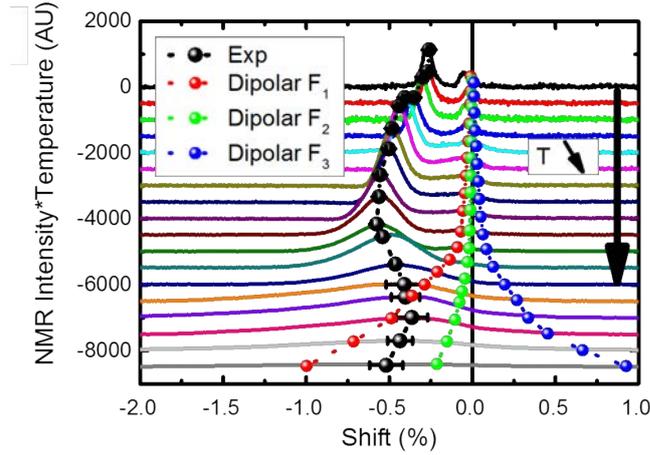


FIGURE 8.12 – Spectres RMN pour des températures allant de 280 K à 2.1 K en fonction du shift. La température diminue de haut en bas de la figure. Les points noirs représentent le shift expérimental obtenu précédemment (figure 8.11). Les points rouges, verts et bleus représentent les valeurs de shift dipolaire dû aux V^{3+} pour les ions fluor F_1 , F_2 et F_3 estimées avec l'équation (8.10).

($^1H\gamma/2\pi = 42.575 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$). En effet, le porte échantillon et l'échantillon contiennent des protons qui donnent une contribution dominante à shift positif.

Nous pouvons voir que l'évolution de la raie F_1 est relativement bien représentée par l'évolution due au couplage dipolaire des ions F_1 avec les vanadium interplans. Il semble donc que ces ions fluor soient principalement influencés par ces derniers. Notons que la raie F_1 "rentre" dans la raie F_2 - F_3 vers 15 K et continue de se déplacer vers la gauche des spectres tout en s'élargissant fortement, ce qui pourrait expliquer en particulier la forme du pic, relativement plat, du spectre à 9 K.

En soustrayant la composante dipolaire calculée précédemment pour les ions F_2 au shift expérimental de DQVOF nous obtenons la susceptibilité due uniquement aux ions vanadium des plans kagomé (figure 8.13). Pour cela nous avons soustrait la contribution dipolaire des V^{3+} au shift expérimental exprimé en %. Nous avons ensuite renormalisé le shift corrigé en $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ en utilisant les valeurs de constante hyperfine et de shift chimique trouvées précédemment.

La susceptibilité corrigée des plans kagomé présente donc un maximum vers 30 K ($J_{\text{kago}}/2$) puis diminue jusqu'à un plateau valant $0.002(1) \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ à partir d'environ 10 K. Cependant, le calcul du couplage dipolaire introduit des erreurs assez importantes, notamment du fait que ce dernier se base sur la susceptibilité des V^{3+} que nous ne connaissons pas avec précision. De plus, comme nous l'avons discuté précédemment, nous ne connaissons pas bien le champ démagnétisant, ce dernier pourrait avoir un effet non négligeable sur l'évolution en température du shift des ions fluor à basse température.

8.1.3 Étude de la dynamique des spins des plans kagomé.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux mesures dynamiques du temps de relaxation longitudinal T_1 . L'étude de son évolution en fonction de la température donne accès

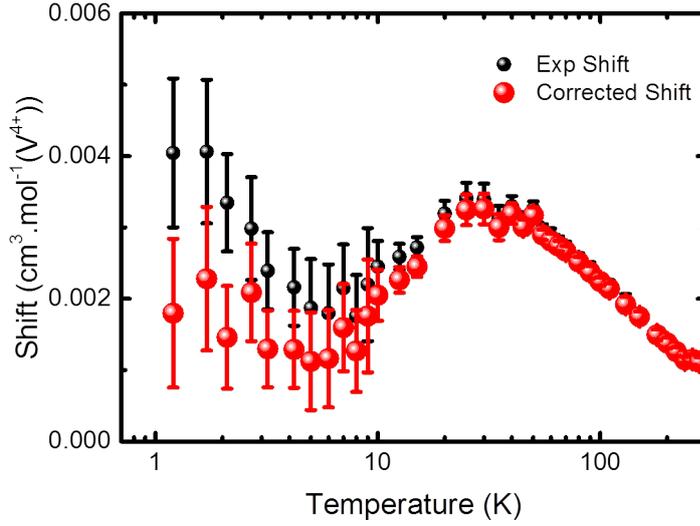


FIGURE 8.13 – Évolution du shift représenté en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1} (\text{V}^{4+})$ en fonction de la température. Les points noirs sont les données expérimentales brutes et les points rouges sont les données expérimentales corrigées du couplage dipolaire des F_2 avec les ions V^{3+} (voir texte).

au spectre d'excitations magnétiques du matériau (voir partie II). Ces expériences ont été faites sur les poudres orientées dans la configuration 0° et nous avons étudié uniquement la dynamique relative aux ions fluor des plans kagomé en sondant le maximum de la raie relative à ces derniers. Nous avons utilisé des séquences d'inversion de spin $\pi-t_c-\pi/2-\pi$, où t_c est le temps d'attente entre le pulse π et le pulse $\pi/2$, et nous avons analysé les courbes de retour à l'équilibre en utilisant des exponentielles étirées :

$$M(t_c) = M_\infty \left(1 - \alpha e^{-(t_c/T_1)^\beta}\right) \quad (8.12)$$

où M_∞ est l'aimantation à saturation, le paramètre α permet de prendre en compte une inversion imparfaite ($\alpha = 2$ si l'inversion est totale) et β le paramètre d'étirement. Afin de pouvoir comparer les courbes sur une même figure nous avons renormalisé ces dernières pour ne faire apparaître que les paramètres relatifs au spectre d'excitations, β et T_1 :

$$\frac{M(t_c) - M(0)}{M_\infty - M(0)} = 1 - e^{-(t_c/T_1)^\beta} \quad (8.13)$$

Les courbes de retour à l'équilibre sont assez différentes en fonction de la température (figure 8.14). Nous voyons clairement un évolution du T_1 qui augmente lorsque la température diminue. De plus le paramètre β n'évolue pas entre 250 K et 30 K, les courbes sont simplement translatées dans cette représentation semi-logarithmique, et diminue à plus basse température. Le paramètre d'étirement jusqu'à environ 30 K est égal à 1 comme attendu pour des spins nucléaires 1/2 (figure 8.15) puis diminue lorsque la température diminue. Ainsi, jusqu'à 30 K il n'y a pas de distribution du temps de relaxation et la relaxation est complètement caractérisée par une valeur de T_1 . En dessous de 30 K la valeur

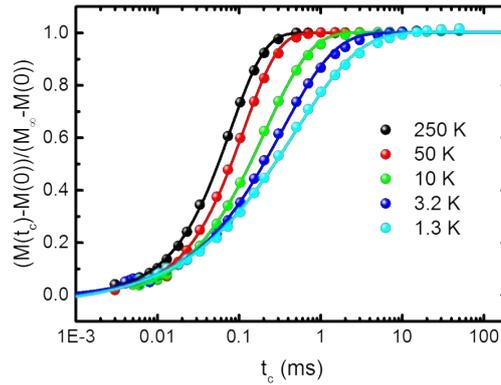


FIGURE 8.14 – Courbes de retour à l'équilibre à différentes températures. Les points sont les données expérimentales et les courbes les ajustements avec l'équation (8.13).

de β diminue, il y a donc une distribution du temps de relaxation. Cette distribution est probablement due à un environnement local différent pour les deux ions fluor des plans kagomé, F_2 et F_3 . En effet, ces ions ne ressentant certainement pas le même magnétisme local, il est possible qu'ils possèdent des temps de relaxation différents entraînant cette distribution. De plus, comme nous l'avons calculé précédemment, l'influence des V^{3+} par couplage dipolaire est très différente sur ces deux ions. Le temps de relaxation associé va donc être différent pour ces deux ions. Il est possible de calculer ce dernier via la théorie de Redfield (voir partie II) :

$$\frac{1}{T_1} = 2 \frac{{}^{19}\text{F} \gamma^2 H_{\text{dip}}^2}{\nu} \quad (8.14)$$

En première approximation nous pouvons utiliser comme valeur de champ dipolaire le champ calculé pour un moment magnétique de $1 \mu_B$ et comme valeur de pulsation celle calculée précédemment comme pulsation de fluctuations paramagnétiques pour les V^{3+} , $\nu = 54(24) \text{ ns}^{-1}$ (voir chapitre 7). Nous trouvons alors deux taux de relaxation très différents, $(1/T_1)_{F_2} = 0.04(2) \text{ ms}^{-1}$ et $(1/T_1)_{F_3} = 0.9(4) \text{ ms}^{-1}$. Il est donc possible qu'à haute température les deux ions F_2 et F_3 soient principalement influencés par les ions V^{4+} , ils vont donc avoir un taux de dépolarisation similaire, β vaut alors 1. Lorsque la température diminue, l'influence des V^{3+} devient prépondérante sur les F_3 uniquement, les deux ions F_2 et F_3 ne vont donc pas avoir le même taux de relaxation. La distribution du taux de relaxation sondée via β est donc probablement due aux couplages dipolaires différents des deux ions F_2 et F_3 avec les ions V^{3+} associés à une variation des poids relatifs des deux raies à la position où nous mesurons le T_1 sur le spectre. Dans l'analyse spectrale nous avons en effet postulé que la raie liée au F_3 se déplaçait et s'élargissait fortement à basse température par rapport à celle associée au F_2 . Notons que ce comportement pourrait aussi être intrinsèque au magnétisme local des plans kagomé, cependant les expériences de RMN d' ^{17}O que nous présenterons dans la suite permettent d'exclure cette hypothèse.

Si nous nous intéressons maintenant au temps de relaxation lui même, nous remarquons que son inverse présente un plateau valant $13(1) \text{ ms}^{-1}$ pour des températures

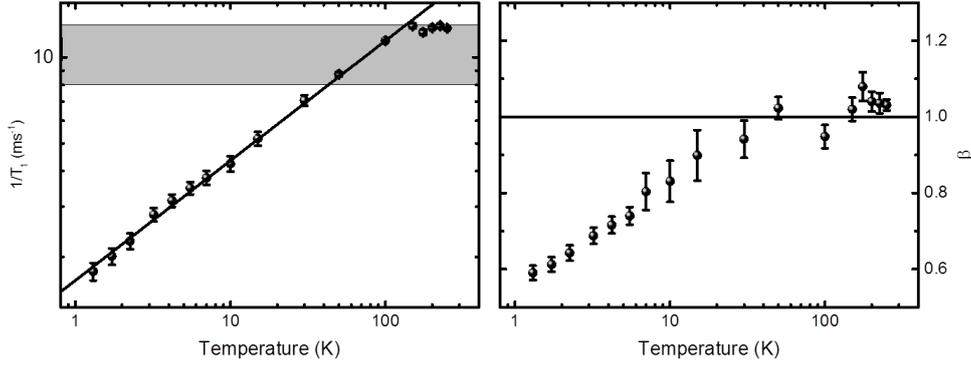


FIGURE 8.15 – Gauche : évolution de l'inverse du temps de relaxation longitudinal en fonction de la température. Les données sont représentées en échelle logarithmique. La droite affine est un ajustement linéaire dans cette représentation. Le bandeau gris représente les valeurs possibles du temps de relaxation des V^{4+} dans la limite paramagnétique. Droite : évolution du paramètre d'étirement β en fonction de la température.

supérieures à 100 K. Ce plateau est caractéristique d'un comportement paramagnétique des spins des plans kagomé que nous pouvons analyser avec la théorie de Moriya [Moriya, 1956] (voir partie II) :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\sqrt{2\pi}\gamma_n^2 g^2 \mathcal{A}_{hf}^2 S(S+1)}{3z_1\omega_e} \quad (8.15)$$

$$\omega_e = \frac{k_B J}{\hbar} \sqrt{\frac{2}{3} z S(S+1)} \quad (8.16)$$

où $\mathcal{A}_{hf} = \sqrt{(\mathcal{A}_{HF}^X)^2 + (\mathcal{A}_{HF}^Y)^2} = 11.5(1.0) \text{ kOe} \cdot \mu_B$ car seules les fluctuations transverses contribuent à la relaxation longitudinale. En utilisant les paramètres expérimentaux précédents, $^{19F}\gamma = 2\pi \times 40.053 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$, $S = 1/2$, $z_1 = 2$, $g = 2.0(1)$, $J = 65(6) \text{ K}$ et $z = 4$ nous trouvons comme valeur de fréquence $\omega_e = 12(1) \text{ ps}^{-1}$ et une valeur de temps de relaxation $1/T_1 = 9(4) \text{ ms}^{-1}$ proche de la valeur expérimentale. À haute température, les ions fluors sondent donc uniquement le comportement paramagnétique des ions V^{4+} .

En dessous de 100 K, l'inverse du temps de relaxation a un comportement en loi de puissance par rapport à la température :

$$\frac{1}{T_1} \sim T^\alpha \quad (8.17)$$

où $\alpha = 0.42(1)$, caractéristique d'un **spectre d'excitations magnétique sans gap** et qui rappelle la loi de puissance sous linéaire $T^{0.7}$ observée dans l'Herbertsmithite [Olariu *et al.*, 2008].

Néanmoins, la valeur du taux de relaxation des V^{3+} sur les ions F_3 à basse température est de l'ordre de grandeur des taux de relaxation obtenus, $0.8(4) \text{ ms}^{-1}$, il est possible que les ions V^{3+} aient une influence non négligeable sur le comportement dynamique des ions

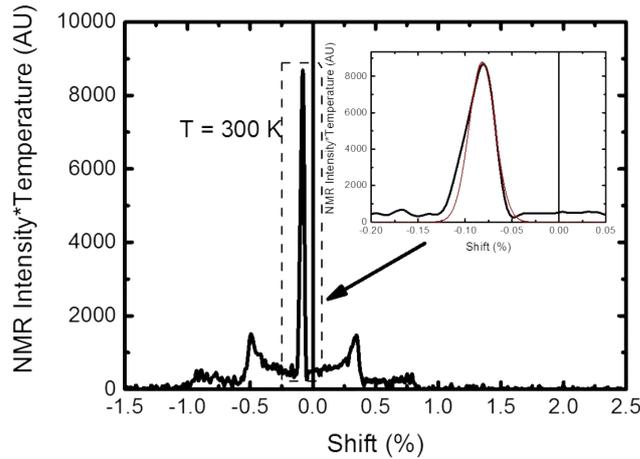


FIGURE 8.16 – Spectre RMN de l’oxygène de DQVOF à 300 K. Insert : agrandissement de la raie centrale. La courbe noire représente les données expérimentales, la rouge un ajustement avec un gaussienne.

fluor des plans kagomé à basse température. Afin d’avoir le moins d’influence possible des ces ions vanadium interplans nous avons utilisé une autre sonde RMN : ^{17}O .

8.2 Comportement des plans kagomé sondé par RMN de l’oxygène

Les expériences de RMN de ^{17}O ($I = 5/2$) ont été réalisées sur des poudres polycristallines non orientées et enrichies, synthétisées de la même façon que les poudres non enrichies [Aidoudi *et al.*, 2011] mais en ajoutant $50 \mu\text{l}$ d’eau enrichie à 90 % en ^{17}O dans la solution ionique. Les expériences ont été faites sous un champ fixe de 7.5 T pour les températures allant de 300 K à 10 K et sous un champ variable d’environ 7 T en dessous de 10 K. La référence, $\nu = 43261.55 \text{ kHz}$ sous un champ fixe de 7.5 T est la position de la raie de ^{17}O dans de l’eau liquide à 300 K. Pour les spectres à haute température ($T \geq 10 \text{ K}$) nous avons fait des recombinaisons de transformées de Fourier en changeant la fréquence d’irradiation. Pour les spectres à plus basse température nous avons fait varier le champ magnétique et nous avons intégré les différents echos obtenus. Les expériences de T_1 ont été réalisées dans un autre champ variable que nous avons laissé fixe à 7.49 T puis nous avons changé la fréquence d’irradiation à chaque température afin de sonder la dynamique sur le maximum du pic du signal RMN. Nous avons utilisé 84 mg d’échantillon dans ces expériences.

8.2.1 Spectres à haute température : estimation des paramètres de couplage hyperfin

Les ions oxygène dans DQVOF sont sur un axe de symétrie 3. Ceci implique un tenseur quadrupolaire symétrique ($\eta = 0$) ce qui rend l’analyse plus simple.

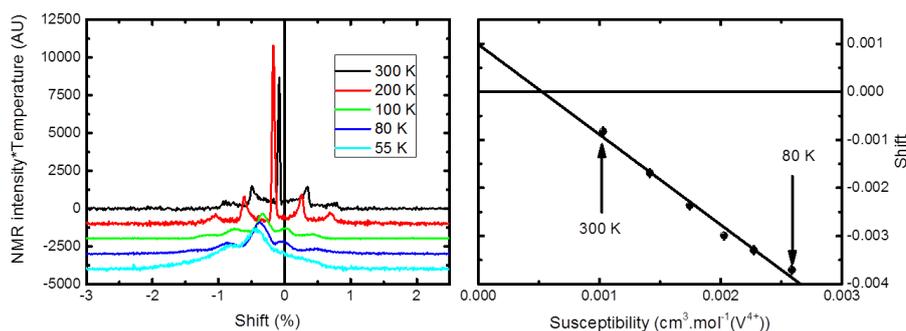


FIGURE 8.17 – Gauche : spectres RMN de l' ^{17}O de DQVOF à différentes températures. Droite : shift du pic central en fonction de la susceptibilité de champ moyen des plans kagomé. La courbe est un ajustement linéaire.

À 300 K le spectre de DQVOF est composé d'un seul pic central avec quatre satellites (figure 8.16) comme attendu pour ce noyau $I = 5/2$. Nous avons donc un seul site d'oxygène, c'est à dire un seul environnement magnétique, ce qui prouve qu'il n'y a **pas ou peu de "défauts" dans les plans kagomé dans DQVOF**. En effet si nous avions des défauts, une fraction des oxygènes n'aurait pas le même environnement magnétique, le spectre à haute température serait donc composé d'au moins deux pics centraux, l'intensité du pic minoritaire serait directement proportionnelle au nombre de "défauts" dans les plans kagomé.

Lorsque l'on regarde plus en détail la raie centrale (figure 8.16), nous remarquons qu'elle n'a pas une forme complètement gaussienne, en effet il y a un petit épaulement à gauche de la raie. Cet épaulement est caractéristique de la présence d'une légère anisotropie dans le tenseur hyperfin. Cette anisotropie étant faible, nous avons ajusté la raie avec une gaussienne uniquement.

Le déplacement de la raie centrale des spectres de la figure 8.17 augmente lorsque la température diminue. Le magnétisme local sondé par les oxygènes évolue en fonction de la température, ce dernier permet donc de bien rendre compte du magnétisme des plans kagomé. Afin d'obtenir le couplage des ions oxygène avec les ions vanadium des plans kagomé, nous avons étudié la dépendance du shift en fonction de la susceptibilité macroscopique des plans kagomé (équation (8.2)) entre 300 K et 80 K. Nous avons ajusté uniquement la raie centrale avec une gaussienne. Nous trouvons comme valeurs expérimentales $\sigma^{17\text{O}} = 1000(200)$ ppm ce qui est dans l'intervalle de shifts chimiques déjà publiés pour l' ^{17}O en référence par rapport à l'eau (-50 ppm à 1600 ppm) et une valeur d'interaction hyperfine de $\mathcal{A}_{hf}^{17\text{O}} = -10.5(6)$ kOe. μ_B^{-1} . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues pour la RMN du fluor pour les ions F_2 et F_3 et les ions V^{4+} .

Contrairement aux expériences par RMN du fluor il est plus complexe d'analyser le couplage hyperfin en termes isotrope, anisotrope et axial du fait de la moyenne de poudre. Nous nous contenterons donc dans la suite de suivre l'évolution du centre de la raie centrale en utilisant le couplage hyperfin déterminé précédemment.

Notons que ces études ayant été faites sur des poudres non orientées, le shift ne sera pas affecté par le champ dipolaire créé par les V^{3+} dont la moyenne de poudre est nulle.

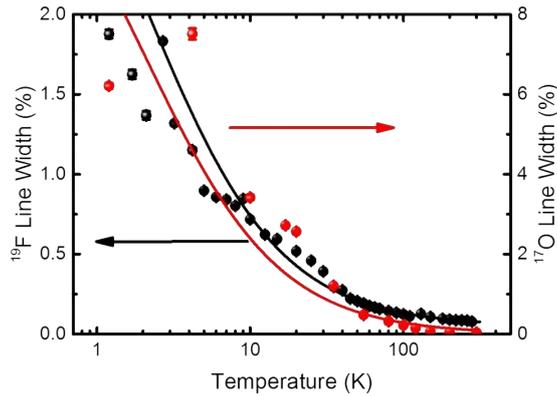


FIGURE 8.18 – Largeur à mi hauteur des raies en fonction de la température pour les expériences de RMN. Les points noirs sont les données expérimentales pour les expériences de RMN du fluor, les points rouges celles pour les expériences de RMN de l’oxygène. Les échelles représentant la valeur respective des largeurs à mi hauteur ont juste été renormalisées par un facteur 4. Les courbes sont des ajustements (voir texte). Les valeurs de largeur sont données en unité de shift.

8.2.2 Susceptibilité magnétique locale des plans kagomé à basse température

Étude de la largeur de raie

Comme dans le cas de la RMN du fluor, les barres d’erreurs sont à attribuer majoritairement à la largeur des raies. Leur analyse détaillée en fonction de la température est reportée à la figure 8.18. Nous avons ajusté les données expérimentales obtenues par RMN du fluor et de l’oxygène avec l’équation (8.6) $(C/(T + \theta'') + L_0)$ en partageant θ'' pour les deux courbes. La largeur des raies de l’ ^{17}O tend vers 0 à haute température, nous avons donc fixé $L_0^{17\text{O}} = 0 \%$. Les ions V^{4+} des plans kagomé n’étant couplés qu’à un ion oxygène et à deux ions fluor non équivalents, le fait d’avoir $L_0 = 0 \%$ pour les oxygènes nous amène à penser que la valeur de L_0 finie pour les ions fluor, donc l’élargissement de la raie à haute température, est due à la contribution des deux fluors F_2 et F_3 non équivalents mais non résolus.

Nous trouvons $\theta'' = 2(1) \text{ K}$, la largeur des raies dans les deux expériences de RMN est donc certainement due au comportement quasi paramagnétique des ions V^{3+} . Notons que la largeur est beaucoup plus grande dans le cas de l’oxygène, ceci est principalement dû au fait que les mesures ont été faites sur des poudres polycristallines non orientées. Des expériences sur des monocristaux enrichis en ^{17}O pourraient permettre d’avoir une meilleure estimation du comportement de la susceptibilité des plans kagomé trimérisés ainsi que de la valeur de la susceptibilité à $T = 0 \text{ K}$. Du fait de la détérioration des matériaux lors de l’orientation, nous n’avons pas souhaité orienter les poudres enrichies en ^{17}O . Des études sur une nouvelle synthèse comportant plus de masse pourraient être envisagée en orientant une partie des échantillons et en comparant les mesures obtenues sur la même synthèse sur les poudres orientées et non orientées.

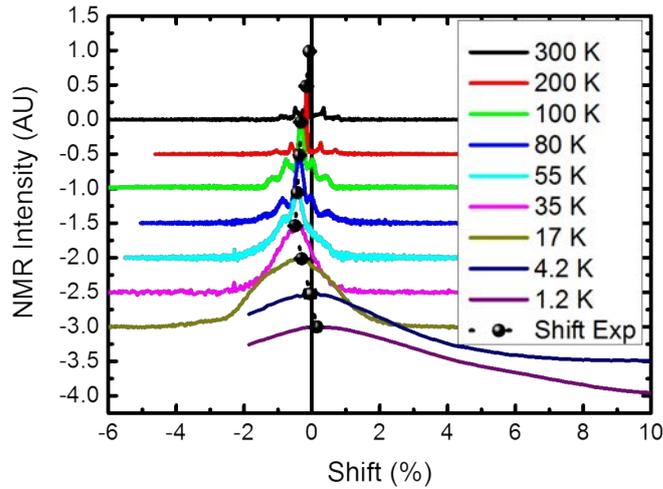


FIGURE 8.19 – Spectres RMN de ^{17}O de DQVOF à différentes températures. Les intensités sont renormalisées à leur maximum afin d’avoir une meilleur appréciation des largeurs de raies et de la position des maximums. Les points noirs représentent le shift expérimental estimé.

Étude du déplacement de la raie

Lorsque la température diminue le shift présente un maximum vers 35 K ($\sim J_{\text{kago}}/2$) comme le shift obtenu par RMN du fluor (figure 8.19). Pour les températures supérieures à 4.2 K nous avons ajusté les courbes expérimentales avec une gaussienne en ne prenant en compte que la raie centrale quand le spectre est composé de plusieurs singularités. La partie gauche des courbes en dessous de 4.2 K est absente car pour obtenir ces spectres nous avons utilisé un champ variable ne pouvant aller que jusqu’à 7.15 T. De plus, en dessous de 4.2 K nous remarquons l’apparition d’un épaulement vers 7 % de shift (figure 8.20) qui est dû à une petite phase parasite. Nous avons donc ajusté les courbes avec deux gaussiennes afin d’avoir une meilleure estimation du shift. Pour mettre en évidence le signal de cette phase qui relaxe plus lentement nous avons fait des expériences de contraste à 1.2 K (voir partie II) en utilisant des durées très différentes entre pulses de 15 μs et 100 μs (figure 8.20).

Lorsque nous comparons l’évolution du shift de l’oxygène en température par rapport à celui du fluor étudié précédemment (figure 8.21) nous remarquons que les deux susceptibilités locales obtenues par RMN du ^{19}F et de ^{17}O se superposent à haute température. Les V^{3+} n’ayant pas d’influence sur le déplacement de la raie des ions oxygène, la susceptibilité locale est donc uniquement celle des plans kagomé. Ces mesures par RMN de ^{17}O montrent donc clairement que la remontée du shift des ions fluor à basse température n’est pas intrinsèque aux plans kagomé. La susceptibilité locale des plans kagomé semble tendre vers 0 quand $T \rightarrow 0$ K.

Les courbes obtenues par RMN de ^{19}F et de ^{17}O étant différentes à basse température, il semblerait que nous n’ayons pas bien pris en compte l’influence des V^{3+} à basse température sur les ions fluor. Il est possible que la remontée du shift des fluors des plans kagomé soit due aux champs démagnétisants dont nous ne savons pas évaluer précisément

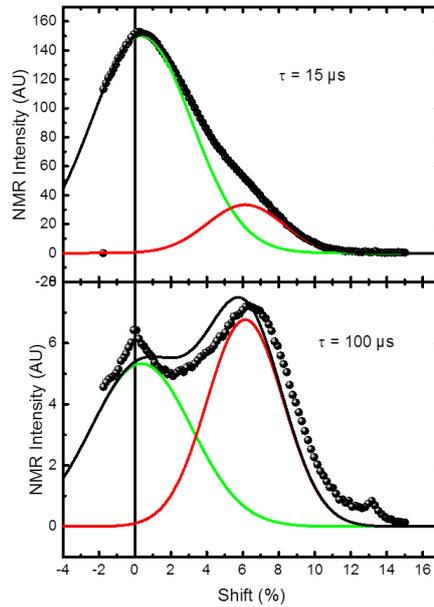


FIGURE 8.20 – Spectre RMN à 1.2 K en appliquant une séquence de pulse avec $\tau=15 \mu\text{s}$ (haut) et $100 \mu\text{s}$ (bas). Les points noirs sont les données expérimentales, et les courbes noires les ajustements avec deux gaussiennes différentes représentées en vert et rouge.

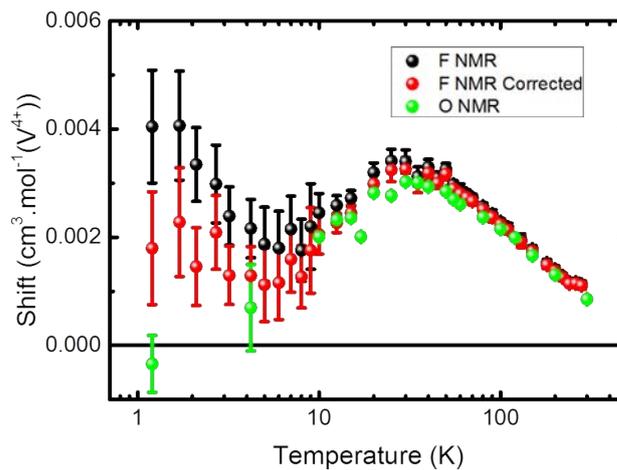


FIGURE 8.21 – Shifts expérimentaux du fluor, sans correction (noir) et en corrigeant le dipolaire (rouge), et de l’oxygène (vert).

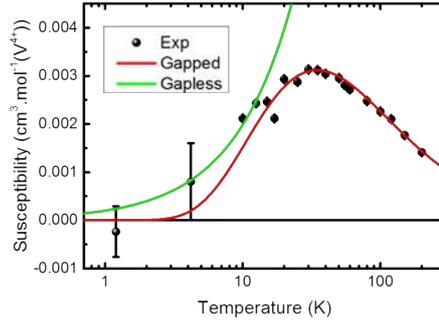


FIGURE 8.22 – Susceptibilité en fonction de la température en représentation semi-logarithmique. Les points noirs sont les données expérimentales. La courbe rouge est un ajustement sur toute la gamme de température en supposant la susceptibilité gappé (équation (8.18)), la courbe verte un ajustement linéaire entre 1.2 K et 12.5 K, caractéristique d’une susceptibilité non gappée.

la contribution.

Dans la suite nous comparons la susceptibilité des plans kagomé obtenue expérimentalement aux modèles gappé et non gappé. Sur la figure 8.22 nous avons représenté deux ajustements simples de la courbe expérimentale. La courbe rouge est un ajustement phénoménologique en supposant un spectre d’excitations gappé et un comportement Curie Weiss à haute température :

$$\chi(T) = \frac{C}{T + \theta} e^{-\Delta/T} \quad (8.18)$$

où C est la constante de Curie relative aux ions V^{4+} , θ représente la valeur des interactions des plans kagomé et Δ la valeur du gap. Nous obtenons un bon ajustement avec $C = 0.37(1) \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ce qui est cohérent avec la valeur théorique attendue ($0.375 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$), $\theta = 43(9) \text{ K}$ et $\Delta = 16(3) \text{ K}$ ($\sim J_{\text{kago}}/4$). Il est donc possible, à partir de ces données, que DQVOF présente un gap dans son spectre d’excitations magnétiques d’une valeur de $15(1) \text{ K}$. Le gap dans ce composé peut donc être assez important, $J_{\text{kago}}/4$ ce qui n’est pas attendu dans les composés kagomé parfaits où $\Delta_{\text{max}} = 0.1 J_{\text{kago}}$. Cette valeur pourrait alors être due à la trimérisation des plans kagomé.

Sur cette même figure la courbe verte est un ajustement linéaire sur la gamme de température allant de 1.2 K à 12.5 K. Cet ajustement est caractéristique d’un spectre d’excitations sans gap [Ran *et al.*, 2007] et permet de bien représenter les valeurs expérimentales en dessous de 12.5 K. M. Hermele *et al.* [Hermele *et al.*, 2008] proposent même une valeur du coefficient directeur, α , dépendant uniquement de la valeur des interactions dans les plans kagomé, J_{kago} :

$$\alpha = \frac{3.2\mathcal{N}_A\mu_B^2}{k_B J_{\text{kago}}^2} \quad (8.19)$$

En utilisant la valeur de $J_{\text{kago}} = -65(5) \text{ K}$ obtenue précédemment (voir chapitre 6) nous trouvons $\alpha_{\text{théo}} = 2.8(5).10^{-4} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L’ajustement présenté sur la figure 8.22 donne $\alpha_{\text{exp}} = 2.0(4).10^{-4} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans les barres d’erreur de la valeur théorique

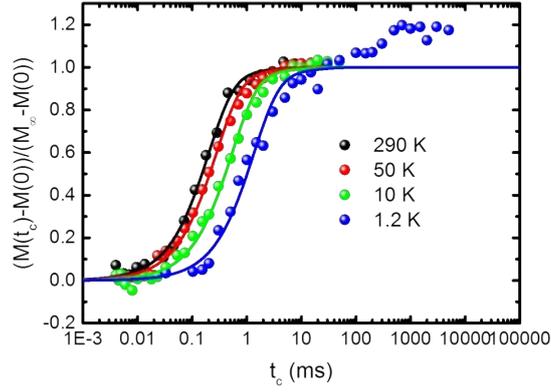


FIGURE 8.23 – Courbes de retour à l'équilibre à différentes températures. Les points sont les données expérimentales et les courbes les ajustements avec l'équation (8.21) en n'utilisant les données que sur la plage $0 \rightarrow 150 \mu\text{s}$.

attendue. Nous ne pouvons donc pas exclure que DQVOF présente un spectre d'excitations sans gap.

Ainsi, les mesures statiques de RMN ne peuvent pas, à elles seules, nous permettre de connaître la nature du spectre d'excitations de DQVOF, principalement du fait des larges barres d'erreur. Il est possible d'après ces mesures que DQVOF possède un gap dans son spectre d'excitations ayant une valeur comprise entre 0 et $J_{\text{kago}}/4$. Nous verrons dans la suite que les expériences de T_1 de ^{17}O sont similaires à celles de ^{19}F et démontrent l'absence de gap dans le spectre d'excitations magnétiques.

8.2.3 Étude de la dynamique des spins des plans kagomé par RMN de ^{17}O

Nous avons étudié la dynamique du magnétisme des plans kagomé par RMN de ^{17}O en étudiant le T_1 en température via des séquences de saturation de spin $\pi/2-t_c-\pi/2-\pi$. Les courbes de retour à l'aimantation d'équilibre ont été ajustées avec l'équation relative à la raie centrale lorsque $\eta = 0$ [Suter *et al.*, 1998]. Nous avons de plus ajouté un paramètre d'étirement β afin de prendre en compte une éventuelle dispersion du temps de relaxation T_1 :

$$M(t_c) = M_\infty \left[1 - \alpha \left(\frac{1}{35} e^{-(t_c/T_1)^\beta} + \frac{8}{45} e^{-(6t_c/T_1)^\beta} + \frac{50}{63} e^{-(15t_c/T_1)^\beta} \right) \right] \quad (8.20)$$

Afin de pouvoir comparer les courbes en température nous avons renormalisé les données suivant l'équation :

$$\frac{M(t_c) - M(0)}{M_\infty - M(0)} = 1 - \frac{1}{35} e^{-(t_c/T_1)^\beta} - \frac{8}{45} e^{-(6t_c/T_1)^\beta} - \frac{50}{63} e^{-(15t_c/T_1)^\beta} \quad (8.21)$$

L'évolution des courbes de retour à l'équilibre dans le cas de l'oxygène semble moins complexe que dans le cas du fluor (figure 8.23). En effet le paramètre d'étirement β n'évolue pas en température; afin d'avoir une estimation de ce paramètre nous avons

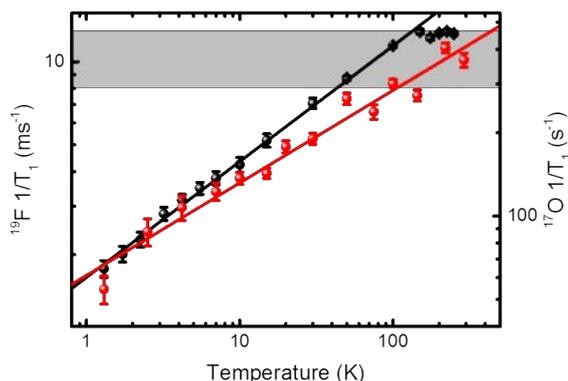


FIGURE 8.24 – Évolution de l’inverse du temps de relaxation longitudinal en fonction de la température. Les données sont représentées en échelle logarithmique. Les échelles entre le fluor (gauche) et l’oxygène (droite) sont renormalisées par rapport à $\gamma_n^2 \mathcal{A}_{hf}^2 / z_1$. Les points noirs sont les données expérimentales pour les fluors et les points rouges celles pour les oxygènes. Les droites affines sont des ajustements linéaires dans cette représentation. Le bandeau gris représente la plage de valeur attendue pour un comportement paramagnétique des V^{4+} dans les deux cas.

ajusté la courbe à 290 K en laissant β libre. Nous avons obtenu $\beta \approx 1$, nous avons donc décidé de fixer $\beta=1$ sur toute la gamme de températures sondée.

À 1.2 K, nous voyons clairement une seconde contribution à la courbe de retour à l’équilibre de l’aimantation vers $300 \mu s$ qui représente certainement l’influence de la phase parasite dont le T_1 est plus long que celui du pic central. Nous avons donc ajusté les courbes à basses température en ne prenant en compte que les valeurs comprises entre 0 et $150 \mu s$.

L’inverse du temps de relaxation dans DQVOF sondé par RMN de l’oxygène (figure 8.24) a un comportement en loi de puissance $1/T_1 \propto T^\alpha$ où $\alpha^{17O} = 0.33(2)$ caractéristique d’un **spectre d’excitation magnétique sans gap**, quasi similaire au comportement étudié par RMN du fluor. La valeur de α dans le cas de 17O et du 19F est un peu différente, ceci pourrait être dû à une influence des V^{3+} ou une dispersion dans le T_1 étudié par RMN du fluor du fait des deux environnements différents, F_2 et F_3 . De plus, le point obtenu à 1.2 K pour les expériences d’ 17O se situe un peu en dessous de l’ajustement, ceci pourrait être dû à des erreurs d’ajustement du fait de l’influence de la phase parasite gelée rendant l’analyse du T_1 complexe. Des expériences à plus basse température seraient intéressantes pour voir si ce comportement se poursuit jusqu’à $T \rightarrow 0$ K.

8.3 Comparaison avec l’Herbertsmithite

Nous terminons ce chapitre par la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus pour l’Herbertsmithite par RMN de 17O [Olariu *et al.*, 2008].

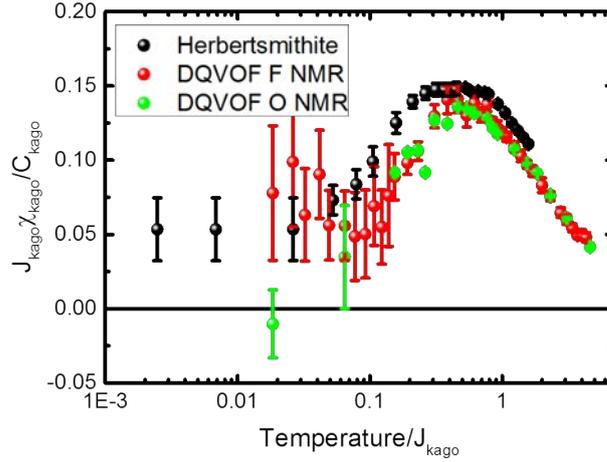


FIGURE 8.25 – Évolution du shift en fonction de T/J_{kago} pour DQVOF (points rouges et verts) et l’Herbertsmithite (points noirs) extrait de [Olariu *et al.*, 2008].

8.3.1 Comparaison des susceptibilités locales

Afin de comparer les susceptibilités locales des plans kagomé de DQVOF et de l’Herbertsmithite nous avons repris les données publiées par A. Olariu *et al.* [Olariu *et al.*, 2008]. Nous avons ensuite renormalisé les données en divisant la température par la valeur des interactions kagomé trouvées, J_{kago} (190 K pour l’Herbertsmithite et 65 K pour DQVOF). Afin de ne pas prendre en compte le shift chimique dans les différents cas, nous avons converti les données en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (ion) en utilisant les valeurs données pour l’Herbertsmithite ($\sigma^{\text{Herb}} = -800$ ppm et $\mathcal{A}_{hf}^{\text{Herb}} = 70(4)$ kOe. μ_B^{-1}) et les valeurs trouvées précédemment pour DQVOF. Afin d’avoir une représentation adimensionnée nous comparons sur la figure 8.25 les grandeurs :

$$\frac{J_{\text{kago}}}{C_{\text{kago}}} \chi_{\text{kago}} = \frac{K - \sigma}{\mathcal{A}_{hf}} \times \frac{J_{\text{kago}}}{C_{\text{kago}}} \quad (8.22)$$

$$C_{\text{kago}} = \frac{\mathcal{N}_A (g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (8.23)$$

Nous avons pris dans les deux cas $g = 2$ donc $C_{\text{kago}} = 0.375 \text{ K} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

À haute température ($T > 0.5 J_{\text{kago}}$), si nous laissons de côté le décalage vertical entre les deux courbes pouvant être expliqué par une mauvaise prise en compte des différentes valeurs de C_{kago} , les courbes expérimentales de DQVOF et de l’Herbertsmithite sont assez similaires (figure 8.25). Il semble donc que les composés kagomé et les composés kagomé trimérisés aient un comportement similaire à haute température. Il est alors légitime de prendre pour les interactions dans les plans kagomé trimérisés une interaction moyenne dans cette gamme de température. La trimérisation ne semble donc pas jouer un rôle prépondérant à haute température.

Lorsque la température diminue les courbes ne se superposent plus, la susceptibilité de DQVOF semble diminuer beaucoup plus rapidement que celle de l’Herbertsmithite. Ceci est caractéristique d’un comportement plus proche d’un spectre d’excitations gappé,

sans qu'il n'y ait pour autant de gap dans le spectre d'excitations comme le démontrent les mesures de T_1 .

Il est possible que le comportement de la susceptibilité dans DQVOF à basse température soit dû à la trimérisation des plans kagomé dans ce matériau. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (chapitre 5), nous nous attendons à ce que la trimérisation du réseau favorise des interactions plus proches voisins et donc un état fondamental avec un spectre d'excitations gappé [Mila, 1998; Mambrini and Mila, 2000; Zhitomirsky, 2005] Des études théoriques prenant en compte les spécificités des plans kagomé trimérisés semblent donc nécessaires afin de mieux comprendre le comportement à basse température de DQVOF.

Il est aussi possible que le comportement à basse température de DQVOF soit dû aux interactions Dzyaloshinskii-Moriya (DM) supposées plus faibles dans DQVOF que dans l'Herbertsmithite. En effet, les interactions DM tendent à fermer le gap de spin quand il existe. Des interactions DM plus faibles semblent donc aussi favoriser un état liquide de spins gappé. Il serait intéressant d'étudier théoriquement l'évolution de la susceptibilité des plans kagomé en fonction du paramètre D/J afin de la comparer aux courbes expérimentales.

8.3.2 Des spectres d'excitations similaires

L'Herbertsmithite présente un spectre d'excitations magnétiques sondé par RMN non gappé caractérisé par un comportement en loi de puissance du temps de relaxation en fonction de la température, $1/T_1 \propto T^\alpha$. Cependant les valeurs obtenues sur l'Herbertsmithite et sur DQVOF sont un peu différentes, en effet nous obtenons $\alpha_{\text{DQVOF}} = 0.37(5)$ et dans l'Herbertsmithite les expériences de RMN de ^{17}O donnent $\alpha_{\text{Herb}} = 0.73(5)$.

Les deux composés présentent un comportement original avec $\alpha < 1$, ceci pourrait être une caractéristique intrinsèque aux plans kagomé. Peu d'études théoriques ont été faites afin d'avoir une estimation de la valeur de α , néanmoins Hermele *et al.* [Hermele *et al.*, 2008] prédisent un comportement en loi de puissance dans le cadre d'un liquide de spins algébrique sans donner de valeur à α . De plus, ils prédisent aussi un comportement quadratique en température de la chaleur spécifique ce qui ne semble pas être le cas ni dans l'Herbertsmithite ni dans DQVOF. Rappelons tout de même que du fait de la présence des V^{3+} dans DQVOF et des substitutions Zn/Cu dans l'Herbertsmithite la chaleur spécifique des plans kagomé à basse température ne peut s'obtenir qu'au prix d'hypothèses fortes.

De plus, pour DQVOF, les expériences par RMN du fluor et de l'oxygène ont été faites à des champs très différents, respectivement 1.5 T et 7.5 T. La physique inhérente aux plans kagomé trimérisés de DQVOF semble donc assez robuste à l'application d'un champ, des expériences à plus basse température du T_1 pourraient permettre de savoir si DQVOF présente une transition sous champ magnétique comme l'Herbertsmithite [Jeong *et al.*, 2011].

8.4 Conclusion

Ainsi, les mesures de RMN ont permis de sonder directement le comportement des plans kagomé trimérisés de DQVOF. En effet, bien que les ions fluor des plans kagomé

soient influencés par les V^{3+} interplans par couplage dipolaire, les analyses comparées de RMN de l'oxygène et du fluor mettent en avant son comportement **liquide de spins sans gap**. De plus, ce comportement semble assez robuste en champ, en effet les différentes analyses ont été faites à 1.5 T (^{19}F) et 7.5 T (^{17}O) et donnent quasiment les mêmes résultats pour l'évolution en température des paramètres physiques relatifs aux plan kagomé, temps de relaxation longitudinal et shift. Il pourrait être intéressant de faire des expériences à très basse température afin de savoir si DQVOF présente une transition sous champ magnétique comme l'Herbertsmithite [Jeong *et al.*, 2011].

Notons cependant que les mesures de susceptibilité ne nous permettent pas de connaître avec précision le comportement des plans kagomé trimérisés de DQVOF à basse température. Pour faire des analyses plus fines il semble nécessaire d'utiliser des monocristaux enrichis en ^{17}O qui n'existent pas à l'heure actuelle. De plus des études par les séries haute température, similaires à celles faites pour le modèle kagomé pur [Bernu and Lhuillier, 2015], sont en cours en collaboration avec B. Bernu sur le modèle kagomé trimérisé, et plus particulièrement sur les résultats que nous avons obtenus pour DQVOF.

L'absence de gap semble être une caractéristique assez robuste des réseaux kagomé. En effet, malgré la trimérisation du réseau et des interactions DM faibles DQVOF présente un état liquide de spins sans gap, tout comme l'Herbertsmithite. Cependant, le comportement à basse température de DQVOF laisse à penser qu'il est plus proche d'un comportement gappé que l'Herbertsmithite. Il est donc probable que d'autres déviations soient responsables de cette fermeture, comme le couplage effectif interplan entre les V^{3+} et, peut être, les V^{4+} . Des expériences sur les nouveaux composés de la famille des vanadates fluorés que nous avons évoqués, QVOF, PyzVOF et ImVOF (voir chapitre 5), pourraient nous apporter un nouvel éclairage quant à l'importance de ces couplages.

Quatrième partie

$(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{V}_3\text{F}_{12}]$, un composé
kagomé de spins $S = 1$ à base de
vanadium

Chapitre 9

Structure magnétique et comportement macroscopique

La stabilisation de l'état liquide de spins est d'autant meilleure que les fluctuations quantiques sont grandes, c'est à dire que le spin est petit. En effet, dans les composés frustrés de type "classique" un ordre à longue distance s'établit [Huse and Rutenberg, 1992; Henley, 2009] alors que dans le cas des composés frustrés de spin 1/2 un état liquide de spins est stabilisé, comme nous l'avons vu dans les parties I et III. Le cas intermédiaire, où $S = 1$, pourrait favoriser des états originaux. La recherche sur le modèle kagomé de spins 1 est très active aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental, même si elle est moins développée que celle sur les composés kagomé de spins 1/2.

D'un point de vue théorique la plupart des études suggèrent un état fondamental cristal à lien de valence mais il n'existe toujours pas de consensus quant à la maille magnétique du cristal. En effet, des études récentes par diagonalisation exacte et DMRG prédisent une maille trimérisée, c'est à dire où les singulets se forment sur tous les cotés du triangle "up" (ou "down") sans qu'aucun coté de l'autre triangle ne supporte de magnétisme [Changlani and Läuchli, 2015] alors que d'autres études par diagonalisation exacte suggèrent une maille hexagonale [Hida, 2000]. Notons que l'état cristal à lien de valence est non magnétique, ne possède pas de mise en ordre à longue distance et est gappé. La valeur du gap n'a été estimée que dans le cas de l'état fondamental trimérisé à $\Delta_{trip} = 0.2 - 0.3 J$. De plus, les études par diagonalisation exacte de Hida prédisent un plateau 1/3 dans l'aimantation [Hida, 2001].

D'un point de vue expérimental peu de composés kagomé de spins 1 ont pu être synthétisés. Le plus étudié est le composé organique m-MPYNN.BF₄ (de formule générale C₁₃H₁₅N-3O₂.BF₄) synthétisé pour la première fois en 1992 [Awaga *et al.*, 1992]. Ce composé présente des dimères formés par deux molécules magnétiques m-MPYNN de spins 1/2 qui possèdent des interactions intradimères ferromagnétiques $J_{intra} \approx 25$ K et des interactions interdimères antiferromagnétiques $J_{inter} \approx -3$ K. Ainsi pour des températures inférieures à J_{intra} les molécules sont couplées en dimères de spins 1 qui forment un réseau kagomé. Aucun moment magnétique gelé n'a été détecté jusqu'à 30 mK par des mesures de μ SR [Watanabe *et al.*, 1998] et les mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique à très basse température ont mis en évidence un spectre d'excitation magnétique gappé avec un gap $\Delta \approx 1.5$ K $\sim |J_{inter}|/2$ [Watanabe *et al.*, 1998] plus grand que celui proposé par H. G. Changlani et A. M. Läuchli. De plus, des expériences fines de la susceptibilité en

fonction du champ magnétique à 70 mK [Matsushita *et al.*, 2010] ont révélé des plateaux dans l'aimantation aux valeurs 1/2 et 3/4 différentes de celles attendues par K. Hida.

Il existe de plus deux autres composés kagomé prometteurs, $\text{YCa}_3(\text{VO}_3)(\text{BO}_3)_6$ [Miiller *et al.*, 2011] et $\text{KV}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ [Hara *et al.*, 2012]. Ces composés possédant un réseau magnétique kagomé basé sur des ions V^{3+} , nous avons déjà décrit les différentes études expérimentales publiées à ce jour dans la partie III (chapitre 5). Notons qu'aucun signe de transition magnétique n'a pu être détecté dans ces matériaux jusqu'à environ 2 K malgré des températures de Curie de l'ordre de -450 K et -250 K.

9.1 Structure et couplages magnétiques au sein de $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{V}_3\text{F}_{12}]$

Récemment, F. H. Aidoudi *et al.* ont synthétisé un nouveau composé kagomé de la famille des vanadates fluorés à base de V^{3+} ($S = 1$), le $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{V}_3\text{F}_{12}]$ [Aidoudi *et al.*, 2014]. Nous appellerons ce composé DDVF pour diamonium ($(\text{NH}_4)_2$) diméthylammonium ($[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}]$) vanadium fluoride ($[\text{V}_3\text{F}_{12}]$). Ce composé a été synthétisé de la même façon que DQVOF [Aidoudi *et al.*, 2011] en augmentant la température de la réaction de 170 °C à 210 °C et la durée de la réaction de 1 à 5 jours.

9.1.1 Structure de DDVF

DDVF présente un réseau magnétique de type kagomé à base de V^{3+} couplés par superéchange via des ions fluor. Les plans kagomé sont séparés entre eux par des parties organiques $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}]$, la distance entre deux plans kagomé distincts est d'environ 6.932 Å. Nous attendons donc un couplage très faible entre les plans kagomé.

Les plans kagomé de DDVF se situent dans le plan (yz) du matériau (figure 9.1). Ils sont composés de triangles non équilatéraux avec trois côtés de longueurs différentes, mais proches valant 3.711 Å, 3.722 Å et 3.739 Å. Nous considérerons ici le cas simple où seules les interactions entre ions magnétiques plus proches voisins jouent un rôle, nous aurons donc uniquement trois interactions magnétiques au sein des plans kagomé, J_1 , J_2 et J_3 . Notons de plus que les ions V^{3+} se situent dans un environnement octaédrique et sont couplés à six ions fluor, deux apicaux situés à une distance comprise entre 1.86 et 1.89 Å, et quatre dans les plans kagomé situés à une distance comprise entre 1.94 et 1.99 Å. Les octaèdres ainsi formés sont inclinés par rapport aux plans kagomé avec une rotation valant entre 13 et 21.5°. Notons aussi que tous les ions V^{3+} des plans kagomé ne sont pas équivalents, en effet le réseau kagomé n'est pas complètement bidimensionnel et certains ions vanadium se retrouvent de part et d'autre du plan moyen à une distance d'environ 0.3 Å.

Ainsi, bien que les plans kagomé soient découplés entre eux et uniquement composés de V^{3+} ($S = 1$) le réseau magnétique de DDVF semble assez complexe même dans le cas simple où nous ne considérons que les interactions entre ions magnétiques plus proches voisins.

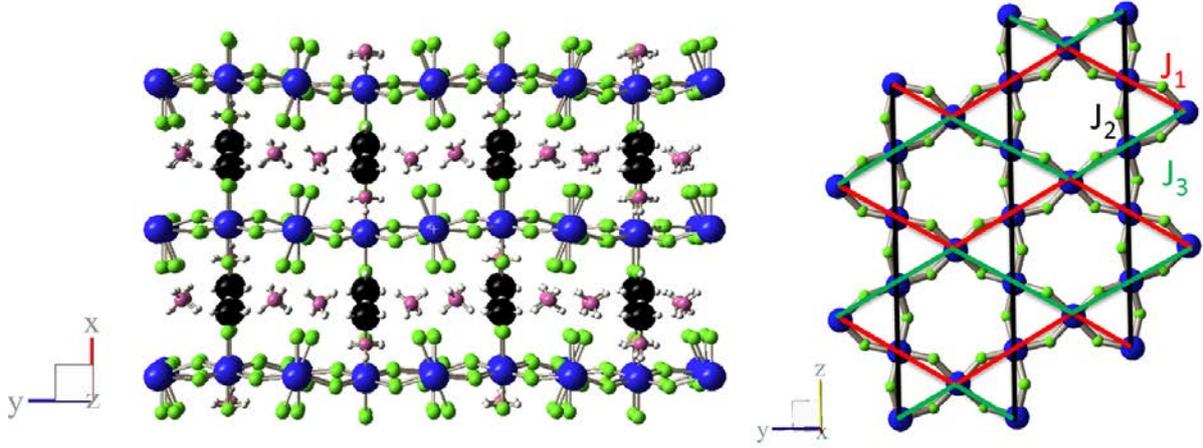


FIGURE 9.1 – Structure de DDVF. Les carbones sont en noir, les protons en blanc, les azotes en violet, les ions fluor en vert et les ions vanadium V^{3+} en bleu. Gauche : structure lamellaire de DDVF, les plans kagomé à base de vanadium sont séparés par les parties organiques $[C_2H_8N]$. Nous remarquons que les ions V^{3+} ne sont pas strictement coplanaires. Droite : plan kagomé de DDVF et interactions magnétiques au sein des réseau kagomé. Les traits rouges représentent les interactions J_1 , les noirs celles J_2 et les verts celles J_3 .

9.1.2 Estimation des interactions kagomé et de l'état fondamental de DDVF

Afin d'estimer les interactions au sein du réseau kagomé nous avons étudié la susceptibilité macroscopique de DDVF par Squid. Les expériences ont été faites sur des poudres polycristallines avec une masse d'échantillon de 58(1) mg en appliquant un champ de 7 T entre 300 K et 1.8 K et en appliquant un champ de 0.2 T entre 1.8 K et 30 K en refroidissant le matériau sous champ magnétique (*Field Cooled* (FC)) et sans champ magnétique (*Zero Field Cooled* (ZFC)). Pour chaque analyse nous avons soustrait la contribution diamagnétique due au porte échantillon ($-2.2 \cdot 10^{-8} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1}$).

Afin d'analyser les expériences à haute température sous 7 T nous avons considéré une moyenne des trois interactions des plans kagomé :

$$J_{\text{kago}} = \frac{J_1 + J_2 + J_3}{3} \quad (9.1)$$

En champ moyen la susceptibilité à haute température est donnée par (voir partie III) :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} + \chi_0 \quad (9.2)$$

$$\theta = -\frac{8}{3} J_{\text{kago}} (\text{K}) \quad (9.3)$$

où C est la constante de Curie des V^{3+} , θ une température caractéristique des interactions dans les plans kagomé et χ_0 la somme des susceptibilités de Van Vleck et de Larmor ($\chi_{\text{Larmor}} = -0.62 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} (V^{3+})$).

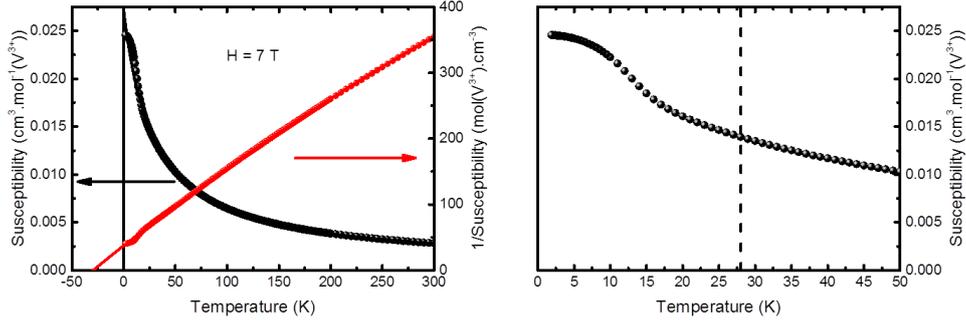


FIGURE 9.2 – Gauche : susceptibilité (noir) et inverse de la susceptibilité (rouge) en appliquant un champ magnétique de 7 T. Les points sont les données expérimentales et les courbes les ajustements avec l'équation (9.2). L'ordonnée de gauche représente les valeurs de la susceptibilité, celle de droite les valeurs de son inverse. Droite : zoom sur la gamme de températures allant de 0 à 50 K. La droite pointillée correspond à la valeur de θ . La valeur à saturation, $0.025 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ représente $1/30$ du moment magnétique total d'un V^{3+} avec $g = 1.75(2)$.

Les analyses de la courbe de susceptibilité à 7 T entre 100 K et 300 K donnent comme valeurs expérimentales $C = 0.76(1) \text{ K} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\chi_0 = 4.9(2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (V^{3+}) et $\theta = 28(2) \text{ K}$. Nous obtenons donc une susceptibilité de Van Vleck valant $\chi_{\text{VV}} = 5.5(2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (V^{3+}) qui est du même ordre de grandeur que d'autres valeurs trouvées dans des composés à base de vanadium [Chakraverty *et al.*, 1978; Nagel and Goretzki, 1975] et que dans DQVOF (voir partie III chapitre 6). La valeur de la constante de Curie, $C = 0.25 g^2 \text{ K} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (V^{3+}), nous permet de trouver $g = 1.75(2)$, valeur qui a déjà été relevée dans des composés à base de V^{3+} [Ropka and Radwanski, 2006; Zhou *et al.*, 2008b; Wheeler *et al.*, 2010]. La valeur de θ nous permet d'estimer les interactions kagomé antiferromagnétiques moyennes $J_{\text{kagomé}} = -10.5(8) \text{ K}$. De plus, il n'y a pas de signes de transition à θ ce qui est caractéristique d'un effet de frustration et/ou de la bidimensionalité du matériau.

Cependant, la susceptibilité remonte en dessous de 15 K (figure 9.2 droite) ce qui suggère la présence de moments ferromagnétiques. Afin d'avoir une meilleure compréhension du magnétisme à basse température nous avons étudié DDVF en faisant des expériences FC et ZFC en appliquant un champ magnétique plus modeste de 0.2 T (figure 9.3). Nous voyons clairement une transition magnétique à $T_C = 12(1) \text{ K}$ et l'existence de deux zones, la zone II entre 5 K et 12 K où le comportement est de type ferromagnétique et la zone I en dessous de 5 K caractérisée par une grande ouverture FC-ZFC typique de moments magnétiques désordonnés. Cette zone pourrait représenter une phase verre de spins.

F. H. Aidoudi *et al.* ont estimé, en étudiant la dépendance en champ de DDVF à 5 K, que le moment à saturation dans cette phase ne représente que 10 % du total des spins [Aidoudi *et al.*, 2014]. Selon les auteurs de cette étude il est possible que dans cette phase les spins aient une configuration antiferromagnétique à trois sous réseaux à 120° les uns des autres dans les plans kagomé et une composante ferromagnétique faible

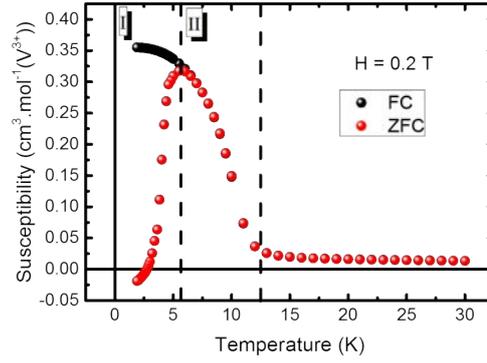


FIGURE 9.3 – Susceptibilité en appliquant un champ magnétique (FC, noir) et sans appliquer de champ (ZFC, rouge) en refroidissant l'échantillon en fonction de la température sous 0.2 T. Les traits pointillés délimitent les deux zones I et II (voir texte).

pointant hors des plans kagomé et pouvant s'aligner sur le champ appliqué. Cet ordre ferromagnétique faible pourrait être dû à la distortion du réseau magnétique ou une interaction Dzyaloshinskii-Moriya comme cela a déjà été proposé, par exemple dans les cuprates comme dans le composé La_2CuO_4 tétragonal [Coffey *et al.*, 1991] ou proposé théoriquement dans les composés kagomé classiques [Elhajal *et al.*, 2002].

9.2 Étude du spectre d'excitations magnétiques par chaleur spécifique

Afin de connaître le spectre d'excitations magnétiques de DDVF nous avons fait des expériences de chaleur spécifique sur ce composé. Ces expériences ont été réalisées sur une pastille compressée de 7.5(5) mg d'échantillon. Nous avons fait des mesures entre 2 K et 250 K sans appliquer de champ magnétique. Le principe des mesures est le même que celui décrit dans la partie III pour DQVOF.

Nous avons ajusté les phonons comme précédemment (voir partie III chapitre 6) en prenant une valeur d'entropie magnétique pour 3 spins 1 valant $3R \ln(3)$ $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le meilleur ajustement des phonons est présenté sur la figure 9.4 avec comme paramètres $T_{\min} = 40$ K, $\theta_D = 245$ K, $\theta_E = 590$ K, $N_{ac} = 11$ et $N_{op} = 10$.

La chaleur spécifique magnétique présente un pic caractéristique d'une transition vers 10(1) K. Le pic est assez large signalant une perte progressive de l'entropie magnétique pour $T \leq \theta$ bien que la transition n'ait lieu qu'à $T_C \sim \theta/3$.

L'ajustement de la chaleur spécifique magnétique en dessous de 10 K sur la figure 9.5 rend bien compte des données expérimentales. Cet ajustement en $C_V = \alpha T^2$ avec $\alpha = 0.135(2)$ $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-3}$ est caractéristique d'un ordre antiferromagnétique à deux dimensions en bon accord avec la proposition de F. H. Aidoudi *et al.* d'un état ferromagnétique faible. Ce comportement ne concorde pas avec un ordre ferromagnétique bidimensionnel ou une phase verre de spins tous les deux caractérisés par une dépendance linéaire en température de la chaleur spécifique. Notons cependant que dans le cas des phases verre de spins la transition se traduit par un maximum large dans la chaleur spéci-

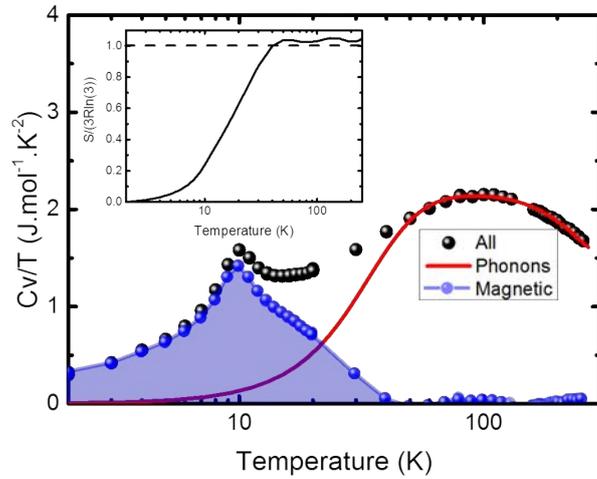


FIGURE 9.4 – Chaleur spécifique de DDVF en fonction de la température. Les points noirs sont les données expérimentales, la courbe rouge l’ajustement des phonons et les points bleus les valeurs calculées de chaleur spécifique magnétique. Insert : entropie magnétique divisée par l’entropie maximale pour trois spins 1 en fonction de la température.

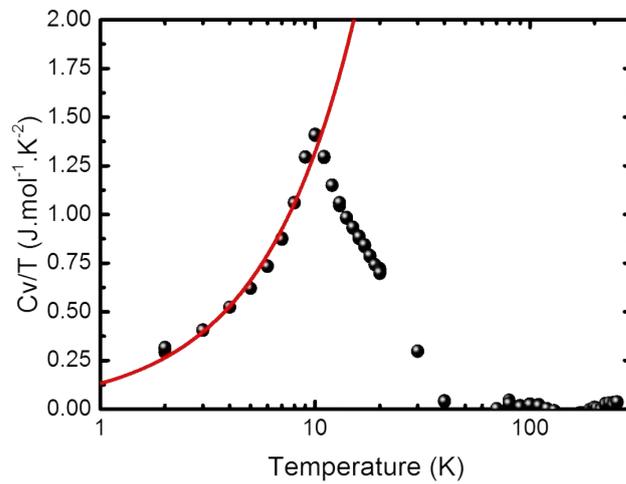


FIGURE 9.5 – Chaleur spécifique magnétique divisée par la température en fonction de la température. Les points noirs sont les données expérimentales, la courbe rouge est un ajustement linéaire.

fique qui peut être difficile à observer, en particulier ici à cause de la transition vers un état ordonné à plus haute température. Des études sous différents champs magnétiques pourraient nous permettre, en séparant les différentes contributions ferromagnétique faible et possiblement verre de spins, de mieux comprendre le spectre d'excitations magnétiques. Des études à plus faible température nous permettraient d'avoir une meilleure estimation de l'entropie magnétique.

9.3 Conclusion

Ainsi DDVF est un matériau à réseau kagomé à base de V^{3+} ($S = 1$) anisotrope et distordu. Ces distorsions sont probablement à l'origine des transitions magnétiques observées à basse température contrairement aux prédictions théoriques pour le modèle kagomé $S = 1$ pur. La première transition vers 10 K semble être une transition ferromagnétique faible. Cette transition est assez bien définie dans la susceptibilité et en chaleur spécifique. La deuxième transition caractérisée par une ouverture FC-ZFC dans la susceptibilité vers 6 K est typique d'une phase désordonnée de type verre de spins qui n'est pas mise en évidence par les mesures de chaleur spécifique.

Des études complémentaires semblent donc nécessaires afin d'avoir une meilleure compréhension des différentes phases stabilisées dans DDVF. Nous développerons donc dans la suite les différentes expériences de μ SR que nous avons menées sur ce composé.

Chapitre 10

Étude de l'état fondamental de DDVF par μ SR

Comme nous l'avons vu dans la partie II, la μ SR est la technique la plus à même de sonder des moments magnétiques gelés. De plus, étant une sonde locale, elle permet de connaître la fraction gelée dans un matériau présentant plusieurs phases en compétition comme par exemple dans la Vesignieite [Colman *et al.*, 2011b]. Ainsi les expériences de μ SR semblent particulièrement pertinentes dans le cas de DDVF où il existe plusieurs transitions qui ne peuvent pas être complètement comprises en utilisant les mesures macroscopiques, chaleur spécifique et susceptibilité.

10.1 Aperçu du magnétisme local sondé par μ SR

Les expériences ont été faites à PSI sur des poudres polycristallines dans les spectromètres GPS pour des températures comprises entre 1.55 K et 30 K et LTF pour des températures comprises entre 0.8 K et 8 K. Les expériences sur GPS ont été faites en mode Veto, donc sans contribution du porte échantillon. Nous pouvons alors, en comparant les expériences faites sur GPS et LTF, renormaliser les données obtenues sur LTF pour évaluer le signal du porte échantillon, Bgd , et le soustraire. Nous avons fait des expériences sans champ appliqué à différentes températures ainsi que des expériences sous champ magnétique transverse à 50 K et 1.5 K. Afin de pouvoir comparer directement les données obtenues avec les deux spectromètres nous avons normalisé les courbes d'asymétrie en polarisation :

$$P(t) = \frac{A(t) - Bgd}{A(0) - Bgd} \quad (10.1)$$

Sur la figure 10.1 nous comparons les mesures sans champ appliqué à 30 K $> \theta$, dans la phase paramagnétique bien au dessus des transitions observées en susceptibilité, et à 0.8 K, bien inférieure aux transitions. Les courbes obtenues sont très différentes. À 30 K la relaxation a une forme caractéristique de la formation de complexes F- μ -F. À 0.8 K il y a clairement une dépolarisation très rapide et une remontée de la polarisation des muons aux temps longs qui se traduit par un croisement des deux courbes vers 2.5 μ s. Cette remontée est caractéristique de moments magnétiques gelés dans le matériau

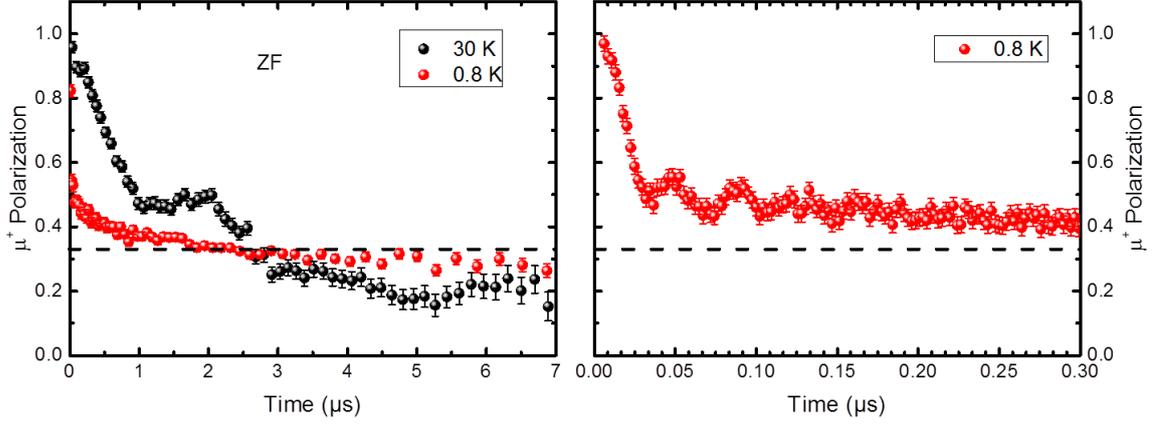


FIGURE 10.1 – Gauche : polarisation des muons en fonction du temps à 30 K et 0.8 K sans appliquer de champ magnétique. La ligne horizontale pointillée représente la composante $1/3$ caractéristique d'un matériau dont le magnétisme est complètement gelé. Droite : zoom sur la zone entre $0 \mu s$ et $0.3 \mu s$. Les oscillations que nous observons à 0.8 K sont caractéristiques d'un ordre à longue portée dans le matériau.

(voir partie II). La remontée à temps long est proche de $1/3$ sans y arriver totalement suggérant l'existence de deux phases ou de deux types de muons couplés différemment aux champ magnétiques, une fraction de muons majoritaire sonde des moments magnétiques gelés à basse température et une fraction minoritaire ne sonde pas de magnétisme gelé. Notons que l'observation d'oscillations spontanées à temps court (figure 10.1) démontre l'existence d'un ordre magnétique à longue portée à la plus basse température.

Pour tester finement la présence d'une éventuelle fraction non gelée nous avons appliqué un faible champ magnétique transverse de 50 G à deux températures différentes, 50 K et 1.5 K. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie II, lorsque nous appliquons un champ magnétique transverse, les muons couplés à des moments magnétiques statiques vont se dépolariser très rapidement, la perte de polarisation au temps court est donc proportionnelle à la fraction gelée du matériau. Les muons couplés à des champs magnétiques dynamiques vont eux précesser autour du champ magnétique transverse, la dépolarisation est donc beaucoup plus lente avec un taux de dépolarisation caractéristique des champs magnétiques dynamiques.

La figure 10.2 démontre clairement une transition avec des moments magnétiques qui se gèlent entre 50 K et 1.5 K. Cependant, il existe toujours une polarisation oscillante à 1.5 K ce qui est caractéristique de la présence d'une fraction de muons sondant des champs magnétiques non gelés ou très faibles ($\ll 50$ G). Afin d'avoir une meilleure estimation de la fraction non gelée, B ainsi que du taux de dépolarisation relatif aux moments magnétiques dynamique, λ_{dyn} , nous avons ajusté les données expérimentales à partir de $0.5 \mu s$ avec :

$$P(t) = A \cos(2\pi\nu + \phi)e^{-\lambda_{\text{dyn}} t} + B \quad (10.2)$$

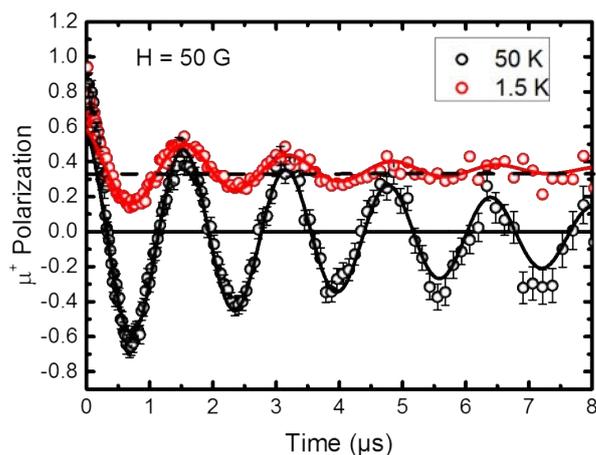


FIGURE 10.2 – Polarisation des muons en fonction du temps à 50 K (noir) et 1.5 K (rouge) sous un champ transverse de 50 G. Les courbes sont les ajustements avec l'équation (10.2). La droite horizontale pointillée représente la composante $1/3$.

où $\nu = 0.61(1)$ MHz et $\phi = 0.17(2)$ rad sont la fréquence et la phase caractéristiques de la précession des muons autour du champ transverse. Pour une phase paramagnétique nous nous attendons à avoir $B = 0$ et pour une phase complètement gelée nous attendons $B = 1/3$. Pour les ajustements à 1.5 K nous trouvons $B = 0.35(3)$, $\lambda_{\text{dyn}} = 0.18(1) \mu\text{s}^{-1}$ et $A = 0.24(1)$. La valeur $B = 0.35(3)$ semble un peu élevée, nous pouvons penser que la poudre s'est légèrement orientée conduisant ainsi à une valeur un peu différente de celle attendue pour une poudre isotrope, $B = (1 - A)/3$. Ainsi environ 24 % des muons sondent un environnement dynamique même à 1.5 K. Les analyses au dessus et en dessous de 11 K que nous présenterons dans la suite laissent à penser que ces muons se thermalisent dans les parties organiques de DDVF et ne sondent pas le magnétisme électronique relatif aux plans kagomé.

10.2 Analyse détaillée des expériences sans champ appliqué

10.2.1 Analyse de la polarisation des muons aux temps longs

DDVF possède un réseau cristallographique complexe avec une partie magnétique kagomé de spins 1 comportant différents ions fluor, qui peuvent créer des complexes F- μ -F avec les muons (voir parties II et III) et des parties organiques séparant les plans kagomé. Nous pouvons donc penser a priori que les muons peuvent se thermaliser dans au moins trois sites différents :

- 1 Dans les plans kagomé entre deux ions fluor pour former des complexes F- μ -F.
- 2 Dans les plans kagomé probablement proche d'un ion fluor sans pour autant former des complexes F- μ -F.
- 3 Dans les parties organiques entre les plans kagomé, dans ce cas nous attendons un

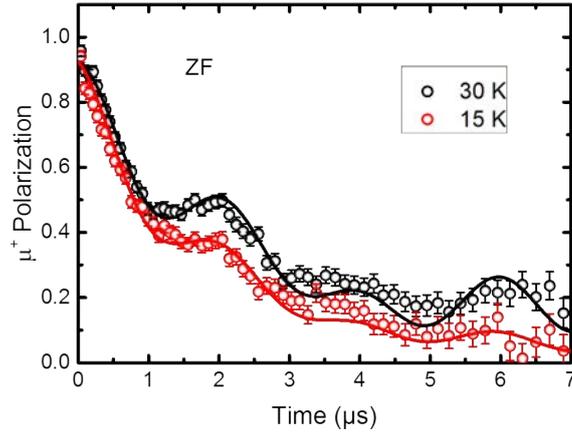


FIGURE 10.3 – Polarisation des muons à 30 K (noir) et 15 K (rouge) sans appliquer de champ magnétique. Les points sont les données expérimentales et les courbes les ajustements avec l'équation (10.3).

couplage faible avec le magnétisme des plans kagomé.

Analyse dans la zone paramagnétique : $T > 11$ K

Nous avons ajusté les données expérimentales dans la région paramagnétique (figure 10.3) avec l'équation :

$$P_{\text{para}}(t) = (1 - f_3) (f_1[F-\mu-F](t, \omega) + f_2KT(t, \Delta)) e^{-\lambda_{\text{para}}t} + f_3e^{-\lambda_3t} \quad (10.3)$$

où f_1 représente la fraction de muons formant des complexes muoniques à la pulsation ω , $f_2 = 1 - f_1$, $KT(t, \delta)$ une relaxation de de la forme Kubo-Toyabe gaussienne avec une distribution Δ (voir partie II) représentant les moments nucléaires statiques couplés aux muons restants dans les plans kagomé, λ_{para} le taux de dépolarisation dû au magnétisme électronique et f_3 représente la fraction de muons se thermalisant dans les parties organiques couplés à des moments magnétiques, très certainement nucléaires, avec un taux de dépolarisation λ_3 .

Pour évaluer les différents paramètres nous avons ajusté les données à 30 K et 15 K, juste avant la transition, et partageant tous les paramètres sauf λ_{para} que nous avons laissé libre. Nous trouvons comme valeurs $f = 0.52(2)$, $\omega = 1.31(8) \mu\text{s}^{-1}$, $\Delta = 4.4(1)$ G, $f_3 = 0.18$ et $\lambda_3 = 0.32 \mu\text{s}^{-1}$. La valeur de ω nous permet de remonter à la distance $d_{\mu-F} = 1.20(3) \text{ \AA}$ (voir parties II et III). Les différentes liaisons entre les atomes de fluor plus proches voisins sont comprises entre 2.64 Å et 2.83 Å. Ces valeurs étant toutes plus grandes que $2d_{\mu-F}$, les muons vont introduire une distorsion du réseau magnétique en se thermalisant dans les plans kagomé et nous ne pouvons pas savoir de manière précise où ils vont se situer. Les valeurs de f_3 et de λ_3 sont de l'ordre des valeurs $A = 0.24(1)$ et $\lambda_{\text{dyn}} = 0.18(1) \mu\text{s}^{-1}$ trouvées dans les expériences avec des champs transverse précédentes (équation (10.2)), il est donc probable que la relaxation oscillante observée précédemment à 1.5 K soit due au muons se thermalisant dans les parties organiques et peu sensibles

aux moments magnétiques électroniques gelés présents dans les plans kagomé aux basses températures.

Analyse dans la zone gelée : $T < 11$ K

Nous avons ajusté les données dans la zone gelée en dessous de 11 K (figure 10.4) avec l'équation :

$$P_{\text{gel}}(t) = (1 - f_3) \left[\frac{e^{-\lambda_{\text{gel}} t}}{3} + \frac{2}{3} e^{-\lambda_0 t} \right] + f_3 e^{-\lambda_3 t} \quad (10.4)$$

où λ_0 représente le taux de dépolarisation très rapide aux temps courts que nous analyserons plus en détails au chapitre suivant, λ_{gel} le taux de dépolarisation traduisant la dynamique de spins (de type magnons) dans la partie gelée et f_3 et λ_3 les paramètres relatifs aux muons se situant dans les parties organiques. Notons que les muons se situant dans les parties organiques étant peu ou pas couplés au magnétisme électronique des plans kagomé, nous avons fixé ces paramètres à ceux obtenus précédemment dans la zone paramagnétique.

Les données à toutes les températures, dont certaines sont représentées sur la figure 10.4, sont bien ajustées avec les différentes expressions de la polarisation (10.3) et (10.4) relatives aux différentes zones en températures. Seules les données à 11 K n'ont pas pu être ajustées par l'une ou l'autre de ces expressions. Nous les avons ajustées avec une équation prenant en compte les deux zones :

$$P(t) = f_{\text{gel}} P_{\text{gel}}(t) + (1 - f_{\text{gel}}) P_{\text{para}}(t) \quad (10.5)$$

où f_{gel} représente la fraction de muons sondant des moments magnétiques gelés. Nous trouvons $f_{\text{gel}} = 0.44(1)$.

Analyse du taux de dépolarisation en température : un comportement dynamique exotique

L'évolution du taux de dépolarisation montre un pic à 10(1) K caractéristique d'une transition entre un régime paramagnétique et une zone où le magnétisme est gelé (figure 10.5). Cette transition correspond à la transition ferromagnétique faible vers 10 K observée dans la susceptibilité et la chaleur spécifique. De plus, si nous continuons à abaisser la température, nous remarquons que le taux de relaxation dans la zone gelée à un comportement exotique. En effet ce dernier présente un plateau entre 8 K et 6(1) K, température en deçà de laquelle il diminue fortement vers 0. Ceci est caractéristique d'une dynamique persistante originale entre 10 K et 6(1) K, température à laquelle le magnétisme microscopique sondée par μSR devient plus conventionnel avec un gel rapide vers un état fondamental statique. Notons qu'il s'agit de la température à laquelle nous observons une ouverture FC-ZFC dans la susceptibilité macroscopique.

La persistance d'une dynamique lente que entre 10(1) K et 6(1) K est certainement due à la frustration des interactions magnétiques dans les plans kagomé. En dessous de 6(1) K le magnétisme gelé devient plus conventionnel et présente un ordre à longue distance caractérisé par des oscillations spontanées que nous analysons dans la suite.

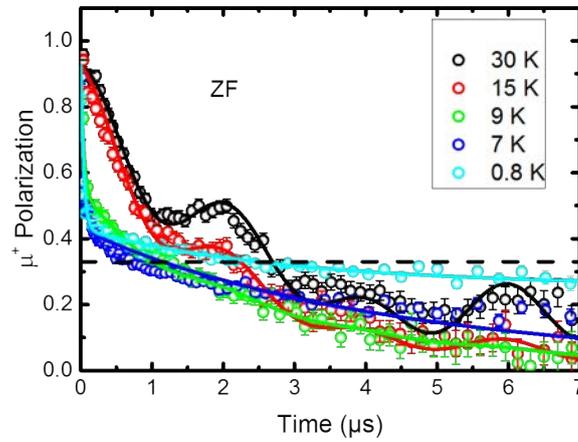


FIGURE 10.4 – Polarisation des muons à différentes températures sans appliquer de champ magnétique. Les points sont les données expérimentales et les courbes les ajustements (voir texte). La ligne horizontale pointillée représente la composante 1/3 caractéristique d'un matériau dont le magnétisme est complètement gelé.

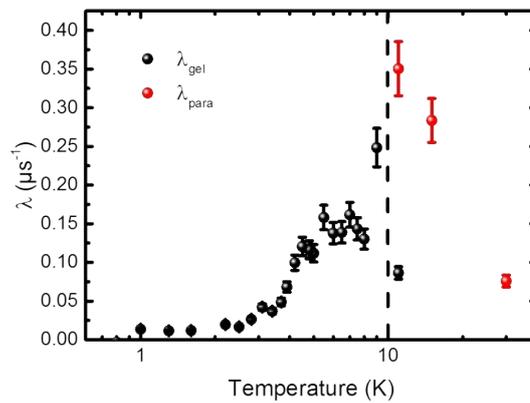


FIGURE 10.5 – Taux de dépolarisation en fonction de la température. La ligne pointillée verticale correspond au pic de chaleur spécifique à 10 K. Les points rouges représentent le taux de dépolarisation dans la zone paramagnétique, les points noirs celui dans la zone gelée.

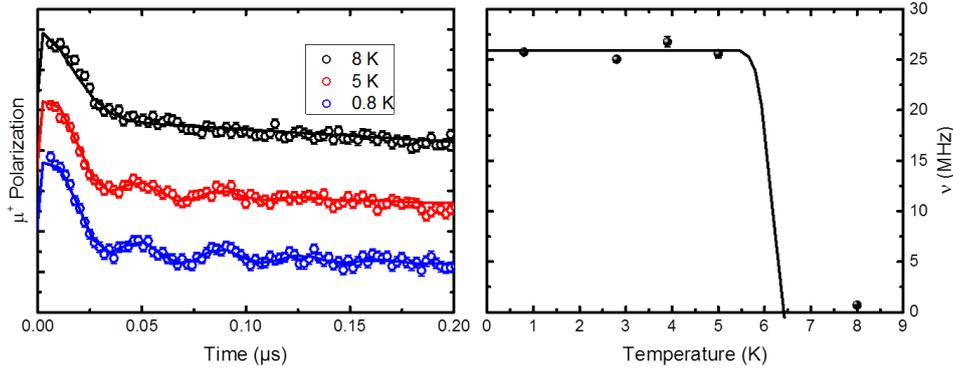


FIGURE 10.6 – Gauche : polarisation des muons sans champ appliqué à 8 K (noir), 5 K (rouge) et 0.8 K (verts) en fonction du temps entre 0 et 0.3 μs . Les courbes sont arbitrairement décalées suivant l’axe vertical pour une meilleure visibilité. Les points sont les données expérimentales et les courbes les ajustements avec l’équation (10.6). Droite : fréquence des oscillations spontanées en fonction de la température. La courbe est un guide pour les yeux permettant d’estimer la température de transition à 6.5(1.0) K.

10.2.2 Un ordre à longue distance détecté par μSR

L’une des particularité des expériences de μSR sans champ appliqué est de pouvoir détecter la présence d’ordre à longue distance. En effet, dans ce cas des oscillations spontanées, caractéristiques des champs locaux sondés, sont présentes dans les spectres de dépolarisation des muons aux temps courts. Dans le cas d’un gel de spins sous la forme verre de spins, il n’existe pas de champ local bien défini, nous n’avons donc pas d’oscillations spontanées

En dessous de 6.5(1.0) K des oscillations spontanées apparaissent et sont présentes jusqu’à la plus basse température sondée (figure 10.6). Afin d’avoir une évaluation plus fine nous avons ajusté les données expérimentales entre 0 et 0.2 μs avec :

$$P(t) = (1 - f_3) \left[\frac{2}{3} \left(f e^{-(\sigma_0 t)^2} + (1 - f) e^{-(\sigma t)^2} \cos(2\pi\nu t + \phi) \right) + \frac{e^{-\lambda_{\text{gel}} t}}{3} \right] + f_3 \quad (10.6)$$

où f_3 représente la fraction des muons ne sondant pas de champ gelés, $f e^{-(\sigma_0 t)^2}$ la fraction non oscillante permet d’ajuster la dépolarisation rapide aux temps très courts avec un taux de dépolarisation très grand, σ le taux de dépolarisation relatif aux muons qui fluctuent avec une fréquence ν et une phase ϕ et λ_{gel} un taux de dépolarisation permettant de prendre en compte les faibles champs dynamiques que les muons peuvent sonder.

Pour ajuster les données nous avons fixé $\lambda_{\text{gel}} = 0.1 \mu\text{s}^{-1}$ valeur proche de celle trouvé pour les ajustements à temps long¹. En ajustant les données à 0.8 K nous avons trouvé $f_3 = 0.20(4)$, $f = 0.86(6)$, $\sigma_0 = 43(10) \mu\text{s}^{-1}$ que nous avons fixés dans la suite en supposant qu’ils n’évoluent pas en température. Nous avons ensuite laissé ν , ϕ et σ libres afin de suivre le comportement des oscillations. Sur toute la gamme de températures

1. Notons que dans ces ajustements à temps très courts λ_{gel} et f_3 sont très corrélés.

sondées ϕ reste à peu près constant et vaut environ $-1.6(6)$ rad. À 8 K les oscillations ne sont plus décelables nous avons fixé $\sigma = 0 \mu\text{s}^{-1}$, pour les températures inférieures le taux de dépolarisation reste à peu près constant et vaut $\sigma = 10(4) \mu\text{s}^{-1}$ ce qui équivaut à une distribution de champ de $\Delta = 170(70)$ G via l'équation (voir partie II) :

$$\sigma = \frac{\gamma_\mu \Delta}{2} \quad (10.7)$$

La fréquence de rotation des muons est caractéristique du champ local H_{loc} sondé par les muons via l'équation (voir partie II) :

$$2\pi\nu = \gamma_\mu H_{\text{loc}} \quad (10.8)$$

Les oscillations spontannées observées aux basses températures (figure 10.6) prouvent qu'il existe une mise en ordre des spins à longue distance avec un champ local d'une valeur de $1800(100)$ G qui se développe de manière très rapide en dessous de $6.5(1.0)$ K. Cette transition s'effectue à une température plus basse que la transition ferromagnétique faible sondée par chaleur spécifique et susceptibilité macroscopique et est proche de la température de l'ouverture du cycle FC-ZFC.

En supposant que le couplage entre les muons et les ions vanadium se fait de façon dipolaire nous pouvons calculer la distance r entre les muons et les ions vanadium (voir partie II et III) en connaissant le moment magnétique des ions V^{3+} , m :

$$H_{\text{loc}}(\text{T}) = \frac{0.9(5)(\text{T} \cdot \mu_B^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1})m(\mu_B)}{r^3(\text{\AA}^3)} \quad (10.9)$$

où 0.9 T est le champ moyen créé par $1 \mu_B$ à 1\AA . En supposant que le moment magnétique des ions V^{3+} vaut $gS = 1.75(2) \mu_B$, d'après les mesures de Squid précédentes, nous en déduisons une distance entre les muons et les V^{3+} $r = 2.1(5) \text{\AA}$. Les muons peuvent alors se situer au centre des triangles de V^{3+} formant les plans kagomé.

10.3 Origine possible de la transition magnétique

Dans ce paragraphe, nous essayons de comprendre l'origine de la transition magnétique à 10 K vers un état ferromagnétique faible. La structure ne présentant pas de centre d'inversion entre les V^{3+} , l'anisotropie d'interaction DM peut exister dans ce composé. Celle ci pourrait induire la transition comme cela a été mis en évidence théoriquement dans les composés kagomé classiques [Elhajal *et al.*, 2002].

Nous nous intéresserons uniquement au cas le plus simple pour avoir une composante ferromagnétique faible, $D_z > 0$ (figure 10.7). La valeur de η permet alors de remonter aux composantes D_z et D_p de l'interaction DM :

$$\eta = \frac{2D_p}{\sqrt{3}J + D_z} \quad (10.10)$$

Le moment ferromagnétique faible en dessous de 10 K dans DDVF représente 10 % du moment magnétique total attendu, nous obtenons un angle d'une valeur $\eta \approx 10^\circ$. La valeur la plus faible d'interaction DM est obtenue en supposant $D_z = 0$, nous obtenons :

$$D = D_p = 0.28 J_{\text{kago}} \quad (10.11)$$

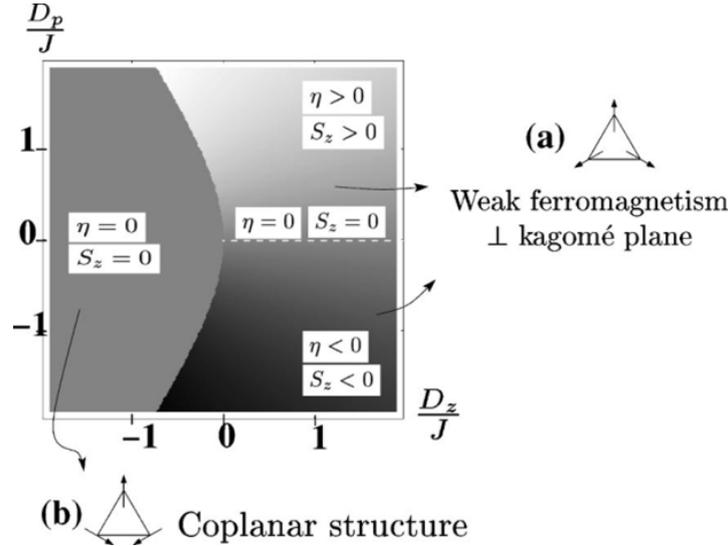


FIGURE 10.7 – Diagramme de phase selon l’interaction DM sur les composés kagomé classiques. η est l’angle entre la composante ferromagnétique faible hors du plan et les plans kagomé. Extrait de [Elhajal *et al.*, 2002]

Cette valeur d’interaction DM semble grande par rapport à celle attendue. En effet dans le cas simple où nous supposons que $D \propto \lambda$, où λ est le couplage spin orbite, nous devrions avoir une valeur d’interaction DM pour des ions V^{3+} de l’ordre de $0.01 J_{\text{kago}}$ [Abragam and Bleaney, 1986].

L’interaction DM ne semble donc pas permettre d’expliquer à elle seule la valeur de la composante ferromagnétique. Il est possible qu’elle soit à l’origine de la transition mais que d’autres anisotropies, comme une anisotropie sur site des V^{3+} , augmentent le ferromagnétisme faible. La distorsion du réseau en levant la dégénérescence classique macroscopique pourrait aussi jouer un rôle dans la transition magnétique.

10.4 Conclusion

Ainsi les expériences de μSR permettent, comme les mesures macroscopiques de susceptibilité et de chaleur spécifique, de mettre en évidence deux température de transitions. La première transition entre un comportement paramagnétique et un comportement gelé se situe vers 10 K. Il s’agit certainement de la transition ferromagnétique faible due à la distorsion du réseau de DDVF et/ou à des interactions DM [Elhajal *et al.*, 2002]. Cependant le magnétisme ne semble pas totalement gelé entre 10 K et 6 K, en effet le taux de relaxation présente un plateau dans cette zone de température caractéristique de moments magnétiques possédants une petite dynamique. Ce comportement pourrait être dû à la composante des spins parallèle aux plans kagomé qui pourrait garder un comportement légèrement dynamique. En dessous de 6 K, cette composante se gèle aussi, les moments magnétiques dans les plans kagomé sont alors complètement gelés et présentent un ordre à longue distance tridimensionnel. Il est possible que les spins s’ordonnent antiferromagnétiquement dans DDVF, probablement dans une configuration à trois sous réseaux à 120° les uns des autres. Des mesures de neutrons pourraient apporter un nouveau regard

quant à l'ordre magnétique développé dans DDVF en dessous de 6 K.

Notons que la température à laquelle les muons présente des oscillations spontanées, donc une mise en ordre à longue distance, est la températures à laquelle les mesures de susceptibilité présentent une ouverture FC-ZFC donc un désordre magnétique. Il est donc possible que les irréversibilités dans les mesures macroscopiques proviennent d'une physique de domaine une fois que l'ordre à longue distance est bien établi.

Conclusion

Cette thèse a été consacrée à l'étude expérimentale de nouveaux composés de type kagomé à base de vanadium. Pour cela nous avons utilisé, entre autres, des techniques spectroscopiques sondant le magnétisme local, la RMN et la μ SR. Les deux matériaux étudiés font partis d'une nouvelle famille de composés vanadates fluorés où les ions magnétiques de vanadium sont couplés entre eux via des ions fluor. Nous avons principalement étudié un matériau présentant un réseau magnétique formé de bicouche kagomé à base de V^{4+} ($S = 1/2$) dont les plans sont séparés par des ions V^{3+} ($S = 1$) interplans, $(NH_4)_2[C_7H_{14}N][V_7O_6F_{18}]$ (DQVOF), et plus succinctement un composé présentant un réseau magnétique de type kagomé basé sur des V^{3+} , $(NH_4)_2[C_2H_8N][V_3F_{12}]$ (DDVF).

DQVOF. Nous avons étudié ce composé afin d'avoir une meilleure compréhension de l'état fondamental des plans kagomé de spins $1/2$, en particulier en comparant nos résultats avec ceux précédemment obtenus sur l'Herbertsmithite. L'étude fine de la structure magnétique dans DQVOF a permis de mettre en évidence des déviations à l'hamiltonien de Heisenberg de spins $1/2$ différentes dans ces deux composés. En effet, les réseaux kagomé de DQVOF étant basé sur des ions V^4 , l'effet Jahn Teller et les interactions Dzyaloshinskii Moriya sont certainement moins importants dans ce composé que dans l'Herbertsmithite. DQVOF présente de plus un réseau kagomé trimérisé qui semble plus à même de stabiliser un état liquide de spins gappé. Enfin, même si les ions V^{3+} interplans semblent découplés, une petite interaction entre les ions V^{3+} et V^{4+} peut exister et affecter la physique à basse température. Il est possible de faire un lien entre cette interaction et les interactions interplans dues aux substitutions Zn/Cu dans l'Herbertsmithite.

Les mesures thermodynamiques, chaleur spécifique et susceptibilité macroscopique, de DQVOF révèlent des interactions kagomé antiferromagnétiques de l'ordre de 65 K et un comportement liquide de spins sans gap, ou avec un gap inférieur à 350 mK, comme dans le cas de l'Herbertsmithite. De plus ces études mettent en évidence une petite interaction effective de l'ordre de 1 K pour les V^{3+} . Notons que la chaleur spécifique des plans kagomé dans DQVOF semble se comporter comme celle sondée dans l'Herbertsmithite, en loi de puissance en fonction de la température, $C \propto \gamma T^\alpha$, avec des paramètres α et γ très proches dans les deux composés. Cependant, du fait de la présence des V^{3+} , les expériences macroscopiques sont difficiles à analyser, il est donc nécessaire d'utiliser des sondes locales afin d'avoir une meilleure compréhension de DQVOF.

Aucune trace de magnétisme gelé n'a été détectée par μ SR jusqu'à 20 mK. DQVOF présente donc la première caractéristique d'un état fondamental liquide de spins. Comme dans d'autres composés frustrés, dont l'Herbertsmithite, le taux de dépolarisation augmente lorsque la température diminue et présente un plateau à partir de 1 K. Les analyses poussées des différentes mesures que nous avons effectuées sur DQVOF laissent à penser

que les muons sont principalement sensibles au magnétisme des V^{3+} à basse température via un couplage dipolaire ce qui rend difficile l'étude des propriétés dynamiques des V^{4+} des plans kagomé par cette technique.

Afin d'étudier le magnétisme des V^{4+} des plans kagomé uniquement nous avons faits des expériences de RMN de ^{19}F et de ^{17}O . Ces expériences ont révélé un comportement liquide de spins sans gap dans DQVOF avec une susceptibilité à faible température très faible voire nulle et un temps de relaxation longitudinal évoluant en loi de puissance par rapport à la température, $1/T_1 \propto T^\beta$, caractéristique d'un spectre d'excitations magnétiques non gappé. L'évolution de la susceptibilité des plans kagomé de DQVOF à basse température, $T < J_{\text{kago}}/2$, est différente de celle de l'Herbertsmithite. La perte de susceptibilité est plus rapide dans DQVOF et pourrait être due à la trimérisation du réseau kagomé ou aux interactions Dzyaloshinskii Moriya (DM) plus faibles, des études théoriques plus poussées sur les composés kagomé trimérisés pourraient nous éclairer quant à cette différence. De plus, l'évolution de l'inverse du temps de relaxation dans les deux composés semble similaire avec un comportement en loi de puissance et un exposant $\beta < 1$ exotique dans les deux cas.

Ainsi, bien que DQVOF et l'Herbertsmithite présentent des déviations à l'hamiltonien de Heisenberg $S = 1/2$ différentes, ces composés possèdent un état fondamental liquide de spins sans gap. Les paramètres liés au spectre d'excitations des plans kagomé, α , β et γ sont similaires dans les deux composés. La faible valeur supposée de l'interaction Dzyaloshinskii Moriya et la trimérisation du réseau kagomé de DQVOF amènent à penser que l'absence de gap est une caractéristique assez robuste des composés kagomé de spins $1/2$. Cependant il est toujours possible que les autres déviations, notamment la présence d'interactions interplans, jouent un rôle prépondérant quant à l'absence de gap.

Il serait intéressant d'étudier le comportement de DQVOF sous champ magnétique ou sous pression afin de savoir s'il présente le même diagramme de phase que l'Herbertsmithite. De plus, de nouveaux composés de la même famille de DQVOF ont récemment été synthétisés. Ils présentent des réseaux magnétiques sous forme de bicouche kagomé et nous les avons étudié uniquement par μSR . Les analyses fines de ces expériences sont encore en cours mais les analyses préliminaires n'ont montré aucun signe de gel magnétique jusqu'à 40 mK. Des études plus approfondies de ces matériaux pourraient nous permettre de mieux comprendre les caractéristiques physiques de cette nouvelle famille de vanadates fluorés kagomé.

DDVF. Nous avons étudié ce composé afin d'avoir une meilleure compréhension de la famille des vanadates fluorés ainsi que des composés kagomé de spins 1. Ce composé présente des plans kagomé distordus à base de V^{3+} qui sont séparés entre eux par des parties organiques.

Les mesures macroscopiques de susceptibilité et de chaleur spécifique sondent un comportement magnétique complexe avec plusieurs transitions. Il semble qu'il y ait une transition ferromagnétique faible vers 10 K, caractérisée par une remontée de la susceptibilité macroscopique et un pic de chaleur spécifique, et une transition vers un état qui pourrait être verre de spins ou un état antiferromagnétique ordonné bidimensionnel à trois sous réseaux orientés à 120° les uns par rapport aux autres vers 5 K, caractérisée par une ouverture FC-ZFC dans la susceptibilité. L'analyse de la chaleur spécifique dévoile un comportement antiferromagnétique bidimensionnel qui serait en accord avec l'état or-

donné. Cependant, le pic dû à la transition ferromagnétique faible vers 10 K rend l'analyse de ces mesures incertaine. Des expériences de chaleur spécifique sous champ magnétique et à plus basse température pourraient nous permettre de mieux comprendre le spectre d'excitations de DDVF.

Les mesures de μ SR révèlent aussi un comportement magnétique complexe en température. Les mesures sans champ appliqué révèlent une transition vers 10 K, il s'agit probablement de la transition ferromagnétique faible observée dans les mesures macroscopique. Cependant des oscillations spontanées, caractéristiques d'ordre magnétique à longue distance, n'apparaissent qu'à partir de 6 K. La persistance de la dynamique entre 10 K et 6 K est probablement due à la forte frustration du matériau. Des mesures de neutrons pourraient nous permettre de mieux caractériser l'ordre magnétique dans DDVF.

Ainsi l'état fondamental de DDVF est un état ordonné, probablement antiferromagnétique bidimensionnel avec une composante ferromagnétique faible, contrairement aux prévisions théoriques. Cette différence est certainement due à la distorsion des plans kagomé et/ou à des interactions DM.

Annexe A

Dégradation des échantillons de DQVOF orientés

Comme nous l'avons évoqué dans la partie III (chapitre 8), les échantillons orientés étudiés par RMN du ^{19}F présentent une dégradation. Nous nous en sommes tout d'abord aperçu en faisant des études comparatives du temps de relaxation sondé par RMN aux forts champs magnétiques, 4 T et 8 T, sur les poudres orientées et des poudres qui n'avaient pas subi de traitement d'orientation. Des mesures d'aimantation par Squid ont par la suite confirmé sans ambiguïté la dégradation du matériau par mélange à la Stycast mais aussi à la paraffine.

Les études comparatives par RMN à 1.5 T montrent un comportement similaire sur les poudres orientées et les poudres non orientées non dégradées. Ce sont donc les seules données de RMN de ^{19}F que nous présentons dans le corps du manuscrit. Notons que ce sont les premières expériences qui ont été réalisées sur les échantillons orientés.

A.1 Une susceptibilité magnétique dégradée

La figure A.1 présente les données obtenues sur les poudres orientées dans deux directions de champ magnétique, parallèle et perpendiculaire à l'axe c , et sur les poudres non orientées. Précisons qu'il s'agit d'un échantillon provenant de la même synthèse. Afin d'estimer les paramètres liés au magnétisme des poudres orientées dégradées nous avons ajusté les données à haute température avec l'équation de susceptibilité de champ moyen :

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T + \theta} \quad (\text{A.1})$$

Nous trouvons comme valeurs $\chi_0 = 30(1).10^4 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, $C = 1.07(1) \text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ et $\theta = 22(1) \text{ K}$. Par rapport aux valeurs obtenues sur les poudres non orientées la valeur de χ_0 est plus grande et les valeurs de C et de θ sont plus faibles. Les échantillons dégradés présentent donc une perte d'aimantation et des interactions magnétiques moins fortes. Cela pourrait être dû à l'apparition de lacunes de spins à la fois sur les sites interplans et sur les sites kagomé voire même d'un changement de structure cristalline. Des analyses de l'échantillon dégradé par rayon X sont en cours pour analyser la structure cristalline de ce dernier.

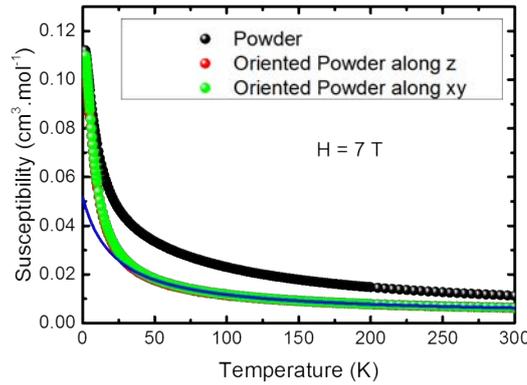


FIGURE A.1 – Susceptibilité des échantillons en fonction de la température. Les points noirs représentent les données obtenues sur les poudres non orientées, les points rouges celles obtenues sur la poudres orientées en appliquant le champ magnétique selon l’axe z , les points verts celles obtenues en appliquant le champ magnétique suivant le plan (xy) . La ligne bleue est l’ajustement des données sur les poudres orientées avec l’équation (A.1).

A.2 Comparaison des différents échantillons par des mesures de T_1 en RMN

Les expériences présentées ici ont toutes été faites sur le même spectromètre pour un champ donné. Pour les expériences sur les poudres orientées nous avons appliqué le champ magnétique extérieur parallèlement à l’axe z du matériau. Nous ne présentons ici que les courbes de l’inverse du temps de relaxation T_1 qui représentent bien la dégradation.

Les expériences menées sur les poudres orientées et les poudres non orientées sous des champs magnétiques de 4 T et 8 T sont très différentes (figure A.2). En effet, à basse température, l’inverse du temps de relaxation décroît beaucoup plus rapidement sur les poudres orientées que sur les poudres non orientées. De plus, le champ magnétique semble avoir un effet beaucoup plus important sur les poudres orientées. Ceci pourrait être dû à des interactions plus faibles dans ces dernières, les effets de saturation dus aux champs magnétiques étant alors plus importants.

À l’inverse, les expériences de RMN sous 1.5 T montrent un comportement similaire entre les poudres orientées et non orientées (figure A.2). En effet les points obtenus à 1.3 K et 4.2 K, températures pour lesquelles le comportement est très différent sous 4 T et 8 T, sont similaires sous 1.5 T.

Ainsi, il semblerait que l’orientation dégrade les poudres, entraînant une perte d’aimantation et de la valeur des interactions. Ceci pourrait être dû à une plus grande surface de poudre exposée à l’air lors de l’orientation qui pourrait s’oxyder et ainsi créer des lacunes de spins. Des expériences plus poussées, notamment de rayons X, pourraient nous permettre de mieux comprendre les mécanismes de dégradation de DQVOF. Cependant les expériences comparatives de RMN entre les poudres orientées et des poudres non dégradées sous 1.5 T montrent un comportement similaire. Il semble donc que les expériences sous 1.5 T permettent bien de sonder les propriétés magnétiques des plans kagomé

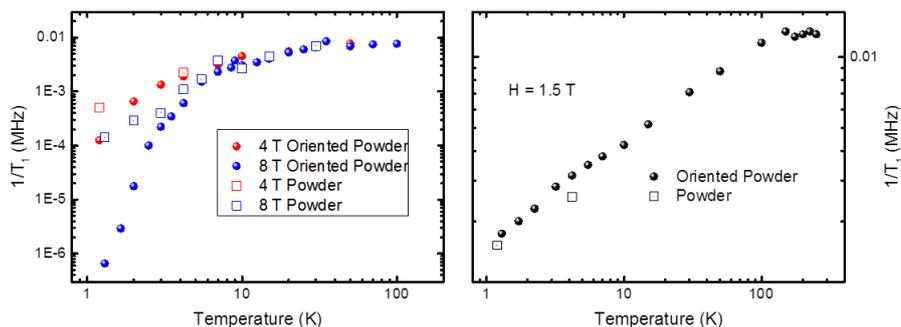


FIGURE A.2 – Gauche : inverse du temps de relaxation spin réseau en fonction de la température sous 4 T (rouge) et 8 T (bleue). Droite : inverse du temps de relaxation spin réseau en fonction de la température sous 1.5 T. Notons que l'abscisse est beaucoup plus élargie qu'à gauche. Pour les deux figures les cercles pleins représentent les données que nous avons obtenues sur les poudres orientées, les carrés creux celles obtenues sur les poudres non orientées.

dans DQVOF même sur les poudres orientées.

Notons de plus que nous avons mesuré la susceptibilité macroscopique des poudres enrichies en ^{17}O avant et après les expériences de RMN, ces expériences n'ont révélé aucune dégradation des poudres mais mettent en évidence une phase parasite à basse température comme observée dans le chapitre 8.

Annexe B

Calcul de l'interaction dipolaire entre les ions V^{4+} et les ions fluor des plans kagomé

Pour mieux comprendre l'origine du tenseur axial nous avons calculé la contribution dipolaire directe due aux champs créés par les V^{4+} sur les ions F_2 et F_3 des plans kagomé (voir chapitre 8) donnée, dans les unités cgs, par :

$$\vec{H}^{\text{calc}} = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r}/|r|^2 - \vec{\mu}}{r^3} \quad (\text{B.1})$$

où \vec{r} représente la distance entre les ions fluor et les ions vanadium et $\vec{\mu}$ le moment magnétique des ions V^{4+} . Nous avons calculé numériquement le moment magnétique dipolaire créé par tous les ions V^{4+} sur les différents ions fluor en sommant tous les moments créés par chaque ions V^{4+} dans une sphère de rayon 100 Å, pour atteindre la convergence, centrée sur chaque ion fluor.

Les valeurs obtenues, dans le repère (XYZ) orthogonal où Z est l'axe c du matériau, sont légèrement différentes pour les ions F_2 et F_3 ¹. Pour un moment magnétique $\vec{\mu}$ complètement polarisé suivant X , Y ou Z de 1 μ_B nous obtenons :

$$\overline{H}_{F_2}^{\text{calc}}(\text{Oe}) = \begin{pmatrix} 1066 & 0 & 0 \\ 0 & 1066 & 0 \\ 0 & 0 & -2132 \end{pmatrix} \quad \overline{H}_{F_3}^{\text{calc}}(\text{Oe}) = \begin{pmatrix} 1446 & 0 & 0 \\ 0 & 1446 & 0 \\ 0 & 0 & -2892 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Sachant que nous ne résolvons pas les raies des ions F_2 et F_3 séparément, nous avons moyenné ces deux valeurs et avons donc utilisé :

$$\overline{H}_{F_{\text{kago}}}^{\text{calc}}(\text{Oe}) = \begin{pmatrix} 1256(190) & 0 & 0 \\ 0 & 1256(190) & 0 \\ 0 & 0 & -2512(380) \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

1. Les trois ions F_2 (respectivement F_3) d'un même triangle ont chacun une base locale propre. Nous présentons ici les résultats de la moyenne de poudre qui sont diagonaux dans XYZ

Les moments magnétiques des ions V^{4+} sont donnés par la susceptibilité des vanadiums des plans kagomé, $\chi_{V^{4+}}$ via l'équation :

$$\vec{\mu} = \frac{\chi_{V^{4+}} \vec{H}_0}{\mathcal{N}_A} \quad (\text{B.4})$$

En pondérant les résultats obtenus pour des moments magnétiques de $1 \mu_B$ par cette équation nous trouvons le champ magnétique dipolaire réel créé en moyenne par les ions V^{4+} sur les fluors F_2 et F_3

$$\overline{H}_{\text{loc}} = \overline{H}_{\text{Fkago}}^{\text{calc}} \cdot \frac{\chi_{V^{4+}} H_0}{\mathcal{N}_A \mu_B} \quad (\text{B.5})$$

$$\overline{\mathcal{A}}^{\text{dipolaire}} = \overline{H}_{\text{Fkago}}^{\text{calc}} \quad (\text{B.6})$$

Nous obtenons alors comme valeur de couplage dipolaire :

$$\overline{\mathcal{A}}^{\text{dipolaire}} (\text{kOe} \cdot \mu_B^{-1}) = \begin{pmatrix} 1.26(19) & 0 & 0 \\ 0 & 1.26(19) & 0 \\ 0 & 0 & -2.51(38) \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

En soustrayant ces valeurs à celles des valeurs diagonales du tenseur hyperfin expérimental nous trouvons :

$$\overline{\mathcal{A}}_{hf} (\text{kOe} \cdot \mu_B^{-1}) = \begin{pmatrix} -7.4(8) & 0 & 0 \\ 0 & +8.5(9) & 0 \\ 0 & 0 & -5.2(6) \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

Par rapport aux valeurs trouvées précédemment seule la valeur axiale change et nous obtenons $\mathcal{A}_{hf}^{\text{axial}} = -1.9(5) \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$. Cette valeur est plus faible que celle précédemment obtenue mais non négligeable. La partie axiale du tenseur de couplage hyperfin obtenue expérimentalement est donc en partie due à un couplage dipolaire d'origine hyperfine (interaction dipolaire des orbitales $2p$ et des noyaux) et en partie due au champs dipolaire direct créé par les ions V^{4+} environnants.

Notons que dans le calcul du champ dipolaire nous avons supposé que le champ démagnétisant s'oppose totalement au champ de Lorentz ce qui est le cas lorsque l'échantillon présente une forme sphérique [Lee *et al.*, 1998]. Il est cependant probable que ces champs aient une contribution différente non négligeable qui est difficile d'évaluer ici. Des études sur des monocristaux, qui n'existent pas à l'heure actuelle, possédant une forme bien définie, nous permettraient de connaître les champs démagnétisant avec précision et donc l'origine de la partie axiale du tenseur hyperfin dans DQVOF avec plus de certitudes.

Annexe C

Comparaison des théories de relaxation de Redfield et de Moriya dans la limite paramagnétique

Dans le manuscrit comme dans la littérature, deux approches différentes sont utilisées pour calculer le taux de relaxation spin réseau ($1/T_1$) en RMN ou en μ SR. La théorie de Moriya [Moriya, 1956] qui donne en champ nul (équation (3.56) du manuscrit) :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\sqrt{2\pi}\gamma_n^2 g^2 \mathcal{A}_{hf}^2 S(S+1)}{3z_1\omega_e} \quad (\text{C.1})$$

et la théorie de Redfield [Bloembergen *et al.*, 1948] qui conduit à (équation (4.19) du manuscrit pour les expériences de μ SR) :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_\mu^2 \langle H_{loc} \rangle^2 \nu}{\nu^2 + \omega_L^2} \quad (\text{C.2})$$

où ω_L est la pulsation de Larmor. Nous cherchons ici à faire le lien entre ces deux théories et en particulier à relier les deux paramètres de fluctuations ν et ω_e .

Les deux théories ne prennent pas les mêmes postulats de départ. La théorie de Redfield part de l'approximation Markovienne pour des champs fluctuants, nous obtenons alors comme fonction de corrélation spin-spin :

$$\langle S(t)S \rangle \propto S^2 e^{-\nu t} \quad (\text{C.3})$$

nous obtenons alors par transformée de Fourier :

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{2\nu}{\nu^2 + \omega_L^2} \quad (\text{C.4})$$

soit dans la limite où $\nu \gg \omega_L$:

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{2}{\nu} (1 - (\omega_L/\nu)^2) \quad (\text{C.5})$$

Dans le cas de théorie de Moriya, la fonction de corrélation spin-spin est calculée à partir de l'hamiltonien d'interaction et est alors :

$$\langle S(t)S \rangle \propto S^2 e^{-\omega_e^2 t^2 / 2} \quad (\text{C.6})$$

avec ω_e valant (équation (3.57) du manuscrit)

$$\frac{k_B J}{\hbar} \sqrt{\frac{2}{3}} z S(S+1) \quad (\text{C.7})$$

La transformée de Fourier à la fréquence de Larmor donne :

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\omega_e^2 t^2 / 2 + i\omega_L t} dt \\ = & \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\omega_e^2 / 2 [(t - i\omega_L / \omega_e)^2 + \omega_L^2 / \omega_e^4]} dt \\ = & e^{-\omega_L^2 / 2\omega_e^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\omega_e^2 t^2 / 2} dt \\ = & \frac{\sqrt{2\pi}}{\omega_e} e^{-\omega_L^2 / 2\omega_e^2} \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Nous obtenons donc directement la relation de Moriya pour le temps de relaxation spin réseau multiplié par un préfacteur dépendant du champ magnétique :

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\sqrt{2\pi}}{\omega_e} e^{-\omega_L^2 / 2\omega_e^2} \propto \frac{\sqrt{2\pi}}{\omega_e} (1 - (\omega_L / \sqrt{2}\omega_e)^2) \quad (\text{C.9})$$

Si nous comparons les équations (C.5) et (C.9) en champ nul ($\omega_L = 0$) nous obtenons alors :

$$\nu = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \omega_e \quad (\text{C.10})$$

Bibliographie

- Abragam, A., 1961, *The principles of nuclear magnetism* (Clarendon Press - Oxford).
- Abragam, A., and B. Bleaney, 1986, *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions* (Dover Publication INC,).
- Aidoudi, F. H., 2012, *Extending Ionothermal Synthesis*, Ph.D. thesis, University of Saint Andrews.
- Aidoudi, F. H., D. W. Aldous, R. J. Goff, A. M. Z. Slawin, J. P. Attfield, R. E. Morris, and P. Lightfoot, 2011, *Nat. Chem.* **3**, 801.
- Aidoudi, F. H., L. J. Downie, R. E. Morris, M. A. De Vries, and P. Lightfoot, 2014, *Dalt. Trans.* **43**, 6304.
- Aldous, D. W., N. F. Stephens, and P. Lightfoot, 2007, *Dalt. Trans.* , 4207.
- Anderson, P. W., 1973, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153.
- Anderson, P. W., 1987, *Science* (80-.). **235**, 1196.
- Asaba, T., T. H. Han, B. J. Lawson, F. Yu, C. Tinsman, Z. Xiang, G. Li, Y. S. Lee, and L. Li, 2014, *Phys. Rev. B* **90**, 064417.
- Ashcroft, N. W., and N. D. Mermin, 1976, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing).
- Awaga, K., T. Inabe, Y. Maruyama, T. Nakamura, and M. Matsumoto, 1992, *Chem. Phys. Lett.* **195**, 21.
- Balents, L., 2010, *Nature* **464**, 199.
- Becca, F., 2014, *An introduction to quantum spin liquids general definitions and physical properties* (Présentation orale, International School Probing Macroscopic Quantum Phenomena, Königstein), URL <http://users.physik.fu-berlin.de/~pelster/Koenigstein/becca1.pdf>.
- Bernu, B., and C. Lhuillier, 2015, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 057201.
- Bernu, B., C. Lhuillier, E. Kermarrec, F. Bert, P. Mendels, R. H. Colman, and A. Wills, 2013, *Phys. Rev. B* **87**, 155107.

- Bert, F., 2011, *Liquides de Spins sur le Réseau Kagome* (Habilitation à diriger des recherches Université Paris Sud).
- Bert, F., D. Bono, P. Mendels, F. Ladieu, F. Duc, J. C. Trombe, and P. Millet, 2005, Phys. Rev. Lett. **95**, 087203.
- Bert, F., D. Bono, P. Mendels, J. C. Trombe, P. Millet, A. Amato, C. Baines, and A. Hillier, 2004, J. Phys. Condens. Matter **16**, S829.
- Bert, F., P. Mendels, A. Olariu, N. Blanchard, G. Collin, A. Amato, C. Baines, and A. D. Hillier, 2006, Phys. Rev. Lett. **97**, 117203.
- Bert, F., S. Nakamae, F. Ladieu, D. Hote, P. Bonville, F. Duc, J. C. Trombe, and P. Mendels, 2007, Phys. Rev. B **76**, 132411.
- Bethe, H., 1931, Zeitschrift fuer Phys. **71**, 205.
- Bloembergen, N., E. M. Purcell, and R. V. Pound, 1948, Physical Review **73**, 679.
- Bono, D., 2004, *Etude par RMN et MuSR des composés antiferromagnétiques frustrés à géométrie de bicouche kagomé*, Ph.D. thesis, Université Paris-Sud.
- Braithwaite, R. S. W., K. Mereiter, W. H. Paar, and A. M. Clark, 2004, Mineral. Mag. **68**.
- Brewer, J. H., R. F. Kiefl, J. F. Carolan, P. Dosanjh, W. N. Hardy, S. R. Kreitzman, Q. Li, T. M. Riseman, P. Schleger, H. Zhou, E. J. Ansaldo, D. R. Noakes, *et al.*, 1991, Hyperfine Interact. **63**, 177.
- Brewer, J. H., S. R. Kreitzman, D. R. Noakes, E. J. Ansaldo, D. R. Harshman, and R. Keitel, 1986, Phys. Rev. B **33**, 7813.
- Carretta, P., N. Papinutto, R. Melzi, P. Millet, S. Gonthier, P. Mendels, and P. Wzietek, 2004, J. Phys. Condens. Matter **16**, S849.
- Cépas, O., C. M. Fong, P. W. Leung, and C. Lhuillier, 2008a, **78**, 140405.
- Cépas, O., J. O. Haerter, and C. Lhuillier, 2008b, Phys. Rev. B **77**, 172406.
- Chakraverty, B. K., M. J. Sienko, and J. Bonnerot, 1978, Phys. Rev. B **17**, 3781.
- Changlani, H. J., and A. M. Läuchli, 2015, Phys. Rev. B **91**, 100407(R).
- Chu, S., P. Müller, D. G. Nocera, and Y. S. Lee, 2011, Appl. Phys. Lett. **98**, 092508.
- Clark, L., J. C. Orain, F. Bert, M. A. De Vries, F. H. Aidoudi, R. E. Morris, P. Lightfoot, J. S. Lord, M. T. F. Telling, P. Bonville, J. P. Attfield, P. Mendels, *et al.*, 2013, Phys. Rev. Lett. **110**, 207208.
- Clark, W. G., M. E. Hanson, F. Lefloch, and P. Ségransan, 1995, Rev. Sci. Instrum. **66**, 2453.

- Coffey, D., T. M. Rice, and F. C. Zhang, 1991, Phys. Rev. B **44**, 10112.
- Colman, R., A. Sinclair, and A. Wills, 2011a, Chem. Mater. **23**, 1811.
- Colman, R. H., F. Bert, D. Boldrin, A. D. Hillier, P. Manuel, P. Mendels, and A. Wills, 2011b, Phys. Rev. B **83**, 180416(R).
- Colman, R. H., C. Ritter, and A. Wills, 2008, Chem. Mater. **20**, 6887.
- Colman, R. H., A. Sinclair, and A. Wills, 2010, Chem. Mater. **22**, 5774.
- De Vries, M. a., K. V. Kamenev, W. Kockelmann, J. Sanchez-Benitez, and A. Harrison, 2008, Phys. Rev. Lett. **100**, 157205.
- De Vries, M. A., J. R. Stewart, P. Deen, J. Piatek, G. J. Nilsen, H. M. Rønnow, and A. Harrison, 2009, Phys. Rev. Lett. **103**, 237201.
- Depenbrock, S., I. P. Mcculloch, and U. Schollwöck, 2012, Phys. Rev. Lett. **109**, 067201.
- Dzyaloshinsky, I., 1958, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241.
- Elhajal, M., B. Canals, and C. Lacroix, 2002, Phys. Rev. B **66**, 014422.
- Elstner, N., and A. P. Young, 1994, Phys. Rev. B **50**, 6871.
- Enderle, M., B. Fåk, H. J. Mikeska, R. K. Kremer, A. Prokofiev, and W. Assmus, 2010, Phys. Rev. Lett. **104**, 237207.
- Evenbly, G., and G. Vidal, 2010, Phys. Rev. Lett. **104**, 1.
- Fåk, B., E. Kermarrec, L. Messio, B. Bernu, C. Lhuillier, F. Bert, P. Mendels, B. Koteswararao, F. Bouquet, J. Ollivier, A. D. Hillier, A. Amato, *et al.*, 2012, Phys. Rev. Lett. **109**, 037208.
- Freedman, D. E., T. H. Han, A. Prodi, P. Müller, Q. Z. Huang, Y. S. Chen, S. M. Webb, Y. S. Lee, T. M. McQueen, and D. G. Nocera, 2010, J. Am. Chem. Soc. **132**, 16185.
- Fukaya, A., 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, *et al.*, 2003, Phys. Rev. Lett. **91**, 207603.
- Ge, Q. Q., H. C. Xu, X. P. Shen, M. Xia, B. P. Xie, F. Chen, Y. Zhang, R. Kato, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, M. Matsunami, S. Kimura, *et al.*, 2014, Phys. Rev. B **89**, 075105.
- Gerig, J. T., 2001, Biophys. Textb. Online , 1.
- Giri, S., K. Ghoshray, A. Ghoshray, and N. Chatterjee, 1996, Phys. Rev. B **54**, 411.
- Giri, S., K. Ghoshray, A. Ghoshray, and N. Chatterjee, 1997, Phys. Rev. B **56**, 3347.
- Grohol, D., D. Papoutsakis, and D. G. Nocera, 2001, Angew. Chemie Int. Ed. **40**, 1519.

- Han, T. H., J. S. Helton, S. Chu, D. G. Nocera, J. A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm, and Y. S. Lee, 2012, *Nature* **492**, 406.
- Han, T. H., J. S. Helton, S. Chu, A. Prodi, D. Singh, C. Mazzoli, P. Müller, D. G. Nocera, and Y. S. Lee, 2011, *Phys. Rev. B* **83**, 100402(R).
- Han, T. H., J. Singleton, and J. A. Schlueter, 2014, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 227203.
- Hara, S., H. Sato, and Y. Narumi, 2012, *J. Phys. Soc. Japan* **81**, 073707.
- Hayano, R. S., Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki, and R. Kubo, 1979, *Phys. Rev. B* **20**, 850.
- Helton, J. S., K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Qiu, D. G. Nocera, and Y. S. Lee, 2010, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 147201.
- Helton, J. S., 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, and Y. S. Lee, 2007, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 107204.
- Henley, C. L., 2009, *Phys. Rev. B* **80**, 180401(R).
- Hermele, M., Y. Ran, P. A. Lee, and X. G. Wen, 2008, *Phys. Rev. B* **77**, 224413.
- Hida, K., 2000, *J. Phys. Soc. Japan* **69**, 4003.
- Hida, K., 2001, *J. Phys. Soc. Japan* **70**, 3673.
- Himeur, F., P. K. Allan, S. J. Teat, R. J. Goff, R. E. Morris, and P. Lightfoot, 2010, *Dalt. Trans.* **39**, 6031.
- Hiroi, Z., M. Hanawa, N. Kobayashi, M. Nohara, H. Takagi, Y. Kato, and M. Takigawa, 2001, *J. Phys. Soc. Japan* **70**, 3377.
- Huse, D., and A. D. Rutenberg, 1992, *Phys. Rev. B* **45**, 7536(R).
- Hwang, J. S., K. J. Lin, and C. Tien, 1997, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 94.
- Imai, T., M. Fu, T. H. Han, and Y. S. Lee, 2011, *Phys. Rev. B* **84**, 020411(R).
- Imai, T., E. A. Nytko, B. M. Bartlett, M. P. Shores, and D. G. Nocera, 2008, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 077203.
- Iqbal, Y., 2012, *Spin liquids in quantum antiferromagnetic models on two dimensional frustrated lattices.*, Ph.D. thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- Iqbal, Y., F. Becca, S. Sorella, and D. Poilblanc, 2013, *Phys. Rev. B* **87**, 060405(R).
- Iqbal, Y., D. Poilblanc, and F. Becca, 2014, *Phys. Rev. B* **89**, 020407(R).
- Itou, T., A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura, and R. Kato, 2008, *Phys. Rev. B* **77**, 104413.

- Itou, T., K. Yamashita, M. Nishiyama, A. Oyamada, S. Maegawa, K. Kubo, and R. Kato, 2011, Phys. Rev. B **84**, 094405.
- Ivanshin, V., V. Yushankhai, J. Sichelschmidt, D. Zakharov, E. Kaul, and C. Geibel, 2003, Phys. Rev. B **68**, 064404.
- Janson, O., 2014, *Microscopic magnetic modeling for the spin-1/2 kagome compound (NH₄)₂[C₇H₁₄N][V₇O₆F₁₈]* (Poster à Highly Frustrated Magnetism Conference 2014).
- Jeong, M., F. Bert, P. Mendels, F. Duc, J. C. Trombe, M. A. De Vries, and A. Harrison, 2011, Phys. Rev. Lett. **107**, 237201.
- Jiang, H. C., Z. Y. Weng, and D. N. Sheng, 2008, Phys. Rev. Lett. **101**, 117203.
- Jiang, H. C., H. Yao, and L. Balents, 2012, Phys. Rev. B **86**, 024424.
- Keren, A., 1994, Phys. Rev. B **50**, 10039.
- Kermarrec, E., 2012, *Nouveaux états quantiques de spin induits par frustration magnétique sur le réseau kagome*, Ph.D. thesis, Université Paris Sud.
- Kermarrec, E., P. Mendels, F. Bert, R. H. Colman, A. Wills, P. Strobel, P. Bonville, A. D. Hillier, and A. Amato, 2011, Phys. Rev. B **84**, 100401(R).
- Kermarrec, E., A. Zorko, F. Bert, R. H. Colman, B. Koteswararao, F. Bouquet, P. Bonville, A. D. Hillier, A. Amato, J. Van Tol, A. Ozarowski, A. Wills, *et al.*, 2014, Phys. Rev. B **90**, 205103.
- Kittel, C., 1966, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley).
- Klanjšek, M., D. Arčon, A. Sans, P. Adler, M. Jansen, and C. Felser, 2015, Phys. Rev. Lett. **115**, 057205.
- Komatsu, T., N. Matsukawa, T. Inoue, and G. Saito, 1996, J. Phys. Soc. Japan **65**, 1340.
- Kozlenko, D. P., A. F. Kusmartseva, E. V. Lukin, D. A. Keen, W. G. Marshall, M. A. De Vries, and K. V. Kamenev, 2012, Phys. Rev. Lett. **108**, 187207.
- Kubo, R., 1981, Hyperfine Interact. **8**, 731.
- Lacroix, C., P. Mendels, and F. Mila (eds.), 2011, *Introduction to Frustrated Magnetism* (Springer Berlin Heidelberg).
- Lake, B., D. A. Tennant, C. D. Frost, and S. E. Nagler, 2005, Nat. Mater. **4**, 329.
- Laplace, Y., 2011, *Etude par RMN du magnétisme et de la supraconductivité dans les pnictures de Fer*, Ph.D. thesis, Université Paris Sud.
- Läuchli, A. M., J. Sudan, and E. S. Sørensen, 2011, Phys. Rev. B **83**, 212401.
- Lecheminant, P., 1995, *Les antiferromagnétiques quantiques frustrés à deux dimensions*, Ph.D. thesis, Université Paris 6.

- Lecheminant, P., B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre, and P. Sindzingre, 1997, Phys. Rev. B **56**, 2521.
- Lee, S. H., H. Kikuchi, Y. Qiu, B. Lake, Q. Huang, K. Habicht, and K. Kiefer, 2007, Nat. Mater. **6**, 853.
- Lee, S. L., S. H. Kilcoyne, and R. Cywinski (eds.), 1998, *Muon Science : Muons in Physics, Chemistry and Materials* (IOP Publishing).
- Lepetit, M. B., 2015, Commun. Privée .
- Li, Y., B. Pan, S. Li, W. Tong, L. Ling, Z. Yang, J. Wang, Z. Chen, Z. Wu, and Q. Zhang, 2014, New J. Phys. **16**, 093011.
- Limot, L., P. Mendels, G. Collin, C. Mordelli, B. Ouladdiaf, H. Mutka, N. Blanchard, and M. Mekata, 2002, Phys. Rev. B **65**, 144447.
- Liu, Z., X. Zou, J. W. Mei, and F. Liu, 2015, Arxiv Cond-Mat .
- Mambrini, M., and F. Mila, 2000, Eur. Phys. J. B **17**, 651.
- Manna, R. S., M. De Souza, A. Brühl, J. A. Schlueter, and M. Lang, 2010, Phys. Rev. Lett. **104**, 016403.
- Matsushita, T., N. Hamaguchi, K. Shimizu, N. Wada, W. Fujita, K. Awaga, A. Yamaguchi, and H. Ishimoto, 2010, J. Phys. Soc. Japan **79**, 093701.
- McMullen, T., and E. Zaremba, 1978, Phys. Rev. B **18**, 3026.
- McQueen, T. M., T. H. Han, D. E. Freedman, P. W. Stephens, Y. S. Lee, and D. G. Nocera, 2011, J. Solid State Chem. **184**, 3319.
- Mendels, P., and F. Bert, 2011, J. Phys. Conf. Ser. **320**, 012004.
- Mendels, P., F. Bert, M. A. De Vries, A. Olariu, A. Harrison, F. Duc, J. C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato, and C. Baines, 2007, Phys. Rev. Lett. **98**, 077204.
- Mermin, N. D., and H. Wagner, 1966, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133.
- Messio, L., O. Cépas, and C. Lhuillier, 2010, Phys. Rev. B **81**, 064428.
- Messio, L., C. Lhuillier, and G. Misguich, 2011, Phys. Rev. B **83**, 184401.
- Miiller, W., M. Christensen, A. Khan, N. Sharma, R. B. Macquart, M. Avdeev, G. J. McIntyre, R. O. Piltz, and C. D. Ling, 2011, Chem. Mater. **23**, 1315.
- Mila, F., 1998, Phys. Rev. Lett. **81**, 2356.
- Misguich, G., 2007, *2D quantum magnetism and spin liquids* (Présentation Orale, School and Workshop on Highly Frustrated Magnets and Strongly Correlated System, Trieste), URL <http://indico.ictp.it/event/a06210/session/45/contribution/33/material/0/0.pdf>.

- Misguich, G., and B. Bernu, 2005, Phys. Rev. B **71**, 014417.
- Misguich, G., and P. Sindzingre, 2007, Eur. Phys. J. B **309**, 305.
- Möller, J. S., P. Bonfà, D. Ceresoli, F. Bernardini, S. J. Blundell, T. Lancaster, R. De Renzi, N. Marzari, I. Watanabe, S. Sulaiman, and M. I. Mohamed-Ibrahim, 2013, Phys. Scr. **88**, 068510.
- Moriya, T., 1956, Prog. Theretical Phys. **16**, 23.
- Moriya, T., 1960, Phys. Rev. **120**, 91.
- Moriya, T., 1963, J. Phys. Soc. Japan **18**, 516.
- Mourigal, M., M. Enderle, A. Klopfferpieper, J. S. Caux, A. Stunault, and H. M. Rønnow, 2013, Nat. Phys. **9**, 435.
- Nagel, H., and H. Goretzki, 1975, J. Phys. Chem. Solids **36**, 431.
- Nakamura, Y., R. Kato, and H. Kishida, 2015, J. Phys. Soc. Japan **84**, 044715.
- Nakano, H., and T. Sakai, 2011, J. Phys. Soc. Japan **80**, 053704.
- Narita, K., J. Umeda, and H. Kusumoto, 1966, J. Chem. Phys. **44**, 2719.
- Nilsen, G. J., M. A. De Vries, J. R. Stewart, A. Harrison, and H. M. Rønnow, 2013, J. Phys. Condens. Matter **25**, 106001.
- Nishimoto, S., N. Shibata, and C. Hotta, 2013, Nat. Commun. **4**, 2287.
- Ofer, O., A. Keren, J. H. Brewer, T. H. Han, and Y. S. Lee, 2011, J. Phys. Condens. Matter **23**, 164207.
- Ohira, S., Y. Shimizu, K. Kanoda, and G. Saito, 2006, J. Low Temp. Phys. **142**, 153.
- Olariu, A., 2007, *Antiferromagnetisme frustré a deux dimensions : de la géométrie triangulaire dans NaCrO₂ a la géométrie kagome dans Cu₃Zn(OH)₆Cl₂*, Ph.D. thesis, Université Paris Sud.
- Olariu, A., P. Mendels, F. Bert, F. Duc, J. C. Trombe, M. A. de Vries, and A. Harrison, 2008, Phys. Rev. Lett. **100**, 087202.
- Orain, J. C., L. Clark, F. Bert, P. Mendels, J. P. Attfield, F. H. Aidoudi, R. E. Morris, P. Lightfoot, A. Amato, and C. Baines, 2014, J. Phys. Conf. Ser. **551**, 012004.
- Padmalekha, K., M. Blankenhorn, T. Ivek, L. Bogani, J. A. Schlueter, and M. Dressel, 2015, Phys. B Condens. Matter **460**, 211.
- Papoutsakis, D., D. Grohol, and D. G. Nocera, 2002, J. Am. Chem. Soc. **124**, 2647.
- Pilon, D. V., C. H. Lui, T. H. Han, D. Shrekenhamer, A. J. Frenzel, W. J. Padilla, Y. S. Lee, and N. Gedik, 2013, Phys. Rev. Lett. **111**, 127401.

- Poirier, M., M. O. Proulx, and R. Kato, 2014, Phys. Rev. B **90**, 045147.
- Potter, A. C., T. Senthil, and P. A. Lee, 2013, Phys. Rev. B **87**, 245106.
- Pratt, F. L., P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, S. Ohira-Kawamura, C. Baines, Y. Shimizu, K. Kanoda, I. Watanabe, and G. Saito, 2011, Nature **471**, 612.
- Quilliam, J. A., F. Bert, R. H. Colman, D. Boldrin, A. Wills, and P. Mendels, 2011, Phys. Rev. B **84**, 180401(R).
- Ran, Y., M. Hermele, P. A. Lee, and X. G. Wen, 2007, Phys. Rev. Lett. **98**, 117205.
- Ropka, Z., and R. Radwanski, 2006, Phys. B Condens. Matter **378-380**, 301.
- Ruitenbeek, M., A. J. Van Dillen, F. M. F. De Groot, I. E. Wachs, J. W. Geus, and D. C. Koningsberger, 2000, Top. Catal. **10**, 241.
- Sauzade, M., J. Pontnau, P. Lesas, and D. Silhouette, 1966, Phys. Lett. **19**, 617.
- Schiffer, P., and I. Daruka, 1997, Phys. Rev. B **56**, 13712.
- Selwood, P. W., 1956, *Magnetochemistry* (Interscience Publisher), second edi edition.
- Sheo, H., 2010, JPSJ Online-News Comments .
- Shimizu, Y., K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, 2003, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001.
- Shimizu, Y., K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, 2006, Phys. Rev. B **73**, 140407(R).
- Shores, M. P., E. A. Nytko, B. M. Bartlett, and D. G. Nocera, 2005, J. Am. Chem. Soc. **127**, 13462.
- Singh, R. R. P., and D. A. Huse, 2008, Phys. Rev. B **77**, 144415.
- Slichter, C. P., 1978, *Principles of magnetic resonance* (Springer Berlin Heidelberg), second rev edition.
- Sonier, J., 2002, Broch. MuSR .
- Strasser, P., Y. Ikedo, S. Makimura, J. Nakamura, K. Nishiyama, K. Shimomura, H. Fujimori, T. Adachi, A. Koda, N. Kawamura, Y. Kobayashi, W. Higemoto, *et al.*, 2014, J. Phys. Conf. Ser. **551**, 012065.
- Suter, A., M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, 1998, J. Phys. Condens. Matter **10**, 5977, ISSN 09538984.
- Thede, M., A. Mannig, M. Månsson, D. Hübner, R. Khasanov, E. Morenzoni, and A. Zheludev, 2014, Phys. Rev. Lett. **112**, 087204, ISSN 00319007.

- Tietze, T., P. Audehm, Y. C. Chen, G. Schütz, B. B. Straumal, S. G. Protasova, A. A. Mazilkin, P. B. Straumal, T. Prokscha, H. Luetkens, Z. Salman, A. Suter, *et al.*, 2015, *Sci. Rep.* **5**, 8871.
- Toulouse, G., 1977, *Commun. Phys.* **2**, 115.
- Tsirlin, A. A., and H. Rosner, 2009, *Phys. Rev. B* **79**, 214417.
- Uemura, Y. J., T. Yamazaki, D. R. Harshman, M. Senba, and E. J. Ansaldo, 1985, *Phys. Rev. B* **31**, 546.
- Valenti, R., C. Gros, and W. Brenig, 2000, *Phys. Rev. B* **62**, 14164.
- Wannier, G. H., 1950, *Phys. Rev.* **79**, 357.
- Watanabe, I., N. Wada, H. Yano, T. Okuno, K. Awaga, S. Ohira, K. Nishiyama, and K. Nagamine, 1998, *Phys. Rev. B* **58**, 2438.
- Wen, X. G., 2002, *Phys. Rev. B* **65**, 165113.
- Wheeler, E. M., B. Lake, A. T. M. N. Islam, M. Reehuis, P. Steffens, T. Guidi, and A. H. Hill, 2010, *Phys. Rev. B* **82**, 140406(R).
- Wulferding, D., P. Lemmens, P. Scheib, J. Röder, P. Mendels, S. Chu, T. H. Han, and Y. S. Lee, 2010, *Phys. Rev. B* **82**, 144412.
- Wulferding, D., P. Lemmens, H. Yoshida, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, 2012, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 185602.
- Xiang, H. J., E. J. Kan, M. H. Whangbo, C. Lee, S. H. Wei, and X. G. Gong, 2011, *Phys. Rev. B* **83**, 174402.
- Yamashita, M., N. Nakata, Y. Kasahara, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, S. Fujimoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, 2008a, *Nat. Phys.* **5**, 44.
- Yamashita, M., T. Shibauchi, and Y. Matsuda, 2012, *ChemPhysChem* **13**, 74.
- Yamashita, S., Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda, 2008b, *Nat. Phys.* **4**, 459.
- Yamashita, S., T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, and R. Kato, 2011, *Nat. Commun.* **2**, 275.
- Yan, S., D. A. Huse, and S. R. White, 2011, *Science* (80-.). **332**, 1173.
- Yaouanc, A., and P. Dalmas de Réotier, 2011, *Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance* (International Series of Monographs on Physics).
- Zhitomirsky, M., 2005, *Phys. Rev. B* **71**, 214413.
- Zhou, J. S., Y. Ren, J. Q. Yan, J. Mitchell, and J. Goodenough, 2008a, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 046401.

Zhou, Y., P. A. Lee, T. K. Ng, and F. C. Zhang, 2008b, Phys. Rev. Lett. **101**, 197201.

Zorko, A., 2013, Unpublished .

Zorko, A., S. Nellutla, J. Van Tol, L. C. Brunel, F. Bert, F. Duc, J. C. Trombe, M. A. De Vries, A. Harrison, and P. Mendels, 2008, Phys. Rev. Lett. **101**, 026405.

Zverev, G. M., and A. M. Prokhorov, 1961, Sov. Phys. JETP **13**, 714.

Titre : Frustration géométrique et nouveaux états quantiques de spins dans les composés vanadates fluorés à géométrie kagomé

Mots clés : frustration, kagomé, magnétisme, liquide de spins quantique, vanadates, RMN.

Résumé : L'étude de l'état fondamental liquide de spins est un des domaines très actifs de la recherche en matière condensée. Le réseau le plus à même de stabiliser un tel état fondamental semble être, à deux dimensions, le réseau kagomé de spins antiferromagnétiques 1/2. Il y a à présent un consensus théorique sur le fait que ce modèle stabilise un état fondamental liquide de spin. Cependant, la nature de cet état est encore inconnue, notamment la nature des corrélations. Nous ne savons toujours pas si ces dernières sont à courte portée avec un gap dans le spectre d'excitations, ou si elles sont à plus longue portée avec un spectre d'excitations sans gap. D'un point de vue expérimental il n'existe que très peu de matériaux et seul l'Herbertsmithite présente un réseau kagomé de spins 1/2 géométriquement parfait. Les différentes études réalisées sur ce composé pointent toutes vers un état liquide de spin sans gap mais révèlent aussi des déviations à l'hamiltonien de Heisenberg qui pourraient être responsables de la fermeture de ce gap.

Cette thèse traite de l'étude expérimentale principalement par RMN et μ SR de nouveaux composés kagomé à base de vanadium faisant partie d'une famille récemment synthétisée, les vanadates fluorés à géométrie kagomé.

Le matériau que nous avons le plus étudié est un composé à réseau kagomé de spins 1/2 à base de V^{4+} , $(NH_4)_2[C_7H_{14}N][V_7O_6F_{18}]$ (DQVOF). Le modèle magnétique de ce composé peut être décomposé en deux sous-systèmes presque indépendants, des plans kagomé trimérisés isolés et des ions V^{3+} quasi paramagnétiques. Les études de μ SR démontrent une absence de gel magnétique jusqu'à 20 mK donc un état liquide de spins dans DQVOF. Les études de chaleur spécifique et de RMN dévoilent un comportement liquide de spin sans gap malgré la trimérisation du réseau et la faible valeur supposée de l'interaction Dzyaloshinskii Moriya. Nos résultats montrent finalement que l'absence de gap, intrinsèque ou due à des déviations à l'hamiltonien idéal, est une caractéristique robuste des matériaux kagomé. Nous avons de plus étudié un second matériau de cette famille, $(NH_4)_2[C_2H_8N][V_3F_{12}]$ (DDVF), dont le réseau magnétique est formé par des plans kagomé découplés entre eux à base de V^{3+} ($S = 1$). Ce réseau présente de fortes distorsions par rapport au réseau idéal et les expériences thermodynamiques et de μ SR mettent en évidence une transition magnétique vers un état gelé à 10 K avec une mise en ordre à longue distance qui s'effectue à 6 K uniquement.

Title : Geometrical frustration and new quantum spin states in the vanadates fluoride compounds with kagome lattice

Keywords : frustration, kagome, magnetism, quantum spin liquid, vanadates, NMR.

Abstract : The search for quantum liquid state is a very active field in condensed matter research. In two dimensions, the antiferromagnetic spin 1/2 kagome lattice seems to be the most able to stabilize such a ground state. Indeed, from recent theoretical investigations, we are now quite sure that this model has a quantum spin liquid ground state. However, we still do not know its nature, in particular the nature of its correlations. They could be short ranged with a gap in the excitation spectrum, or long ranged with a gapless excitation spectrum. On the experimental side, only few materials exist and only one possesses a geometrically perfect lattice, the Herbertsmithite. All the experiments that have been done on this compound reveal a gapless spin liquid state along with deviations to the spin 1/2 Heisenberg hamiltonian which could be responsible of the gap closure.

This thesis deals with the experimental study, mainly by NMR and μ SR, of new vanadium based kagomé compounds which are part of a newly synthesized family, the kagome fluoride vanadates.

The material that we studied the most is a spin 1/2 kagomé compound based on V^{4+} , $(NH_4)_2[C_7H_{14}N][V_7O_6F_{18}]$ (DQVOF). The magnetic model of this compound can be decomposed in two rather independent parts, trimerized kagome planes and quasi paramagnetic V^{3+} ions. The μ SR studies, showing the absence of frozen moment down to 20 mK, reveal a spin liquid ground state in DQVOF. The heat capacity and the NMR experiments point out a gapless behavior despite trimerization and likely weak Dzyaloshinskii Moriya interactions. Our results demonstrate that the gapless ground state, whether intrinsic or due to deviation to the ideal hamiltonian, is a rather robust characteristic of kagome materials.

Furthermore, we studied another compound of this family, $(NH_4)_2[C_2H_8N][V_3F_{12}]$ (DDVF), which magnetic lattice is made of uncoupled kagomé planes based on V^{3+} ($S = 1$). The lattice shows large deviations to the ideal kagomé and the thermodynamic experiments and the μ SR studies reveal a magnetic transition to a frozen state at 10 K with a long distance order which is effective only below 6 K.

