

N° d'ordre : 8933

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

par

Areta OLARIU

**Antiferromagnétisme frustré à deux dimensions :
de la géométrie triangulaire dans NaCrO_2
à la géométrie kagomé dans $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$**

Soutenue le 19 décembre 2007 devant la commission d'examen :

Fabrice BERT	Examineur
Pietro CARRETTA	Rapporteur
Claudine LACROIX	Rapporteur
Peter LEMMENS	Examineur
Claire LHUILLIER	Présidente
Philippe MENDELS	Directeur de thèse

Remerciements

Je souhaite tout d'abord adresser un grand et chaleureux merci à Philippe Mendels et à Fabrice Bert, qui m'ont encadré de près pendant ma thèse et à qui je dois ma formation à la recherche. Je remercie Philippe, mon directeur de thèse, pour son enthousiasme, sa disponibilité quotidienne et son expérience tant sur le plan expérimental que théorique. Merci à Fabrice pour ses précieux conseils, pour sa patience et son aide permanente. Merci encore pour la lecture très attentive du manuscrit, ainsi que pour les innombrables discussions que nous avons eues tous les trois. Je tiens à exprimer ma profonde et sincère reconnaissance pour l'excellent encadrement dont j'ai bénéficié.

Je remercie Jean-Paul Pouget, directeur du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, de m'avoir accueillie au laboratoire, où j'ai pu mener à bien ce travail dans de très bonnes conditions.

Je remercie infiniment tous les membres du groupe RMN pour l'accueil chaleureux et la bonne ambiance de travail. Merci Henri pour ses vastes connaissances, Julien pour son aide apportée à la réalisation expérimentale, et enfin Véronique, Guillaume, Andrej, Libu, Alessandro, Irek et Yaroslav pour leur soutien scientifique et humain.

Je remercie Claire Lhuillier pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, ainsi que de nous avoir éclairé sur la théorie des systèmes triangulaires et kagomé. Merci également à Claudine Lacroix d'avoir été rapporteur de ma thèse et pour les nombreuses discussions que nous avons eues. Je remercie Pietro Carretta pour avoir été rapporteur et Peter Lemmens d'avoir été examinateur lors de la soutenance de thèse.

Le travail sur le composé triangulaire a été effectué en collaboration avec Peter Schiffer, Benjamin G. Ueland et Robert Cava, que je remercie sincèrement.

Je souhaite remercier Mark de Vries, Jean-Christian Trombe, Fabienne Duc, Andrew Harrison et Gøran Nilsen avec qui nous avons collaboré pour la synthèse des Paratacamites.

Merci Grégoire Misguich pour toutes les discussions et les explications toujours très claires sur les systèmes kagomé.

Je remercie très sincèrement Michel Héritier qui m'a accueillie au DEA de Physique des Solides et Milieux Denses et donné la possibilité de financer mes études pendant cette année charnière. Merci encore pour sa confiance, sans laquelle mon parcours au LPS n'aurait jamais

eu lieu.

Merci à tous les membres du laboratoire pour l'ambiance accueillante et chaleureuse, ainsi que pour leur soutien quotidien.

Au cours de cette thèse j'ai eu la chance d'enseigner à l'Université Paris VI. Je souhaite remercier sincèrement toute l'équipe pédagogique et en particulier Marie-Françoise Quinton, Michel Cabane et Michel de Billy pour leurs encouragements et leur gentillesse.

Je remercie vivement Guillaume Lang, mon collègue de bureau, pour sa bonne compagnie et sa présence agréable tout au long de ces années. Un chaleureux merci à Anca Apetrei, thésarde des systèmes frustrés et surtout bonne amie, pour le bon temps que nous avons passé ensemble, pour sa compagnie et nos conversations sympathiques. Je tiens à remercier mes collègues et amis Vladimir et Iulian pour les moments agréables que nous avons partagés. Enfin, je remercie ma famille et Jean-Tristan Beauchesne de m'avoir soutenue et encouragée de manière inconditionnée pendant ces trois années de thèse.

Table des matières

Introduction	1
1 La frustration géométrique dans les systèmes magnétiques	5
1.1 Considérations générales	6
1.2 Géométrie à côtés partagés : le cas triangulaire	7
1.2.1 Approche classique	7
1.2.2 État fondamental	10
1.2.3 Comportement à température finie	11
1.2.4 Systèmes expérimentaux	11
1.3 Géométrie à sommets partagés	13
1.3.1 Approche classique	13
1.3.2 Approche quantique	15
1.3.3 Grandeurs thermodynamiques	20
1.3.4 Influence d'une impureté non magnétique	22
1.3.5 Systèmes expérimentaux	24
1.4 Conclusion	32
2 Techniques Expérimentales	35
2.1 La Résonance Magnétique Nucléaire	35
2.1.1 Principes de base	35
2.1.2 Dispositif expérimental	37
2.1.3 Interaction du noyau avec son environnement. Aspects statiques	41
2.1.4 Aspects Dynamiques : Relaxation	51
2.2 μ SR	56
2.2.1 Propriétés Générales	56
2.2.2 Rotation et Relaxation du spin du muon	60
2.3 Conclusion	68
3 NaCrO₂ : un système triangulaire modèle	69
3.1 Introduction	70
3.2 RMN du ²³ Na	74
3.2.1 Le régime de haute température	74
3.2.2 Le régime de basse température	77
3.2.3 Le régime intermédiaire : perte de l'intensité du signal	78
3.3 Mesures de μ SR	80
3.4 Discussion	84
3.5 Étude préliminaire des substitutions par une impureté non magnétique Ga ³⁺ /Cr ³⁺	86

3.6	Conclusion	90
4	La famille des Paratacamites $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$	93
4.1	Les Paratacamites $0 \leq x \leq 1$	93
4.1.1	Synthèse et caractérisation	94
4.1.2	Susceptibilité macroscopique	99
4.1.3	Mesures de μSR	102
4.2	L’Herbertsmithite	110
4.2.1	Susceptibilité	110
4.2.2	Chaleur spécifique	115
4.2.3	Dynamique sondée par μSR	118
4.3	Conclusion	120
5	RMN de l’oxygène ^{17}O dans l’Herbertsmithite	121
5.1	Comparaison des sondes nucléaires	121
5.2	Détermination des paramètres de l’Hamiltonien nucléaire	125
5.2.1	Spéctre à haute température	125
5.2.2	Ailes du spéctre : détermination des paramètres quadrupolaires	125
5.2.3	Partie centrale : identification d’un deuxième site	127
5.2.4	Simulations numériques	128
5.3	Susceptibilité locale	130
5.3.1	Évolution avec la température	130
5.3.2	Site majoritaire : susceptibilité intrinsèque	132
5.3.3	Site proche d’un défaut	135
5.3.4	Relaxation transverse et contraste	135
5.3.5	Élargissement de la raie	138
5.3.6	Comparaison avec $\text{Zn}_{1,1}$ et $\text{Zn}_{0,9}$	140
5.3.7	Discussion	141
5.4	Étude de la dynamique de spin : relaxation longitudinale	142
5.4.1	Discussion	145
5.5	Conclusion	147
	Conclusion	149
	Bibliographie	153

Introduction

Le système triangulaire est, historiquement, un des premiers à avoir été étudié pour ses propriétés inhabituelles. En 1973, P. W. Anderson proposa que son fondamental soit un état à liens de valence résonnants (RVB). C'était un nouvel état magnétique, construit par appariement des spins en singulets délocalisés et qui se trouve à l'origine d'une classe d'états, **le liquide de spin**, caractérisée par des corrélations de spin à courte portée, une entropie par spin finie, et une forte densité d'excitations même à température extrêmement basse.

La connectivité du réseau joue un rôle important dans la physique des composés antiferromagnétiques frustrés. Cette thèse est consacrée à l'étude expérimentale par deux techniques locales, la RMN et la μ SR, de deux composés bi-dimensionnels à géométrie de base triangulaire, soit à côtés partagés soit à sommets partagés, dont l'archétype est le réseau kagomé. Si, dans le premier cas, les calculs théoriques indiquent un état fondamental à $T = 0$ de type Néel conventionnel à trois sous réseaux, les réseaux kagomé restent l'objet de nombreuses propositions théoriques où le caractère quantique engendré par les spins $1/2$ rajoute une dimension à la complexité de la solution.

Plus récemment, des composés triangulaires avec un comportement fluctuant à basse température ont été découverts, ce qui a engendré un regain d'intérêt pour cette classe de matériaux. Les propriétés des réseaux triangulaires ont été très étudiées théoriquement dans le passé, mais, du point de vue expérimental, la plupart des systèmes étaient fortement anisotropes ou avec plusieurs types d'interaction. Nous présentons dans ce mémoire l'étude de NaCrO_2 , qui apparaît comme un composé modèle du système triangulaire Heisenberg. Notre étude est en outre à replacer dans le contexte de l'intérêt pour les Cobaltates au Sodium Na_xCoO_2 , pour lesquels une intense activité s'est développée suite à la découverte de la supraconductivité dans le composé hydraté $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$. Notre étude met l'accent sur les excitations propres à cette géométrie, un domaine non abordé jusqu'à présent.

En 1987, Anderson proposa une explication de la supraconductivité de haute T_c dans les cuprates basée sur le modèle RVB. Un des premiers systèmes où un fondamental fluctuant est identifié est $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, un composé à base de bi-couches kagomé. Malgré une transition du type verre de spin non-conventionnel, il reste dynamique jusqu'à très basse température. Ce comportement générique, du type liquide de spin, a depuis été mis en évidence sur beaucoup d'autres composés. Cependant, cette brisure de symétrie limite l'accès au régime de très basse température et la comparaison avec les prédictions théoriques. Ce n'est qu'en 2005 qu'est découvert un nouveau composé kagomé, l'Herbertsmithite $\text{Zn}_1\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, caractérisé comme structuralement parfait de spin $1/2$; il montre un caractère fluctuant et apparemment sans signe de transition jusqu'à des températures 10^4 fois plus basses par rapport à l'énergie d'interaction. Ceci ouvre de nombreuses perspectives dans ce domaine. Une intense activité expérimentale et théorique se développe actuellement autour de ce composé. C'est sur ce système que porte la deuxième étude expérimentale de cette thèse. Elle met en

valeur les informations de premier plan que peuvent apporter RMN et μ SR dans ce type de composés frustrés.

Cette thèse est organisée en 5 chapitres, résumés dans la suite :

Chapitre I. Nous présentons les propriétés des systèmes antiferromagnétiques frustrés, en nous appuyant sur le cas des réseaux triangulaire et kagomé. Nous montrons que la géométrie du réseau, à côtés ou à sommets partagés, est déterminante pour la physique du système. Dans la première catégorie, le système triangulaire s'ordonne à $T = 0$ pour des spins Heisenberg. Nous passons en revue les études théoriques et nous donnons quelques exemples de composés expérimentaux étudiés dans le passé. Nous finirons par trois exemples de systèmes triangulaires qui ont un comportement fluctuant jusqu'à la plus basse température et dont la découverte a engendré un regain d'intérêt pour cette classe de systèmes. Dans la catégorie des systèmes à sommets partagés, le réseau kagomé présente un comportement fluctuant jusqu'à très basse température. Le caractère fortement frustrant induit une forte densité d'états de basse énergie et une entropie importante à température très basse. C'est un liquide de spin, caractérisé par la persistance de la dynamique jusqu'à $T \rightarrow 0$ et des corrélations entre spins à courte portée, comme entre les molécules d'un liquide. Nous présenterons quelques candidats expérimentaux à l'étude de l'état liquide de spin.

Chapitre II. Nous présentons nos outils d'investigation expérimentale, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la Relaxation de Spin du Muon (μ SR). Ce sont des techniques complémentaires qui permettent de sonder localement le comportement des systèmes magnétiques, à travers les spins nucléaires et le spin de muons.

Chapitre III. Ce chapitre sera consacré au composé triangulaire NaCrO_2 . Nous montrons que c'est un système très proche du cas idéal, étant caractérisé par une isotropie de l'ion magnétique et des interactions dans le plan, une absence de couplage au delà des premiers voisins et un excellent caractère bi-dimensionnel, mis en évidence par RMN. Nos résultats de RMN et μ SR mettent en évidence un régime intermédiaire des fluctuations très étendu en dessous d'un pic de chaleur spécifique. C'est un comportement qui à notre connaissance n'a pas été observé sur d'autres composés triangulaires et qui témoigne de la présence d'excitations originales de basse énergie.

Chapitre IV. Nous présentons les propriétés des Paratacamites $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, dont l'Herbertsmithite ($x = 1$) fait partie. Nous montrons par des mesures de μ SR que dans le régime de basse température le système évolue d'un état gelé et ordonné à longue distance pour $x = 0$ vers un état dynamique et dominé par des fluctuations paramagnétiques pour $x = 1$. L'Herbertsmithite serait ainsi le premier composé de structure kagomé fluctuant jusqu'à très basse température sans apparemment présenter de brisure de symétrie. Cependant, ces composés sont caractérisés par la présence de défauts, issus de la substitution des ions de Cu sur des sites Zn, et vice versa. Nous présentons les résultats des mesures thermodynamiques, en portant un intérêt particulier à la susceptibilité macroscopique, qui présente une forte augmentation à basse température. Nous discutons des modèles théoriques proposés pour

expliquer ce comportement, attribué d'une part à l'effet des défauts, et d'autre part à une probable interaction du type Dzyaloshinsky-Moriya.

Chapitre V. Ce chapitre sera dédié aux mesures de RMN de l'oxygène ^{17}O dans l'Herbertsmithite. Grâce à son caractère local, la RMN nous a permis d'isoler les contributions intrinsèques et de défauts, que nous avons suivi sur une très large plage de températures. Outre l'aspect statique, nous avons sondé les fluctuations magnétiques à travers des mesures de relaxation longitudinale. Les deux séries de résultats s'accordent à mettre en évidence l'absence du gap dans le spectre des excitations magnétiques, qui ont un caractère exotique à basse température. La comparaison des mesures de relaxation des différentes sondes nucléaires indique la présence d'excitations avec un poids constant sur toute la zone de Brillouin. L'analyse de la raie de défaut suggère une image de dimères localisés autour de l'impureté, tel qu'il a été proposé théoriquement.

Chapitre 1

La frustration géométrique dans les systèmes magnétiques

Les systèmes antiferromagnétiques frustrés font l'objet d'intenses recherches depuis la mise en évidence de comportements originaux dans de nombreux composés expérimentaux, ainsi que depuis la prédiction théorique de nouveaux états fondamentaux magnétiques.

La frustration apparaît dans les systèmes magnétiques qui présentent des interactions en compétition. Elle est due à l'impossibilité de minimiser l'énergie individuelle d'interaction des spins. La frustration a ainsi pour effet de déstabiliser les ordres classiques des composés antiferromagnétiques de type Néel et engendre toute une variété d'états exotiques, comme les liquides de spin, les verres ou les glaces de spin.

Dans ce chapitre nous présenterons les différents mécanismes qui induisent la frustration : le désordre, la géométrie des interactions ou bien la géométrie du réseau. Nous détaillerons ensuite les propriétés des systèmes à géométrie frustrante, que nous classerons en deux grandes catégories : à côtés ou à sommets partagés. Dans la première catégorie nous présenterons en détail les propriétés des systèmes bi-dimensionnels triangulaires. Nous verrons que les calculs théoriques prédisent un ordre des spins à $T = 0$ pour un système Heisenberg de spin $1/2$ avec interactions entre premiers voisins. Du point de vue expérimental, de nombreux composés ont été étudiés dans le passé, mais la plupart s'éloignent du modèle idéal car ils présentent une anisotropie des interactions ou de l'ion magnétique. Enfin, nous passerons en revue quelques composés récemment synthétisés avec un état fluctuant à basse température, découverte qui a engendré un regain d'intérêt pour cette classe de systèmes.

Parmi les systèmes à sommets partagés nous nous concentrerons sur les propriétés des composés kagomé, qui sont de bons candidats pour un état *liquide de spin*, désordonné et fluctuant jusqu'à $T = 0$. Nous passerons en revue les prédictions théoriques faites pour un système kagomé Heisenberg de spin $1/2$, puis nous présenterons les différents modèles de liquide de spin existants. Nous verrons quelles sont les prédictions faites jusqu'à ce jour pour les grandeurs thermodynamiques (susceptibilité et chaleur spécifique). Enfin, nous détaillerons l'effet des lacunes de spin sur ce système, par comparaison avec le cas non-frustré. Nous finirons par quelques exemples de composés expérimentaux à sommets partagés de la famille des pyrochlores et kagomé.

1.1 Considérations générales

L'originalité des systèmes magnétiques frustrés a été reconnue dès les années '50, quand des calculs théoriques sur le réseau triangulaire avec des spins Ising par [Wannier (1950)] ont mis en évidence des propriétés très différentes par rapport au réseau carré. Ainsi, le système triangulaire resterait désordonné à toute température, tandis que le réseau carré présente un ordre à la Néel à une température non-nulle.

[Anderson (1973)] proposa que l'état fondamental du système triangulaire avec des spins $1/2$ Heisenberg serait un état à liens de valence résonnants (RVB pour "resonating valence bond"), dont certaines propriétés rappellent celles d'un liquide. Ce modèle propose que les spins s'apparient en singulets non magnétiques (dimères), l'état RVB étant construit par la superposition de tous les appariements possibles entre premiers voisins. Plus tard, [Anderson (1987)] proposa une explication de la supraconductivité de haute T_c dans les cuprates basée sur la présence d'un état RVB. Ceci a motivé l'étude des composés antiferromagnétiques de basse dimension et à cette occasion de nombreux comportements inhabituels ont été mis en évidence. Depuis, les systèmes frustrés sont systématiquement étudiés dans le but de révéler de nouveaux états magnétiques non-conventionnels. Dans les premières études expérimentales marquantes, on peut citer un composé à bi-couche kagomé $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ [Ramirez *et al.* (1990)], qui présente une transition du type verre de spin non-conventionnelle à basse température, accompagnée de fluctuations persistantes jusqu'à $T = 0$. Nous ferons une revue de ses propriétés dans la section consacrée aux systèmes expérimentaux à sommets partagés.

Deux types de frustration peuvent apparaître dans les systèmes magnétiques : la frustration par le désordre, et la frustration géométrique. Dans la deuxième catégorie on distingue la frustration par la géométrie de interactions et par la géométrie du réseau.

Frustration par le désordre. Le concept de frustration magnétique a été formalisé pour la première fois par [Toulouse (1977)] dans le contexte des verres de spins, systèmes magnétiquement désordonnés qui présentent aléatoirement des interactions ferromagnétiques (F), ou antiferromagnétiques (AF). Pour illustrer ce cas nous considérons des spins Ising distribués sur un réseau carré, avec un couplage spin-spin qui peut être aléatoirement F ou AF. La figure 1.1 a) présente une configuration d'interactions qui induit la frustration. Un exemple typique de frustration par le désordre est le cas du composé verre de spin CuMn , pour lequel l'ion magnétique de Mn est distribué aléatoirement sur le réseau de Cu non magnétique. L'interaction entre ions de Mn est du type RKKY, dont le signe, ainsi que l'amplitude varient avec la distance entre ions. C'est la combinaison frustration et désordre qui est à l'origine de la physique très riche des verres de spin.

Les deux cas suivants correspondent à une frustration sans désordre du réseau magnétique.

Frustration par la géométrie des interactions. Considérons le cas du réseau carré avec des interactions antiferromagnétiques entre premiers et second voisins, illustré sur la figure 1.1 b) (modèle $J_1 - J_2$). C'est l'interaction second voisins qui est frustrée dans ce cas. L'état fondamental dépend de la valeur de J_1/J_2 . C'est un cas théorique important mais difficile à réaliser. Sur le plan expérimental [Melzi *et al.* (2000)] ont étudié deux composés modèles de spin $1/2$, LiVO_2 et LiVOGeO_4 frustrés avec des interactions croisées. C'est plus généralement dans cette famille des Vanadates que l'on trouve les réalisations expérimentales du modèle $J_1 - J_2$ permettant de couvrir une large gamme de valeurs de J_1/J_2 .

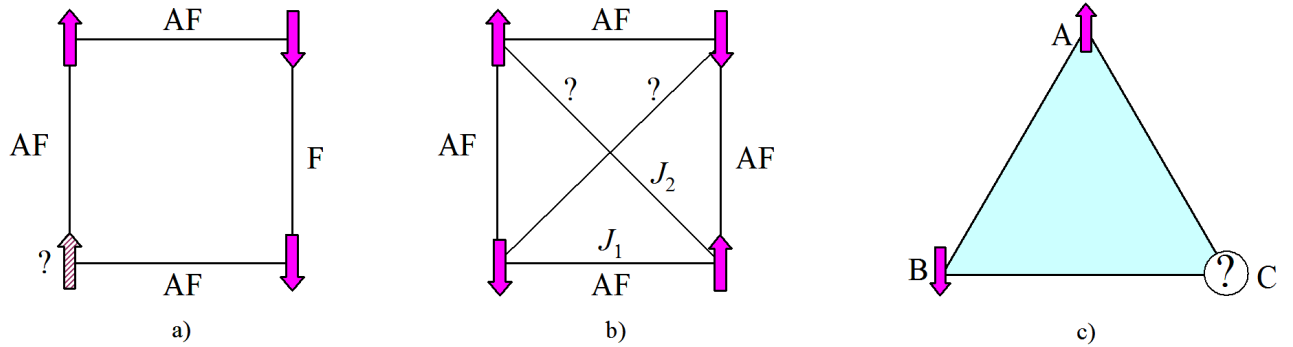


FIG. 1.1 – a) Différents types de frustration dans les systèmes magnétiques : a) par le désordre des interactions F et AF. Un des spins aux sommets du carré est frustré (en bas à gauche). b) par la géométrie des interactions. Ce sont les deuxièmes voisins qui sont frustrés. c) Frustration par la géométrie du réseau dans un réseau à base de triangles. Un des spins aux sommets du triangle ne pourra pas être simultanément anti-aligné aux deux autres.

Frustration par la géométrie du réseau. C'est le cas des réseaux à base de triangles, avec des spins en interaction antiferromagnétique (figure 1.1 c). Si deux des spins aux sommets d'un triangle sont anti-alignés, le troisième ne pourra pas être anti-aligné aux deux précédents, il sera donc frustré. Cette thèse sera consacrée à l'étude de ce type de frustration.

Quelques exemples de réseaux à caractère frustré sont représentés sur la figure 1.2. On peut les classer selon la dimensionnalité du réseau mais d'autres degrés de liberté comme la dimensionnalité des spins jouent un rôle prépondérant. A une dimension nous avons représenté le schéma du réseau en dents de scie, à base de triangles à sommets partagés. En deux dimensions, nous avons représenté les deux réseaux qui font l'objet de cette thèse, triangulaire et kagomé. Le premier est construit à partir de triangles qui ont un côté en commun. Si on supprime un site sur deux pour une rangée sur deux du réseau triangulaire on obtient un réseau kagomé. Celui-ci aura ainsi une coordinance plus faible, et une nature à sommets partagés.

En trois dimensions l'unité de base des systèmes frustrés n'est plus le triangle, mais le tétraèdre. Nous avons représenté ici le réseau CFC, qui peut être construit à partir de tétraèdres à côtés en commun, et le réseau pyrochlore, à sommets en commun. Enfin, nous avons montré deux exemples de réseaux très étudiés dans la littérature, la bi-couche kagomé et les grenats.

Le fait que le réseau soit à côtés partagés ou à sommets partagés joue un rôle déterminant dans la physique de ces systèmes. En effet, le deuxième type de réseau autorise plus de degrés de liberté à l'origine d'un caractère fluctuant à $T = 0$.

1.2 Géométrie à côtés partagés : le cas triangulaire

1.2.1 Approche classique

Dans un traitement classique on peut considérer les spins comme des vecteurs de module S , qui peuvent pointer dans toutes les directions de l'espace dans un modèle d'Heisenberg. L'Hamiltonien du système de spins en interaction s'écrit alors :

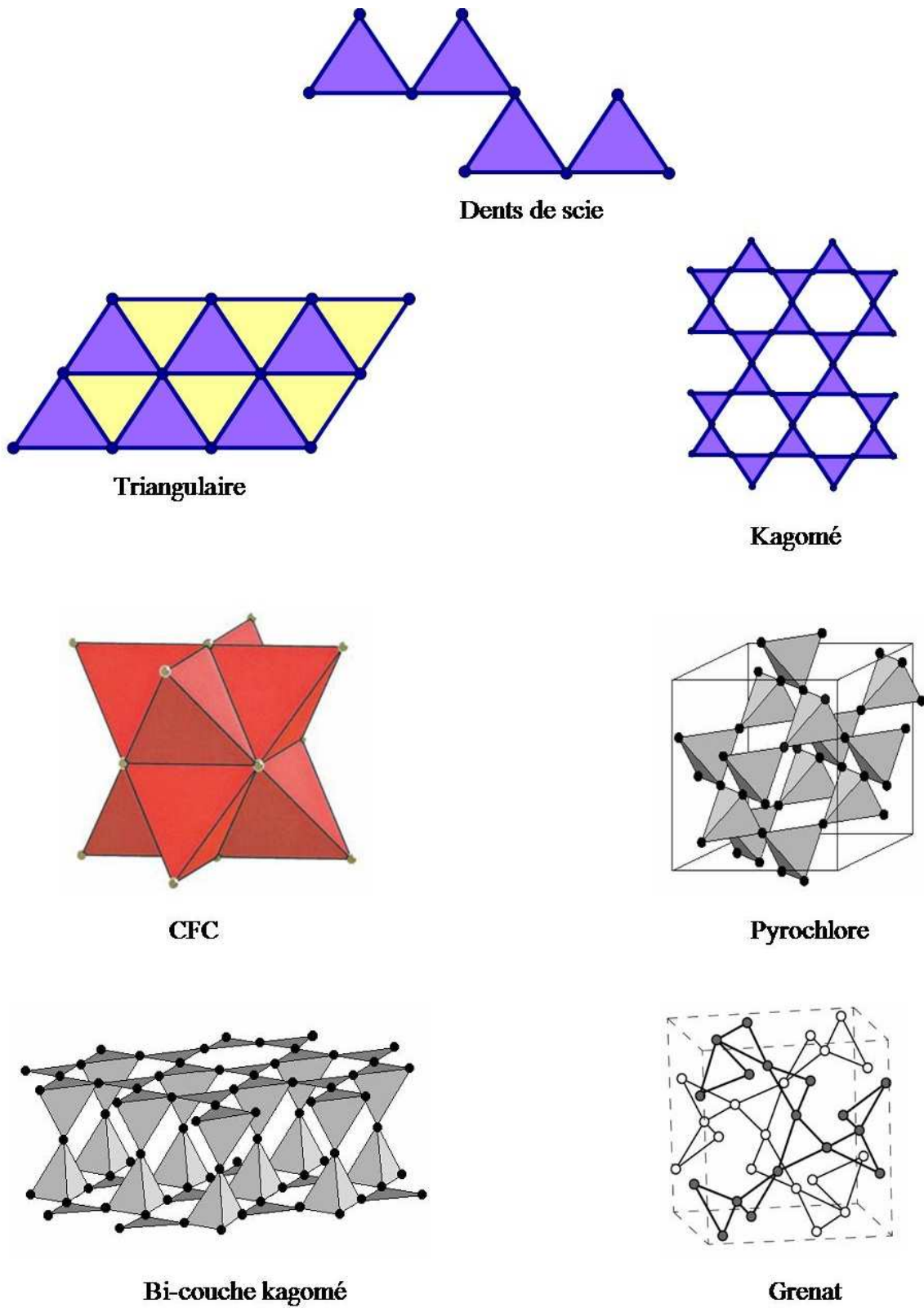


FIG. 1.2 – Exemples de réseaux géométriquement frustrés à base de triangles. Les réseaux triangulaire et CFC sont à côtés partagés, tous les autres étant à sommets partagés.

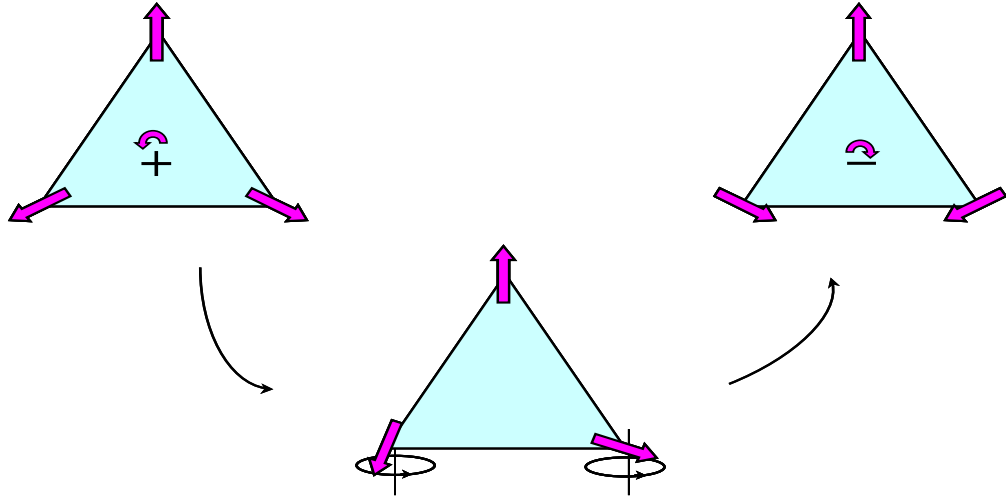


FIG. 1.3 – Deux configurations des spins à 120° , de chiralité $+1$ et -1 , qui minimisent l'énergie d'interaction. Pour un système du type Heisenberg il est possible de passer continûment d'une configuration à l'autre par des opérations de symétrie.

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Ici la somme porte sur toutes les paires de proches voisins et J est la constante d'échange antiferromagnétique, $J > 0$. Pour un réseau à base de triangles nous pouvons alors écrire l'Hamiltonien sous la forme de sommes sur chaque triangle :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\text{triangles}} (\vec{S}_A + \vec{S}_B + \vec{S}_C)^2 - \frac{J}{2} \sum_{\text{triangles}} (\vec{S}_A^2 + \vec{S}_B^2 + \vec{S}_C^2)$$

Cette relation montre que le minimum d'énergie est réalisé lorsque la somme vectorielle des spins sur chaque triangle est nulle :

$$\vec{S}_A + \vec{S}_B + \vec{S}_C = 0$$

Notons que cette condition est réalisée seulement si les trois spins aux sommets de chaque triangle sont compris dans le même plan. Deux configurations qui minimisent l'énergie sont représentées sur la figure 1.3. Les trois spins sont dans un même plan et l'angle entre eux est de 120° . Pour différencier entre les différentes configurations, on introduit la notion de *chiralité*, définie comme :

$$\vec{\kappa} = \frac{2}{3\sqrt{3}} (\vec{S}_A \wedge \vec{S}_B + \vec{S}_B \wedge \vec{S}_C + \vec{S}_C \wedge \vec{S}_A)$$

Pour les deux configurations de la figure 1.3, $\vec{\kappa}$ est perpendiculaire au plan. La composante suivant la normale au plan prend les valeurs $+1$ et -1 respectivement¹, selon que les spins se déduisent l'un de l'autre par une rotation anti-horaire et horaire respectivement. Notons qu'il

¹si on considère la norme du spin $S = 1$

existe une infinité continue de configurations qui minimisent l'énergie car une rotation globale des spins est sans effet sur la valeur de l'énergie. Cependant, à cause de la nature à côtés partagés du système triangulaire, on peut se convaincre facilement que la configuration d'un seul triangle va fixer celle du réseau entier. Ainsi, l'état fondamental du système triangulaire Heisenberg n'est pas dégénéré.

1.2.2 État fondamental

Wannier est le premier à avoir mis en évidence les propriétés spéciales du réseau triangulaire [Wannier (1950)], en montrant que pour des spins Ising le système reste désordonné à toute température. Plus tard, [Anderson (1973)] proposa que le fondamental du système triangulaire Heisenberg soit un état à liens de valence résonnant (RVB).

Cependant, [Huse et Elser (1988)] ont montré que l'énergie de l'état RVB pour un réseau triangulaire Heisenberg est trop élevée pour être son état fondamental. En fait plusieurs études sont indicatives d'un état ordonné à $T = 0$. Nous verrons plus loin que l'état RVB pourrait être plutôt le fondamental du réseau kagomé, qui présente un caractère beaucoup plus fluctuant à basse température.

La question de l'ordre à $T = 0$ a été abordée en détail par [Lecheminant (1995)] dans le cadre de sa thèse. Il présente trois arguments en faveur d'un état ordonné dans une configuration des spins à 120° , tous basés sur des résultats de diagonalisation exacte sur des échantillons de taille finie (≤ 36). Le premier argument repose sur l'analyse du spectre des excitations. La présence d'un état ordonné impose certaines contraintes sur la symétrie du spectre, effectivement observées lors de cette étude. Cet aspect avait déjà été mis en évidence par [Bernu *et al.* (1992)] sur des échantillons de taille multiple de trois avec des conditions aux limites périodiques. Lecheminant *et al.* ont généralisé cette étude à des tailles non-multiples de trois et avec des conditions aux limites compatibles avec un état ordonné à 120° [Bernu *et al.* (1994)].

Un deuxième argument est basé sur l'analyse des effets de taille finie sur l'énergie du fondamental, la susceptibilité et le paramètre d'ordre (aimantation d'un sous-réseau). L'étude des effets de taille permet en principe d'extrapoler leur comportement à la limite thermodynamique. Lecheminant a calculé ces grandeurs au premier ordre des ondes des spins, et a obtenu des résultats compatibles avec un ordre des spins à 120° à $T = 0$.

Enfin, un dernier argument est basé sur le calcul de la raideur de spin. Cette grandeur caractérise l'effet de la variation des conditions aux limites sur l'énergie du système. Par exemple, pour un système triangulaire classique les spins se trouvent dans une configuration à 120° dans l'état fondamental. Une torsion relative de deux spins consécutifs induira une augmentation de l'énergie du système. Au contraire, si le système est liquide, ceci n'aura aucun effet sur l'énergie, il n'aura donc aucune rigidité. Une valeur non nulle de la raideur est ainsi une indication de l'ordre à longue portée. [Lecheminant *et al.* (1995)] a estimé cette grandeur à la fois au premier ordre des ondes de spin et par diagonalisation exacte. Il trouve des effets de taille finie similaires par les deux méthodes, et une valeur non nulle de la raideur, un argument supplémentaire en faveur d'un état fondamental ordonné.

Notons que ces calculs peuvent néanmoins être affectés par la taille finie de l'échantillon. D'autres auteurs suggèrent que le système serait en effet proche d'un point critique quantique. [Singh et Huse (1992)] par développement en série autour d'un état ordonné et [Elstner *et al.* (1993)] par des développements à haute température trouvent un ordre à longue portée mais de paramètre d'ordre beaucoup plus faible que par l'étude de Lecheminant. Ce-

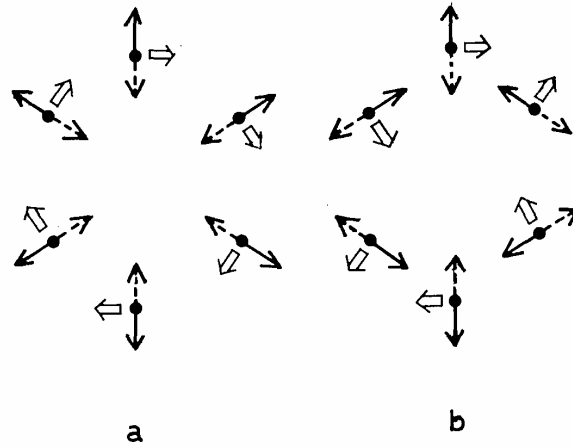


FIG. 1.4 – Deux configurations de spin appartenant à un vortex Z_2 , d'après [Kawamura et Miyashita (1984)]. Les spins d'un des trois sous-réseaux sont perpendiculaires à la page (\bullet), tandis que les autres (\rightarrow , \dashrightarrow) se trouvent à 120° de celui-ci. La flèche ouverte contenue dans le plan de la page est le vecteur chiralité, qui tourne dans le sens horaire (a) et anti-horaire (b) autour du centre du vortex.

pendant, ces calculs sont aussi affectés par des approximations, le premier par l'ordre fini du développement (ordre 11), le deuxième par l'extrapolation à $T = 0$.

1.2.3 Comportement à température finie

Il est bien établi que le système triangulaire avec des spins Heisenberg ne présente pas de transition à température non-nulle. Cependant, [Kawamura et Miyashita (1984)] ont montré classiquement que même si les corrélations spin-spin présentent une décroissance exponentielle à toute température, le système passe par un régime de "cross-over" dû à la prolifération de défauts topologiques appelés vortex Z_2 . La figure 1.4 est un exemple de configuration des spins pour un tel vortex, pour lequel la chiralité tourne dans le plan de la page dans le sens horaire (a) et anti-horaire (b) (anti-vortex). Notons qu'il est possible de passer continûment d'une configuration à l'autre par des transformations de symétrie. A basse température le vortex et l'anti vortex sont appariés, la transition étant due à la dissociation des deux vers l'état désordonné de haute température. Kawamura et Miyashita ont calculé la dépendance en température de la densité de vortex qui accompagne la transition. Notons que la fonction de corrélations spin-spin n'est plus pertinente pour décrire ce comportement. Selon les auteurs, le paramètre pertinent serait une fonction appelée de "vorticité", définie pour un contour C . Cette fonction aurait une décroissance exponentielle avec l'aire du contour au dessus de T_c et avec son périmètre en dessous.

1.2.4 Systèmes expérimentaux

Une revue des systèmes triangulaires antiferromagnétiques étudiés expérimentalement a été faite par [Collins et Petrenko (1997)]. La plupart des composés étudiés sont loin du système idéal et présentent soit une forte anisotropie de couplage, soit de l'ion magnétique.

Parmi les matériaux les plus proches du cas idéal Heisenberg on peut citer la famille VX_2 avec $X=Cl, Br, I$. Dans ces composés les ions magnétiques sont toutefois légèrement

anisotropes, et les plans triangulaires sont faiblement couplés. Ils présentent deux transitions successives à de températures très rapprochées. Le cas $X=\text{Cl, Br}$ a été étudié par [Kojima *et al.* (1993)] par des mesures de spectroscopie Raman. Les auteurs ont mis en évidence une évolution de la largeur de raie avec la température très similaire à celle de la densité de vortex prédite par Kawamura et Miyashita. [Kadowaki *et al.* (1987)] ont quant à eux étudié le cas de VCl_2 par neutrons et estimé les coefficients critiques de la transition.

Une autre classe de systèmes est ACrO_2 ($A=\text{Li, Na, K}$), dont le cas $A = \text{Na}$ fait l'objet de cette thèse. Ce sont des systèmes très proches du cas idéal, mais malgré cela peu étudiés dans le passé. Nous présenterons en détail leurs propriétés dans le chapitre suivant.

Récemment, un comportement fluctuant à basse température a été observé dans trois composés triangulaires (NiGa_2S_4 , $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$, Cs_2CuCl_4), ce qui a engendré un regain d'intérêt pour les réseaux triangulaires et stimulé de nouvelles études théoriques des excitations de basse énergie [Kawamura et Yamamoto (2007), Syromyatnikov (2005), Fujimoto (2006)].

NiGa_2S_4 . La structure magnétique de NiGa_2S_4 est formée par empilement de plans triangulaires de Ni, avec $S = 1$. [Nakatsuji *et al.* (2005)] ont étudié ce composé par des mesures de neutrons, chaleur spécifique et susceptibilité macroscopique. Aucun ordre à longue distance n'a été trouvé au dessus de 0.35 K, malgré la présence d'interactions antiferromagnétiques caractérisées par $\theta_{CW} = 80$ K. Ce système est caractérisé par des corrélations à très courte portée dans le plan et une forte densité d'états de basse température. Cependant, une étude récente par photoémission a permis de mettre en évidence un couplage important entre les troisièmes voisins [Takubo *et al.* (2007)].

$\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$. Ce composé inorganique présente une structure magnétique triangulaire presque parfaite de spin 1/2. [Shimizu *et al.* (2003)] ont montré par des mesures de RMN de ^1H que malgré une constante d'échange $J \sim 250$ K, le composé ne se gèle pas au dessus de 32 mK. Il pourrait donc être un liquide de spin. Sous pression hydrostatique le matériau devient supraconducteur avec une température critique maximale de 3.9 K. Ce composé est ainsi proche d'une transition métal-isolant qui questionne sa description en terme de magnétisme de spin 1/2 localisé.

Cs_2CuCl_4 . Ce système forme un réseau triangulaire très anisotrope avec $J'/J = 0.33$. Il présente un diagramme de phase (H, T) très riche et a fait objet de nombreuses recherches. [Coldea *et al.* (2002)] ont montré que les excitations sont des magnons qui subissent une condensation de Bose-Einstein vers un état ordonné à longue distance. En champ nul la transition a lieu à 0.62 K, vers une configuration des spins en spirale. Dans certaines conditions de champ et température le système devient liquide de spin. Sous champ magnétique très fort, perpendiculaire au plan triangulaire, le système devient ferromagnétique. Notons qu'un comportement différent a été observé sous champ appliqué le long du plan "triangulaire".

Dans ce contexte expérimental nous avons étudié NaCrO_2 , un composé qui apparaît comme un cas d'école pour l'étude des systèmes Heisenberg triangulaires avec interactions antiferromagnétiques. Nous verrons au chapitre II que ce matériau regroupe un caractère Heisenberg presque parfait, bi-dimensionnalité, isotropie des interactions et absence de couplage entre les second voisins.

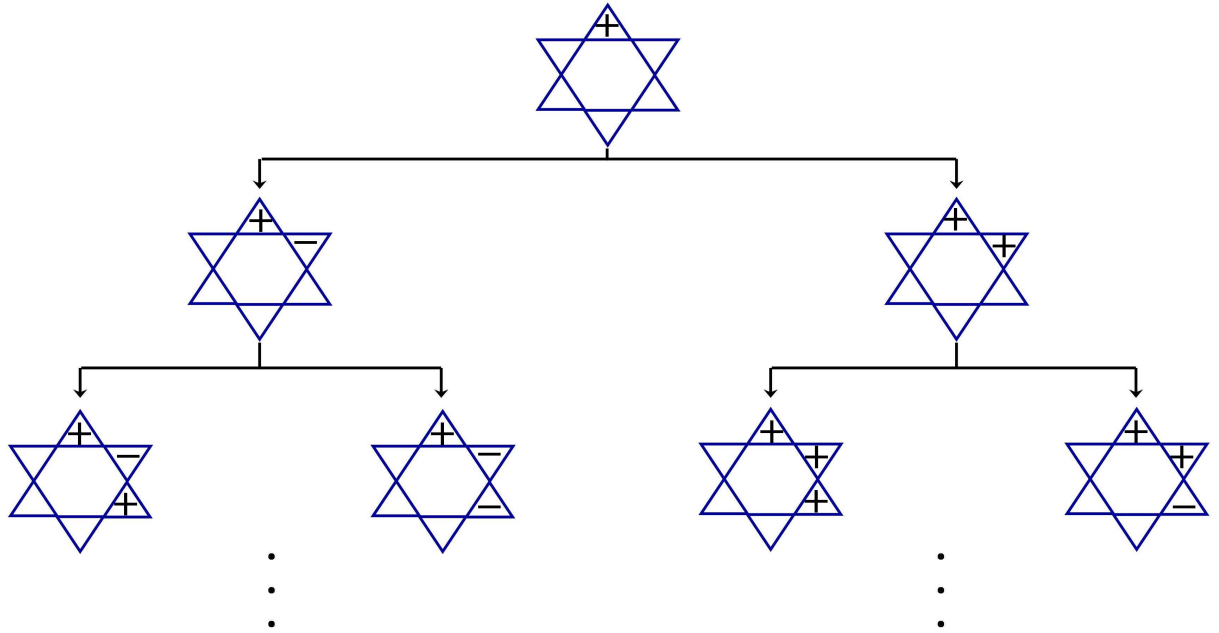


FIG. 1.5 – Pour chaque triangle constituant le réseau kagomé les deux configurations des spins de chiralités + et - sont possibles.

1.3 Géométrie à sommets partagés

La géométrie à sommets partagés engendre un comportement fluctuant caractérisé par la présence d'excitations de basse énergie et des états de basse température non conventionnels. Cet aspect est très bien illustré par le cas classique, traité de manière exhaustive dans la littérature. Nous commencerons ce paragraphe par un passage en revue des résultats théoriques ainsi obtenus. Nous présenterons ensuite le cas quantique du spin $1/2$, moins intuitif et encore l'objet de débats théoriques, que nous aborderons du point de vue expérimental dans le cadre de ce mémoire.

1.3.1 Approche classique

Nous avons vu que pour le réseau triangulaire la géométrie à côtés partagés impose un état fondamental non dégénéré. La géométrie à sommets partagés est beaucoup moins contraignante que celle à côtés partagés, de sorte que pour un réseau kagomé le choix de la chiralité sur un triangle n'est pas transmis au réseau entier. En fait chacune des deux configurations de chiralités opposées sont autorisées pour chaque triangle (figure 1.5). Pour une étoile de David la chiralité de 5 triangles impose celle du 6ème. La dégénérescence du fondamental a été estimée par [Ritchey *et al.* (1993)] à $g \cong 1.18^N$, où N est le nombre de sites du réseau.

La dégénérescence macroscopique de l'état fondamental implique une entropie importante à $T = 0$. Notons que l'entropie est définie comme $S = k_B \ln(\Omega)$, où Ω est le nombre d'états accessibles. L'entropie à $T = 0$ est donc $S = N k_B \ln 1.18$, qui représente encore 24 % de l'entropie de haute température (état désordonné), $S = N k_B \ln 2$.

De plus, il existe des mouvements collectifs hors du plan qui ne coûtent aucune énergie au système (modes mous). Un premier mode met en jeu les spins qui sont dans une configuration

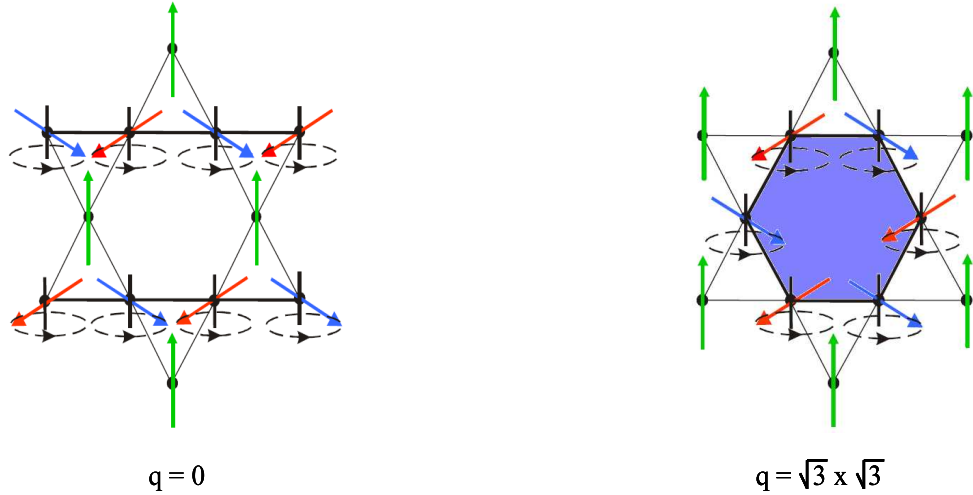


FIG. 1.6 – Modes de fluctuations à énergie nulle dans les configurations $q = 0$ et $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

" $q = 0$ " (figure 1.6 a). Les spins sur une rangée vont fluctuer hors du plan de telle sorte que leur somme soit nulle sur chaque triangle. Un deuxième mode, " $q = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ " (figure 1.6 b), met en jeu uniquement les spins situés sur l'hexagone de l'étoile de David ($\sqrt{3}$ du paramètre de maille). Notons que ce mode est localisé et le mouvement n'affecte pas les autres spins du système. C'est un caractère très original lié à cette géométrie à sommets partagés. En effet dans les systèmes magnétiques ordonnés, seule une rotation d'ensemble des spins est autorisée à basse température.

La forte densité d'excitations de basse énergie permet au système d'explorer continûment un grand nombre de configurations. La figure 1.7 [Moessner (2001)] illustre cette situation dans l'espace des phases. La ligne continue représente l'état fondamental, tandis que la région grisée est l'espace accessible au système par des fluctuations de basse énergie. La région grisée très étendue comporte un grand nombre d'états et possède du coup un poids entropique beaucoup plus important que tous les autres états. La plupart du temps le système va donc fluctuer préférentiellement dans cette région de l'espace des phases. Certains systèmes finissent ainsi par sélectionner, parmi l'ensemble des configurations possibles, un qui soit ordonné à longue portée. Ce phénomène est connu sous le nom d'**ordre par le désordre**, un concept introduit par [Villain *et al.* (1980)] pour désigner l'apparition de l'ordre induit par les fluctuations.

Les études portant sur le réseau kagomé classique avec des spins Heisenberg montrent que les fluctuations thermiques stabilisent un état coplanaire à $T = 0$. Ceci a été indiqué par les développements de haute température de [Harris *et al.* (1992), Elstner et Young (1994)], ainsi que par des simulations Monte-Carlo classiques [Chalker *et al.* (1992), Reimers et Berlinsky (1993)]. Le spectre des excitations est caractérisé par une branche plate sur toute la zone de Brillouin, correspondant aux modes mous.

Certaines études indiquent que l'ordre coplanaire établi serait du type $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. [Sachdev (1992)] a étudié le réseau kagomé avec des spins Heisenberg en interaction AF en fonction de la dimensionnalité N du spin. Deux grandes catégories d'états fondamentaux en ressortent : pour N grand le système possède un état fondamental ordonné à longue distance dans une configuration du type $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, sélectionné par les fluctuations quantiques. Au contraire, à

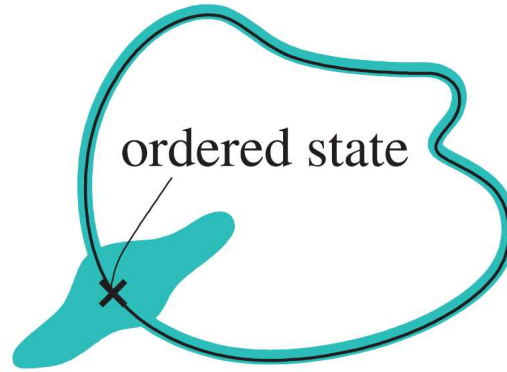


FIG. 1.7 – Ordre par le désordre [Moessner (2001)]. Le système se "localise" dans l'espace des phases dans une zone où la densité de fluctuations est la plus importante.

faible N , l'état fondamental est désordonné et ne présente pas de brisure de symétrie.

La plupart des études portant sur le réseau kagomé classique avec des spins Heisenberg confirment l'existence de l'ordre induit par le désordre à basse température. Cependant, [Chalker *et al.* (1992)] ont montré par des simulations Monte-Carlo classiques que la longueur de corrélation reste à courte portée jusqu'à très basse température ($5 \times 10^{-3}J$). L'ordre des spins serait du type nématique², comme indiqué par la divergence de la longueur de corrélation correspondante lorsque $T \rightarrow 0$.

De nombreux composés bi-dimensionnels ont été étudiés expérimentalement qui présentent un ordre à basse température. Cependant, le mécanisme qui l'induit n'est pas nécessairement l'ordre par le désordre, mais cela peut être toute perturbation au système idéal, comme par exemple un faible couplage 3D, ou bien une anisotropie de l'ion magnétique.

La sélection d'un état ordonné par les fluctuations est plus plausible dans les systèmes de basse dimension (et aussi basse dimensionnalité du spin). [Moessner et Chalker (1998)] ont démontré en effet que le système pyrochlore avec des spins Heisenberg reste désordonné à toute température.

1.3.2 Approche quantique

La présence d'ordre à basse température ne semble pas se confirmer dans le cas des spins quantiques ($S = 1/2$). Des calculs de diagonalisation exacte par [Lecheminant *et al.* (1997)] et [Waldtmann *et al.* (1998)] montrent que le système reste dynamique jusqu'à $T = 0$. Lecheminant *et al.* prédisent l'apparition d'ordre dans une configuration du type $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ seulement dans le cas des couplages ferromagnétiques second voisins importants.

De nombreuses études ont montré que l'état fondamental est caractérisé par des corrélations à courte portée. [Chalker et Eastmond (1992), Zeng et Elser (1990), Leung et Elser (1993)] ont effectué des calculs de diagonalisation exacte sur des systèmes de taille finie qui mettent en évidence une décroissance exponentielle des corrélations spin-spin $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = e^{-r_{ij}/\xi}$.

La figure 1.9 présente la variation en fonction de la distance entre spins de la fonction de

²la configuration $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ possède un axe d'anisotropie perpendiculaire au plan kagomé, comme pour les cristaux liquides dans un état nématique.

corrélation, calculée par [Leung et Elser (1993)] sur un échantillon à 36 sites. La longueur de corrélation ξ reste finie et est égale à un ou deux paramètres de maille. Notons que des calculs similaires effectués par les mêmes auteurs sur le réseau triangulaire montrent une décroissance beaucoup plus lente de la fonction de corrélation.

Cependant, les corrélations à courte portée n'impliquent pas nécessairement l'absence d'ordre à longue distance. Par exemple, pour un ordre de dimères ξ reste fini, alors que la longueur de corrélation dimère-dimère est divergente. [Chalker et Eastmond (1992)] a étudié les fonctions de corrélation de plusieurs ordres de ce type (nématique, de dimères, spin-Peierls, ou bien chiraux). Elle présentent toutes des longueurs de corrélation finies, ce qui confirme le scénario d'un état fondamental désordonné.

[Lecheminant *et al.* (1997)] et [Waldtmann *et al.* (1998)] ont calculé par diagonalisation exacte les niveaux d'énergie d'un système triangulaire et kagomé de spin 1/2 du type Heisenberg. La figure 1.8 présente la succession des niveaux d'énergie sous forme de "tours d'états" correspondant à chaque valeur du spin. La première colonne correspond ainsi aux états du type singulet ($S = 0$), tandis que la deuxième colonne correspond aux états triplet ($S = 1$).

Un premier aspect important qui ressort de ces calculs est l'existence dans les deux cas d'un gap entre le niveau fondamental singulet et le premier état excité triplet. Pour le réseau kagomé la valeur du gap est d'environ $J/20$. Cette valeur est toutefois fortement dépendante de la taille de l'échantillon. Les simulations effectuées pour plusieurs valeurs de N montrent une diminution de la taille du gap avec N . On ne peut donc pas exclure qu'à la limite thermodynamique le gap soit même nul.

Pour le système kagomé, une caractéristique unique est que le gap singulet-triplet est rempli d'un grand nombre de niveaux discrets non magnétiques, en nombre de 1.15^N [Waldtmann *et al.* (1998)]. On retrouve donc une entropie extensive, comme dans le cas classique.

Ces niveaux non magnétiques sont totalement absents dans le cas du réseau triangulaire, où le singulet et triplet sont très bien séparés. Notons que la nature discrète des singulets est reliée à la taille finie de l'échantillon. A la limite thermodynamique cette succession de niveaux discrets pourrait se transformer en un continuum d'états non magnétiques. La présence d'un continuum d'états singulet est en faveur d'un comportement dynamique, fluctuant jusqu'à la plus basse température. On pourrait voir ceci comme l'équivalent des modes mous présents dans l'approche classique.

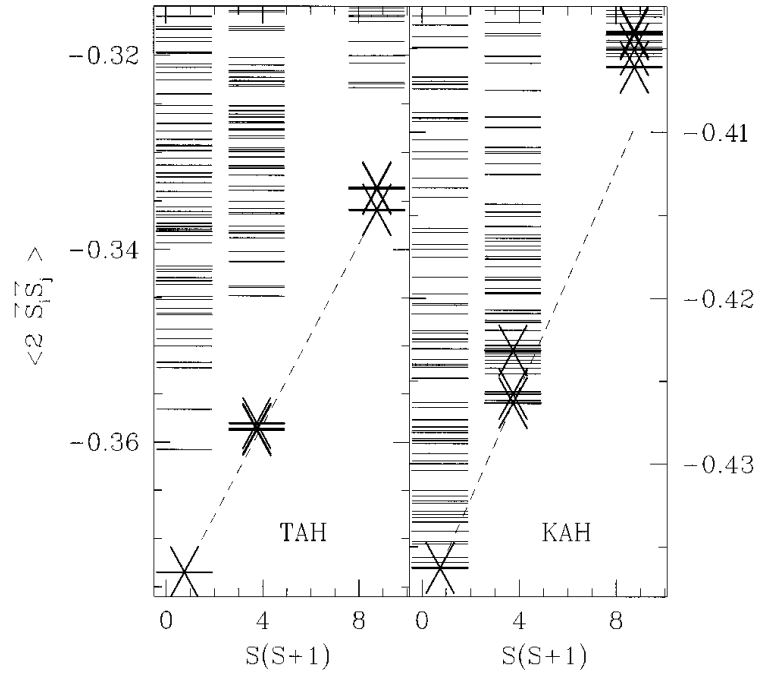


FIG. 1.8 – Tours d'états obtenus par diagonalisation exacte pour les systèmes triangulaire (gauche) et kagomé (droite) de spin 1/2 [Lecheminant *et al.*]. On note la multitude d'excitations singulet dans le cas kagomé.

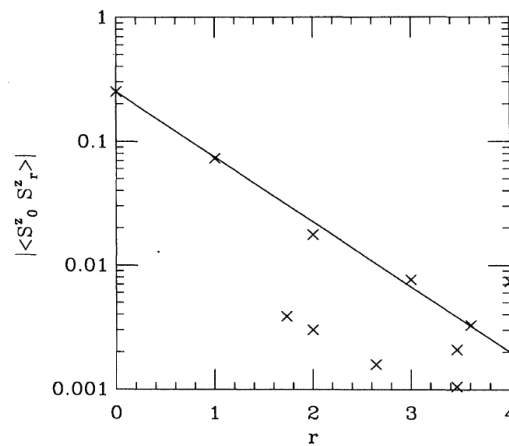
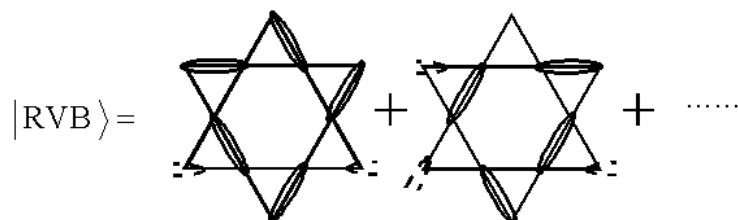


FIG. 1.9 – Décroissance de la fonction de corrélation spin-spin calculée par [Leung et Elser (1993)] sur un réseau kagomé à 36 sites.

L'état RVB : un fondamental possible du réseau kagomé quantique

[Zeng et Elser (1995), Mambrini et Mila (2000)] ont proposé que l'état RVB³ soit le fondamental du réseau kagomé de spin 1/2 Heisenberg :



Les excitations de basse énergie de ce modèle sont, d'après Mambrini et Mila, des états non magnétiques qui forment soit un continuum, soit une multitude de niveaux discrets. Le nombre de niveaux non magnétiques varie en 1.15^N (N représente la taille du système), en accord avec les calculs de diagonalisation exacte sur le réseau kagomé par [Waldtmann *et al.* (1998)].

Les excitations magnétiques seraient créées par la brisure d'un singulet. Deux *spinons déconfinés* sont ainsi formés, des particules neutres de spin 1/2, dont l'énergie correspond au gap singulet-triplet. Chaque moitié peut être délocalisée et se propager à grande distance de l'autre, comme une particule indépendante (figure 1.10). C'est une excitation fractionnaire (la moitié d'une paire avec $S = 1$).

Ce modèle décrit bien les propriétés de basse énergie du réseau kagomé de spin 1/2. L'état RVB est donc un bon candidat pour le fondamental du réseau kagomé et en tout cas donne un cadre très utile pour interpréter qualitativement les expériences.

³nous faisons référence à l'état RVB à courte portée, pour lequel les dimères ne sont formés qu'entre premiers voisins. Dans le cas de l'état RVB à longue portée les dimères sont formés par appariement des spins indépendamment de la distance qui les sépare.

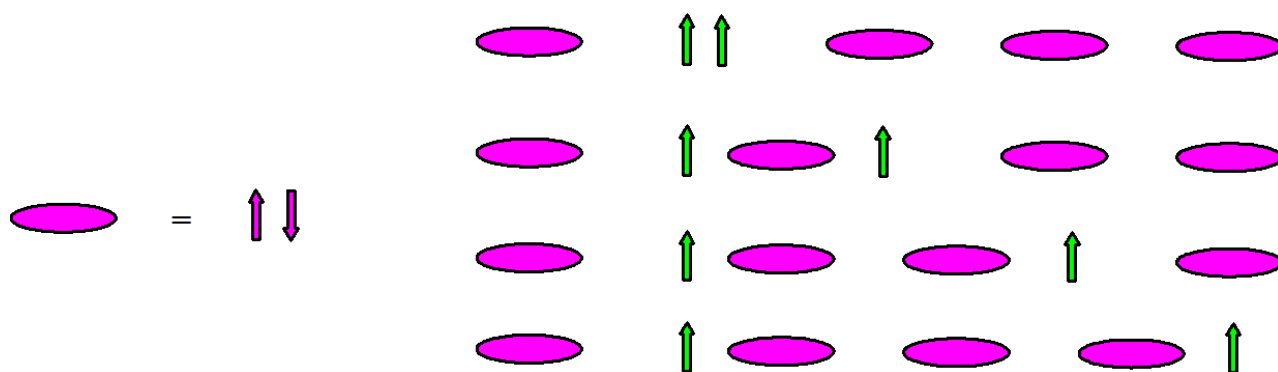


FIG. 1.10 – Spinons déconfinés.

Les liquides de spin

Le caractère dynamique des systèmes kagomé et pyrochlore conduit à considérer un nouvel état de la matière magnétique, le *liquide de spin*. C'est un état dynamique à toute température, avec des corrélations à courte portée, comme entre les molécules d'un liquide.

Plusieurs formalismes ont été développés pour décrire l'état liquide de spin. Deux d'entre eux sont des approches de champs moyen. L'approche bosonique, introduite pour la première fois par [Read et Sachdev (1989)], est basée sur la représentation des opérateurs de spin en terme de bosons de Schwinger. Une approche parallèle fermionique exprime les opérateurs de spin sous une forme bilinéaire de fermions. De nombreuses phases type liquide de spin ont ainsi pu être identifiées.

Un concept très utile à la classification de tous les états liquide de spin est celui d'*ordre quantique* introduit par [Wen (2002)] pour décrire le comportement des systèmes quantiques à température nulle. Wen propose que la théorie des classes d'universalité de Landau qui prédit une brisure de symétrie et un paramètre d'ordre s'associant à une transition ne s'applique plus aux états quantiques, beaucoup plus complexes que les états classiques. Pour décrire l'ordre quantique il introduit un objet mathématique, le groupe de symétrie projective (PSG), qui permettra de classer les liquides de spin.

On peut identifier deux grandes classes de liquides de spin. La première comprend les liquides de spin topologiques, avec un gap entre l'état singulet et le premier état excité magnétique.

Dans cette catégorie un état des plus étudiés est le liquide de spin type Z_2 , qui présente, en plus du spinon, une excitation du type vortex, appelée "vison". [Sachdev (1992)] et récemment [Wang et Vishwanath (2006)] ont isolé plusieurs états de ce genre, différenciés par la symétrie de l'état fondamental.

La deuxième grande catégorie est celle des liquides de spin algébriques (ASL), qui ne possèdent pas de gap dans le spectre des excitations. Les fonctions de corrélations varient en loi de puissance avec des coefficients non-triviaux. [Hastings (2000)] et [Ran *et al.* (2007)] ont proposé un modèle basé sur des spinons de Dirac relativistes avec un fondamental d'énergie inférieure à d'autres états liquide de spin proposés. Ce modèle prédit une dépendance de la chaleur spécifique en T^2 . Expérimentalement un tel comportement a été observé sur la bi-couche kagomé par [Ramirez *et al.* (2000)].

Dans la même catégorie un autre modèle a été récemment proposé par [Ryu *et al.* (2007)] pour un réseau kagomé avec anisotropie du type "plan-facile", comme est le cas des composés avec interaction de Dzyaloshinsky-Moriya. Ce modèle prédit également un comportement en T^2 de la chaleur spécifique.

Du point de vue expérimental, les composés avec une dynamique persistante jusqu'à $T = 0$ et des corrélations spin-spin à très courte portée ont été assimilés à des liquides de spin. En particulier les chaînes et échelles de spin qui ne s'ordonnent pas à température non nulle sont souvent inclus dans cette catégorie. Plusieurs systèmes expérimentaux comme par exemple la Volborthite et SCGO (voir plus loin) sont des liquides de spin car ils présentent un caractère fluctuant jusqu'à la plus basse température, malgré le gel de certains degrés de liberté dans une transition exotique type verre de spin. L'Herbertsmithite, étudiée dans cette thèse, est en fait le premier composé kagomé fluctuant et apparemment sans brisure de symétrie à toute température.

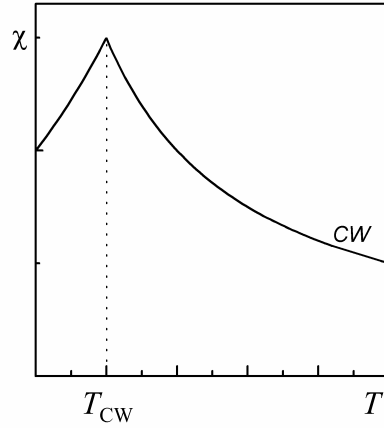


FIG. 1.11 – Susceptibilité d’un système antiferromagnétique non-frustré en trois dimensions.

1.3.3 Grandeurs thermodynamiques

Susceptibilité macroscopique

L’étude de la susceptibilité est un des meilleurs moyens pour sonder le caractère frustré d’un composé. Si à haute température la susceptibilité est du type champ moyen, le comportement de basse température est encore sujet de débat. Une partie importante de cette thèse sera consacrée aux mesures expérimentales de la susceptibilité dans l’Herbertsmithite, de structure kagomé parfaite.

A haute température la susceptibilité des spins en interaction antiferromagnétique peut être évaluée par un traitement en champ moyen (loi de Curie-Weiss) :

$$\chi_{\text{champ moyen}} = \frac{C}{T + \theta_{CW}}$$

Ici C et θ_{CW} représentent la constante et la température de Curie-Weiss. C dépend du nombre de spins N dans le système, ainsi que du moment magnétique qu’ils portent :

$$C = \frac{N p_{eff}^2 \mu_B^2}{3k_B}$$

p_{eff} est le moment effectif, défini comme $p_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}$ (g est le facteur de Landé), μ_B est le magnéton de Bohr, et k_B la constante de Boltzmann.

Quant à la température de Curie-Weiss, elle dépend de la constante d’échange J , du nombre de voisins de chaque spin z , et de la valeur du spin S :

$$\theta_{CW} = \frac{zS(S+1)J}{3k_B}$$

Notons que la loi de Curie-Weiss n’est valable que pour $T \gg \theta_{CW}$. A des températures intermédiaires la susceptibilité peut être estimée à partir de la série :

$$\chi(T) = \frac{1}{T} \sum_{\vec{r}} \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{r}} \rangle = \frac{1}{T} \sum_{m=0}^{\infty} a_m y^m$$

où $y = J/k_B T$.

Une manière plus efficace d'estimer la susceptibilité se fait à partir des approximants de Padé $P_{M,N}(y)$, construits comme [Harris *et al.* (1992)] :

$$P_{M,N}(y) = \frac{1 + b_1 y + b_2 y^2 + \dots + b_M y^M}{1 + c_1 y + c_2 y^2 + \dots + c_N y^N}$$

Les approximants de Padé ont un comportement asymptotique du type

$$\lim_{y \rightarrow \infty} P_{M,N}(y) = y^{M-N}$$

L'avantage est la convergence plus rapide par rapport à la série de Taylor. [Eltner et Young (1994)] ont estimé la susceptibilité du réseau kagomé de spin 1/2 par développement en série jusqu'à l'ordre 15 en $1/T$.

Récemment [Misguich et Sindzingre (2007)] ont calculé la susceptibilité du réseau kagomé par diagonalisation exacte sur des échantillons à taille finie, avec application directe au cas de l'Herbertsmithite. Nous présenterons en détail leurs résultats dans le chapitre IV.

A trois dimensions un système non frustré avec interactions antiferromagnétiques transite vers un état ordonné à la Néel à la température de Curie-Weiss. La susceptibilité présente un pic à cette même température, puis elle diminue pour $T < \theta_{CW}$ comme représenté sur la figure 1.11. Dans un système frustré la compétition entre interactions déstabilise l'ordre et un gel ne s'installe qu'à une température T_f très inférieure à la température de Curie-Weiss. $T_f \ll \theta_{CW}$ (T_f étant la température de transition), c'est une des signatures caractéristiques des systèmes frustrés. A partir de cette considération, [Ramirez (1994)] a introduit le **paramètre de frustration**, défini comme :

$$f = \frac{\theta_{CW}}{T_f}$$

Ce paramètre est une indication du degré de frustration d'un système. Notons cependant qu'en principe cette définition n'a de sens que pour des composés à trois dimensions, car au sens strict les systèmes 1D et 2D ne présentent pas de transition vers un état ordonné à température non nulle.

Chaleur spécifique

[Eltner et Young (1994)] ont calculé la chaleur spécifique d'un système kagomé par des développements en série jusqu'à l'ordre 16 en $1/T$. A haute température la chaleur spécifique présente un pic autour de $\frac{2}{3}J$. A basse température, les calculs sont indicatifs de l'apparition d'un deuxième pic ou épaulement, mais la méthode n'est pas suffisamment précise dans ce régime. [Misguich et Bernu (2005)] ont estimé son comportement par une nouvelle approche, qui repose sur la connaissance de quelques caractéristiques du système : le développement en séries de haute température, l'énergie de l'état fondamental, l'entropie totale du système, le comportement de la chaleur spécifique à basse température. Par cette méthode les auteurs ont mis en évidence la présence d'un pic (ou épaulement) autour de $0.05J$.

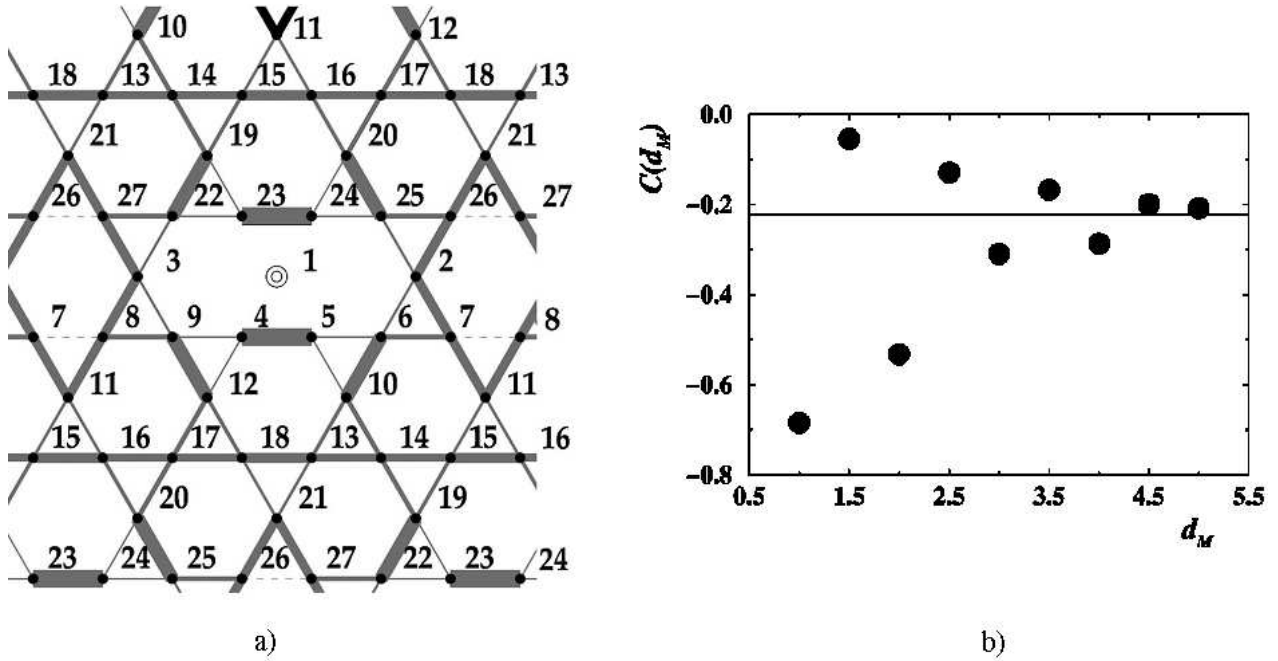


FIG. 1.12 – Effet d’une impureté non magnétique sur le réseau kagomé de spin 1/2 par [Dommange *et al.* (2003)]. a) Création de dimères "gelés" autour de l’impureté. L’épaisseur du trait est proportionnel à la fonction de corrélation spin-spin. b) Corrélation des spins en fonction de la distance de Manhattan par rapport à l’impureté.

Le comportement de basse température et sous champ magnétique a été étudié par [Sindzingre *et al.* (2000)] par une approche hybride basée à la fois sur des calculs de diagonalisation exacte et séries de haute température. Deux aspects importants ressortent à partir de ces calculs : 1) à basse température la chaleur spécifique varie en T^2 ; 2) la chaleur spécifique est très peu dépendante du champ magnétique. Notons que ces résultats sont valables au dessus de $0.03J$.

1.3.4 Influence d’une impureté non magnétique

Sur le plan expérimental, de nombreuses recherches sont en cours sur le composé de spin 1/2 et structure kagomé parfaite Herbertsmithite. Cependant, les échantillons disponibles actuellement sont caractérisés par un fort taux de défauts non magnétiques dans les plans kagomé. Du point de vue de la RMN, il est donc important de connaître l’influence d’une impureté non magnétique sur son environnement local. Cet effet a été étudié par [Dommange *et al.* (2003)] par diagonalisation exacte sur des systèmes de spin 1/2 de taille finie. Récemment [Läuchli *et al.* (2007)] ont analysé le cas des spins 3/2 par des calculs similaires avec 12 et 15 sites pour mieux comprendre s’il y avait une spécificité des spins 1/2 par rapport aux spins 3/2 ; en effet les études expérimentales ont été initiées dans le cas des bi-couches kagomé avec $S = 3/2$.

Dommange *et al.* ont étudié dans un premier temps l’effet d’une seule impureté, puis celui de deux impuretés sur le réseau de spin 1/2. Pour cela, les auteurs calculent la fonction de

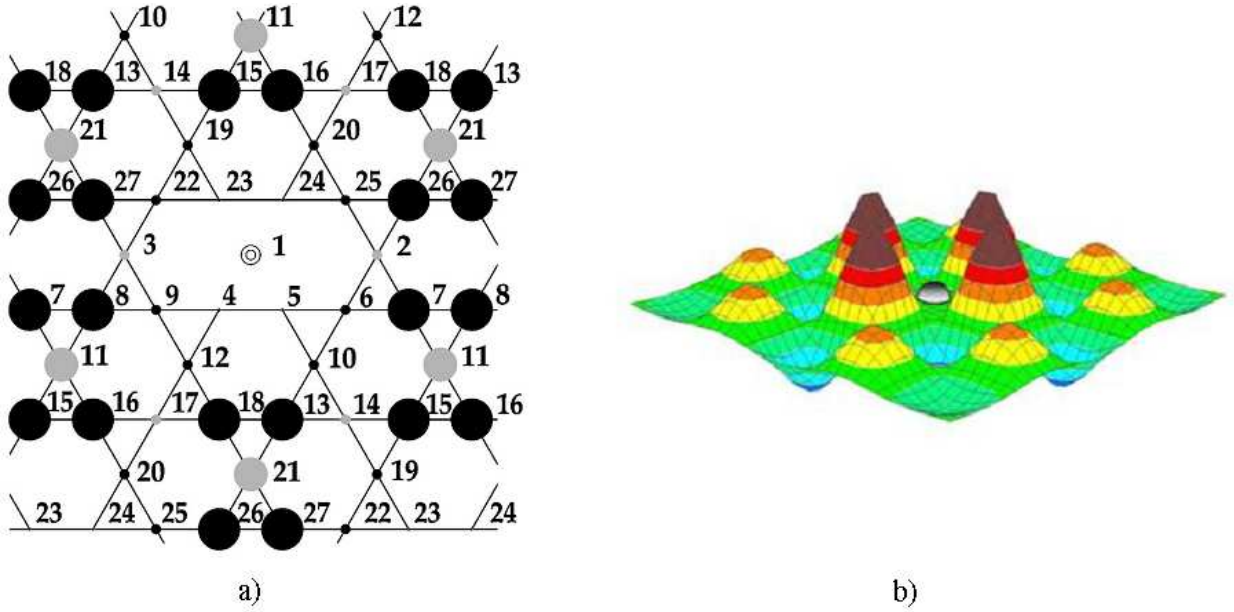


FIG. 1.13 – a) Profil de l'aimantation par site calculé par [Dommange *et al.* (2003)] pour un réseau kagomé de spin 1/2. La surface des disques est proportionnelle à la valeur du moment. Les disques noir et gris ont des polarisations opposées. b) Polarisation alternée avec un moment magnétique maximum sur les premiers voisins d'une impureté non magnétique dans les cuprates.

corrélation spin-spin par diagonalisation exacte sur 27 sites. L'effet d'une impureté isolée serait d'induire des dimères localisés (ou "gelés") dans son voisinage (figure 1.12 a). En particulier, la fonction de corrélation spin-spin des premiers voisins de l'impureté est égale à -0.69 , très proche de la valeur théorique de -0.75 prédite pour un singulet. Il y a ensuite création de dimères sur les voisins plus lointains. La corrélation spin-spin est représentée sur la figure 1.12 en fonction de la distance de Manhattan par rapport à l'impureté⁴. Elle présente une oscillation amortie et tend à grande distance vers la limite de -0.22 . C'est aussi la valeur estimée pour le système kagomé sans impureté [Leung et Elser (1993)], ce résultat est donc en bon accord avec l'image des singulets délocalisés loin de l'impureté.

Dommange *et al.* ont calculé aussi le profil de l'aimantation au voisinage de l'impureté, représenté sur la figure 1.13 a). Les premiers voisins ont une aimantation nulle, en accord avec l'image des dimères localisés. Des petits moments de polarisation alternée apparaissent sur les voisins plus lointains. La valeur absolue du moment augmente avec la distance par rapport à l'impureté. Des résultats similaires ont été obtenus pour le réseau kagomé de spin 3/2 par Läuchli *et al.*, un résultat non évident a priori formation des singulets aurait pu être attribuée au caractère spécifique d'une paire de spin 1/2. Notons qu'un tel comportement diffère des systèmes antiferromagnétiques sans frustration tel que les chaînes et échelles de spin ou les cuprates. Dans ces composés la présence d'une impureté non magnétique induit l'apparition d'un moment magnétique maximum sur les premiers voisins, et à plus longue distance une réponse oscillante d'amplitude décroissante [Bobroff (2005)] (figure 1.13 b).

Dommange *et al.* considèrent en plus l'effet de deux impuretés non magnétiques sur un

⁴la distance de Manhattan de deux vecteurs \vec{r}_i et \vec{r}_j contenus dans un plan ($z_i = z_j = 0$) est définie comme $|x_i - x_j| + |y_i - y_j|$

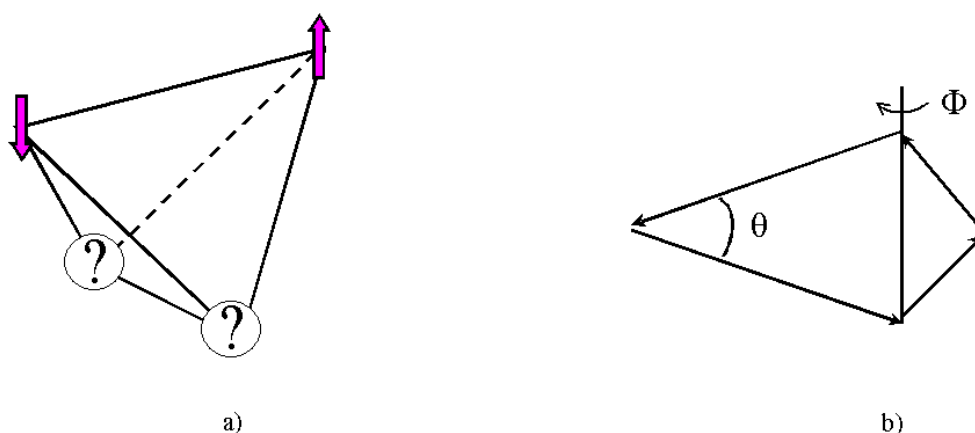


FIG. 1.14 – a) Pour un tétraèdre deux des quatre spins en interaction antiferromagnétique sont frustrés. b) Configurations des spins non coplanaires qui minimisent l'énergie d'un tétraèdre.

réseau à 24 sites. Pour cela ils calculent l'énergie du système en fonction de la distance de séparation entre les impuretés. L'énergie ainsi estimée est dans tous les cas supérieure à l'énergie du système sans impureté. Aussi, elle est d'autant plus importante que la séparation entre impuretés est faible. L'interaction entre impuretés est ainsi répulsive, encore une fois en contraste avec des résultats obtenus sur d'autres composés antiferromagnétiques. Par exemple, [Bulut *et al.* (1989)] ont montré que dans un réseau carré de spin 1/2 l'interaction entre deux impuretés non-magnétiques est attractive.

1.3.5 Systèmes expérimentaux

Les systèmes pyrochlores

Les systèmes à géométrie pyrochlore présentent un caractère fortement frustrant. La figure 1.14 a) montre que dans ce cas 2 spins sur 4 du tétraèdre sont frustrés. Le minimum d'énergie est réalisé lorsque la somme des spins sur chaque tétraèdre est nulle. Si pour les réseaux à base de triangles deux configurations des spins remplissaient la condition de minimum de l'énergie, ici elle est vérifiée pour une infinité de configurations décrites par deux degrés de liberté continus, θ et Φ . Le système pyrochlore présente ainsi un état fondamental plus dégénéré que le système kagomé.

Du point de vue théorique toutes les études indiquent un état dynamique à $T = 0$ pour le système pyrochlore antiferromagnétique avec des spins 1/2 du type Heisenberg [Canals et Lacroix (1998), Moessner (1998)]. Les corrélations spin-spin présentent une décroissance exponentielle avec une longueur de corrélation qui ne dépasse pas la distance inter-atomique.

Sur le plan expérimental une des familles les plus étudiées est $R_2A_2O_7$ où R est une terre rare et $A = \text{Ti, Sn}$. Le magnétisme provient de l'ion terre rare, avec une valeur du spin élevée. Ces systèmes possèdent de plus généralement une forte anisotropie de l'ion magnétique. Dû au moment magnétique grand les interactions dipolaires deviennent importantes et entrent en compétition avec la valeur de la constante d'échange J , qui est en général relativement faible.

Ces composés s'écartent ainsi du cas idéal. La physique du système est dictée par l'équilibre délicat entre échange, interaction dipolaire et anisotropie de l'ion magnétique.

Les composés $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possèdent un moment magnétique d'environ $10\mu_B$ et l'énergie d'anisotropie est le terme dominant. L'anisotropie impose ainsi au moment de pointer dans la direction [111], ce qui confie à ces systèmes un fort caractère Ising. L'interaction dipolaire est de l'ordre de 2.4 K, tandis que l'échange antiferromagnétique entre premiers voisins est 4 fois, et deux fois plus faible par rapport à l'interaction dipolaire. La compétition entre les deux types de couplages engendre une transition vers un état glace de spin, avec deux spins qui pointent vers l'intérieur et deux vers l'extérieur [Bramwell et Gingras (2001)].

Un autre système très étudié dans cette famille est $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ce composé présente à haute température un comportement du type Curie-Weiss avec des corrélations antiferromagnétiques et $\theta_{CW} = 19$ K. [Gardner *et al.* (1999)] ont montré par des mesures de μSR et neutrons que le système ne présente pas d'ordre jusqu'à 70 mK. De plus, la fonction de corrélation spin-spin a pu être mesurée aux neutrons et fait apparaître une forme identique à celle d'un liquide. $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est donc considéré comme un des meilleurs exemples de liquide de spin. Cependant, le système s'ordonne sous pression et/ou sous champ [Mirebeau *et al.* (2004)]. Notons que la pression a pour effet un changement de la valeur de J à cause de la légère variation des paramètres de maille. Ceci souligne l'instabilité de l'état liquide de spin par rapport aux perturbations.

Cet équilibre subtil entre les différents paramètres est illustré par le comportement très différent de $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, qui n'est pas encore bien compris à ce jour. Des mesures de neutrons par [Mirebeau *et al.* (2005)] ont mis en évidence une transition ferromagnétique autour de 0.87 mK vers une glace de spin ordonnée. D'autre part des mesures de μSR par [Bert *et al.* (2006)] démontrent toutefois la présence de fluctuations jusqu'à beaucoup plus basse température.

En conclusion, toutes ces études ont permis de mettre en évidence une variété d'états et de diagrammes de phase complexes sous pression et champ magnétique. Cependant, la richesse de ces systèmes n'est pas engendrée par la frustration seule. C'est l'effet cumulé de la frustration, des interactions dipolaires et de l'anisotropie.

Les systèmes kagomé

De nombreux composés expérimentaux qui présentaient un état fluctuant à basse température ont été étudiés dans le passé. $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ (SCGO) a été le premier composé dans lequel des fluctuations ont été mises en évidence jusqu'aux plus basses températures. Il a donc été étudié très en détail et est sans doute à l'origine de l'activité théorique qui s'est déclenchée depuis 20 ans dans ce domaine. Cependant, les modèles théoriques qui retiennent les ingrédients essentiels sur des réseaux plus simples ne peuvent être confrontés directement à ce cas d'école expérimental. De même pour $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnCr}_{7p}\text{Ga}_{10-7p}\text{O}_{22}$ (BSZCGO) qui au niveau magnétique se réduit essentiellement à la structure bi-couche kagomé. La Volborthite fut le premier composé à reproduire un réseau kagomé de spin 1/2. Enfin, les Jarosites forment une famille très riche par la diversité des composés à base kagomé qui peuvent être synthétisés. Nous présenterons dans ce qui suit une revue non exhaustive de leurs propriétés.

SCGO et BSZCGO

$\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ (SCGO), découvert par [Obradors *et al.* (1988)] est un système à base

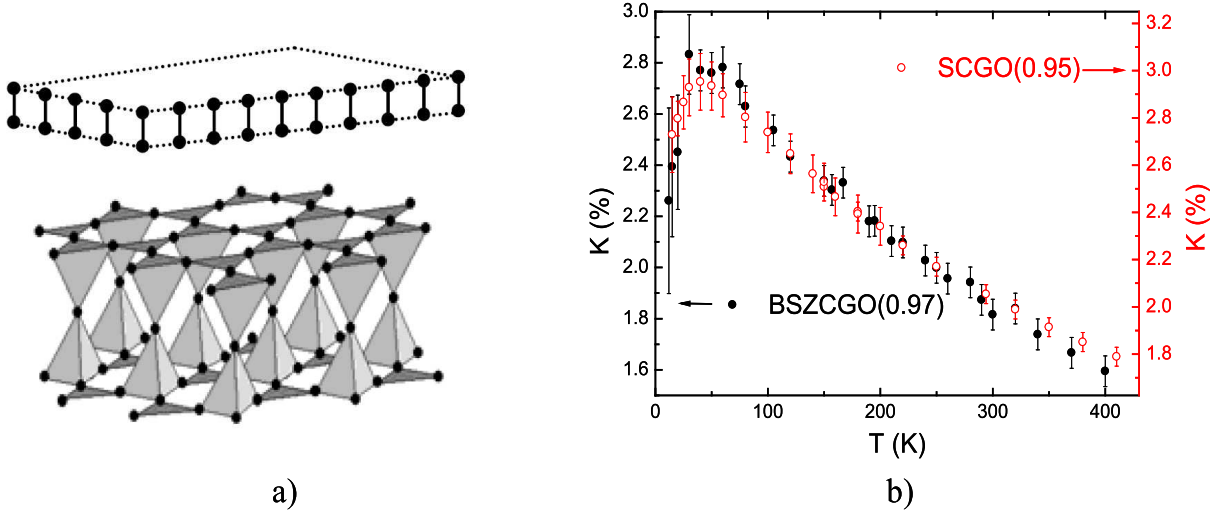


FIG. 1.15 – a) Structure magnétique de SCGO. b) déplacement de la raie RMN mesuré pour SCGO et BSZCGO.

de Cr^{3+} de spins $S = 3/2$. La structure magnétique représentée sur la figure 1.15 a) est formée par empilement de bi-couches kagomé (ou tranches de pyrochlore) séparées par des paires de Cr. [Lee *et al.* (1996)] ont démontré par des mesures de neutrons que ces paires forment des paires non magnétiques isolées des bi-couches.

L'étude par RMN du $^{69,71}\text{Ga}$ a constitué le travail de thèse de [Limot (2000)].

Le système $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{ZnCr}_7\text{pGa}_{10-7\text{p}}\text{O}_{22}$ (BSZCGO) a été découvert par [Hagemann *et al.* (2001)]. La structure magnétique est formée par empilement de bicouches kagomé bien séparées. L'étude par RMN et μSR de ce système a constitué le travail de thèse de [Bono (2004)].

L'ion de Cr^{3+} $3d^3$ présente un fort caractère Heisenberg, comme il a été démontré par des mesures de RPE sous fort champ par [Ohta *et al.* (1996)] et attendu pour un ion pour lequel la couche t_{2g} est demi-remplie.

Dans ces deux matériaux au moins 3 % des sites de Cr^{3+} sont remplacés par du Ga^{3+} non magnétique. Limot et Bono ont étudié plusieurs échantillons de taux de Ga différents qui ont pu être parfaitement contrôlés pour discerner entre propriétés intrinsèques et effet de la dilution sur ce système.

Les mesures de susceptibilité macroscopiques par [Obradors *et al.* (1988)] et [Hagemann *et al.* (2001)] sur SCGO et BSZCGO ont mis en évidence une évolution à haute température du type Curie-Weiss avec des corrélations antiferromagnétiques et $\theta_{CW} \sim 500$ K. L'évolution de la susceptibilité à basse température a permis d'identifier une transition du type verre de spin autour de $T_g \sim 3.5$ K.

Les mesures de μSR sur SCGO [Uemura *et al.* (1994), Keren *et al.* (2000)] et BSZCGO [Bono *et al.* (2004)a] démontrent la présence de fluctuations du spin électronique à des températures inférieures à la transition verre de spin. La figure 1.17 met toutefois en évidence un ralentissement de la dynamique avec un plateau de relaxation en dessous de T_g .

Des mesures de chaleur spécifique par [Ramirez *et al.* (2000)] sont présentées sur la

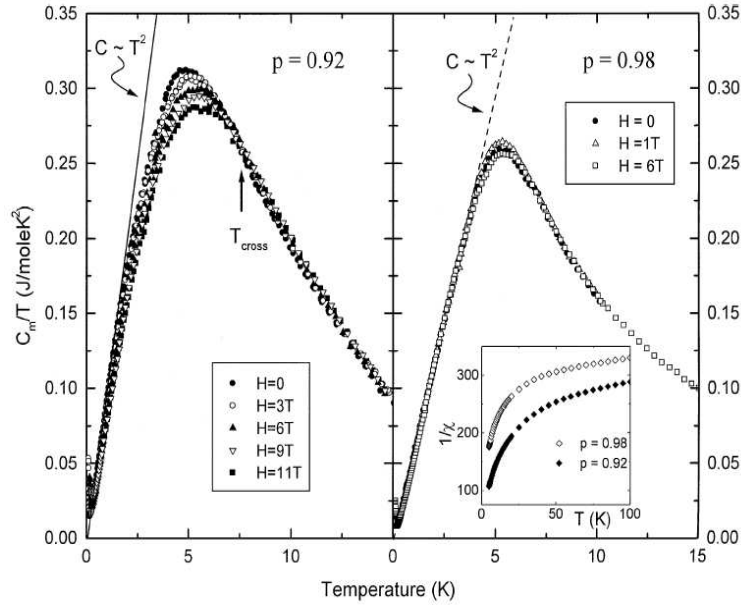


FIG. 1.16 – Chaleur spécifique de SCGO mesurée en fonction du champ par [Ramirez *et al.* (2000)].

figure 1.16. La chaleur spécifique est très peu dépendante du champ appliqué, dans la gamme de champs considérée de 0 à 11 T. A basse température elle présente un dépendance de la température en T^2 , inhabituelle pour un verre de spin où $C \sim T$. Ces deux aspects sont en accord avec les calculs théoriques décrits dans un paragraphe précédent [Sindzingre *et al.* (2000)].

Dans le régime de basse température la contribution des défauts induit une forte augmentation de χ , de sorte que les mesures macroscopiques ne peuvent plus fournir d'information sur le comportement intrinsèque du système. La susceptibilité ne peut alors être sondée qu'à l'aide d'une technique locale, comme la RMN. Le déplacement de raie RMN a été mesuré par [Mendels *et al.* (2000)] et [Limot *et al.* (2002)] sur SCGO et [Bono *et al.* (2004)b] pour BSZCGO. Les résultats sont très peu dépendants du taux de défauts et en excellent accord pour les deux matériaux (figure 1.15 b), ce qui souligne le caractère intrinsèque des mesures. La susceptibilité locale augmente lorsque la température diminue et passe par un maximum autour de 50 K. A basse température elle décroît légèrement sans approcher zéro mais elle n'a pu être mesurée que jusqu'à $T = 10$ K.

La Volborthite

La Volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (re)découverte par [Hiroi *et al.* (2001)], joue un rôle spécial car c'est le premier candidat de spin 1/2 sur une géométrie quasiment kagomé. Dans ce matériau le magnétisme provient du Cu^{2+} avec $S = 1/2$. Les plans kagomé avec des ions de Cu aux sommets sont bien séparés par des molécules d'eau qui induisent une distance de 7.2 Å entre plans (figure 1.18). C'est donc un bon cas pour comparaison avec l'Herbertsmithite.

La structure magnétique de la Volborthite présente toutefois deux sites cristallographiques distincts dans le plan kagomé, de sorte que les triangles constituants ne sont plus équilaté-

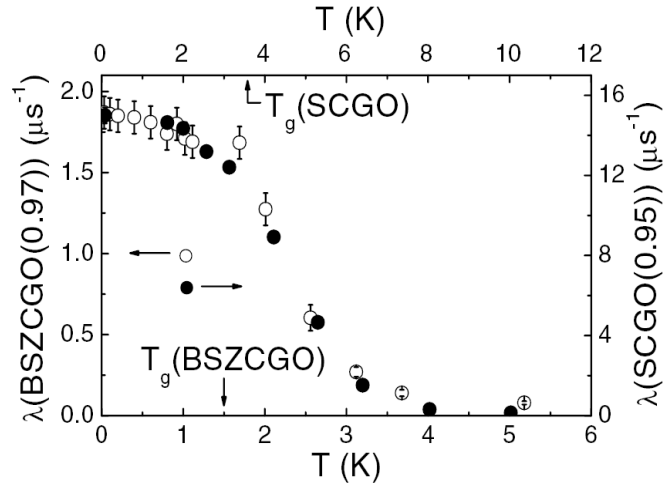


FIG. 1.17 – Taux de relaxation mesuré par μSR sur SCGO et BSZCGO.

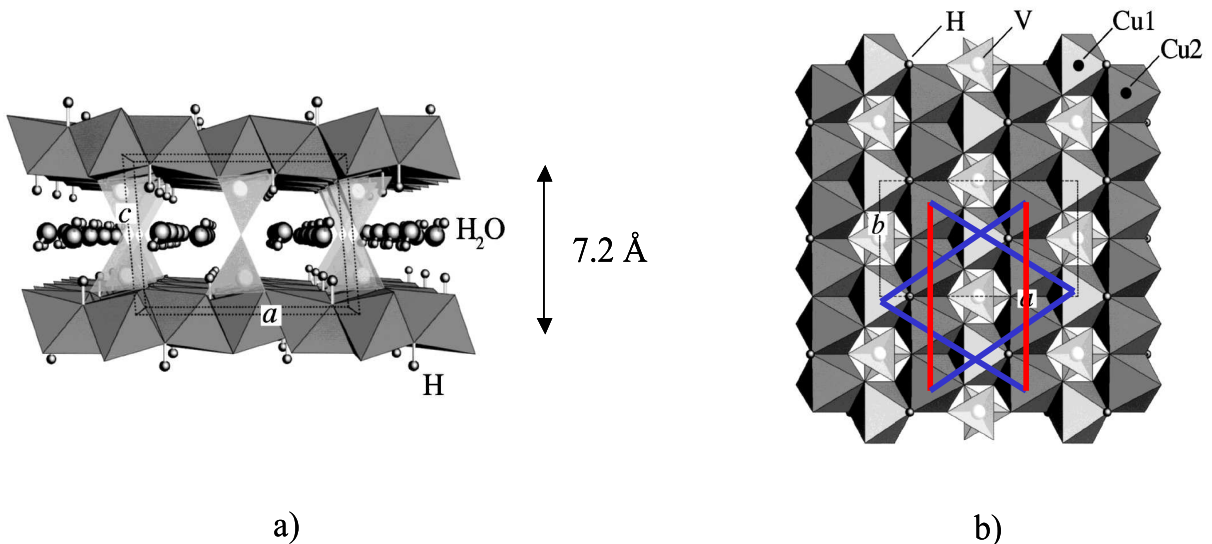


FIG. 1.18 – Structure de la Volborthite d'après [Hiroi *et al.* (2001)]. a) Projection suivant l'axe c . b) Projection dans le plan (a, b) .

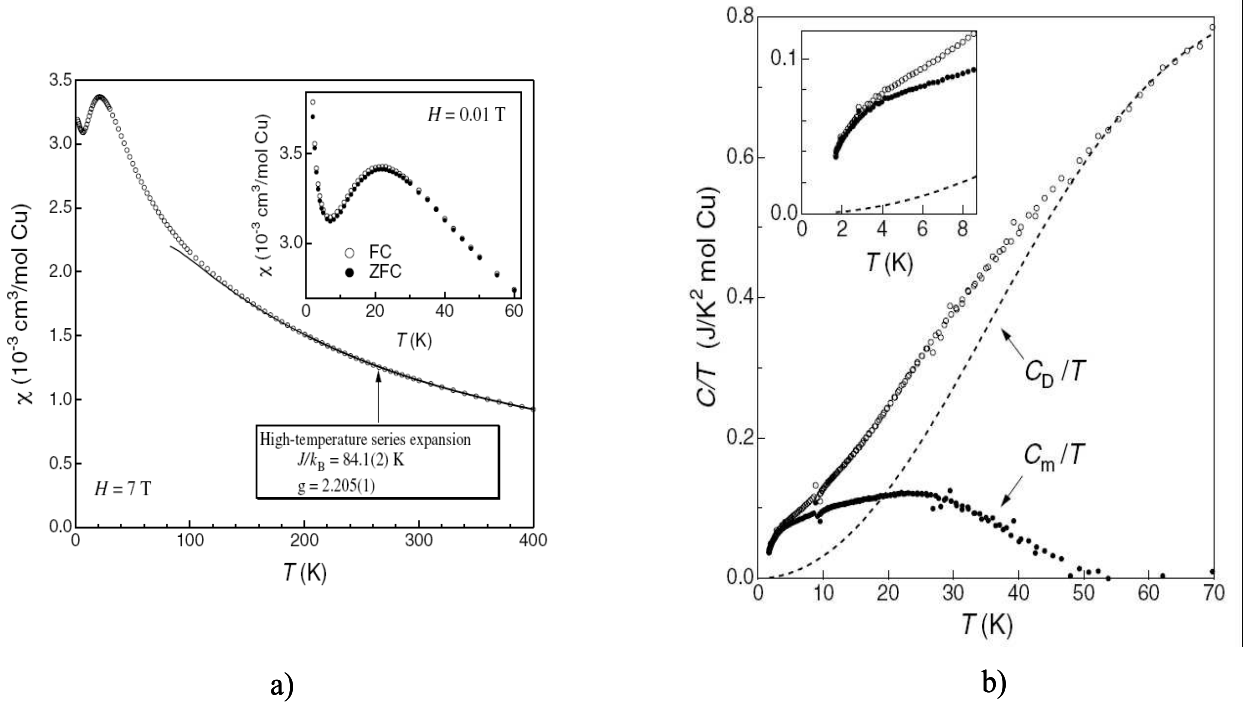


FIG. 1.19 – Mesures macroscopique sur la Volborthite par [Hiroi *et al.* (2001)] a) Susceptibilité. b) Chaleur spécifique.

raux, mais légèrement déformés. A ce jour l'anisotropie des constantes d'échange n'a pas été déterminée.

La figure 1.19 a) présente des mesures de susceptibilité macroscopique sur la Volborthite. A haute température χ évolue suivant une loi de Curie-Weiss avec $\theta_{CW} = 115$ K. Un maximum de χ apparaît à 25 K, traduisant un renforcement des corrélations. Aucun signe de transition n'est visible au dessus de $T = 1.8$ K. Comme pour SCGO et BSZCGO, la remontée de la susceptibilité à basse température a été attribuée à la présence de défauts dans le système. Toutefois la concentration estimée dans ce cas est de 0.3 % défauts paramagnétiques de spin 1/2. La Volborthite est ainsi un des systèmes kagomé les plus purs étudiés jusqu'à ce jour.

Les mesures de chaleur spécifique par [Hiroi *et al.* (2001)] sont présentées sur la figure 1.19 b). Après soustraction du terme des phonons, la chaleur spécifique présente un large maximum autour de 25-30 K, puis une décroissance rapide en dessous de 3 K. Des mesures à plus basse température seraient nécessaires pour comparer avec un comportement en loi de puissance.

[Hiroi *et al.*] ont effectué des mesures de RMN du ^{23}V , placé de manière symétrique au dessus du centre de l'étoile de David. La dépendance en température du déplacement de raie K est représentée sur la figure 1.20. Un maximum très prononcé est visible autour de 25 K, à la même température que le maximum de susceptibilité macroscopique et chaleur spécifique. Comme pour SCGO et BSZCGO, la susceptibilité locale diminue quand la température décroît, sans approcher zéro.

A basse température, en dessous de 2 K, la Volborthite présente une transition vers un état gelé complexe avec de nombreuses configurations locales de spins détectées par RMN. Cette transition apparaît sur les mesures de susceptibilité macroscopique par [Bert *et al.* (2005)]

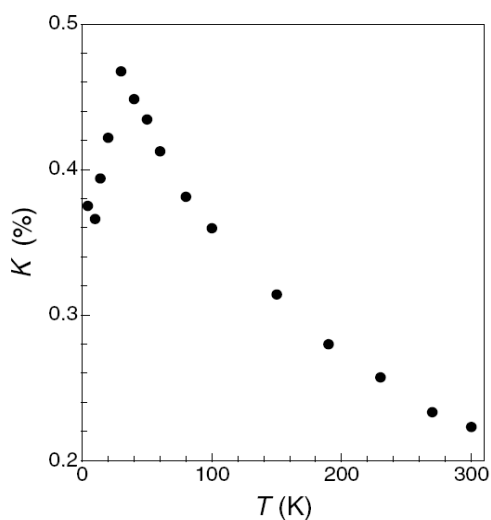


FIG. 1.20 – Déplacement de raie RMN mesuré sur la Volborthite par [Hiroi *et al.* (2001)].

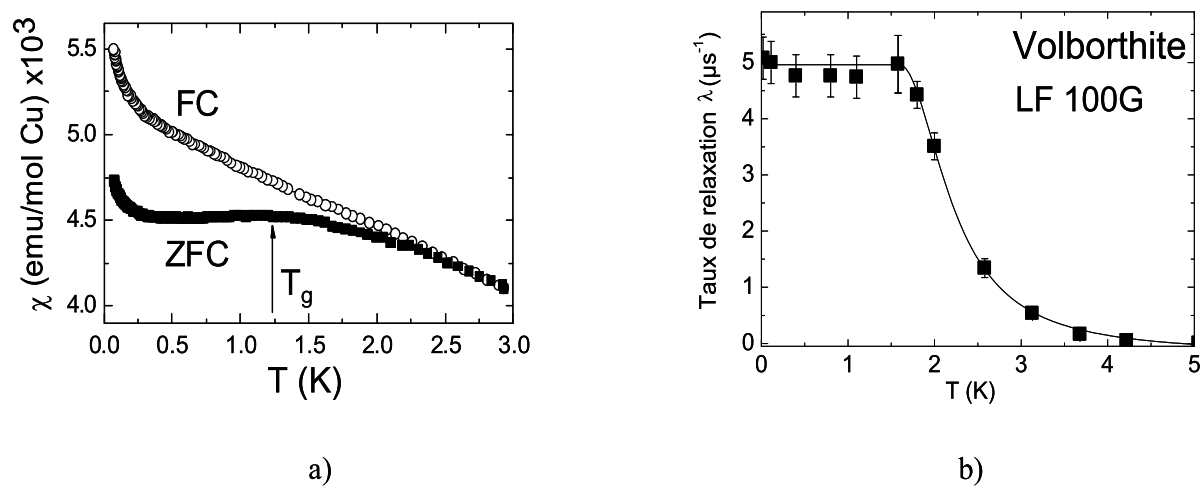


FIG. 1.21 – Transition du type verre de spin sur la Volborthite. a) Susceptibilité macroscopique à très basse température [Bert *et al.* (2005)]. b) Taux de relaxation mesuré par μ SR [Bert *et al.* (2004)].

(figure 1.21 a), avec une ouverture d'irréversibilité sous un champ de 100 G. Des mesures de μ SR par [Bert *et al.* (2004)] mettent en évidence un ralentissement de la dynamique avec un plateau de relaxation (figure 1.21 a). Comme pour SCGO et BSZCGO, le système reste dominé par des fluctuations de nature électronique jusqu'à une température bien inférieure à T_g . Les mesures de T_1 en dessous de la transition donnent un comportement qualitatif différent de celui observé par μ SR. Ceci a été interprété comme la preuve de modes localisés tel que ceux que nous avons présentés pour les spins classiques. Cependant, dans le cas des spins quantiques cette image reste à approfondir.

[Cu₃(titmb)₂(OCOCH₃)₆].H₂O

Dans ce système organique la structure magnétique est composée de plans kagomé de Cu avec $S = 1/2$. Des mesures de chaleur spécifique par [Honda *et al.* (2002)] ont mis en évidence une structure à deux pics, fortement dépendante du champ appliqué. Ce comportement est issu de la compétition entre les interactions ferromagnétiques entre premiers voisins ($J_1 = -19$ K) et antiferromagnétiques entre deuxièmes voisins ($J_2 = 6$ K) [Narumi *et al.* (2004)]. La découverte de ce composé a motivé des études théoriques du modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau kagomé de spin 1/2 avec interaction ferromagnétique entre premiers voisins [Domenge *et al.* (2005)].

Les Jarosites

La famille des Jarosites fait partie des systèmes kagomé antiferromagnétiques les plus étudiés. Pour une revue des propriétés, le lecteur pourra se rapporter à [Wills (2001)]. La formule générale s'écrit $AB_3(SO_4)_2(OH)_6$, où A peut être remplacé par toute une variété de cations : $A = Na^+, K^+, Ag^+, Rb^+, H_3O^+, NH_4^+, \frac{1}{2}Ba^{2+}, \frac{1}{2}Pb^{2+}$, et $B = Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}$. D'autres composés ont été synthétisés par la substitution du groupe $(SO_4)^{2-}$ avec $(CrO_4)^{2-}$ et $(SeO_4)^{2-}$. Notons que dans la plupart de ces matériaux les deux sites A et B sont non-stoechiométriques. Dans ces systèmes l'atome magnétique B possède un spin 5/2, 3/2 ou 1. La structure est formée par empilement de plans kagomé bien séparés, on attend donc un couplage entre plans beaucoup plus faible que celui du plan.

De manière surprenante, la plupart des systèmes étudiés s'ordonnent à longue distance. Par exemple, le composé $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ avec $S = 5/2$ et $\theta_{CW} = 700$ K se gèle en dessous de 65 K dans une configuration des spins à 120° [Inami *et al.* (2000)]. [Elhajal *et al.* (2002)] ont proposé que l'apparition de l'ordre à longue distance dans ces composés serait due à des interactions additionnelles du type Dzyaloshinsky-Moriya (DM). La symétrie structurale du réseau autorise un vecteur DM dans le plan miroir de la liaison B - B, $\mathbf{D} = \mathbf{D}_{\parallel} + \mathbf{D}_z$ (parallèle et perpendiculaire au plan kagomé) qui doit être inclus dans l'Hamiltonien :

$$H_{DM} = \sum_{\langle i,j \rangle} D_{\parallel} (\mathbf{S}_i \wedge \mathbf{S}_j)_z + \mathbf{D}_z \cdot (\mathbf{S}_i \wedge \mathbf{S}_j)$$

Elhajal *et al.* ont étudié l'effet de DM par des calculs de Monte Carlo sur des systèmes de spins classiques dans l'approximation du champ moyen. Plusieurs configurations des spins sont possibles à basse température en fonction des valeurs des termes DM. La figure 1.22 présente le diagramme de phase obtenu, dépendant des rapports D_{\parallel}/J et D_z/J . Pour le système $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ [Matan *et al.* (2006)] ont montré que $D_{\parallel} = 0.062 J$ et $D_z = -0.062 J$. L'ordre des spins obtenu dans ce cas est en accord avec celui prédit par les calculs d'Elhajal

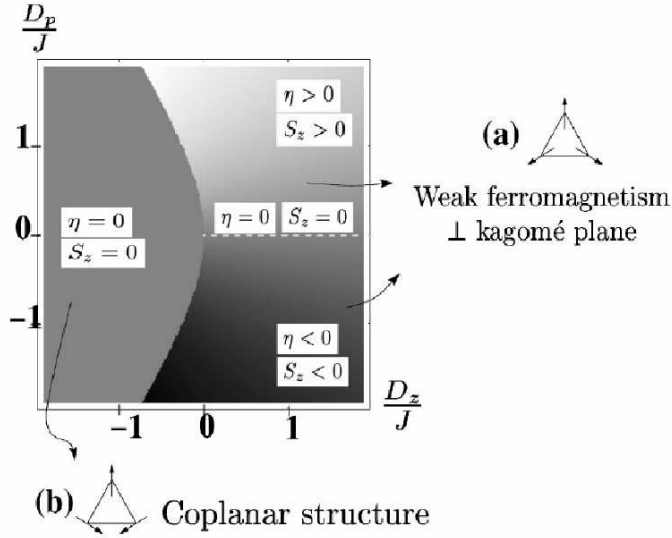


FIG. 1.22 – Diagramme de phase de l'état fondamental en fonction des différentes valeurs de DM. L'intensité du gris est proportionnelle à la valeur de η , angle entre les spins et le plan kagomé.

et al.

Dans cette famille $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ présente un état désordonné à basse température. Ce composé de spin $S = 5/2$ transite à 17 K vers un état verre de spin non-conventionnel.

[Wills *et al.* (2000)] ont montré que le dopage Fe/Al peut induire un ordre à longue distance (ordre par le désordre).

$\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ avec une occupation des sites de Cr de 76 % est faiblement ordonné à longue distance en dessous de 2 K ($\theta_{CW} = 70$ K) comme indiqué par [Lee *et al.* (1997)]. Cependant, des mesures de μSR par [Keren *et al.* (1996)] ont démontré la persistance des fluctuations jusqu'à la température de 25 mK. C'est le seul exemple connu de cette nature dans la famille des Jarosites et l'origine est encore mal comprise.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit le concept de frustration géométrique dans les systèmes magnétiques, et en particulier pour les composés à spins en interactions antiferromagnétique. La frustration a pour effet de déstabiliser l'ordre et induit l'apparition d'états non conventionnels à basse température.

L'existence d'un ordre des spins sur les systèmes triangulaires, à côtés partagés, a été longtemps une question ouverte. Ce n'est que vers la fin des années '90 que des études numériques ont montré la mise un ordre des spins dans une configuration des spins à 120° à $T = 0$. Du point de vue expérimental, la plupart des composés étudiés s'écartent du modèle idéal et présentent une forte anisotropie des interactions ou de l'ion magnétique. Récemment la découverte de composés à comportement fluctuant jusqu'à très basse température a engendré un regain d'intérêt pour ces systèmes et de nouveaux modèles concernant les excitations de basse énergie ont été proposés. Au chapitre III nous présenterons une étude locale par RMN

et μ SR d'un composé triangulaire très proche du cas idéal Heisenberg, NaCrO_2 .

En revanche, pour les systèmes kagomé et pyrochlore on prédit à basse température un comportement du type liquide de spin, avec des corrélations à courte portée, fluctuations et absence de brisure de symétrie jusqu'à $T = 0$. Il a été proposé que le fondamental de ces systèmes soit l'état RVB, construit par tous les appariements possibles des spins en singulets. Nous avons passé en revue les prédictions théoriques qui existent à ce jour sur l'évolution des grandeurs spécifiques pour un réseau kagomé : susceptibilité, chaleur spécifique, nature des excitations. Ce champ d'étude reste très ouvert au niveau théorique pour le système kagomé de spin $1/2$. La nature précise de l'état fondamental est encore une question largement ouverte et de nombreuses propositions théoriques ont vu le jour très récemment, en particulier motivées par les premiers résultats sur l'Herbertsmithite.

Jusqu'à très récemment aucun composé expérimental n'était suffisamment proche du système idéal pour pouvoir vérifier en détail les prédictions théoriques. Parmi les meilleurs candidats, SCGO/BSZCGO et la Volborthite, ont une susceptibilité qui passe par un maximum et diminue ensuite sans atteindre zéro. Ces systèmes subissent tous une transition type verre de spin pour des températures de l'ordre du Kelvin, et restent dynamiques, une signature d'un comportement type liquide de spin jusqu'à des températures très inférieures à T_g .

Un composé récemment synthétisé, l'Herbertsmithite, semble être très proche du système idéal. Il possède à la fois un spin $1/2$, une structure kagomé parfaite et ne présente pas de gel jusqu'à très basse température. Nous présenterons dans les chapitres suivants une étude détaillée avec des sondes locales (RMN et μ SR) de ce composé, par comparaison avec les composés précédemment étudiés.

Chapitre 2

Techniques Expérimentales

2.1 La Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN est une technique spectroscopique extrêmement utilisée depuis sa découverte en 1946 par Bloch et Purcell, et cela non pas seulement en physique, mais aussi en chimie, médecine et biologie. La raison de son succès est sa précision, qui permet d'obtenir des informations sur des interactions faibles comme par exemple le déplacement chimique ou le couplage entre les spins. En physique elle permet de sonder les processus magnétiques au niveau atomique, d'où l'intérêt de l'utiliser pour l'étude des composés magnétiques inhomogènes. Le but de ce paragraphe est de faire une description non exhaustive de la technique expérimentale, nécessaire à la compréhension des résultats expérimentaux présentés dans les chapitres suivants. Pour une étude plus approfondie le lecteur pourra se rapporter aux ouvrages théoriques de [Slichter] et [Abragam] ou à l'introduction à la RMN avec une approche très expérimentale de [Fukushima et Roeder]. Pour une petite introduction phénoménologique on peut consulter aussi le paragraphe dédié à la RMN dans "Introduction à la Physique" de [Feynman].

2.1.1 Principes de base

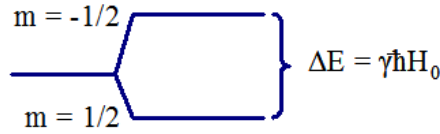
Le phénomène fondamental de la résonance magnétique nucléaire est l'effet Zeeman nucléaire.

Aux noyaux possédant un spin nucléaire I on associe un moment magnétique qui s'écrit $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$, où γ est le rapport gyromagnétique nucléaire. En présence d'un champ magnétique extérieur, \vec{H}_0 et $\vec{\mu}$ se couplent avec une énergie d'interaction $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0$. Le minimum d'énergie est réalisé lorsque le moment magnétique est aligné sur le champ extérieur. Du point de vue quantique, le champ magnétique \vec{H}_0 lève la dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire et induit, pour un spin I , l'apparition de $2I+1$ sous niveaux équidistants

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m, \quad m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$$

La différence entre deux niveaux d'énergie voisins sera $\Delta E = h \nu = \gamma \hbar H_0$, proportionnelle au rapport gyromagnétique et au champ magnétique appliqué (figure 2.1).

A l'équilibre thermodynamique, les populations des niveaux nucléaires sont distribuées suivant la loi de Boltzmann :


 FIG. 2.1 – Niveaux Zeeman pour $I = 1/2$.

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

où N_0 est le nombre total des noyaux. Ceci crée un moment magnétique net orienté suivant la direction du champ extérieur. Toutefois, la faible valeur de ΔE fait que les différences de population entre chaque niveau sont faibles.

Par exemple, considérons le cas du proton ($I = 1/2$, $\gamma/2\pi = 42.57551$ MHz/Tesla) dans un champ de 1 Tesla. C'est un système à deux niveaux ($m = \pm 1/2$), séparés par une énergie faible $\Delta E = 2$ mK ! La différence de population entre les deux niveaux sera

$$\Delta N = N_- - N_+ = N_0 \frac{e^{\Delta E/2k_B T} - e^{-\Delta E/2k_B T}}{e^{\Delta E/2k_B T} + e^{-\Delta E/2k_B T}} \approx \frac{N_0 \Delta E}{2k_B T}$$

A température ambiante, $T = 300$ K et $\Delta N \approx 3N_0 10^{-6}$, tandis qu'à $T = 1$ K, $\Delta N \approx N_0 10^{-3}$. La différence de population est ainsi d'autant plus grande que le champ est important et la température basse.

En RMN pulsée une impulsion radio-fréquence de très courte durée (1-30 μ s) créée à travers une bobine un champ magnétique \vec{h}_1 oscillant à ω_1 dans la plan perpendiculaire à \vec{H}_0 . Ce champ est très inférieur à H_0 . L'effet de h_1 est d'induire des transitions entre les niveaux Zeeman et perturber ainsi l'équilibre initial des populations. La condition de résonance s'écrit $\omega_1 = \omega_0 = \gamma H_0$. Le système évolue donc sous l'action commune de \vec{H}_0 et du champ oscillant \vec{h}_1 . Une description simplifiée peut être obtenue en écrivant l'équation classique d'évolution du moment magnétique :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge [\vec{H}_0 + \vec{h}_1(t)]$$

Pour décrire l'évolution de $\vec{\mu}$ au cours du temps il est commode d'introduire un *repère tournant* à la fréquence $\omega_0 = \gamma H_0$ autour de \vec{H}_0 . On peut montrer que dans ce référentiel $\vec{\mu}$ est sensible à un champ effectif égal à \vec{h}_1 . De plus, dans ce repère \vec{h}_1 est indépendant du temps et le moment magnétique précesse avec la vitesse angulaire γh_1 , autour de \vec{h}_1 . Une impulsion de durée telle que $\gamma h_1 t = \pi/2$ appelée "pulse $\pi/2$ " amènera donc l'aimantation dans le plan perpendiculaire à \vec{H}_0 (figure 2.2).

La détection du signal se fait en plusieurs étapes, résumées sur la figure 2.3 avec la dynamique de spin associée dans le référentiel tournant. Dans un premier temps un pulse $\pi/2$ fait basculer les spins, initialement à l'équilibre suivant \vec{H}_0 , dans le plan transverse. Dû à l'application de ce pulse de forte puissance, l'électronique de détection présente un temps mort typique d'environ 10 μ s. En général, les spins sondent le champ magnétique $\vec{H}_0 + \delta \vec{H}_{loc}$, où le

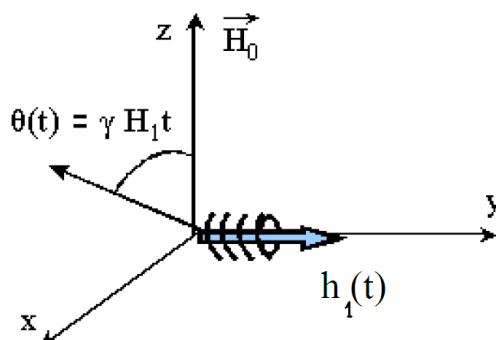


FIG. 2.2 – Principe de la RMN par impulsion.

dernier terme est le champ local créé par l'environnement de chaque noyau. Pour les systèmes inhomogènes, ce terme peut être différent pour chaque noyau. Les spins ne précesseront pas exactement à la même vitesse et seront ainsi déphasés au cours du temps. Cependant, ce déphasage n'est pas irréversible et on peut s'en affranchir par application d'un pulse π qui fait tourner tous les spins de 180° dans le même plan. Après un temps supplémentaire égal au délai entre les pulses $\pi/2$ et π les spins seront de nouveau en phase.

Le mouvement des spins engendre une variation du flux à travers la bobine, ce qui crée une tension électromotrice, transmise ensuite à la chaîne d'amplification en réception. La bobine joue ainsi un double rôle, d'excitation et aussi de réception du signal.

2.1.2 Dispositif expérimental

• Spectromètre

Le dispositif expérimental est composé de trois grands blocs : l'émission d'impulsions r.f., la tête de mesure, et la réception, schématisés sur la figure 2.4.

Émission. Un signal radio-fréquence est transmis à un hacheur pour obtenir un signal en créneaux, puis envoyé en entrée d'un amplificateur de puissance. Les impulsions ainsi obtenues avec une amplitude de quelques centaines de Volts sont transmises à la tête de mesure.

Tête de mesure. C'est est un circuit bouchon placé dans le champ extérieur créé par la bobine supraconductrice. Le circuit est constitué d'une bobine en parallèle avec un condensateur C , les deux en série avec un deuxième condensateur C' . Les capacités C et C' sont variables, de l'ordre de grandeur de la dizaine de pF. Dans la pratique il faut ajuster C et C' afin d'être à la résonance et en même temps adapter le circuit à la valeur de 50Ω , qui est l'impédance de notre câble. Les deux conditions s'écrivent :

- 1) à résonance $\omega^2 L(C + C') \approx 1$

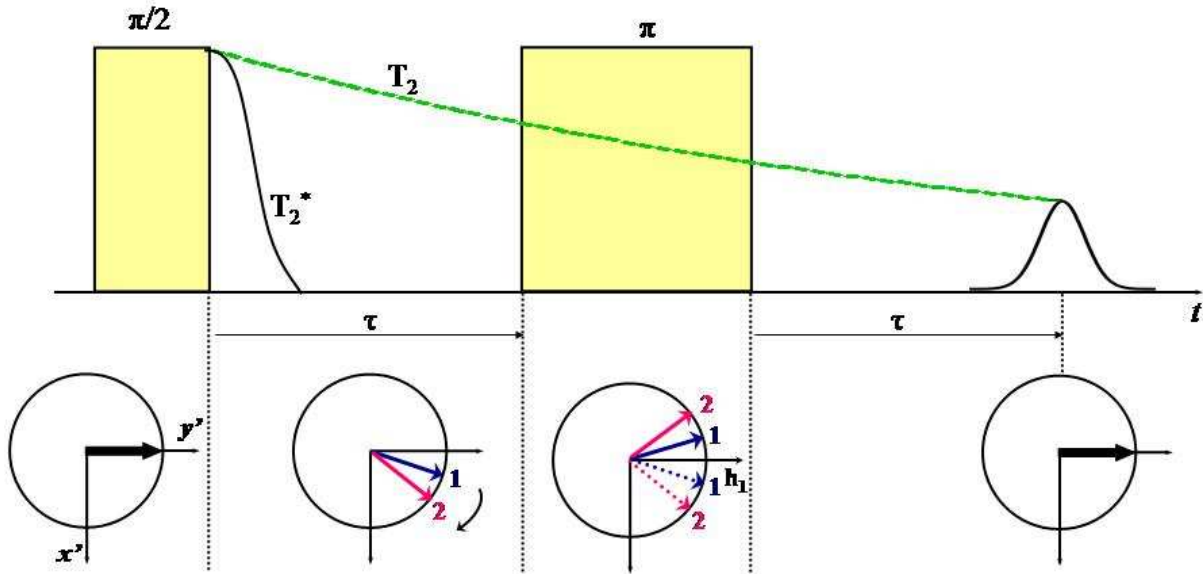


FIG. 2.3 – Schéma d'une séquence de pulses $\pi/2 - \pi$ et dynamique de spin associée dans le référentiel tournant.

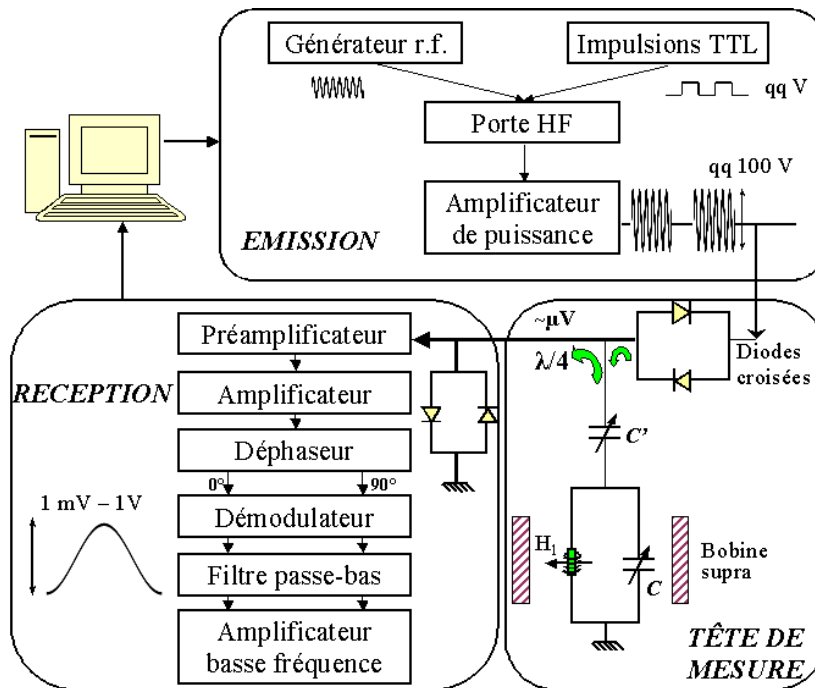


FIG. 2.4 – Schéma du dispositif expérimental.

$$2) Z_{tot} = 50 \Omega = r \left(1 + \frac{C}{C'} \right)^2$$

Ici r est la résistance de la bobine.

L'échantillon à étudier est placé à l'intérieur de la bobine et se trouve ainsi sous l'effet du petit champ qu'elle crée (max. 100 Gauss), perpendiculaire à \vec{H}_0 . La même bobine sert à la détection du faible signal obtenu par la précession des spins dans le plan transverse. La tension de réponse sera d'autant plus grande que le facteur de qualité Q du circuit bouchon est important. D'autre part, le temps mort de l'électronique de détection est proportionnel à la valeur de Q . Nous avons choisi de travailler avec $Q \sim 100$, ce qui induit un temps mort d'environ 10 μ s à 40 MHz.

Detection. Le signal ainsi obtenu, de l'ordre de 1 μ V, est envoyé sur une chaîne d'amplification qui permet d'obtenir un gain de l'ordre de 60 dB, puis démodulé en phase et quadrature. Notons que la valeur du rapport signal/bruit varie comme la racine carrée du nombre d'acquisitions. La réception est protégée de l'émission par l'ensemble diodes croisées - câble $\lambda/4$ qui filtre tout signal fort émis à la fréquence du générateur r.f.

• Champ extérieur et Cryogénie

Le dispositif expérimental comprend une bobine supraconductrice immergée dans l' ^4He liquide qui permet de balayer le champ entre 0 et 7.3 Tesla. L'échantillon est placé dans un insert à température variable en communication avec l'espace bobine par un capillaire et une vanne pointeau.

Avec ce montage nous avons effectué des mesures dans la gamme de températures 1.2 - 150 K. Au dessus de 4.2 K la régulation de la température se fait par un flux d'hélium 4 pompé en provenance de l'espace-bobine, à travers le capillaire et la vanne pointeau. Entre 1.2 et 4.2 K, on remplit l'espace échantillon de ^4He liquide et un manostat à membrane permet de stabiliser une pression du bain d'He correspondant à la température souhaitée.

Pour les mesures à haute température, l'échantillon a été inséré dans un cryostat supplémentaire à double paroi qui évite à la fois une consommation trop importante d'hélium et les arcs r.f.¹ On utilise un fil de chauffage pour monter jusqu'à environ 400 K, en revanche la descente en température se fait uniquement par échange avec l'extérieur.

Pour effectuer des mesures dans le régime de très basses températures (0.35 - 1.3 K) nous avons utilisé un cryostat à ^3He pompé. Le cryostat en verre se trouve immergé dans un bain de ^4He pompé, à la température extérieure de 1.3 K. L'hélium 3 à l'intérieur du cryostat de verre se condense et devient liquide. Une pompe primaire de fort débit permet de descendre jusqu'à 350 mK environ. On récupère l' ^3He gazeux en retour de la pompe dans une réserve.

• Spectre RMN

Le spectre RMN est l'histogramme des noyaux qui résonnent à une fréquence donnée, sous l'action du champ extérieur H_0 . Nous montrons maintenant que cet histogramme, qui est aussi le spectre d'absorption $\chi''(\nu)$ du système, s'écrit comme la Transformée de Fourier (TF) du signal temporel détecté.

¹dans le cryostat à double paroi l'échantillon est entouré d'air

Le point de départ est d'écrire la forme du signal récolté par la petite bobine, proportionnel à la dérivée de l'aimantation dans le plan transverse. Chaque moment magnétique qui précesse à la fréquence $\nu = \nu_0 + \delta\nu$ donne une contribution suivant l'axe de la bobine en $\cos 2\pi\nu t$. Ici le terme $\delta\nu$ provient du champ local au site du noyau. La présence d'une distribution de champs entraîne une distribution de fréquences de résonance du système. La forme rectangulaire du pulse r.f. permet justement d'irradier avec une certaine largeur en fréquence distribuée autour de ν_0 . Notons que la largeur de la distribution est d'autant plus importante que le pulse est court. Il faut rajouter à ceci l'effet de filtre de la cavité résonnante. Dans ces conditions l'aimantation totale suivant l'axe de la bobine s'écrit :

$$M(t) = \int d\nu \chi''(\nu) \cos 2\pi(\nu t + \phi) f(\nu) g(\nu)$$

Ici $\chi''(\nu)$ est proportionnel au nombre de noyaux à la fréquence ν . La fonction $f(\nu)$ est relié au spectre du pulse en fréquence (fonction $\text{sinc}(\nu - \nu_0)$ pour un pulse rectangulaire), tandis que la fonction $g(\nu)$ décrit le filtre de la cavité résonnante.

Après amplification, le signal est détecté en phase et quadrature. La partie basse fréquence $S = S_A + i S_B$ s'écrit (S_A et S_B sont les signaux sur les deux voies) :

$$S = \frac{1}{2} \int d\nu [\chi'' f g](\nu) e^{2\pi i(\nu - \nu_0)t + \phi}$$

Cette relation nous permet de relier le spectre d'absorption du système au signal détecté S :

$$\text{TF } S e^{2\pi i \nu_0 t} = \chi'' f g(\nu)$$

Dans le cas des spectres fins, l'effet du filtre est négligeable par rapport à la largeur du spectre d'absorption. Dans ce cas on peut obtenir l'intégralité du spectre par la TF d'un seul écho. Notons que la largeur du spectre d'absorption et celle du signal temporel sont inversement proportionnels : pour un spectre fin le temps de relaxation transverse T_2^* lié à l'inhomogénéité des champs locaux est plus long, l'écho de spin est donc plus étalé en temps.

Dans le cas des spectres larges, comme c'est souvent le cas pour les composés magnétiques, l'effet de filtre peut être très important. Dans ce cas une technique consiste à garder le champ extérieur fixe et à balayer la fréquence avec un pas constant et ensuite effectuer la somme de toutes les TFs ainsi obtenues [Clark *et al.* (1995)] (recombinaison de Transformées de Fourier). Il faut pour cela parfaitement maîtriser les effets de filtre associés aux pulses et à la cavité.

Une deuxième méthode consiste à faire balayer le champ à fréquence fixe, méthode appelée en "point-par-point". Dans ce cas on calcule l'intégrale du signal sur les deux voies, la valeur de $\chi''(\nu_0)$ pour le champ $H_0 = 2\pi\nu_0/\gamma$:

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

On s'affranchit ainsi de la valeur de la phase ϕ et des effets de filtre, tout en gardant la même fréquence de travail. Un des avantages majeurs de cette technique est de garder la même chaîne électronique (pas d'accord de circuit). En revanche le spectre est constitué d'un nombre fini de points correspondant à chaque valeur du champ. La superposition des TFs de

chaque écho permet de contourner ce problème. Elle est en général utilisée sur des spectres larges comportant des détails fins, comme des singularités sur des spectres de poudre (voir plus loin).

2.1.3 Interaction du noyau avec son environnement. Aspects statistiques

Le noyau interagit avec son environnement à travers deux types d'interactions : 1) interaction avec les électrons (magnétique) et 2) interaction électrostatique, avec le gradient du champ électrique. L'Hamiltonien de couplage est ainsi la somme de deux contributions :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q$$

Hamiltonien magnétique

L'interaction magnétique du noyau avec son environnement est décrite par un Hamiltonien de la forme :

$$H = -\hbar\gamma_n \vec{I} \cdot (\hat{K} + \hat{\sigma}) \cdot \vec{H}_0$$

Le tenseur $\hat{\sigma}$, appelé "déplacement chimique", est caractéristique de chaque composé et représente l'effet des couches électroniques internes en présence d'un champ extérieur. Le champ magnétique appliqué crée des courants de charges, qui induisent à leur tour l'apparition d'un petit champ local autour du noyau. Le déplacement de raie est anisotrope, car le champ local dépend fortement de la forme des orbitales. Ce terme est en général faible et indépendant de la température.

Sous l'action du champ magnétique externe, les électrons non appariés créent un petit champ local $\delta\vec{H} = \hat{K} \cdot \vec{H}_0$ qui se rajoute à \vec{H}_0 et déplace la fréquence de résonance des noyaux.

Le tenseur de déplacement \hat{K} est directement relié à l'interaction hyperfine entre les électrons et le noyau. C'est la grandeur d'intérêt pour la RMN, qui apporte des informations sur la physique locale du système. L'Hamiltonien de couplage hyperfin dépend des spins nucléaire et électronique à travers un tenseur de couplage \hat{A} :

$$\mathcal{H} = \vec{I} \cdot \hat{A} \cdot \vec{S}$$

Pour un couplage scalaire A et K sont simplement reliés par une relation de proportionnalité :

$$A \langle S_z \rangle = -\hbar\gamma_n K H_0$$

Or, la moyenne $\langle S_z \rangle$ est reliée à la susceptibilité des spins électroniques par :

$$\langle S_z \rangle = -\chi \frac{H_0}{\hbar\gamma_e}$$

Le déplacement est ainsi une mesure directe de la susceptibilité χ , la relation entre les deux étant donnée par :

$$K = \frac{A}{\hbar^2 \gamma_n \gamma_e} \chi$$

D'un point de vue microscopique, l'interaction d'un noyau avec un de ses électrons est décrite par l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}_I \right)^2 + 2\mu_B \vec{S} \cdot \text{rot} \vec{A}_I$$

Ici \vec{A}_I est le potentiel vecteur associé au champ magnétique créé par le moment $\vec{\mu}$ du noyau. Dans la jauge où $\text{div} \vec{A}_I = 0$ on a :

$$\vec{A}_I = \frac{\vec{\mu} \wedge \vec{r}}{r^3}$$

Après développement du terme au carré dans l'Hamiltonien et en ne gardant que les termes linéaires en \vec{A}_I , on obtient [Abragam (1961)] :

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

Le premier terme de l'Hamiltonien correspond au couplage orbital dû au mouvement de l'électron autour du noyau. L'ensemble des deuxième et troisième termes correspond au couplage dipolaire, non nul pour les électrons des orbitales anisotropes. Cette interaction induit en général un déplacement faible, anisotrope.

Le dernier terme décrit l'interaction de contact, issue du recouvrement direct ou indirect des orbitales électroniques avec le noyau et pris en compte dans la fonction de Dirac. Le recouvrement direct est réalisé uniquement par l'orbitale s , la seule avec une probabilité non nulle sur le site du noyau. Ceci engendre donc un déplacement magnétique isotrope. Le mécanisme indirect concerne les électrons des orbitales anisotropes du type p , d ou f . Même si elles présentent une probabilité nulle de recouvrement avec le noyau, l'interaction de contact peut se faire par polarisation d'une orbitale s (polarisation de cœur). Le déplacement de raie induit est dans ce cas isotrope.

En plus de l'interaction avec ses propres électrons, le noyau se couple par interaction dipolaire avec les électrons d'autres sites, ainsi qu'avec les autres noyaux.

Notons que dans la plupart des composés frustrés étudiés le couplage du noyau avec ses propres électrons est très fort et induit une relaxation très rapide. Souvent on a recours à un noyau-sonde d'un site avoisinant non magnétique.

Hamiltonien quadrupolaire

Les effets quadrupolaires concernent l'interaction du noyau avec le champ électrique créé par les charges environnantes. Pour estimer cette contribution, le point de départ est de considérer le noyau de nombre atomique Z et charge électrique Ze distribuée avec la densité $\rho_n(\vec{R})$ dans le potentiel électrique $V(\vec{R})$ des charges électroniques. L'énergie électrostatique s'écrit alors comme une intégrale volumique :

$$E = \int \rho(\vec{R}) V(\vec{R}) d^3 \vec{R}$$

Par développement en série jusqu'à l'ordre 2 autour du centre de charge on trouve que E dépend de la charge totale Ze (moment d'ordre 0), du dipôle électrique P (moment d'ordre 1) et du moment quadrupolaire Q (ordre 2), comme suit :

$$E = ZeV_0 + \sum P_j \left(\frac{\partial V}{\partial X_j} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum Q_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_j \partial X_k} \right)_0 + \dots$$

$$\text{Ici } P_j = \int \rho(\vec{R}) X_j d^3 \vec{R} \text{ et } Q_{jk} = \int \rho(\vec{R}) X_j X_k d^3 \vec{R}$$

Le premier terme est une constante et représente l'énergie électrostatique d'un noyau comme si toute la charge était concentrée au centre de masse. Nous pouvons donc omettre ce terme pour la suite. Le deuxième terme, celui du moment dipolaire, s'annule pour raison de symétrie : $\rho(\vec{R}) = \rho(-\vec{R})$. Il ne reste plus que le terme de second ordre, qui fait intervenir le tenseur gradient du champ électrique et le moment quadrupolaire. L'Hamiltonien quadrupolaire s'écrit alors

$$H_Q = \frac{1}{2} \sum_{j, k} Q_{jk} V_{jk}, \quad V_{jk} = \frac{\partial^2 V}{\partial X_j \partial X_k}$$

Il est clair que l'énergie électrostatique du système dépendra fortement de la forme du noyau, à travers la valeur du moment quadrupolaire Q . En particulier, le moment quadrupolaire d'un noyau de forme sphérique s'annule par symétrie. Notons que les effets quadrupolaires ne sont présents que pour des spins $I > 1/2$ (pour $I = 1/2$ le noyau est sphérique).

Dans le repère où le tenseur \hat{V} est diagonal, on trouve que l'Hamiltonien quadrupolaire peut s'écrire comme :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{ZZ}(3I_Z^2 - I^2) + (V_{XX} - V_{YY})(I_X^2 - I_Y^2)]$$

$$\text{avec } Q = \frac{1}{e} \int \rho(\vec{R})(3Z^2 - R^2) d^3 \vec{R}.$$

Notons que dans ce repère, uniquement deux paramètres sont nécessaires pour décrire le tenseur \hat{V} , car les trois composantes V_{XX} , V_{YY} et V_{ZZ} sont reliées par :

$$\nabla^2 V = V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$$

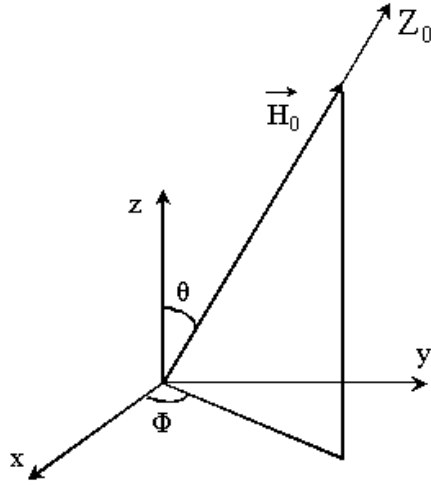
Il est commode d'introduire les deux paramètres η (le paramètre d'asymétrie) et ν_Q (la fréquence quadrupolaire) qui traduisent respectivement la déviation à la symétrie axiale et l'importance des effets quadrupolaires :

$$\begin{cases} \eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \\ \nu_Q = \frac{3eQV_{ZZ}}{2I(2I-1)\hbar} \end{cases}$$

Il est d'usage d'orienter les axes X , Y et Z tel que $|V_{ZZ}| > |V_{YY}| > |V_{XX}|$ ce qui implique

$$0 \leq \eta \leq 1$$

Notons que cette convention impose des contraintes sur le sens des axes principaux. Il est donc possible que ceux-ci ne forment plus un trièdre direct, pour lequel $\vec{z} = \vec{x} \wedge \vec{y}$. Dans ce


 FIG. 2.5 – Définition des angles θ et Φ dans le repère du tenseur \hat{K} .

cas, lorsqu'on est amené à travailler dans une autre base, la loi de transformation ne s'écrit plus à l'aide de la matrice de rotation 3D. Par exemple, si les axes des tenseurs \hat{K} et \hat{V} ne sont pas confondus, il sera nécessaire d'exprimer \hat{K} dans la base de \hat{V} , à partir de la loi de transformation pour un trièdre indirect. Nous verrons au chapitre V que ces transformations ont été utiles pour effectuer des simulations de raie RMN dans l'Herbertsmithite, en supposant un seul axe commun aux deux tenseurs.

Spectre pour un monocristal : partie magnétique

Soit (x, y, z) le repère dans lequel le tenseur \hat{K} est diagonal et choisissons le repère du laboratoire (X_0, Y_0, Z_0) avec l'axe Z_0 suivant le champ magnétique extérieur \vec{H}_0 . \hat{K} entraîne alors le déplacement de la fréquence de résonance suivant :

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \nu_0 \left[K_x (\mathbf{Z}_0 \cdot \mathbf{x})^2 + K_y (\mathbf{Z}_0 \cdot \mathbf{y})^2 + K_z (\mathbf{Z}_0 \cdot \mathbf{z})^2 \right]$$

Nous pouvons récrire les produits scalaires dans la formule ci dessus en fonction des angles d'Euler θ et Φ dans la convention de Narita [Narita *et al.* (1966)] (figure 2.5) :

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \nu_0 \left[K_x \sin^2\theta \cos^2\Phi + K_y \sin^2\theta \sin^2\Phi + K_z \cos^2\theta \right]$$

Il est souvent commode d'exprimer le déplacement de raie en fonction des composantes isotrope, axiale et anisotrope du tenseur, qui se déduisent de K_x, K_y, K_z par les relations :

$$K_{iso} = \frac{K_x + K_y + K_z}{3} \quad K_{aniso} = \frac{K_y - K_x}{2} \quad K_{axial} = \frac{2K_z - K_x - K_y}{6}$$

Le déplacement de la fréquence de résonance s'écrit alors :

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \nu_0 \left[K_{iso} + K_{axial} (3\cos^2\theta - 1) + K_{aniso} \sin^2\theta \cos 2\Phi \right] \quad (2.1)$$

Spectre pour un monocristal : partie quadrupolaire

Dans beaucoup de composés les effets quadrupolaires sont faibles par rapport au champ extérieur appliqué ($\nu_Q/\nu_0 \sim 1\%$) et le déplacement de la fréquence de résonance induit peut être estimé par un calcul perturbatif. Au premier ordre en perturbation on trouve un déplacement dépendant de la valeur du nombre quantique m :

$$\nu_{m \rightarrow m-1} - \nu_0 = -\frac{1}{2}\nu_Q(3\cos^2\theta' - 1 + \eta \sin^2\theta' \cos 2\Phi')(m - \frac{1}{2})$$

Ici θ' et Φ' décrivent l'orientation de \vec{H}_0 par rapport aux axes principaux du tenseur quadrupolaire. Notons que pour un monocristal les angles (θ, Φ) et (θ', Φ') sont parfaitement déterminés.

La figure 2.6 montre les niveaux d'énergie obtenus au premier ordre en perturbation en présence d'effets quadrupolaires pour $I = 3/2$ et $I = 5/2$, pour un monocristal placé dans un champ externe parallèle à l'axe z ($\theta' = 0$). La représentation des raies associées tient compte de leur intensité, donnée par la probabilité de transition entre les niveaux Zeeman $m-1 \rightarrow m$, proportionnelle à $[I(I+1) - m(m-1)]$ [Cohen et Reif (1957)].

L'ordre deux en perturbation n'affecte pas les satellites, tandis que la raie centrale subit un léger déplacement. Pour $\eta = 0$, ceci est donné par :

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_L}\left(a - \frac{3}{4}\right)(1 - \cos^2\theta')(9\cos^2\theta' - 1)$$

où $a = I(I+1)$.

Le lecteur intéressé pourra trouver l'expression analytique du déplacement au second ordre pour η non nul dans la thèse de [Bobroff (1997)] ou [Limot (2000)]. Notons que sur la figure 2.6, il n'y a pas d'effet de second ordre sur la raie centrale car $\theta' = 0$.

Le déplacement total de la fréquence de résonance est simplement la somme des contributions magnétique et quadrupolaire :

$$\Delta\nu_{tot} = \Delta\nu_{mag} + \Delta\nu_{quadrupolaire}$$

Spectre de poudre

Dans une poudre les couples d'angles (θ, Φ) et (θ', Φ') prennent toutes les valeurs possibles, pondérées par une distribution sphérique². Connaissant les valeurs des paramètres magnétiques et quadrupolaires il est possible de reconstituer le spectre RMN attendu, à partir des positions des raies de résonance données dans le paragraphe précédent. Dans de nombreux cas il est aussi possible de déterminer le jeu de paramètres qui simule au mieux le spectre expérimental.

²Les couples (θ, Φ) et (θ', Φ') se déduisent l'un de l'autre à partir des lois de transformation entre les deux repères.

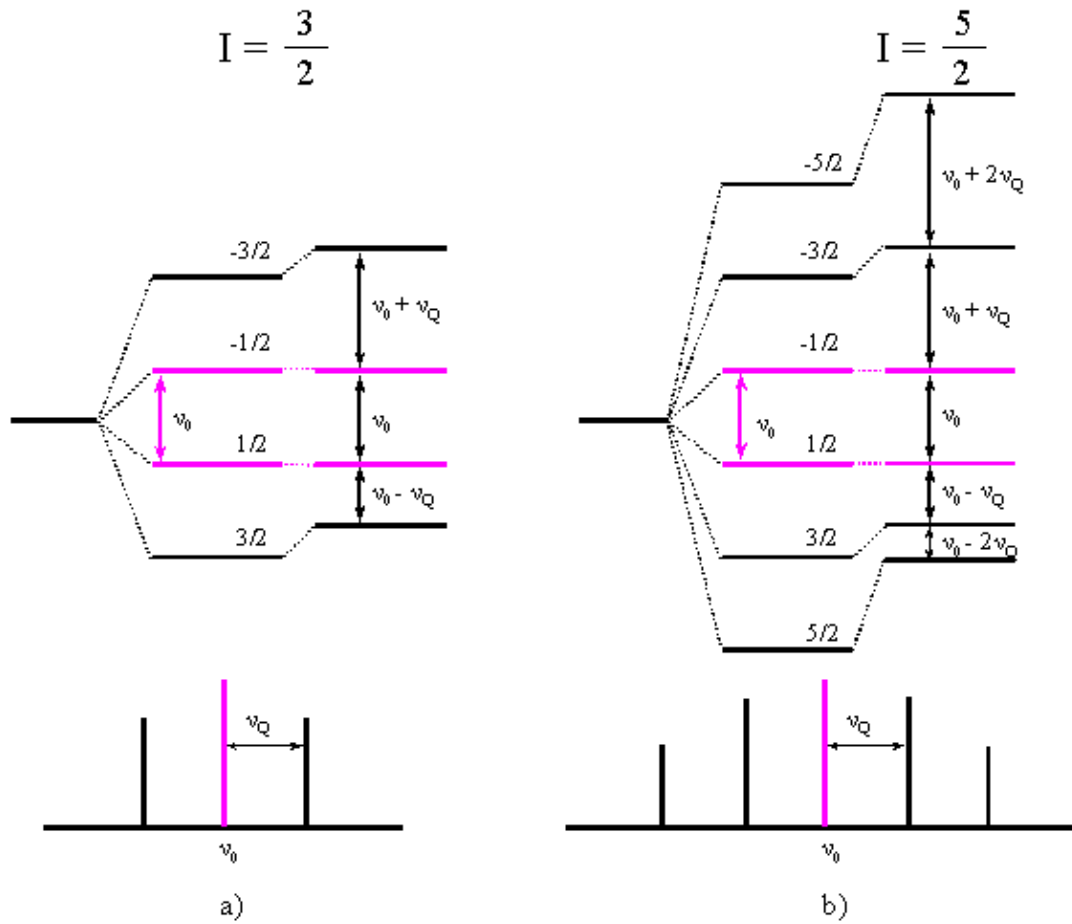


FIG. 2.6 – Effets quadrupolaires calculés au premier ordre en perturbation pour un monocristal placé dans un champ externe parallèle à l'axe z . a) $I = 3/2$. b) $I = 5/2$.

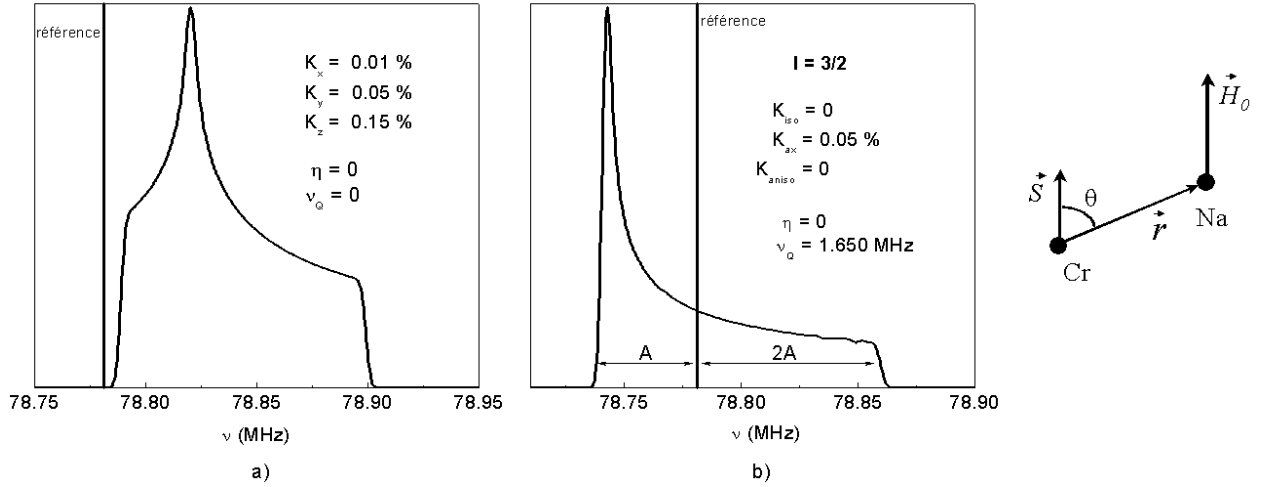


FIG. 2.7 – a) Raie centrale obtenue pour un déplacement K anisotrope. b) Raie centrale obtenue dans le cas d'un couplage dipolaire.

• Raie centrale

Si l'on néglige l'effet du deuxième ordre quadripolaire sur la raie centrale, l'histogramme sur θ et Φ induit l'apparition de deux coupures et une singularité correspondant aux valeurs de K_x , K_y et K_z :

$$\begin{cases} \nu = \nu_0(1 + K_x) \\ \nu = \nu_0(1 + K_y) \\ \nu = \nu_0(1 + K_z) \end{cases}$$

Pour un tenseur isotrope on obtient un seul pic de résonance. Sa position par rapport à la référence est proportionnelle à la susceptibilité du système. La figure 2.7 a) représente la raie centrale simulée pour des valeurs différentes de K_x , K_y et K_z à la fréquence de résonance de 78.781 MHz, référence du noyau de ^{23}Na par rapport à la valeur de 6.9954 T du champ fixe de notre laboratoire. La singularité centrale correspond à la valeur intermédiaire (ici K_y), tandis que les deux épaulements sont associées aux valeurs extrêmes (K_x et K_z).

Considérons à présent l'influence du couplage dipolaire sur la raie centrale, comme c'est le cas dans NaCrO_2 (chapitre III), où le couplage hyperfin est très faible. Dans le régime paramagnétique, les spins de Cr^{3+} $S = 3/2$ sont alignés suivant le champ extérieur \vec{H}_0 . Le champ dipolaire créé par un moment magnétique de Cr au site du noyau de Na décrit par le vecteur \vec{r} s'écrit :

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

Si on note θ l'angle entre la direction du spin et le vecteur \vec{r} , alors la projection de $\vec{H}_{\text{dipolaire}}$ suivant la direction du champ extérieur s'écrit comme :

$$\vec{H}_{dipolaire} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0} = \frac{\mu_0 \mu}{4\pi} \left[\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right]$$

μ_0 désigne la permittivité magnétique du vide. La champ dipolaire total au site du noyau de Na sera la somme de tous les champs créés par chacun des moments magnétiques de Cr du réseau. Dans une poudre, l'angle θ prend toutes les valeurs entre 0 et π . La comparaison avec la formule 2.1 indique que le tenseur \hat{K} correspondant est axial, de trace nulle. Il induit un élargissement de la raie RMN, sans aucun déplacement. La figure 2.7 b) présente la forme de raie centrale obtenue pour un spin 3/2 en présence d'un tenseur de déplacement caractérisé par $K_{ax}=0.05\%$ et $K_{iso}=K_{aniso}=0$.

A titre d'exemple nous détaillons le calcul de la forme de raie centrale pour un couplage dipolaire. Le nombre de noyaux détectés pour une fréquence donnée est proportionnel à l'angle solide décrit par θ :

$$dN(\theta) = \frac{N_0}{2} \sin\theta \, d\theta$$

Dans l'expression ci-dessus nous avons tenu compte de l'intégrale sur ϕ . En exprimant θ en fonction de ν et K_{ax} on obtient pour $dN(\nu)$:

$$dN(\nu) = \frac{N_0}{6} \frac{d\nu}{6A\sqrt{\frac{1}{3}\left(1 + \frac{\nu-\nu_0}{A}\right)}}$$

Ici on a noté $A = \nu_0 K_{ax}$. Cette relation montre que le spectre présente une singularité pour $\theta = \pi/2$, correspondant au pic à gauche sur la figure 2.7 b). La coupure à droite est obtenue pour $\theta = \pi$. Les fréquences correspondant à la singularité et l'épaulement s'écrivent ainsi :

$$\begin{cases} \nu_{\pi/2} = \nu_0(1 - A) \\ \nu_{\pi} = \nu_0(1 + 2A) \end{cases}$$

La valeur de A donne accès à la valeur du moment magnétique.

• Satellites quadrupolaires

L'histogramme sur tous les angles induit l'apparition de singularités et épaulements dont les positions peuvent être calculées analytiquement à partir des relations :

$$\frac{\partial\Delta\nu}{\partial\mu} = 0 \quad \frac{\partial\Delta\nu}{\partial\Phi} = 0$$

où $\mu = \cos\theta$.

Par exemple, pour un spin $I = \frac{3}{2}$ et $\eta = 0$, nous trouvons pour un tenseur de déplacement isotrope 4 singularités quadrupolaires données par les formules suivantes :

$$\begin{cases} \nu = \nu_0 K_{iso} \pm \frac{1}{2}\nu_Q \\ \nu = \nu_0 K_{iso} \pm \nu_Q \end{cases}$$

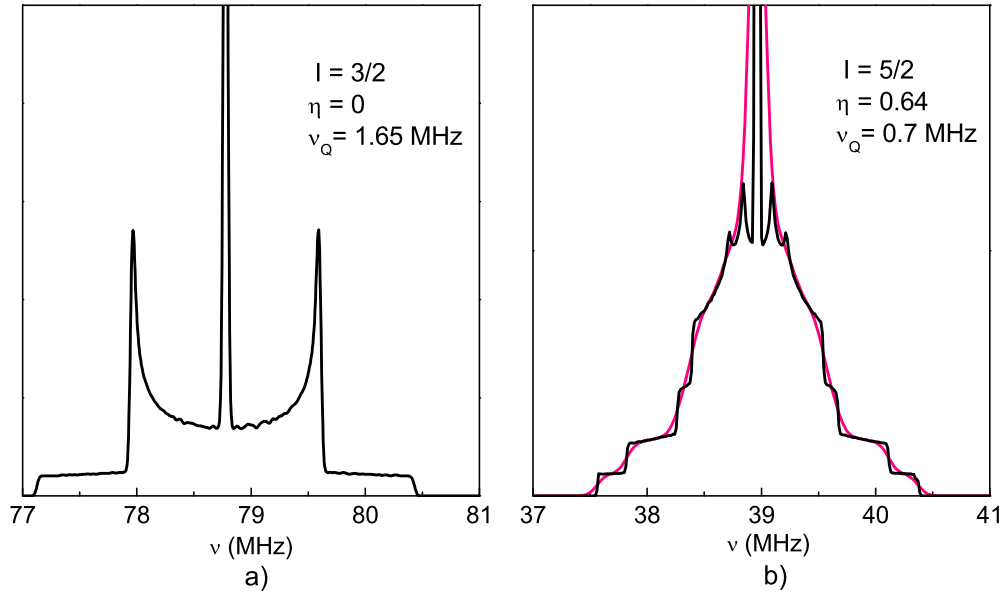


FIG. 2.8 – a) Simulation de spectre pour un spin $I = 3/2$ et fréquence de résonance de 78.781 MHz (cas du ^{23}Na pour les mesures sur NaCrO_2). b) Simulation de spectre (non-convoluée et convoluée avec une Gaussienne de largeur 0.4 % de la fréquence de référence) pour un spin $I = 5/2$ et fréquence de résonance de 38.974 MHz (cas du ^{17}O dans l'Herbertsmithite). Seules les singularités quadrupolaires sont présentées ici.

La figure 2.8 a) présente le spectre quadrupolaire obtenu pour un noyau de spin $3/2$, à la fréquence de résonance de 78.781 MHz et la fréquence quadrupolaire $\nu_Q = 1.65$ MHz, comme c'est le cas dans NaCrO_2 . Nous avons estimé ce dernier paramètre à partir du spectre expérimental, en mesurant la distance entre les premiers satellites quadrupolaires.

Dans le cas plus complexe d'un spin $I = 5/2$ avec η non nul et déplacement anisotrope comme c'est le cas de l' ^{17}O dans l'Herbertsmithite, on trouve 12 singularités et épaulements dont les positions sont données ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu = \nu_0(1 + K_x) \pm 2\nu_Q \\ \quad \quad \quad \pm \nu_Q \\ \nu = \nu_0(1 + K_y) \pm (1 - \eta)\nu_Q \\ \quad \quad \quad \pm \frac{1}{2}(1 - \eta)\nu_Q \\ \nu = \nu_0(1 + K_z) \pm (1 + \eta)\nu_Q \\ \quad \quad \quad \pm \frac{1}{2}(1 + \eta)\nu_Q \end{array} \right.$$

A partir des formules présentées plus haut il est évident que la distance entre deux singularités de raie centrale est directement proportionnelle à la fréquence de travail ν_0 , tandis que la distance entre paires quadrupolaires est indépendante de celle-ci. L'acquisition de spectres à deux fréquences très différentes nous permet ainsi d'identifier l'origine, quadrupolaire ou magnétique, des raies présentes.

La figure 2.8 b) présente une simulation de spectre RMN pour un spin $I = 5/2$, $\eta = 0.64$ et

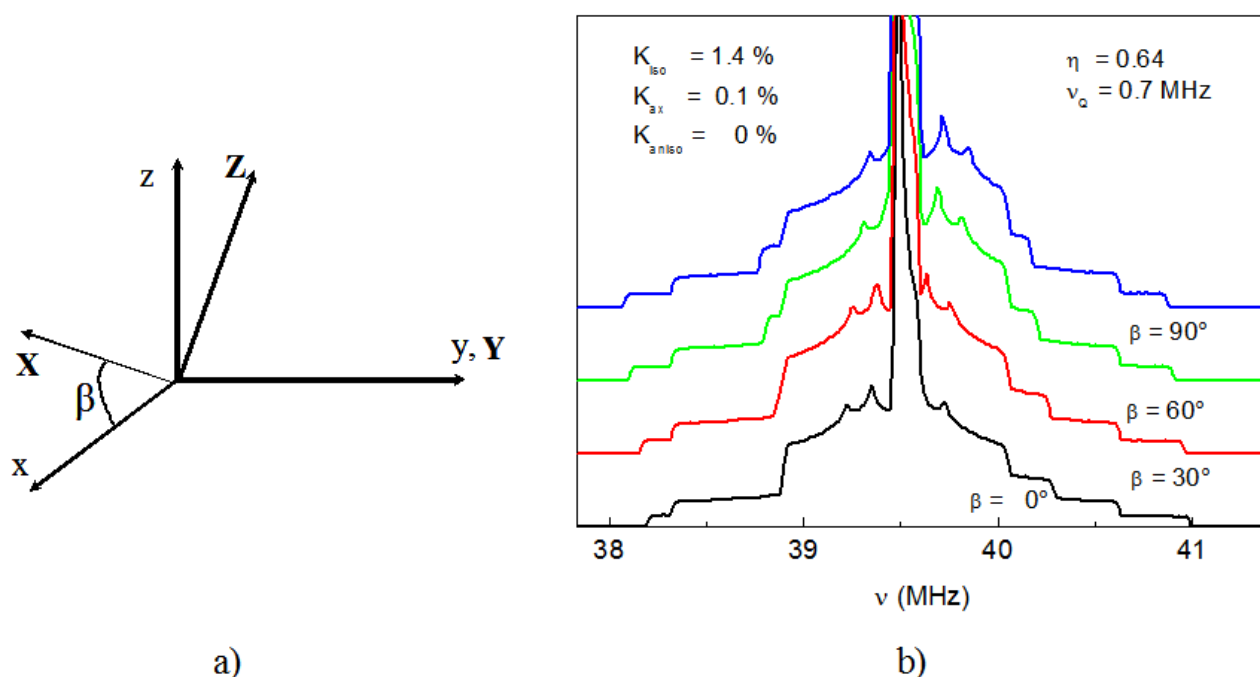


FIG. 2.9 – a) Les tenseurs \hat{K} et \hat{V} ont en commun l'axe Y . Les deux autres axes se déduisent les uns des autres par une rotation d'angle β autour de Y . b) Déformation du spectre RMN pour plusieurs valeurs de l'angle β .

$\nu_Q = 0.7 \text{ MHz}$, comme dans le cas du noyau ^{17}O dans l'Herbertsmithite. Cette figure met en évidence la complexité du spectre RMN. Dans le cas réel, les singularités et épaulements sont moins bien définis, car le système est inhomogène. Toutefois, dans le cas de l'Herbertsmithite nous avons pu identifier avec précision le pic central et les deux dernières paires quadrupolaires, suffisantes pour estimer les paramètres η , ν_Q , et une singularité magnétique.

Notons pour conclure ce paragraphe que des formules plus complexes sont à envisager si le tenseur de déplacement et quadrupolaire n'ont pas les mêmes axes principaux. [Power *et al.* (1990)] ont effectué des simulations sur le noyau de ^{133}Cs (spin $7/2$) dans le composé Cs_2CrO_4 avec un seul axe commun aux deux tenseurs. Dans ce cas les deux repères se déduisent l'un de l'autre par une rotation d'angle β autour de l'axe commun. Nous présentons sur la figure 2.9 des simulations pour un spin $I = 5/2$, et les paramètres quadrupolaires de l'Herbertsmithite, dans le cas où les deux tenseurs ont l'axe Y en commun. Les valeurs du tenseur magnétique sont proches de celles trouvées dans le cas réel. Notons que l'effet de l'angle β est d'autant plus prononcé que l'anisotropie du tenseur magnétique est importante.

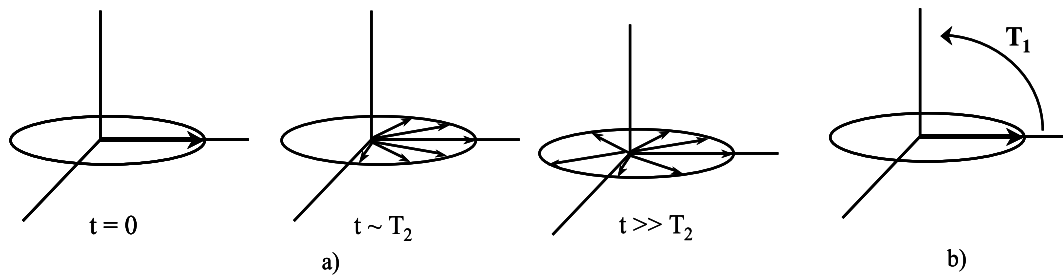


FIG. 2.10 – a) Relaxation dans le plan transverse (T_2). b) Relaxation longitudinale (T_1).

2.1.4 Aspects Dynamiques : Relaxation

Un noyau qui se trouverait isolé continuerait sa précession autour du champ magnétique extérieur indéfiniment. Dans un système réel, l'interaction du noyau avec son environnement perturbe son mouvement et induit deux types de relaxation :

1) relaxation transverse : induit une perte de l'aimantation dans le plan perpendiculaire à \vec{H}_0 (figure 2.10, a).

2) relaxation longitudinale : l'interaction avec le réseau induit la relaxation du spin avec une constante de temps T_1 vers sa position d'équilibre initiale, alignée suivant \vec{H}_0 (figure 2.10, b).

Relaxation transverse T_2

Le mécanisme est lié à l'échange d'énergie par interaction dipolaire entre deux noyaux, qui induit un renversement du spin, du type "flip-flop". C'est une interaction aléatoire, donc irréversible, qui engendre une perte d'aimantation généralement exponentielle, de temps caractéristique T_2 .

La relaxation transverse est à la base de la technique de contraste. Elle peut être utilisée dans le cas des noyaux qui sondent des environnements différents et ont des temps de relaxation T_2 séparés d'au moins un ordre de grandeur. Par contraste il est possible de mieux faire ressortir la composante longue, une fois que les noyaux de T_2 court auront relaxé.

A titre d'exemple, la figure 2.11 présente des mesures de contraste à $T = 0.350$ K dans la Volborthite par [Bert *et al.* (2005)], un système kagomé à base de Cu (voir chapitre bibliographique). Dans ce système plusieurs composantes de temps T_2 différents participent à la relaxation. A temps court ($\tau = 40 \mu\text{s}$), leur superposition induit une forme de raie gaussienne. A temps longs ($\tau = 200 \mu\text{s}$) la contribution majoritaire provient des composantes de T_2 long. Le spectre est la superposition d'une forme rectangulaire attribuée à une phase gelée et d'une gaussienne de largeur faible, attribuée à environ 1 % phase parasite. Le spectre à temps court a ensuite été ajusté par la superposition de ces deux contributions avec une composante Gaussienne de temps de relaxation court. Les mesures de contraste ont permis ainsi d'isoler et caractériser les trois contributions spectrales. Leurs temps de relaxation qui diffèrent permettent aussi de caractériser leur origine physique.

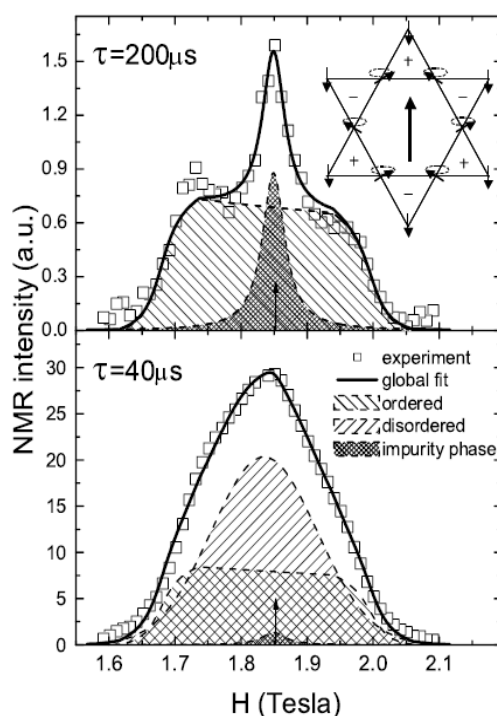


FIG. 2.11 – Mesure de contraste dans la Volborthite par [Bert *et. al.* (2005)].

Relaxation longitudinale (T_1)

La relaxation du spin nucléaire vers sa position initiale d'équilibre se traduit par la desexcitation du noyau vers un niveau d'énergie inférieure, accompagnée d'émission d'énergie. Le noyau ne peut transférer son énergie que par un couplage avec le réseau³.

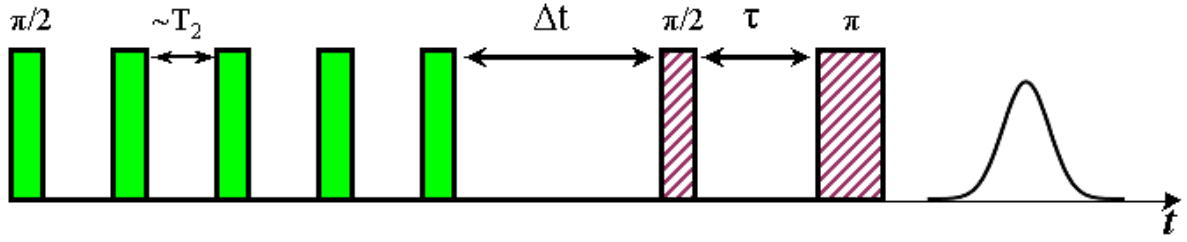
• Courbes de relaxation

Dans une expérience de relaxation on mesure le retour à l'équilibre des noyaux. Pour saturer les spins, qui sont initialement à l'équilibre, on applique un pulse $\pi/2$ qui les fait basculer dans le plan transverse. On attend ensuite un intervalle de temps Δt avant d'appliquer la séquence habituelle $\pi/2 - \tau - \pi$ et détecter le signal, qui sera d'autant plus important que Δt est long. Les courbes de relaxation représentent de fait l'intensité du signal en fonction de l'intervalle Δt .

Le schéma des pulses que nous avons utilisé pour les mesures de T_1 de ^{17}O dans l'Herbertsmithite est représenté sur la figure 2.12. Au lieu d'un seul pulse de saturation nous avons eu recours à un peigne formé de 5 pulses séparés de T_2 , temps caractéristique de la diffusion de spin.

Le processus de relaxation est décrit par l'Hamiltonien d'interaction spin-réseau, somme d'un terme statique qui décrit l'effet Zeeman et d'un terme dynamique :

³le terme générique de "réseau" rassemble tout système susceptible d'échanger de l'énergie avec le noyau.


 FIG. 2.12 – Schéma des pulses utilisés dans une mesure de T_1 .

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \delta\mathcal{H}(t)$$

Ce terme fluctuant décrit plusieurs mécanismes possibles, ce qui rend difficile la prédiction des courbes de relaxation. Dans le cas de l'Herbertsmithite la contribution dominante vient du champ fluctuant des spins électroniques, et se fait par interaction hyperfine. Notons qu'il peut aussi y avoir relaxation par interaction quadrupolaire.

Plusieurs auteurs ont calculé la forme de la relaxation attendue pour des spins $I > 1/2$ en présence d'effets quadrupolaires. Une des premières études est due à [Andrew et Tunstall (1961)] pour des spins $I = 3/2$ et $5/2$. [Narath (1967)] traite en plus le cas $I = 7/2$ pour des fluctuations magnétiques avec application au cas particulier de la raie centrale. Enfin, [Suter *et al.* (1998)] ont effectué une étude détaillée en prenant en compte les effets combinés des fluctuations magnétiques et quadrupolaires, et différentes conditions initiales pour la saturation des spins.

De manière générale, comme pour tout processus d'absorption-émission d'énergie, la relaxation est décrite par l'équation différentielle :

$$\frac{d}{dt}P(t) = 2W[P(t) - P(\infty)]$$

où $P(t)$ est la population d'un niveau d'énergie et $P(\infty)$ sa valeur à l'équilibre. W est la probabilité de transition, donnée par l'élément de matrice correspondant et peut être estimé en perturbation si δH est faible devant H_0 .

Dans le cas d'un spin $1/2$, le gain d'aimantation suivant l'axe du champ (c'est-à-dire la valeur à l'équilibre) avec le temps peut être décrit par une seule exponentielle de la forme :

$$M(t) = M_\infty(1 - e^{-2Wt})$$

Ici W est relié au temps de relaxation par : $T_1 = 1/2W$.

Pour des spins $I > 1/2$, le gain d'aimantation au cours du temps s'écrit :

$$M(t) = M_\infty(1 - \sum_i a_i e^{-\lambda_i t})$$

Ici i décrit toutes les transitions possibles entre les différents niveaux d'énergie. En particulier, pour un spin $5/2$, au maximum 5 termes peuvent intervenir :

$$M(t) = M_\infty(1 - a_1 e^{-\frac{t}{T_1}} + a_2 e^{-\frac{3t}{T_1}} + a_3 e^{-\frac{6t}{T_1}} + a_4 e^{-\frac{10t}{T_1}} + a_5 e^{-\frac{15t}{T_1}})$$

Les coefficients a_i sont reliés par $\sum a_i = 1$. Ils sont différents pour chaque raie étudiée, centrale ou satellite, et dépendent des conditions initiales. Un point crucial est ainsi de maîtriser les populations de départ, ce qui peut s'avérer difficile, surtout pour une poudre. Pour la raie centrale uniquement le premier, le troisième et le dernier terme seront en principe non-nuls. Si on irradie uniquement la raie centrale, et si celle-ci est bien séparée des satellites quadrupolaires, alors on peut trouver par calcul que a_5 sera nul et que l'aimantation s'écrit :

$$M(t) = M_\infty(1 - 0.1 e^{-\frac{t}{T_1}} - 0.9 e^{-\frac{6t}{T_1}})$$

La courbe attendue est représentée en échelle semi-logarithmique sur la figure 2.13 pour deux valeurs du temps de relaxation différents $T_1 = 1$ ms et $T_1 = 4$ ms. Dans cette représentation les deux courbes sont superposables par une simple translation suivant l'axe des temps. Du point de vue expérimental ceci permet une estimation rapide du rapport des temps de relaxation sans avoir à connaître les coefficients a_i et la valeur de l'aimantation à saturation. Pour cela il faut cependant supposer que les coefficients a_i ne sont pas dépendants de la température.

La figure 2.13 b) est un exemple de courbe de relaxation obtenue par RMN de l' ^{17}O sur l'Herbertsmithite. Nous avons représenté $1 - M/M_\infty$ en fonction de Δt , qui est une droite à temps longs, car la seule contribution non négligeable vient du terme en $\exp(-t/T_1)$. Un ajustement linéaire à temps longs permet ainsi d'estimer la valeur de T_1 , mais cette méthode demande une très bonne précision alors que le rapport signal/bruit est faible, puisque cette composante a un poids faible par rapport aux autres.

Dans une poudre la tâche est rendue difficile par le mélange des contributions de la raie centrale et des satellites, car tous les termes (5 pour un spin 5/2) devront être pris en compte. C'est le cas de l' ^{17}O dans l'Herbertsmithite, comme nous verrons au chapitre V.

• Expression du taux de relaxation T_1

Le taux de relaxation s'écrit en général en fonction du champ fluctuant comme :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \int_0^\infty dt e^{-i\omega_0 t} \langle \delta H_+(t) \delta H_-(0) \rangle$$

où $\delta H_+(t)$ et $\delta H_-(t)$ sont les opérateurs de champ fluctuant. Ici ω_0 est la pulsation de résonance correspondant au champ extérieur H_0 . Notons qu'en RMN ω_0 est très bas (correspond à une énergie de l'ordre de μeV) par rapport aux neutrons par exemple (meV).

La relaxation induite par le couplage hyperfin électrons-noyau a été calculée par [Moriya (1963)]. Si le champ fluctuant est d'origine électronique, la relation donnée plus haut fera intervenir les opérateurs de spin électronique et la constante hyperfine sous forme d'une somme sur tous les vecteurs d'onde q de l'espace réciproque :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \sum_q A_q A_{-q} \int_{-\infty}^\infty dt e^{-i\omega_0 t} \langle S_+(t) S_-(0) \rangle = \frac{2\gamma^2 k_B T}{g^2 \mu_B^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi_\perp''(q, \omega_0)}{\omega_0}$$

Ici $\chi_\perp''(q, \omega_0)$ est la partie imaginaire de la susceptibilité de vecteur d'onde q à la fréquence ω_0 dans le plan perpendiculaire à H_0 .

La RMN ne permet donc pas de sonder les excitations en fonction de q . Une mesure de temps de relaxation apportera des informations par la dépendance en température. C'est

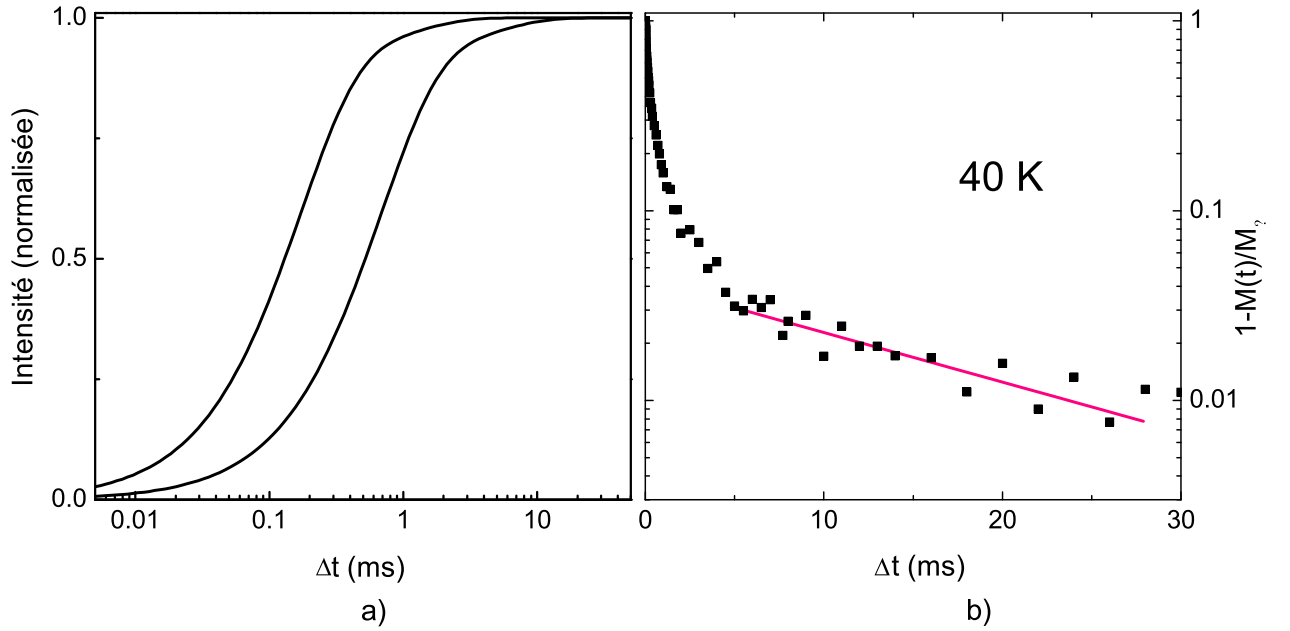


FIG. 2.13 – a) Aimantation normalisée $M(t)/M_\infty$ au cours du temps dans une mesure de relaxation pour deux valeurs différentes de T_1 . b) Dépendance en temps de $M(t)/M_\infty$. A temps longs la contribution dominante varie comme $\exp(-t/T_1)$.

le lien avec les modélisations théoriques qui fait toute l'importance de ces mesures. Il faut cependant noter que la sommation sur q peut jouer un rôle important à travers des coefficients de couplage. En effet lorsqu'un noyau sonde est couplé à plusieurs sites magnétiques de façon équivalente, il peut apparaître un filtrage de fluctuations dans le cas antiferromagnétique. Un des cas les plus connus dans la littérature est celui des cuprates supraconducteurs de haute T_c pour lesquels le noyau d'oxygène situé au centre d'un axe Cu-Cu n'est pas sensible aux fluctuations AF du Cu, alors que bien sûr le Cu ressent les fluctuations. Cela a constitué la première signature de l'existence de ces fluctuations dans la phase métallique de HTSC.

A titre d'exemple on peut citer l'application de ces formules à un système antiferromagnétique dans le régime de haute température ($T \gg \theta_{CW}$), qui permettent de relier le temps de relaxation à la constante d'échange J , la constante hyperfine A et le nombre de premiers voisins z (4 pour le réseau kagomé, 6 pour le réseau triangulaire) [Moriya (1956)] :

$$\frac{1}{T_1} = \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{A^2 \sqrt{S(S+1)}}{\hbar J \sqrt{z}} \quad (2.2)$$

Ceci permet de distinguer un mécanisme conventionnel d'un mécanisme non-conventionnel.

2.2 μ SR

La μ SR est une technique de choix pour sonder le magnétisme au niveau local microscopique. Elle est largement utilisée aujourd'hui en physique des solides, chimie et science des matériaux à l'étude d'un grand nombre de systèmes, qu'ils soient isolants, supraconducteurs, semiconducteurs ou bien films minces.

C'est une technique de grand instrument que nous avons utilisé à PSI (Suisse) et ISIS (Grande Bretagne), deux autres sources de muons étant disponibles à TRIUMF (Canada) et KEK (Japon).

2.2.1 Propriétés Générales

- μ SR signifie "Muon Spin Relaxation, Rotation, and Resonance". La technique consiste à implanter dans l'échantillon des muons positifs qui sont sensibles aux champs magnétiques locaux par l'intermédiaire du spin $1/2$. Notons que la valeur du spin implique l'absence d'effets quadrupolaires. Un des avantages de cette technique est que les muons peuvent être implantés dans tous les matériaux, tandis qu'en RMN on est limité au choix des noyaux présents dans le système.

- Le muon est une particule instable avec un temps de vie de $2.2 \mu\text{s}$. Il se désintègre en émettant un positron préférentiellement dans la direction de son spin, dont l'orientation a pu être modifiée par les interactions avec les moments magnétiques de l'échantillon.

- Le facteur gyromagnétique du muon est $\gamma/2\pi = 135.5 \text{ MHz/Tesla}$, soit 3.18 fois plus que celui du proton, le noyau qui possède le plus grand γ parmi tous les éléments. Il en résulte une forte sensibilité au magnétisme.

- En μ SR le spin est parfaitement polarisé suivant la direction du faisceau, en sens opposé à son impulsion (figure 2.14). Ceci représente un énorme avantage par rapport à la RMN, où le déséquilibre des populations est dicté par la statistique de Boltzmann, et le nombre de noyaux détectés est d'autant plus grand à basse température et fort champ. En μ SR la sensibilité du signal est indépendante de la température et très élevée.

- Le muon est une sonde de volume, car il s'arrête à environ 200 \AA de la surface de l'échantillon, dans des sites bien définis qui minimisent son énergie électrostatique. Par comparaison avec la RMN où la position du noyau sonde est connue avec précision, en μ SR la position du muon n'est pas parfaitement déterminée. Dans les oxydes on estime que le muon serait placé à environ 1 \AA de l'ion négatif d'oxygène [Brewer *et al.* (1990)].

- En tant que sonde locale du magnétisme, le muon apporte des informations sur les champs statiques du système, mais aussi sur son comportement dynamique. En μ SR on sonde une gamme de fluctuations intermédiaire entre la RMN et les neutrons.

Pour une introduction à la μ SR le lecteur pourra consulter le livre de l'école de St. Andrews [Lee *et al.* (1998)] et les articles généraux sur le sujet [Sonier (2002), Blundell (2002), Dalmas de Réotier et Yaouanc (1997)].

Production des muons

Le muon est une particule élémentaire découverte dans le rayonnement cosmique en 1937. Il est 200 fois plus lourd que l'électron et 9 fois moins lourd qu'un proton. Il peut porter une charge positive ou négative. C'est une particule instable, qui se désintègre en un positron (ou électron) et une paire neutrino - antineutrino :

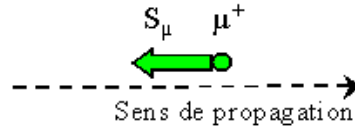


FIG. 2.14 – Le muon se déplace avec son spin opposé à la direction de propagation.

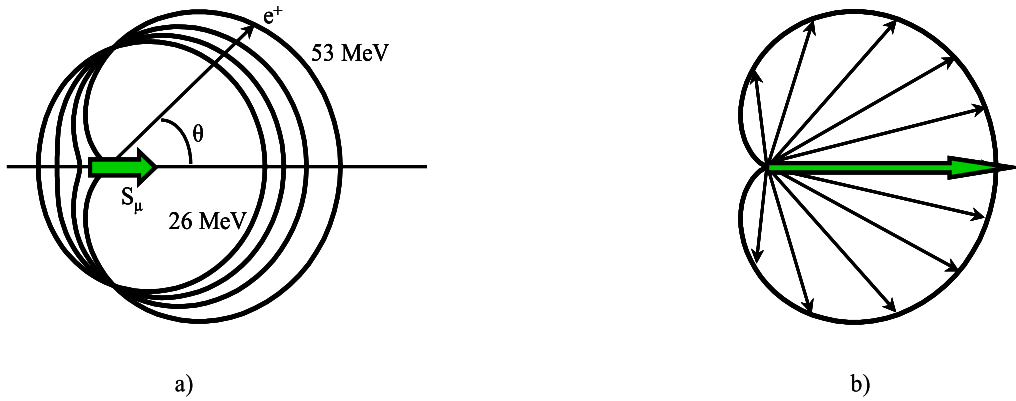
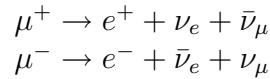
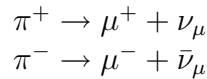


FIG. 2.15 – a) Distribution des positrons émis dans l'espace en fonction de leur énergie cinétique. b) Distribution attendue pour les positrons les plus énergétiques.



Les muons sont produits par la désintégration des pions, eux mêmes issus de la collision d'un proton très énergétique accéléré dans un cyclotron avec une cible de carbone ou béryllium. Les pions ont un temps de vie très court, 26 ns, et se désintègrent comme suit :



Les muons positifs utilisés sont produits par les pions qui se désintègrent au repos, en surface de la cible et sont émis de manière isotrope dans toutes les directions de l'espace. Les pions négatifs sont quant à eux piégés par la cible.

La polarisation parfaite du muon suivant le sens opposé de son impulsion est due à la non-conservation de la parité lors de la désintégration des pions, une découverte majeure en physique nucléaire. La même chose est valable pour le muon, pour sa désintégration en un positron, qui se fait préférentiellement suivant la direction de son spin. Cependant, cette affirmation est moins stricte que pour le pion, le positron étant émis dans l'espace avec la probabilité (figure 2.15) :

$$P(\theta) \sim 1 + a \cos \theta$$

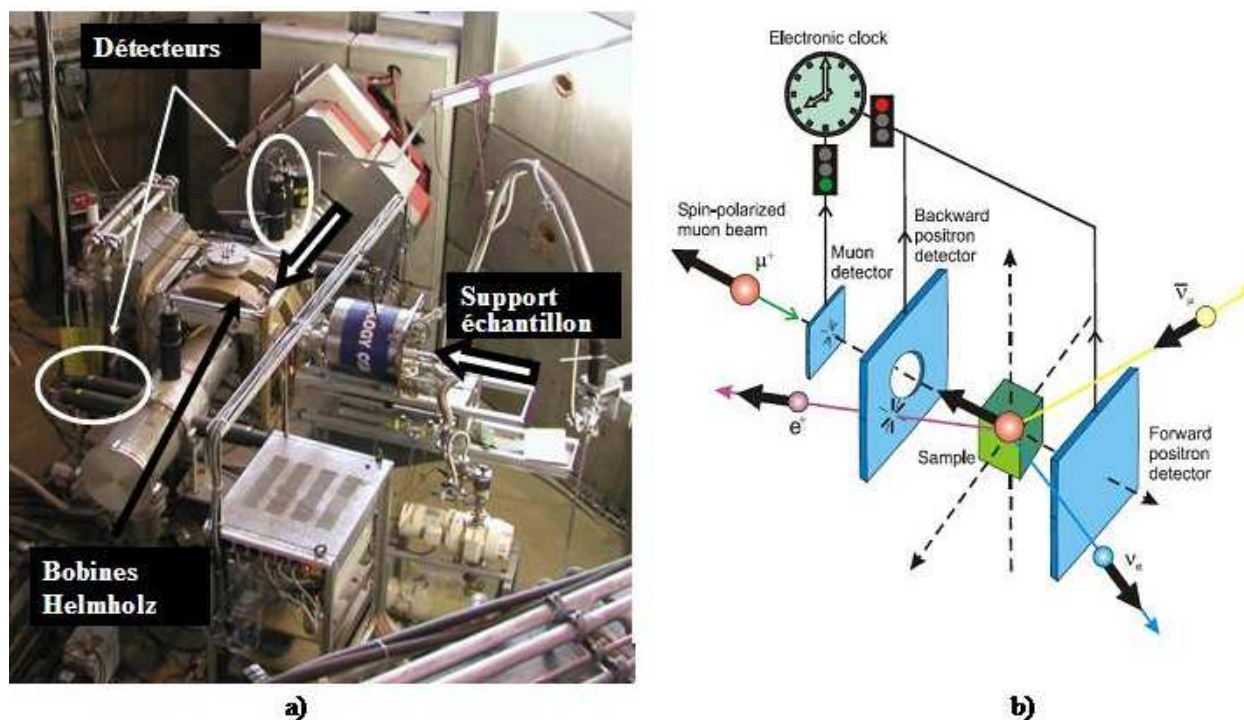


FIG. 2.16 – a) Photo du montage expérimental à PSI. b) Schéma du montage d'après [Sonier *et al.* (2002)].

Le paramètre a est proportionnel à l'énergie des positrons, avec $a = 1$ pour l'énergie la plus élevée (environ 53 MeV, figure 2.15 b). La distribution est d'autant plus isotrope que l'énergie cinétique des positrons est basse.

Détection

Le dispositif expérimental d'une expérience de μ SR tel que nous l'avons utilisé est présenté sur la figure 2.16 (géométrie Forward - Backward). Le faisceau de muons est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, inséré dans un cryostat pour le contrôle de la température. Un détecteur placé en avant de l'échantillon déclenche un horloge pour chaque passage d'un muon. Les positrons qui résultent après la désintégration du muon sont détectés par deux séries de compteurs placés en amont (B pour backward) et en aval (F pour forward) de l'échantillon. Les positrons étant très énergétiques, ils pourront passer sans déviation à travers le porte échantillon et la paroi du cryostat.

La grandeur d'intérêt en μ SR est la différence entre le nombre de positrons dans les deux compteurs à l'instant t , appelée *asymétrie* :

$$a(t) = \frac{N_B(t) - \alpha N_F(t)}{N_B(t) + \alpha N_F(t)}$$

Ici α est un paramètre ajustable pour chaque expérience qui tient compte de la géométrie des détecteurs, de la position et des dimensions de l'échantillon placé dans le faisceau.

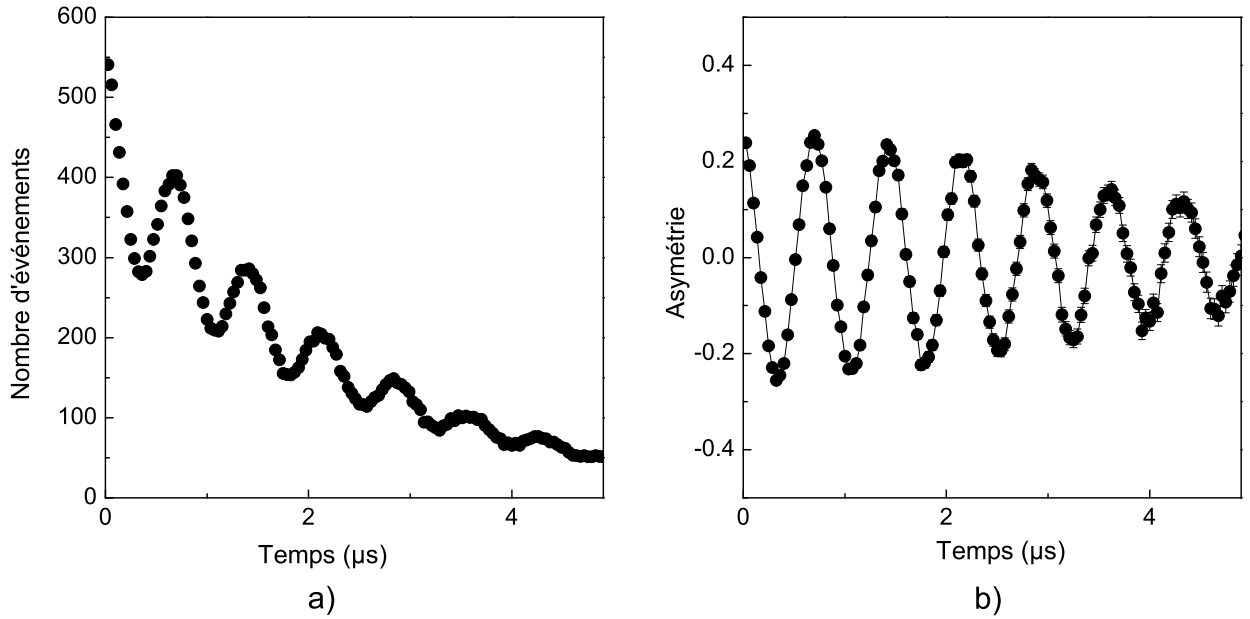


FIG. 2.17 – a) Nombre d'événements détecté par le compteur "Backward" en fonction du temps. b) Asymétrie associée.

Notons qu'à l'instant zéro le spin pointe vers le détecteur B , c'est donc lui qui reçoit le plus d'événements.

L'asymétrie initiale $a(0)$ est une constante qui dépend de l'énergie des positrons et vaut environ 0.25 à PSI et 0.27 à ISIS. Pour la suite du chapitre nous utiliserons la grandeur équivalente $P(t) = a(t)/a(0)$, où $P(t)$ est la polarisation des muons.

La figure 2.17 a) présente le nombre d'événements détectés par le détecteur B et l'asymétrie correspondante en fonction du temps (b) pour une mesure effectuée sur l'Herbertsmithite. L'application d'un petit champ typiquement ~ 100 G perpendiculaire au faisceau, fait précesser le spin de muon. Notons que la perte rapide du nombre de positrons visible sur la figure a) est due à la désintégration du muon comme $\exp(-t/\tau)$ avec $\tau = 2.2 \mu\text{s}$. L'asymétrie permet par sa construction de s'abstraire de ce facteur, mais la taille des barres d'erreurs augmente exponentiellement avec le temps et limite la fenêtre temporelle de détection à une dizaine de μs typiquement, la valeur exacte dépendant du nombre aléatoire de positrons non corrélés à l'expérience (background).

Sources de muons

Les deux sources de muons où nous avons effectué nos mesures ont des propriétés légèrement différentes qui viennent principalement de la nature du faisceau, continu pour PSI et pulsé pour ISIS.

A PSI le faisceau est collimaté activement et sa section est un carré de 7 mm de côté. Le taux de comptage est d'environ 8 millions de muons par heure. Le flux de muons qui arrive à l'échantillon est à peu près constant. Une fois que l'horloge est déclenchée par le passage d'un muon, on attend qu'un positron soit détecté et on ne prend pas en compte l'effet des muons qui arrivent à l'échantillon pendant ce temps, ce qui résulte en une perte d'événements. De

plus, la nature continue du faisceau implique un "background" important, ce qui limite la détection à temps longs. A PSI la fenêtre temporelle va de 6 ns à 7 μ s environ. Cependant, la résolution temporelle est excellente et uniquement limitée par l'électronique de détection.

A ISIS le diamètre du faisceau est typiquement 30 mm, avec un taux de comptage de 45 millions de muons par heure. Dans un faisceau pulsé les muons arrivent à l'échantillon simultanément, par paquets étendus sur environ 70 ns⁴, ce qui limite la résolution temporelle de la mesure. En revanche la nature pulsée du faisceau d'ISIS entraîne une très bonne statistique de comptage et une diminution du bruit de fond, d'où la possibilité d'effectuer des mesures à temps longs. La fenêtre temporelle à ISIS va de 100 ns à 15 μ s environ.

Notons que à PSI un seul muon se trouve à un instant de temps t dans l'échantillon, tandis qu'à ISIS les muons arrivent par paquets d'environ 250. Ceci permet de négliger complètement les interactions muon-muon. Lors de la mesure les échantillons ne sont pas activés et peuvent être réutilisés.

2.2.2 Rotation et Relaxation du spin du muon

L'hamiltonien qui décrit le couplage du muon avec son environnement est à la base le même qu'en RMN, avec une forme simplifiée par l'absence d'effets quadrupolaires ($S = 1/2$). De plus, le couplage hyperfin est très faible dans la plupart des composés, car il repose sur un recouvrement direct des orbitales avec le muon. La contribution dominante est ainsi généralement d'origine dipolaire. Nous rappelons ici l'expression du champ dipolaire créé par un spin de moment magnétique $\vec{\mu}$ en \vec{r} :

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

Mesures en champ transverse

La mesure consiste à appliquer un champ \vec{H}_\perp (TF pour "transverse field" de typiquement 100 G à PSI, 20 G à ISIS) perpendiculaire au faisceau. En absence d'autres interactions supplémentaires, le spin du muon précesse autour de \vec{H}_\perp , mouvement qui engendre une asymétrie oscillante au cours du temps.

La figure 2.18 présente l'asymétrie obtenue dans une mesure sous champ transverse de 100 G à PSI pour un échantillon de NaCrO₂ dans la phase paramagnétique. Les fluctuations des moments électroniques induisent une légère dépolarisation du muon de sorte que l'oscillation est modulée par une exponentielle.

Les mesures en champ transverse faible dans des composés magnétiques peuvent être utilisées pour déterminer le taux de composante paramagnétique dans l'échantillon, car uniquement le spin des muons près de sites non gelés tournera autour de \vec{H}_\perp . La fraction oscillante sera ainsi proportionnelle à la fraction non gelée dans l'échantillon. Ceci peut s'avérer très utile pour sonder la qualité des échantillons parfois difficile à percevoir par des simples mesures macroscopiques.

⁴largeur à mi-hauteur du pulse

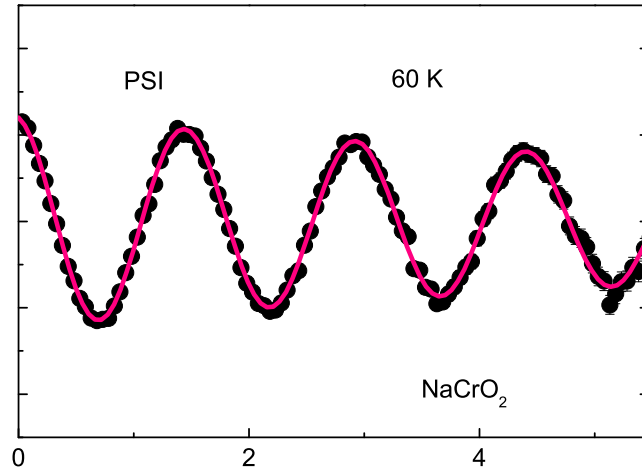


FIG. 2.18 – Asymétrie obtenue pour NaCrO_2 dans la phase paramagnétique sous l'action d'un champ perpendiculaire au faisceau. La ligne continue est un ajustement par une fonction trigonométrique multipliée par une exponentielle décroissante.

Cas du couplage hyperfin

Dans certains cas, il existe un couplage hyperfin dominant - le formalisme est alors en tout point identique à la RMN pour un spin $1/2$. Une transformée de Fourier du signal temporel donnerait une raie déplacée de $K \nu_0$. Cependant, la technique de la TF est moins employée en μSR , car la fenêtre de détection limitée à une dizaine de $10 \mu\text{s}$ oblige à tronquer le signal dans le calcul de la TF, ce qui génère un élargissement artificiel, gênant pour les raies étroites.

Mesures en champ appliqué nul

La propriété du muon d'être 100 % polarisé suivant la direction du faisceau à l'instant zéro permet d'effectuer des mesures en champ extérieur nul (ZF pour "Zero Field").

Le muon comme sonde des champs locaux statiques

Les champs magnétiques locaux présents dans l'échantillon font précesser le spin du muon. La dépolarisation du muon en fonction du temps peut alors être prédite selon la forme de \vec{H}_{local} , en écrivant la polarisation du spin σ_z suivant la direction du faisceau (figure 2.19) :

$$\sigma_z = \cos^2\theta + \sin^2\theta \cos(\gamma_\mu H_{local} t)$$

Ici θ est l'angle de \vec{H}_{local} avec la direction du faisceau.

Pour la déduction des formules que nous présenterons dans la suite de ce paragraphe, le lecteur pourra consulter le chapitre de Y. J. Uemura dans [Lee *et al.* (1998)].

Si l'échantillon est statique et ordonné à longue distance, tous les muons sondent le même champ local. Cependant, à cause de la moyenne de poudre, l'angle θ peut prendre toutes les valeurs possibles de 0 à π et la polarisation est donnée par :

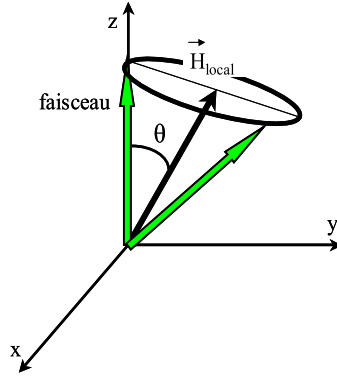


FIG. 2.19 – Précession du spin du muon autour du champ magnétique interne.

$$P(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos(\gamma_\mu H_{local} t)$$

Dans le cas réel il existe toujours un peu de désordre qui induit une distribution des champs locaux. Dans le cas d'un désordre gaussien chaque composante du champ local s'écrit comme :

$$P_G(H_i) = \frac{\gamma_\mu}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[-\frac{\gamma_\mu^2(H_i - H_{local,i})^2}{2\Delta^2}\right], \quad i = x, y, z$$

Dans ce cas on obtient des oscillations amorties :

$$P(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos(\gamma_\mu H t) e^{-\frac{\Delta^2 t^2}{2}}$$

La figure 2.20 a) illustre les deux cas de figure mentionnés plus haut. La figure b) représente l'oscillation amortie obtenue à 7 K par notre groupe (D. Bono, P. Mendels) sur la Clinoatacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (voir chapitre suivant). Dans les systèmes qui transitent, comme la Clinoatacamite, vers un état statique et ordonné à longue distance, le champ magnétique interne évolue en température comme un paramètre d'ordre : il augmente de zéro à la transition vers une valeur de saturation à basse température.

Dans un système statique complètement désordonné le champ interne suit une direction quelconque et la distribution est une gaussienne centrée en zéro. C'est le cas des verres de spin denses. La relaxation obtenue dans ce cas porte le nom de Kubo-Toyabe (KT) [Kubo et Toyabe (1967)] et s'écrit comme :

$$P(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} e^{-\frac{\Delta^2 t^2}{2}} (1 - \Delta^2 t^2)$$

Outre le cas des phases magnétiques désordonnées verre de spin, ce type de relaxation s'observe dans tous les matériaux dans leur état de haute température dynamique. En effet le muon n'est alors sensible qu'aux dipôles nucléaires qui lui apparaissent statiques et désordonnés. Le champ interne est très faible, typiquement de l'ordre de 1 G, mais induit une précession bien détectable du spin du muon.

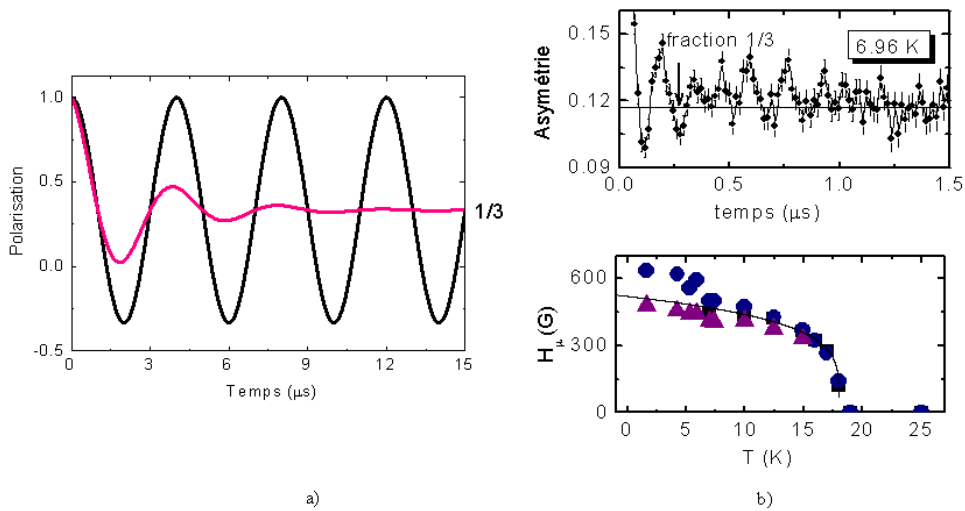


FIG. 2.20 – a) Polarisation en champ extérieur nul, oscillant autour de la valeur $1/3$ si tous les muons sont soumis au même champ interne non-nul. Amortissement correspondant à une distribution de champ locaux autour du champ interne. b) Oscillation spontanée de l'asymétrie obtenue pour la Clinoatacamite et dépendance en température du paramètre d'ordre dans un ajustement à trois composantes.

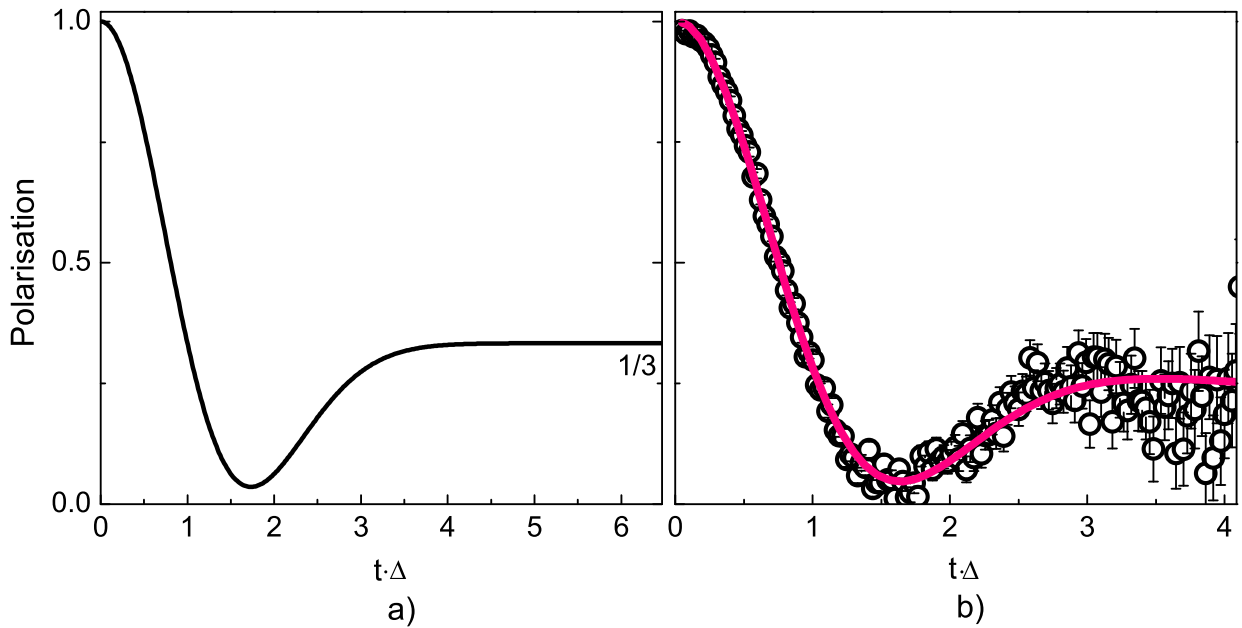


FIG. 2.21 – a) Fonction de Kubo-Toyabe obtenue pour une distribution de champ $\Delta = 4 \text{ G}$. b) Relaxation du muon induite par les champs dipolaires nucléaires dans le Cuivre. L'ajustement est le produit de KT avec une Gaussienne, qui tient compte de la diffusion des muons.

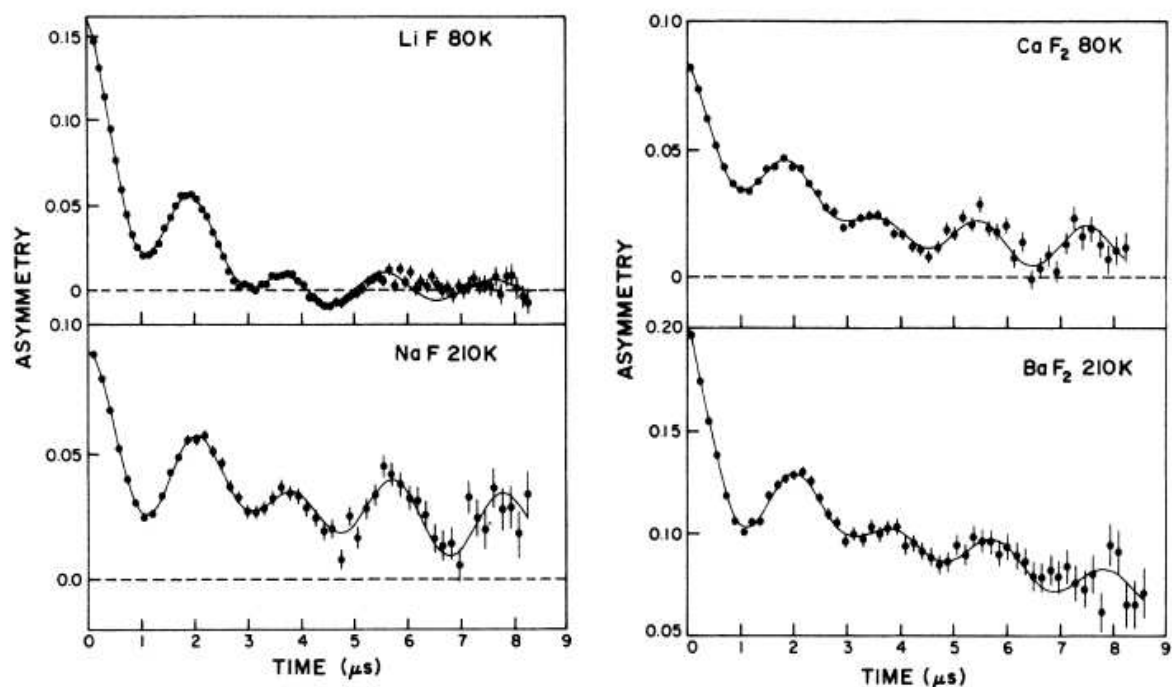


FIG. 2.22 – Asymétrie mesurée en champ nul pour plusieurs composés à base de fluor par [Brewer *et al.* (1986)]. L'oscillation témoigne de la formation d'un complexe F- μ -F. Le muon sonde notamment le champ dipolaire créé par ces deux noyaux de F.

La figure 2.21 a) présente la fonction KT en fonction de $t \cdot \Delta$. Elle est gaussienne à temps court, passe par un minimum, puis augmente et sature à la valeur de $1/3$. Ce palier à $1/3$ est un des signes distinctifs d'un comportement statique dans le cas des poudres. Notons que la valeur du minimum est réalisée à des temps d'autant plus courts que Δ est important.

La figure 2.21 b) présente la polarisation des muons sous l'effet des champs nucléaires statiques à l'échelle du temps de vie du muon et désordonnés dans le Cuivre [Kadono *et al.* (1989), Uemura *et al.* (1985)]. La légère relaxation visible à temps longs est due aux muons qui diffusent d'un site à l'autre, prise en compte dans l'ajustement par le produit de KT avec une Gaussienne. L'ajustement donne $\Delta = 4$ G, typique des champs d'origine nucléaire.

Dans certains composés la relaxation d'origine nucléaire n'est pas une simple KT statique provenant d'une distribution de champ désordonnée et moyennée en zéro. Par exemple, dans plusieurs composés à base de fluor (AF et AF₂ avec A = Li, Na, Ca et Ba) étudiés par [Brewer *et al.* (1986)], l'on détecte des oscillations qui témoignent d'un champ nucléaire moyen non nul au site du muon (figure 2.22). Dans ces matériaux le muon positivement chargé attire deux ions de F⁻ et crée avec eux un complexe F- μ -F pour lequel la distance entre ions de fluor est réduite, créant ainsi une distorsion locale du réseau. Le muon se trouve à mi-distance entre les deux F et est sensible notamment au champ dipolaire de ses deux voisins. Les lignes continues sur la figure sont des ajustements avec une polarisation du type :

$$P(t) = e^{-(\lambda t)^\beta} P_{F\mu F}$$

Dans cette formule $P_{F\mu F}$ est la polarisation induite par le complexe F- μ -F. Le facteur $e^{-(\lambda t)^\beta}$ porte le nom d'exponentielle "étirée" et rend compte de la distribution de champ créée par les voisins lointains. En supposant une géométrie colinéaire du complexe avec le muon au milieu, le calcul du champ dipolaire donne pour $P_{F\mu F}$ la relation suivante :

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

A partir de la fréquence d'oscillation obtenue par ajustement les auteurs ont calculé la distance de séparation F-F, qui est dans tous les cas inférieure à celle du réseau sans muons.

Un cas similaire a été observé par [Pratt *et al.* (2003)] pour le fluor dans un polymère, la polytetrafluoroéthylène. Dans d'autres composés à base de groupements hydroxyls (OH)⁻ [Lord *et al.* (2000)] l'oxygène forme un complexe du type $\mu - O - H$ et se trouve ainsi dans le champ dipolaire créé par le proton. Nous verrons dans le chapitre suivant que ce sera aussi le cas des Paratacamites.

Le muon comme sonde de la dynamique

En présence de fluctuations, le muon sera soumis à un champ local qui fluctue au cours du temps. L'évolution de la polarisation attendue est dans ce cas beaucoup plus difficile à prédire. Plusieurs modèles ont été proposés pour différents régimes de fluctuations par [Uemura (1982), Hayano *et al.* (1979), Keren *et al.* (1996), Abragam (1961)]. En particulier, [Hayano *et al.* (1979)] et [Kubo et Toyabe (1967)] ont calculé la forme de la polarisation dans l'approximation des collisions fortes, pour une distribution gaussienne des champs fluctuants. La fonction ainsi obtenue s'appelle une "Kubo-Toyabe dynamique" et est représentée sur la figure 2.23 pour plusieurs valeurs du rapport ω/Δ , où $\omega/2\pi$ est la fréquence des fluctuations. Cette fonction n'a pas de forme analytique et s'exprime sous forme d'intégrales qui peuvent être évaluées numériquement.

A $\omega = 0$ nous retrouverons la Kubo-Toyabe statique. A ω faible le minimum devient moins profond, et le palier à un tiers présente une légère relaxation. Dans ce régime de fluctuations, la polarisation est modélisée assez bien en multipliant la KT statique avec un terme exponentiel en temps. Quand le taux de fluctuation devient très important devant la largeur $\gamma\Delta$, le minimum de la KT disparaît complètement et la dépendance devient simplement exponentielle $exp(-\omega t)$. Les deux régimes extrêmes, de faible et fortes fluctuations, sont ainsi relativement simples à modéliser. Notons que dans tous les cas une polarisation en champ nul qui tend vers zéro est une preuve de l'existence d'une dynamique de spins dans le composé étudié.

Mesures en champ longitudinal. Comment différencier entre un comportement statique ou dynamique

A la remarque précédente on peut ajouter un outil très utilisé en μ SR qui permet de différencier entre un comportement statique ou dynamique. On effectue des mesures de "découplage" sous un champ longitudinal H_{long} .

Supposons d'abord que le muon est dans un environnement statique. Il sondera dans ce cas la somme du champ local avec \vec{H}_{long} . Pour un champ très grand $H_{long} \sim 5\Delta/\gamma_\mu$, les spins resteront polarisés suivant la direction initiale. Cette situation est représentée sur la figure 2.24 a) en fonction de $t \cdot \Delta$ et plusieurs valeurs des champs longitudinaux. La figure

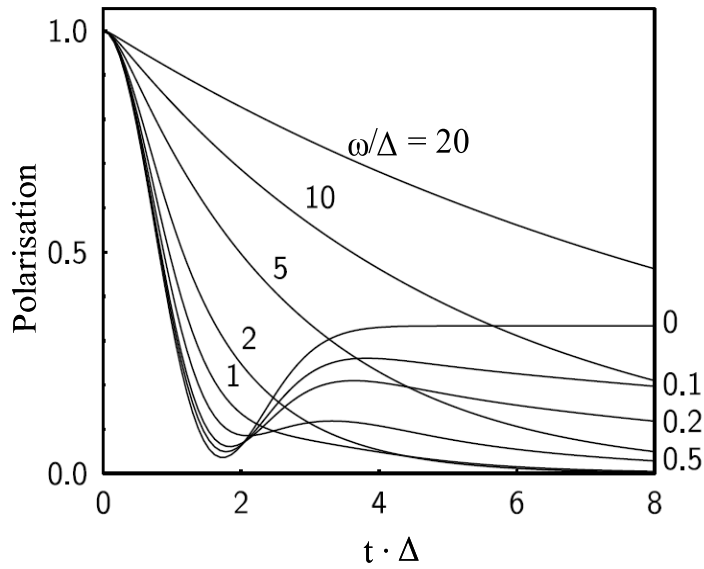


FIG. 2.23 – Polarisation $P(t)$ pour plusieurs valeurs du rapport ω/Δ qui met en jeu la fréquence des fluctuations et la largeur de la distribution de champ local. Figure adaptée de [Blundell (2002)].

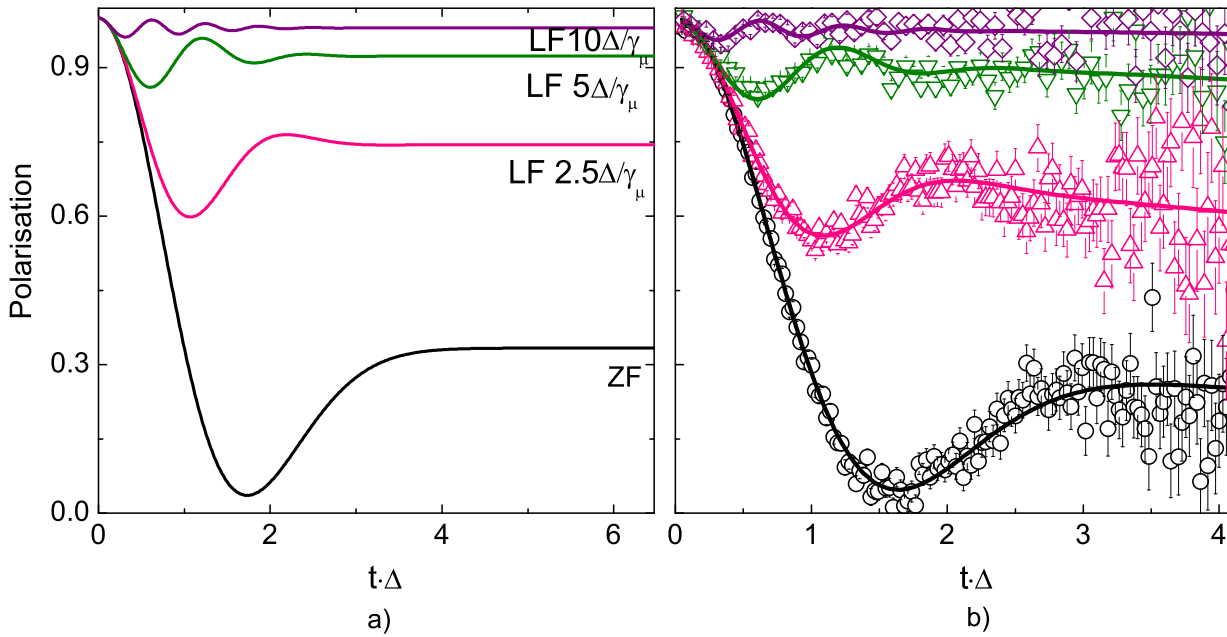


FIG. 2.24 – a) Mesures de découplage. Dépendance en $t \cdot \Delta$ de la polarisation sous plusieurs champs longitudinaux. Pour $H_{long} \sim 10\Delta/\gamma_\mu$ le découplage est complet.

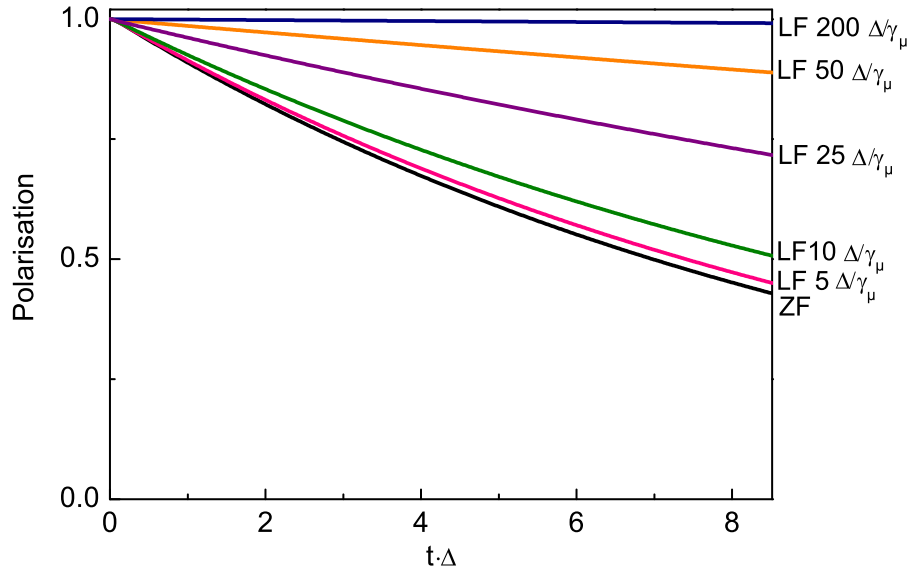


FIG. 2.25 – Effet du champ longitudinal sur un système dynamique avec $\omega/\Delta = 20$.

b) présente l'exemple des muons dans le Cuivre. Comme précisé plus haut, la polarisation à temps longs est soumise à une légère relaxation due à la diffusion des muons.

La relaxation sous champ longitudinal d'un système dynamique donne des résultats différents du cas statique. La limite des fortes fluctuations a été étudié par [Keren *et al.* (1996)] qui modélise la polarisation par la relation analytique suivante :

$$P(t) = \exp[-K(t)], K(t) = \frac{2\Delta^2}{\omega_L^2 + \omega^2} \left[(\omega_L^2 + \omega^2)\omega t + (\omega_L^2 - \omega^2)(1 - e^{-\omega t} \cos \omega_L t) - 2\omega\omega_L e^{-\omega t} \sin \omega_L t \right]$$

$$\text{où } \omega_L = \gamma_\mu H_{long}.$$

La figure 2.25 présente la polarisation obtenue pour plusieurs valeurs du champ longitudinal, dans le cas d'un système avec $\omega/\Delta = 20$. L'application d'un champ longitudinal $H_{long} = 5\Delta/\gamma_\mu$ n'aura pas d'effet et un champ aussi grand que $H_{long} = 200\Delta/\gamma_\mu$ est nécessaire pour un découplage complet, à comparer au champ $5\Delta/\gamma_\mu$ du cas statique.

Des moments électroniques qui créent un champ magnétique fluctuant à la fréquence $\omega/2\pi$ induisent une dépolarisation exponentielle du muon. En terme de niveaux Zeeman, l'échange d'énergie avec le réseau induit des transitions et une relaxation de temps caractéristique T_1 , comme en RMN. Quand tous les muons sondent un même champ fluctuant on montre que le taux de relaxation s'écrit comme :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_\mu \Delta^2 \omega}{\omega^2 + \gamma_\mu^2 H_{LF}^2}$$

Les mesures de découplage permettent ainsi d'estimer le champ fluctuant Δ et la fréquence des fluctuations $\omega/2\pi$.

Souvent on a à faire à une situation où le muon sonde les fluctuations des moments électroniques de fréquence $\omega/2\pi$ et en plus une contribution statique de largeur Δ/γ_μ provenant des dipôles nucléaires. Si Δ est très inférieure à ω , on peut s'affranchir de la contribution nucléaire en travaillant sous un champ longitudinal $H_{long} = 5 \Delta/\gamma_\mu$. Ceci permet d'étudier uniquement les fluctuations électroniques.

2.3 Conclusion

La RMN et la μ SR sont des techniques complémentaires qui permettent de sonder les systèmes magnétiques au niveau local.

En RMN le couplage dominant du noyau avec son environnement est, dans la plupart des composés, du type hyperfin. Ceci permet de sonder la susceptibilité locale des spins électroniques. De plus, les noyaux de spin $I > 1/2$ sont sensibles à l'environnement électrique dans l'échantillon. Le muon, de spin $S = 1/2$, est quant à lui généralement couplé avec son environnement par interaction dipolaire, ce qui induit un élargissement de la raie, sans déplacement.

Le muon est 100 % polarisé en spin, ce qui permet de travailler en champ appliqué nul et offre une sensibilité des mesures indépendante de la température. La μ SR permet de distinguer entre états dynamiques et états statiques ordonnés et désordonnés. Dans une poudre la signature d'un comportement statique est la polarisation égale à la valeur de $1/3$ à temps longs. D'autre part, toute polarisation qui tend vers zéro à temps longs démontre un comportement dynamique.

Les deux techniques permettent de suivre les fluctuations des moments électroniques dans la gamme 10^{-2} Hz - 10^5 Hz en RMN et 10^4 Hz - 10^{10} Hz en μ SR. Elles sondent ainsi une échelle d'énergies des fluctuations beaucoup plus basse que celles des neutrons.

Nous avons présenté dans ce chapitre les principaux ingrédients nécessaires à la compréhension des mesures expérimentales. Dans le cas de la RMN, nous avons montré que les effets magnétiques et quadrupolaires combinés induisent pour une poudre l'apparition de singularités et épaulements. Nous avons montré comment leurs positions permettent de calculer les valeurs propres des tenseurs de déplacement et quadrupolaire. Quant à la μ SR, nous avons montré comment différencier, à partir de la dépendance en température de la polarisation, entre états dynamiques et états statiques ordonnés et désordonnés.

Chapitre 3

NaCrO₂ : un système triangulaire modèle

Notre intérêt pour NaCrO₂ a été initialement motivé par la similarité de structure avec les Cobaltates de Sodium Na_xCoO₂, une classe de systèmes à base de plans triangulaires, intensément étudiés depuis la mise en évidence de supraconductivité dans le composé hydraté Na_{0.35}CoO₂, ainsi que de pouvoir thermoélectrique important dans Na_{0.7}CoO₂. Ces composés présentent un caractère magnétique ou métallique relié au taux variable d'ions de Co³⁺ et Co⁴⁺, qui varie avec la concentration en sodium. Un diagramme de phase complexe a été mis en évidence, résultat de la compétition entre plusieurs facteurs tel que l'ordre de charge, la frustration et les fortes corrélations électroniques [Huang *et al.* (2004), Lang (2007)].

Dans ce contexte le composé isostructural NaCrO₂ présente un caractère magnétique localisé dû aux ions Cr³⁺ de spin 3/2. Nous nous sommes intéressés donc à ce composé à priori plus simple dans le but d'étudier uniquement l'effet de la frustration. Contre toute attente, la physique de ce système s'est avérée beaucoup plus riche et complexe que prévu. Nous avons découvert en cours d'analyse qu'en plus de sa similarité structurale avec les Cobaltates de Sodium, NaCrO₂ est un composé triangulaire Heisenberg modèle, un cas rare dans la littérature. Ce composé est connu depuis les années '70, mais malgré cela peu étudié dans la littérature. L'ion de Cr³⁺ est très isotrope, et la symétrie structurale implique l'isotropie des interactions dans le plan triangulaire. Nous avons démontré par RMN du ²³Na, qui s'est avérée être une sonde très fine du magnétisme utilisée aussi dans l'étude des Cobaltates, son caractère bi-dimensionnel et l'absence des corrélations au delà des premiers voisins. De ce point de vue notre étude s'inscrit dans le champ d'investigation des composés triangulaires, récemment ravivé par la découverte de composés avec un caractère liquide de spin, malgré l'ordre prédit à $T = 0$.

Nous commencerons ce chapitre par une présentation de la famille ACrO₂, avec A = Li, Na, K, relativement peu étudiée dans le passé, malgré son intérêt apparent. Nous passerons ensuite en revue quelques propriétés de NaCrO₂, mises en évidence par des mesures thermodynamiques, expériences d'EPR et une ancienne étude de neutrons. Nous présenterons ensuite nos résultats de RMN et μ SR qui démontrent l'existence de fluctuations originales dans ce composé [Olariu *et al.* (2006)]. Nous finirons par une étude préliminaire des effets des substitutions avec un ion non magnétique Ga³⁺/Cr³⁺ sur la physique du système.

3.1 Introduction

La famille ACrO₂. La famille de composés ACrO₂ avec A = Li, Na, K, situés dans la même colonne du tableau périodique, présente une structure rhomboédrique de groupe d'espace R $\bar{3}m$ formée par empilement de plans triangulaires A, Cr et O, dans une séquence du type ABCABC (figure 3.1). Les paramètres de maille augmentent avec le rayon ionique dans l'ordre Li, Na, K. Dans ces systèmes le magnétisme provient de l'ion de Cr³⁺ de spin 3/2. La symétrie de la structure est du type R $\bar{3}m$ avec un axe 3 qui passe par le centre des triangles magnétiques. Ceci assure l'équivalence des chemins d'échange entre les ions de Cr³⁺ du plan.

Une des premières études par susceptibilité macroscopique est due à [Delmas *et al.* (1978)]. La figure 3.2 présente l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température jusqu'à environ 800 K, qui met en évidence la présence de corrélations antiferromagnétiques. L'ajustement en loi de Curie-Weiss donne des températures de Curie-Weiss de quelques centaines de Kelvin et permet d'estimer les valeurs des moments effectifs. Les constantes d'échange ont été obtenues par développement en série de haute température (tableau 3.1). Des maxima sont présents à des températures inférieures à 100 K, qui ont été interprétés comme signature de transitions. L'ensemble de ces valeurs est donné dans le tableau 3.1.

Les premières mesures de neutrons sur la famille ACrO₂ ont été effectuées par [Soubeyroux *et al.* (1979)]. Elles mettent en évidence l'apparition d'un ordre dans LiCrO₂, mais pour NaCrO₂ et KCrO₂ la situation est moins claire. La dépendance en température de l'intensité diffusée indique l'apparition d'ordre autour de 45 K et 26 K pour chacun des deux composés, cependant la présence de pics de Bragg n'a pas été observée jusqu'à 2 K. L'ordre des spins dans LiCrO₂ a été étudié en détail par des mesures de neutrons sur monocristal par [Kadowaki *et al.* (1995)], qui a proposé une configuration à 18 sous-réseaux dans un plan qui contient l'axe *c*.

NaCrO₂. Nos échantillons de NaCrO₂ ont été synthétisés et caractérisés dans le cadre d'une collaboration CNRS-NSF avec R. J. Cava et R. F. Berger de l'Université de Princeton et B. G. Ueland et P. Schiffer de l'Université de Pennsylvanie. La poudre de NaCrO₂ a été préparée à partir du mélange de Na₂CO₃ et Cr₂O₃ en état très pur, avec 2 % d'excès de Na par rapport à la quantité stoechiométrique, par broyage dans un mortier en agate. Le mélange a été déposé dans des feuilles de Zr, puis réchauffé à 750°C pendant 30 heures sous flux d'Ar, avec un broyage intermédiaire. L'analyse par rayons X a mis en évidence la présence d'une seule phase de composé d'excellente qualité. Cependant, ces échantillons sont, tout comme les Cobaltates de Sodium, très sensibles à l'humidité, et développent des phases parasites qui évoluent au cours du temps. Les premiers échantillons analysés en μ SR étaient en effet dégradés après avoir voyagé sans être protégés contre l'humidité. Nous avons conservé, par la suite, tous les échantillons en présence de dessicant et nous avons effectué plusieurs séries de

A	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$T_N(\text{K})$	$\theta_{CW}(\text{K})$	$J(\text{K})$	μ_{eff}
Li	2.90	14.4	62	700	78	3.91
Na	2.97	16.0	46	290	40	3.79
K	3.04	17.9	26	160	24	3.74

TAB. 3.1 – Paramètres de maille, températures caractéristiques et moments magnétiques effectifs de la famille ACrO₂ par [Delmas *et al.*].

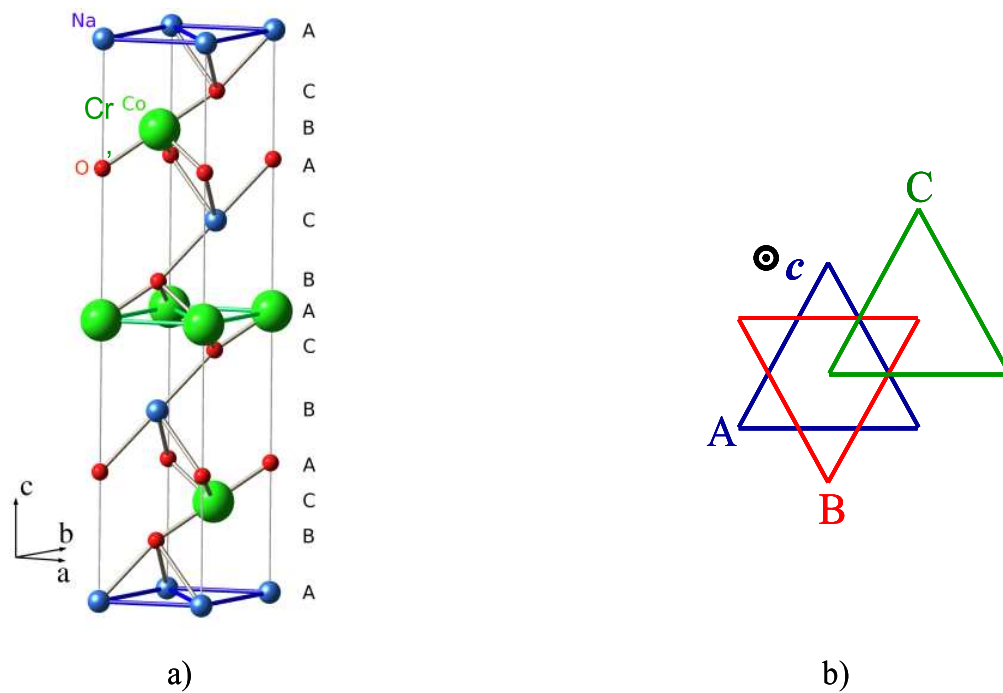


FIG. 3.1 – a) Structure de la famille ACrO₂. b) Empilement des plans du type ABC.

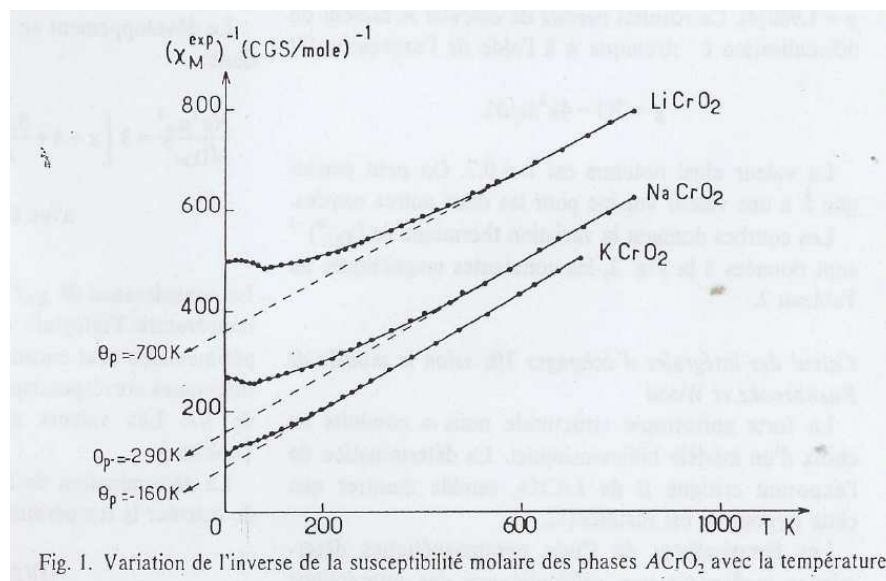


FIG. 3.2 – Inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour la famille ACrO₂ [Delmas *et al.* (1978)].

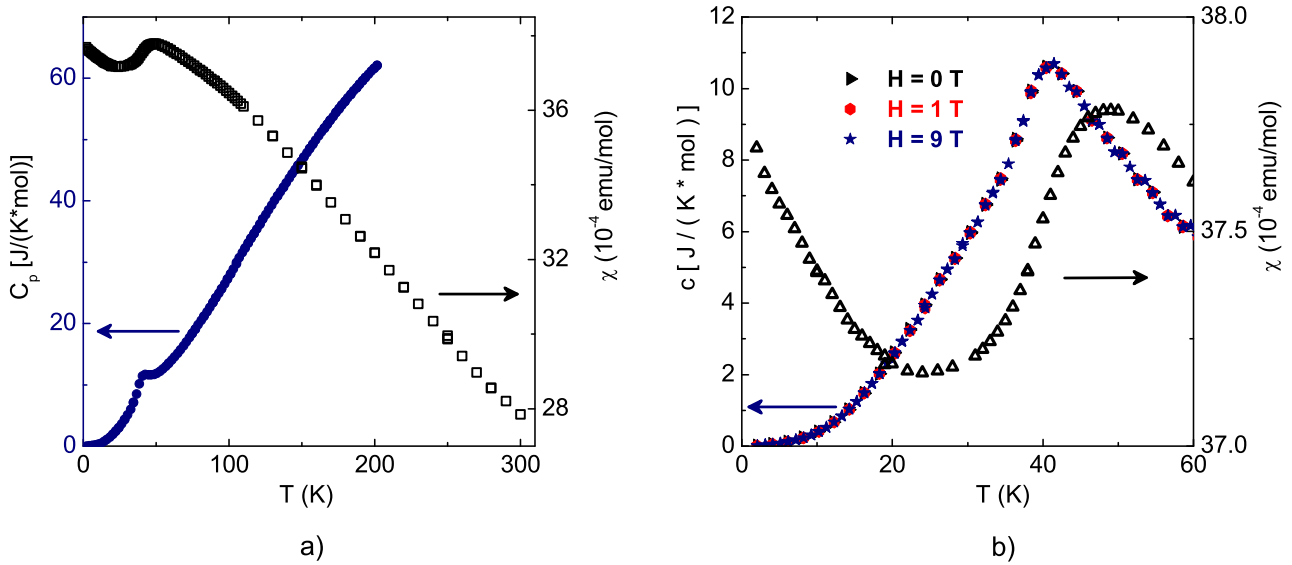


FIG. 3.3 – Mesures macroscopiques sur NaCrO_2 . a) χ et chaleur spécifique totale. b) χ et chaleur spécifique magnétique (sans contribution des phonons).

mesures sur des échantillons différents pour vérifier la reproductibilité des résultats. Le taux de phase parasite estimé est compris entre 5 et 10 %, à comparer avec au moins 30 % dans Na_1CoO_2 [Lang (2007)].

Mesures thermodynamiques sur NaCrO_2 . La figure 3.3 présente les mesures de susceptibilité macroscopique et chaleur spécifique sur NaCrO_2 , provenant de B. G. Ueland et P. Schiffer. Elles sont en bon accord avec les mesures de [Delmas *et al.* (1978)]. χ présente, comme indiqué ci-dessus, un comportement du type CW à haute température avec $\theta_{CW} = 290$ K et $J = 40$ K. Un maximum très plat apparaît autour de 40-50 K. A basse température l'augmentation de χ est probablement due à la présence de phase parasite, et éventuellement de défauts sur les sites de Cr^{3+} (voir paragraphe gallium).

La figure 3.3 a) présente la dépendance en température de la chaleur spécifique totale mesurée en champ nul. La contribution des phonons a été estimée par des mesures sur le composé isostructural non magnétique NaScO_2 dans la gamme 2-80 K. L'évolution avec la température de la chaleur spécifique magnétique pour plusieurs valeurs du champ magnétique extérieur est représentée sur la figure 3.3 b). Elle présente un maximum autour de 41 K, légèrement décalé par rapport au maximum de susceptibilité macroscopique. La chaleur spécifique est indépendante du champ appliqué de 1 et 9 Tesla, mais il faut noter que l'énergie magnétique en jeu est très faible par rapport à l'énergie d'interaction $k_B\theta_{CW}$.

Dans le régime de basse température, [Du *et al.* (2002)] ont calculé la dépendance en température de la chaleur spécifique par la théorie des ondes de spin d'un système formé d'empilement de plans triangulaires. Notons que c'est un simple empilement du type AAA, et non pas du type ABCABC, comme dans ACrO_2 . Les spins sont distribués dans une configuration à 120° , avec un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre plans. La chaleur spécifique ainsi calculée varie comme T^3 à basse température, mais le préfacteur dépend de la valeur et du signe du couplage entre les plans triangulaires. Dans le cas d'un couplage

antiferromagnétique C s'écrit :

$$C = \frac{4\pi^2 N_A k_B}{15\sqrt{3} J_{\perp} / k_B J / k_B S^3} \left[\frac{2}{(9J/2 + 4J_{\perp})^{3/2}} + \frac{1}{(9J + 4J_{\perp})^{3/2}} \right] T^3$$

où J_{\perp} est la constante de couplage entre les plans triangulaires.

Dans le cas d'un couplage ferromagnétique on trouve :

$$C = \frac{4N_A k_B (1 + 4\sqrt{2}) \pi^2}{405\sqrt{3} J J_{\perp} J^2 S^3} T^3$$

La dépendance en température de la chaleur spécifique mesurée pour NaCrO₂ peut être ajustée avec un comportement en T^3 en dessous d'environ 20 K. En supposant $J = 40$ K, on trouve un rapport des constantes d'échange de l'ordre de 10^{-3} pour les deux types de couplages. Le même ordre de grandeur a été estimé par un calcul similaire sur LiCrO₂ [Alexander *et al.* (2007)]. Notons toutefois que ce calcul est effectué pour un empilement des plans différent et suppose une configuration des spins à 120°. Dans LiCrO₂ l'ordre des spins est plus complexe, formé de 18 sous-réseaux de spins, comme indiqué par [Kadowaki *et al.* (1995)].

Caractérisation de l'ion magnétique. L'ion Cr³⁺ $3d^3$ se trouve dans un environnement octaédrique. Les effets de champ cristallin lèvent la dégénérescence du niveau d'énergie en deux sous niveaux, t_{2g} et e_g , de sorte que les trois électrons se trouvent sur le niveau t_{2g} , plus bas en énergie, et qui sera ainsi demi-rempli. Le caractère $3d$ du composé implique un moment orbital nul $L = 0$, tandis que le demi-remplissage du niveau t_{2g} induit un couplage spin-orbite très faible, donc un caractère fortement Heisenberg de l'ion Cr³⁺.

Une étude de RPE sur des monocristaux de NaCrO₂ par [Elliston *et al.* (1975)] a permis d'estimer le facteur g dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c : $g_{\parallel} = 1.982(4)$ et $g_{\perp} = 1.977(3)$. L'anisotropie magnéto-cristalline est faible, étant données par l'anisotropie du tenseur g de 0.25 % seulement. [Angelov *et al.* (1984)] ont effectué des mesures similaires qui sont en accord avec celles d'Elliston *et al.* Ils proposent en plus une formule qui permet d'estimer le champ d'anisotropie D , à partir de la théorie des champs cristallins dans les solides [Abragam et Bleaney (1970)] :

$$D = \frac{8\lambda^2 k^2}{\Delta_0} \left(\frac{\Delta_1 - \Delta_0}{\Delta_0} \right)$$

Ici λ est la constante de couplage spin-orbite, k est un coefficient relié à la covalence et Δ_0 est la séparation entre les niveaux e_g et t_{2g} induite par le champ octaédrique. Δ_1 est la séparation induite en prenant compte en plus l'anisotropie de l'ion. Le rapport Δ_0/Δ_1 se déduit à partir de la relation :

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_0} = \frac{g_{\perp} - 2}{g_{\parallel} - 2}$$

Avec les valeurs données par Angelov *et al.*, on trouve $\lambda^2/\Delta_0 = 28.74 \cdot 10^3$ G et $k = 0.76$, ce qui donne $D = 0.7$ Tesla, soit une énergie de 0.92 K.

En conclusion, les études préliminaires sur la famille ACrO₂ avec A=Li, Na, K, justifient notre intérêt pour cette classe de composés triangulaires. Ce sont des systèmes très proches du cas idéal Heisenberg, étant caractérisés par une forte isotropie de l'ion Cr³⁺ et des interactions antiferromagnétiques dans le plan. Rien n'indique dans les mesures thermodynamiques et de

neutrons la présence d'un gel clairement identifié dans NaCrO₂, contrairement à LiCrO₂. Il est apparu qu'au cours de cette thèse une étude par RMN a été aussi menée en parallèle sur LiCrO₂ par [Alexander *et al.* (2007)]. Notre étude par RMN et μ SR a porté sur NaCrO₂, comme nous le verrons par la suite.

3.2 RMN du ²³Na

Le noyau de ²³Na a un facteur gyromagnétique $\gamma/2\pi=11.2618$ MHz/T et un spin nucléaire $I = 3/2$. Il possède un moment quadropolaire relativement faible, $Q = 0.1 \times 10^{-28}$ m². Tout ceci donne une bonne sensibilité en RMN et une excellente résolution. C'est le seul noyau qui nous permet de sonder le magnétisme des plans de Cr³⁺, car les spins nucléaires des espèces majoritaires ⁵²Cr et ¹⁶O sont nuls. C'est aussi un des noyaux de choix dans les Cobaltates Na_xCoO₂. Ainsi, malgré un moment magnétique de Co assez faible (une fraction de μ_B , un déplacement de raie typique de 0.1 % peut être suivi en température avec une bonne précision [Mukhamedshin *et al.* (2004)]. Le couplage au Co est hyperfin via les oxygènes. Dans le cas de NaCrO₂ où le moment de Cr³⁺ est 4.5 supérieur, on attendrait un déplacement bien plus important de la raie, à la condition que le couplage soit le même pour les deux composés.

Pour NaCrO₂, comme pour Na_xCoO₂ ($x \lesssim 1$), le noyau de ²³Na est placé symétriquement par rapport à la structure magnétique, au dessus et en dessous des centres de triangles de Cr/Co des plans successifs (figure 3.4 a). Il sonde donc de manière équivalente les trois Cr/Co des plans voisins. Un spectre obtenu à 40 K est présenté sur la figure 3.4. De part et d'autre de la raie centrale apparaissent deux singularités (marquées 1) et deux coupures (marquées 2) d'origine quadropolaire et qui nous permettent d'estimer les paramètres $\nu_Q = 1.65$ MHz et $\eta = 0$, à partir des formules données au chapitre II.

3.2.1 Le régime de haute température

A haute température, la raie centrale est suffisamment fine pour être comprise dans la TF d'un seul écho. La figure 3.5 représente les raies centrales ainsi obtenues à 300 et 80 K, sous un champ fixe $H = 6.9954$ Tesla, correspondant à la fréquence de référence de 78.781 MHz. Notons que les ailes du spectre sont affectées par des effets de filtrage de la TF. Deux aspects doivent être considérés à partir de ces deux spectres :

1) **Le déplacement de raie est très faible et ne varie pratiquement pas en température.** Nous avons ajusté la raie obtenue à 300 K en supposant un déplacement $K_{iso}=0.023$ % et $K_{ax} = 0.038$ % ($K_{aniso} = 0$). Nous avons tenu compte dans l'ajustement des effets de second ordre quadropolaire qui induisent un élargissement de la raie de $25\nu_Q^2/48\nu_0 \sim 18$ kHz. Le déplacement isotrope est négligeable par rapport à la largeur de raie (0.1 % à 300 K) et varie très peu en température (0.007 % entre 300 et 80 K), il est donc majoritairement d'origine chimique. Le déplacement de raie est ainsi beaucoup plus faible que celui observé dans Na_xCoO₂ ($x = 0.7$). A partir de ces valeurs magnétiques on estime en effet un rapport des constantes hyperfines d'environ 70 entre les deux.

2) **La forme de raie est asymétrique.** C'est une forme de raie typiquement dipolaire, comme indiqué par l'asymétrie du spectre avec une telle distribution (cf. Chapitre II). Dans ce

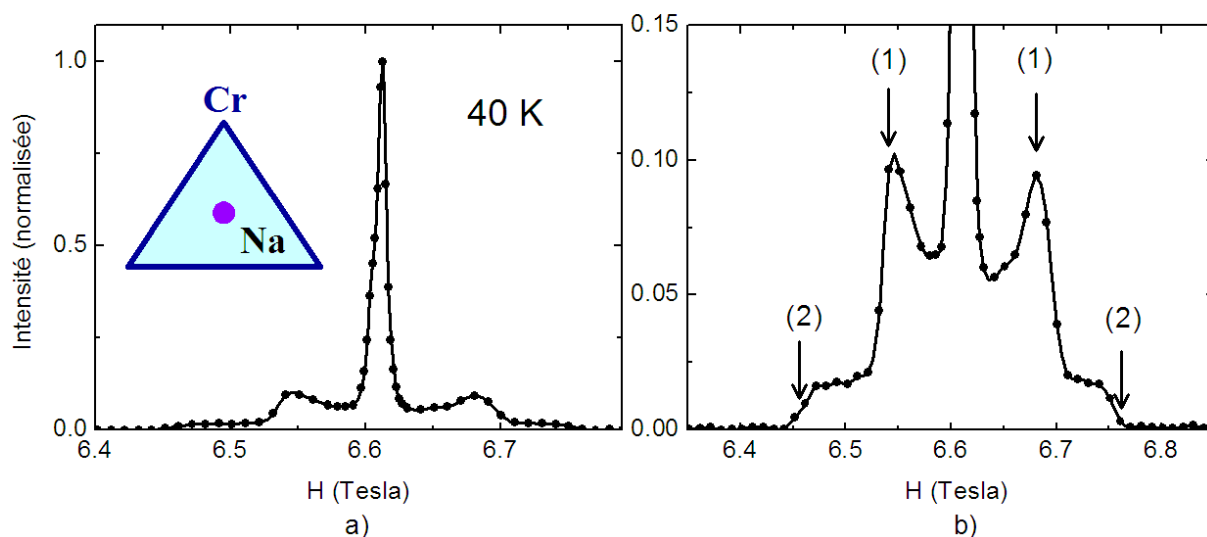


FIG. 3.4 – a) Position du noyau de ^{23}Na par rapport à la structure magnétique et spectre correspondant à 40 K. b) Agrandissement des ailes du spectre qui met en évidence deux singularités et deux coupures d'origine quadrupolaire.

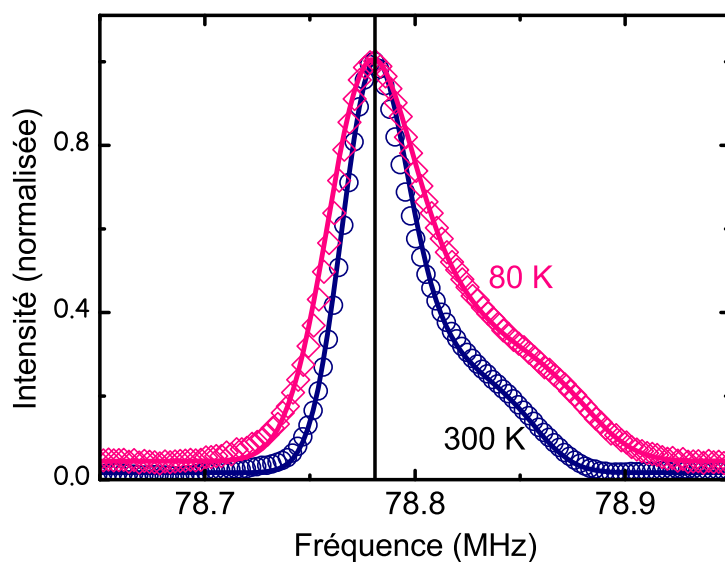


FIG. 3.5 – Signal obtenu par Transformée de Fourier à 300 et 80 K. Les lignes continues sont des ajustements en supposant le couplage dominant du type dipolaire. Le trait vertical au centre de la figure représente la référence du noyau de ^{23}Na . Le trait vertical hors de la figure correspond à ~ 79.170 MHz et représente la position de la raie centrale si le couplage hyperfin était de même intensité que dans les Cobaltites $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. Notons l'absence de bruit qui indique la sensibilité du noyau de ^{23}Na .

cas, le tenseur magnétique a une seule composante anisotrope caractérisée par $K_{ax} = 0.038 \%$. Afin de vérifier la cohérence de cette hypothèse, très surprenante en raison des déplacements importants observés dans Na_xCoO₂, nous avons effectué une simulation qui doit prendre en compte le caractère longue portée de l'interaction dipolaire. Pour cela nous avons sommé numériquement tous les champs créés par les moments magnétiques sur tous les sites Cr du réseau, alignés sur le champ extérieur dans le régime paramagnétique. Une sommation discrète est effectuée sur tous les sites à l'intérieur d'une sphère de rayon R ($\sim 20 \text{ \AA}$) suffisant pour assurer la convergence. Les moments à l'extérieur de la sphère ont été considérés comme un continuum et donnent une contribution négligeable. En toute rigueur il faudrait considérer une contribution liée à la taille finie des grains. Nous avons trouvé ainsi une valeur du moment de Cr³⁺ $m = 2.68 \times 10^{-2} \mu_B$, tandis que par des mesures de susceptibilité macroscopique on obtient $m = 3.56 \times 10^{-2} \mu_B$. Notons que les mesures de susceptibilité macroscopique sont affectées par la présence d'une fraction de phase parasite ferromagnétique (voir figure 3.14 a) et la remarque dans le paragraphe 1.4), qui pourrait expliquer l'écart d'environ 25 % entre les deux valeurs.

L'absence de déplacement de raie avec la température et la forme de raie dipolaire montrent que le couplage hyperfin est très faible dans ce composé. Le caractère négligeable du couplage hyperfin permet de préciser le mécanisme d'échange dans NaCrO₂ par comparaison avec Na_xCoO₂. En effet, dans ces derniers, le chemin de couplage passe par l'oxygène (Co - O - Na). Les valeurs des distances et des angles diffèrent de moins de 3 % pour les deux composés, et ces légères variations ne peuvent expliquer une telle différence de couplage. Nous sommes donc amenés à la conclusion que dans NaCrO₂ il n'y a pas de recouvrement entre les orbitales de Cr³⁺ et O. Nous en déduisons que :

i) le couplage entre les ions Cr³⁺ du plan triangulaire se fait principalement par recouvrement direct des orbitales. Ceci est en bon accord avec les calculs de [Motida et Miyahara (1970)], qui prédisent un couplage direct, de nature antiferromagnétique, pour un angle de la liaison Cr-O-Cr de 97° comme est le cas dans NaCrO₂ et les déterminations expérimentales de J dans la série des Chromates. De plus, ceci permet de conclure que le couplage au delà des premiers voisins est d'origine dipolaire uniquement.

ii) le couplage par superéchange entre plans Cr-O-Na-O-Cr est peu efficace, contrairement au cas des Cobaltates. Reste la possibilité d'un couplage interplan soit dipolaire, soit directe, par recouvrement des orbitales. Le premier est cependant très faible, avec une énergie d'interaction inférieure à 0.01 K. Le recouvrement direct entre ions Cr³⁺ de plans triangulaires successifs est probablement négligeable, vu la séparation importante, de 5.6 Å. Le couplage entre les plans de Cr est donc extrêmement faible, ce qui nous permet de conclure que NaCrO₂ est un excellent composé bi-dimensionnel.

En conclusion, cette simple analyse spectrale démontre le caractère 2D et un couplage premiers voisins dans le plan. Ainsi, le Cr³⁺ ne présentant pas d'anisotropie et la structure étant parfaitement triangulaire, nous sommes en présence d'un composé modèle triangulaire Heisenberg avec des interactions antiferromagnétiques.

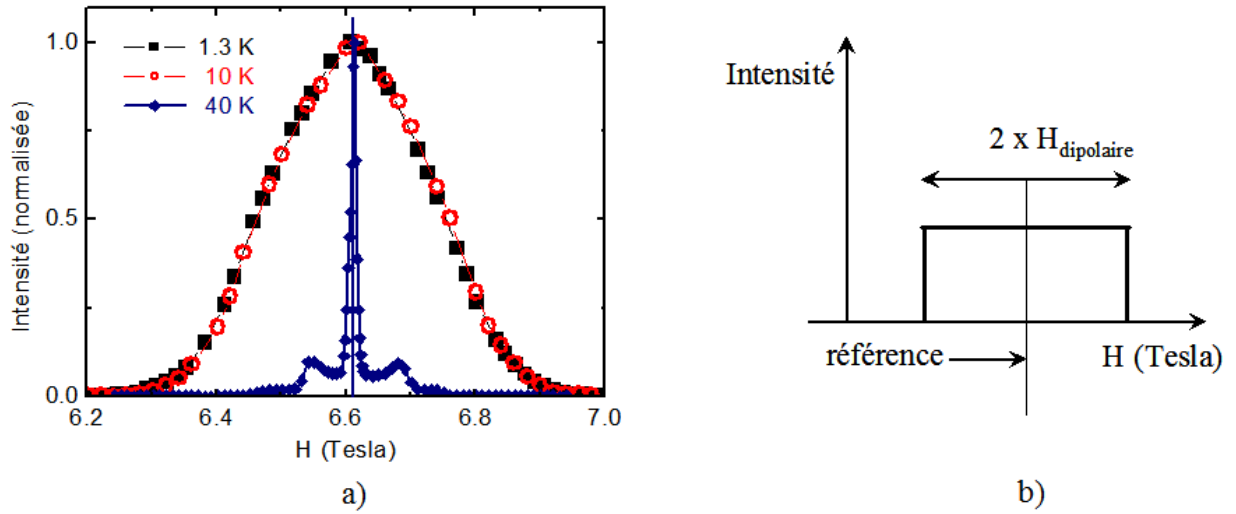


FIG. 3.6 – a) Comparaison des spectres RMN obtenus à 1.3, 10 et 40 K. b) Spectre attendu dans le cas d'un couplage dipolaire.

3.2.2 Le régime de basse température

Dans le régime de basse température, en dessous de 50 K, les spectres commencent à s'élargir et nous avons travaillé par balayage de champ à la fréquence fixe de 74.527 MHz dans la gamme de champ 6-7 Tesla. Nous avons utilisé des séquences de pulse du type $\pi/2 - \tau - \pi$ standard avec $\tau = 5 - 30 \mu\text{s}$.

La figure 3.6 a) présente la comparaison des spectres pris à 40 K, 10 et 1.3 K. Les deux derniers sont très élargis, de sorte que nous ne pouvons plus distinguer les satellites quadripolaires. L'élargissement correspond à l'apparition d'un champ magnétique interne dans l'échantillon, que nous avons aussi mis en évidence en μSR . Notons que le taux de dilution du réseau magnétique estimé dans ce système est faible, inférieur à 1 % (voir paragraphe 1.4) et ne permet pas d'expliquer le fort élargissement à basse température. Les spectres à 1.3 et 10 K sont parfaitement superposables, ce qui montre que le système est gelé dans cette gamme de température.

L'apparition d'un champ magnétique interne avec une direction déterminée par rapport aux axes cristallins induit, pour une poudre, une forme de raie rectangulaire. Les deux coupures correspondent aux angles $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ entre la direction du champ interne dipolaire et celle du champ extérieur. La largeur est égale ainsi à deux fois la valeur du champ interne dipolaire (figure 3.6 b). Notons que cette forme de raie est attendue pour un seul type d'environnement magnétique. Or, le spectre obtenu a une forme plutôt gaussienne. Deux scénarios peuvent alors être envisagés pour expliquer la forme de raie. Le premier est la présence d'un gel désordonné dans l'échantillon, du type verre de spin. Le deuxième est un ordre des spins à longue distance, avec un nombre fini, mais qui peu être grand, de sites Na d'environnement magnétique très différent. Dans ce cas, la forme de raie serait la superposition de rectangles de différentes largeurs et poids relatifs. Dans ce cas la mi-largeur à mi-hauteur permet une estimation du champ dipolaire moyen sondé par le noyau de Na, qui vaut 1500 G à 1.3 K.

Nous ne connaissons pas la configuration des spins à basse température. Nous avons essayé

de simuler la forme de raie en supposant une configuration des spins à 120° contenus dans le plan triangulaire. Si on considère dans un premier temps uniquement l'effet d'un seul plan de Cr, on trouve deux environnements différents de Na, selon que le noyau se situe au dessus d'un triangle de chiralité positive ou négative. Dans le premier cas on trouve un champ dipolaire d'environ 2200 G perpendiculaire au plan triangulaire. Dans le deuxième cas le champ dipolaire est contenu dans le plan triangulaire et a une amplitude d'environ 1200 G. Sa direction est dépendante de l'angle de rotation des spins par rapport au réseau triangulaire.

Cependant, l'effet des autres plans doit aussi être pris en considération, et la connaissance de l'ordre de plan à plan est alors nécessaire. La complexité de l'ordre observé dans le cas de LiCrO₂ laisse envisager que cet ordre est complexe. Si on considère uniquement l'effet des deux premiers plans et des configurations de spin coplanaires, le champ sondé dépend de la chiralité des deux triangles au dessus et en dessous du noyau de Na. Si la chiralité des deux est positive, le champ sera soit nul, soit 2×2200 G, en fonction de la direction des spins (vers l'extérieur ou l'intérieur du triangle). Si la chiralité des deux est négative, le champ sera parallèle au plan triangulaire, et son amplitude peut couvrir toute la gamme de 0 à 2×1200 G en fonction de l'angle des spins par rapport au réseau. Enfin, si les chiralités sont alternés, le champ se trouve hors du plan. Notons que l'effet des plans plus éloignés peut être important. De plus, des configurations avec les spins hors du plan doivent aussi être envisagés. Au stade actuel nous ne pouvons donc pas discerner entre un gel désordonné et un ordre complexe des spins dans le régime de basse température. Nos mesures de μ SR permettent de confirmer l'hypothèse de l'ordre complexe. Seules des mesures sur monocristal permettrait de résoudre le réseau magnétique.

3.2.3 Le régime intermédiaire : perte de l'intensité du signal

Les spectres obtenus entre 40 et 10 K mettent en évidence un élargissement progressif de la raie (figure 3.7). A 34 K la raie centrale est encore bien distincte des satellites quadrupolaires, et ce n'est qu'en dessous de 30 K que l'élargissement devient important.

Dans ce régime de température survient une forte augmentation des taux de relaxation longitudinaux et transverses. Les noyaux relaxent en effet tellement vite que le signal correspondant est compris en bonne partie dans le temps mort de la séquence des pulses, qui est pourtant relativement court, de l'ordre de $5 \mu s$, grâce à la bonne sensibilité du noyau de ²³Na. La figure 3.8 a) présente des mesures de relaxation transverse (T_2) effectuées sur le pic central ($H = 6.6119$ T). T_2 diminue de manière drastique pour des températures inférieures à 50 K, puis se rallonge de nouveau en dessous de 15 K.

Nous souhaitons estimer la fraction de noyaux détectés, proportionnelle à l'intégrale S du spectre. La relaxation transverse est homogène sur le spectre et nous pouvons donc nous affranchir des effets de T_2 , si on estime la valeur de S à $\tau = 0$, pour ne garder que les effets associés à T_1 . Pour cela, on écrit :

$$S(0) = S(5 \mu s) \frac{Q(0)}{Q(5 \mu s)}$$

où $S(5 \mu s)$ est l'intégrale du spectre obtenu à $\tau = 5 \mu s$ ¹, et $Q(5 \mu s)$ est la valeur du signal sur le pic central, à $H = 6.6119$ T. $Q(0)$ est la valeur du signal à $\tau=0$, que nous pouvons

¹Pour limiter les effets de temps mort nous nous sommes basés uniquement sur la moitié droite de l'écho dans le calcul de l'intensité du signal.

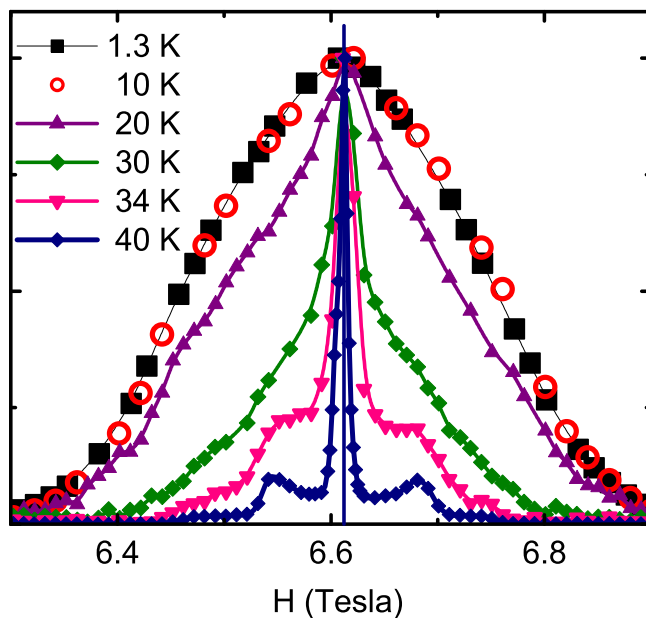


FIG. 3.7 – Spectres RMN obtenus dans la gamme de températures de 1.3 à 40 K. La normalisation au maximum ne tient pas compte de l'intensité réelle des spectres.

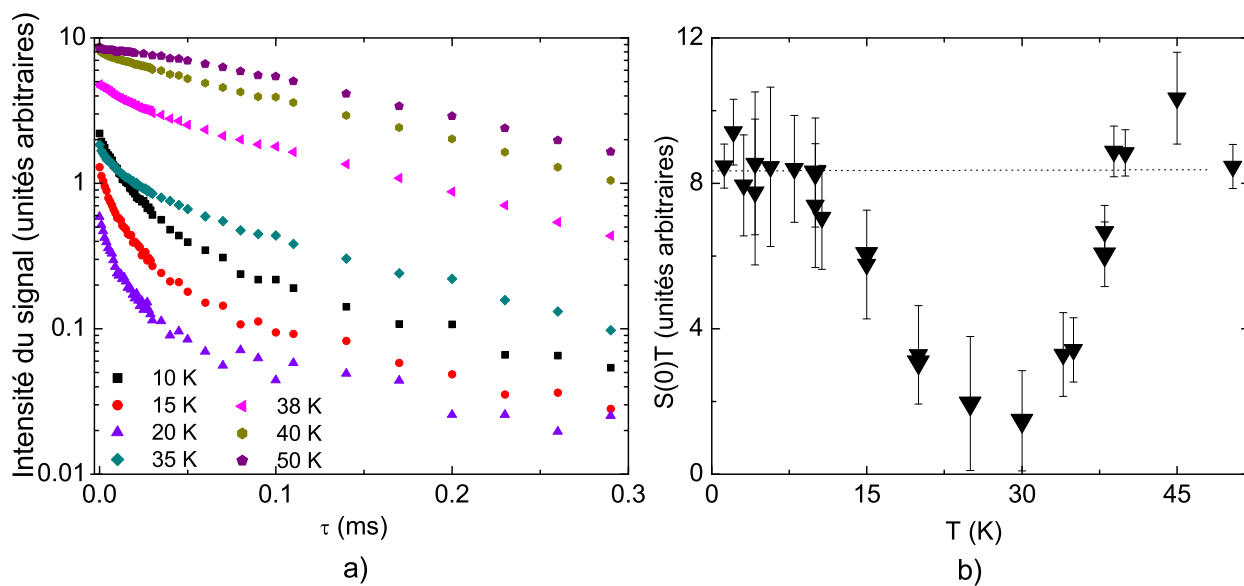


FIG. 3.8 – a) Mesures de relaxation transverse effectuées sur le maximum de la raie ($H = 6.6119$ T). b) Dépendance en température de l'intensité mesurée, avec un minimum à 30 K.

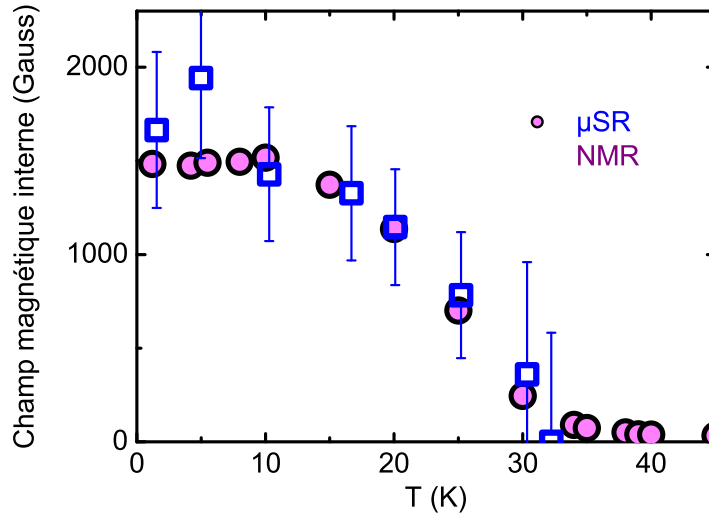


FIG. 3.9 – Champ interne dipolaire créé par les moments électroniques détecté par RMN et μSR .

obtenir par une extrapolation de la courbe de T_2 .

Notons qu'en RMN le nombre de noyaux détectés décroît en $1/T$ avec la température. Le produit ST devrait donc être constant si on détecte tous les noyaux. La figure 3.8 b) présente l'évolution avec la température de $S(0)T$ et met en évidence un minimum d'intensité autour de 30 K, soit dû aux effets de T_1 , soit, dans une image hétérogène, à des sites qui relaxent (T_1, T_2), en moins de quelques μs . A cette température on détecte seulement 15 % des sites Na.

Pour les sites détectés nous pouvons suivre l'évolution de l'élargissement de raie avec la température, qui indique l'apparition d'un champ magnétique interne dans l'échantillon. La mi-largeur à mi-hauteur des spectres donne le champ interne moyen au site de Na (figure 3.9). Son évolution a la forme d'un paramètre d'ordre qui sature avec un plateau à basse température, et diminue vers zéro autour de 30 K. Cependant, ce comportement ne décrit qu'une fraction de sites de l'échantillon. La RMN ne peut pas fournir des informations sur les autres noyaux, qui relaxent avant la détection.

En conclusion, dans le régime intermédiaire de températures de 10 à 40 K, le taux de relaxation présente une forte augmentation qui induit la perte d'intensité du signal RMN avec un minimum autour de 30 K. Nous verrons dans le paragraphe suivant que la μSR permet en revanche de suivre la relaxation de **tous** les sites dans ce régime de température.

3.3 Mesures de μSR

La fenêtre temporelle de 10 ns à 15 μs typiquement accessible par μSR est plus adaptée pour étudier la relaxation rapide des moments électroniques autour de 30 K. Notons que nous attendons que le champ ressenti par le muon et le noyau de ^{23}Na soit semblable en ordre de grandeur puisqu'il doit être dipolaire.

Nous présentons dans la suite nos mesures en champ transverse, en champ appliqué nul et sous un faible champ longitudinal. Nous avons mené plusieurs campagnes de mesures, tant à ISIS qu'à PSI. Ceci nous a permis d'effectuer des mesures à la fois à temps très courts (PSI),

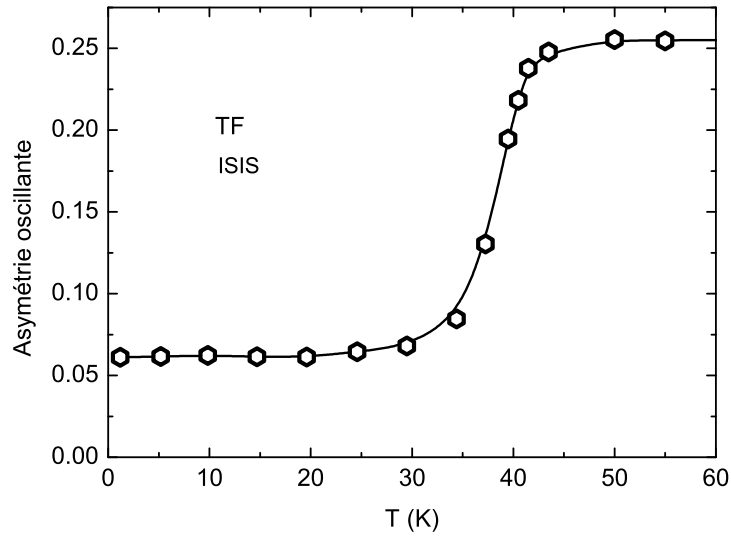


FIG. 3.10 – Fraction oscillante des muons sous un champ transverse de 20 G à ISIS.

et à temps plus longs (ISIS) et vérifier la reproductibilité des résultats sur différentes séries d'échantillons, un point important si l'on considère la dégradation en temps de ces matériaux. Notons qu'en μ SR le muon, positivement chargé, s'arrête probablement à environ 1 Å du site O²⁻.

Mesures en champ transverse. L'application d'un champ transverse fait précesser uniquement le spin des muons près de sites non gelés. Les mesures effectuées à ISIS sous un petit champ transverse de 20 G nous ont permis de suivre l'évolution de la fraction de sites non gelés dans l'échantillon en fonction de la température (figure 3.10). Au dessus de 40 K l'asymétrie oscillante est constante et typique d'un état paramagnétique. La fraction oscillante présente une diminution très marquée à la même température que le maximum de chaleur spécifique. A basse température elle tend vers une valeur constante ~ 0.06 , correspondant au muons qui s'arrêtent hors de l'échantillon ou dans des phases parasites paramagnétiques. Les mesures de μ SR nous ont permis en effet de mettre en évidence, par une analyse que nous ne détaillerons pas ici, la présence de deux phases parasites qui représentent de 5 à 10 % de l'échantillon. Une première phase est non magnétique et se rajoute à cette asymétrie (~ 0.02). La deuxième est magnétique et induit la relaxation d'une faible fraction de l'asymétrie (~ 0.02) à temps très court.

Mesures en champ appliqué nul. La dépendance en temps de l'asymétrie en champ nul est présentée sur la figure 3.12 pour plusieurs températures dans la gamme 5 - 50 K. Dans le régime paramagnétique, le spin ne peut pas suivre la dynamique très rapide des moments électroniques. Il est sensible majoritairement au champ statique créé par les dipôles nucléaires et qui induisent une relaxation du type Kubo-Toyabe. Nous avons modélisé la polarisation correspondante avec une loi de la forme :

$$P(t) = KT(t) e^{-\frac{t}{T_1}}$$

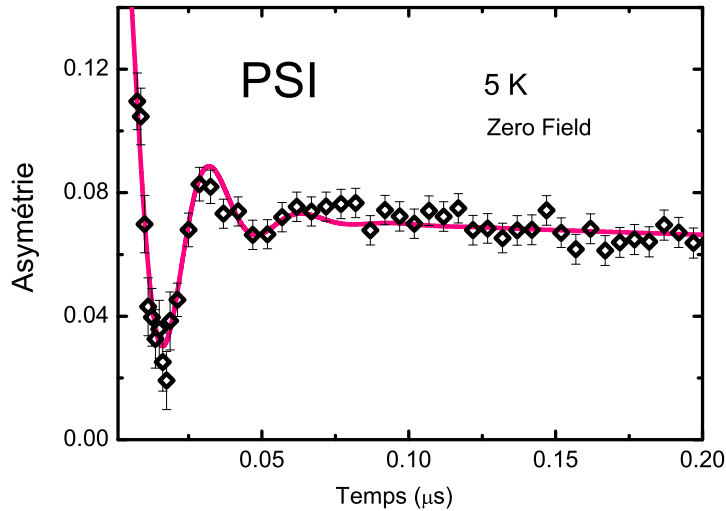


FIG. 3.11 – Oscillation de l’asymétrie à temps court de NaCrO₂ en champ nul à basse température. Noter l’amortissement très important qui indique une distribution de champ au site du muon.

L’exponentielle tient compte de la faible dépolarisation du spin du muon à cause des fluctuations électroniques. On trouve $T_1^{-1} = 0.06 \mu\text{s}^{-1}$ à 50 K et un champ nucléaire de 2 G.

Lorsque la température décroît, la relaxation d’origine électronique devient de plus en plus importante. A 35 K elle est tellement marquée qu’on ne peut plus détecter l’asymétrie à temps très court. Qualitativement on voit que la relaxation est la plus rapide à $T = 30$ K environ.

Basse température. En dessous de 30 K, une phase gelée se développe au détriment de la phase non gelée. Elle induit l’apparition des oscillations et une remontée de l’asymétrie à temps longs par la présence d’une composante statique $1/3$. Cependant, cette composante continue à relaxer même à la plus basse température, témoignant de la persistance de fluctuations de nature électronique.

La figure 3.11 met en évidence l’oscillation spontanée de l’asymétrie à 5 K, signature d’un champ magnétique interne H_{int} dans l’échantillon. L’oscillation est fortement amortie, de sorte qu’il n’est plus possible de la suivre au delà de $0.1 \mu\text{s}$. A cause de la fenêtre temporelle très réduite, cette oscillation est en effet visible uniquement à PSI. L’amortissement est dû à la présence d’une distribution de champs (chapitre II), qui apparaît comparable à la valeur du champ interne puisque le nombre d’oscillations observées est faible (limité à 2). Cependant, la présence de ces oscillations démontre clairement que nous ne sommes pas en présence d’un gel du type verre de spin, mais d’un ordre complexe qui confirme la deuxième interprétation de nos spectres RMN. En effet, dans le cas d’un désordre de sites on obtiendrait une fonction de Kubo-Toyabe ; or, la figure 3.11 met clairement en évidence la présence d’une deuxième période d’oscillation avec un minimum autour de $0.05 \mu\text{s}$.

Pour caractériser le comportement du système de manière quantitative, nous avons rendu compte de la polarisation en dessous de 30 K par une loi de la forme :

$$\text{où } P_{\text{gelé}}(t) = \left[\frac{2}{3} \cos(2\pi\nu t + \Phi) e^{-\lambda t} + \frac{1}{3} \right] e^{-(t/T_1)^\alpha}$$

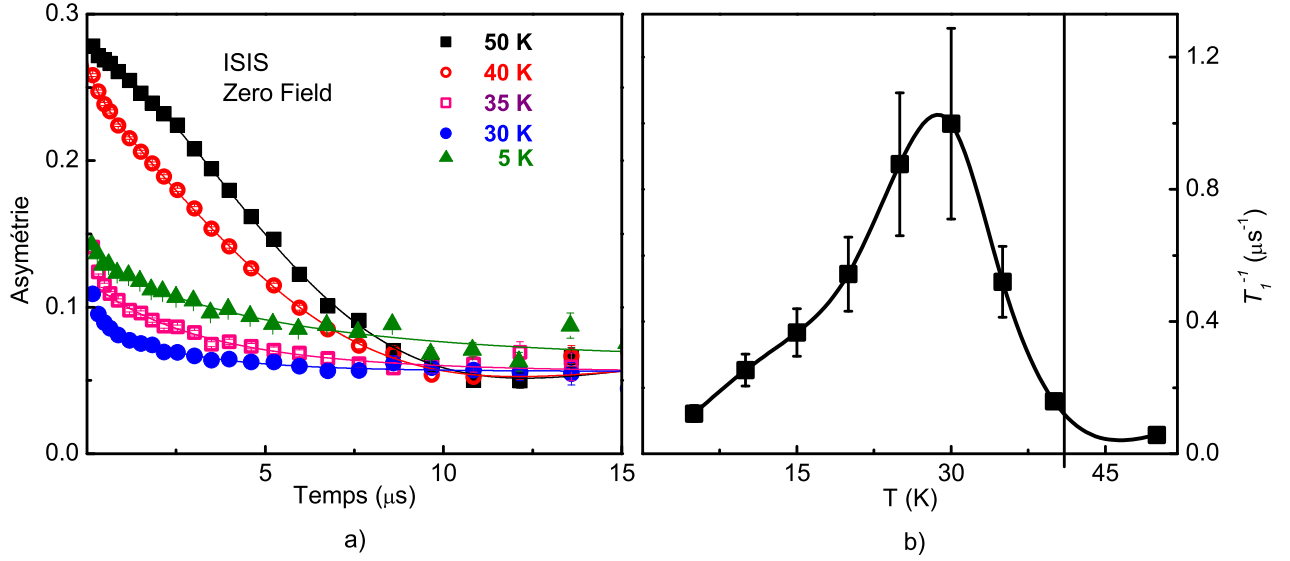


FIG. 3.12 – a) Asymétrie en champ extérieur nul à différentes températures entre 5 et 50 K. Les lignes continues sont des ajustements selon le modèle proposé dans le texte. b) Taux de relaxation déduit des courbes d'asymétrie. Le trait vertical représente la position du maximum de chaleur spécifique.

Pour ajuster la dépendance en temps de l'asymétrie, nous avons tenu compte de la phase parasite magnétique, de fraction g :

$$a(t) = (a_0 - B) \left[(1 - g)P_{\text{gelé}}(t) + ge^{-\lambda t} \right] + B,$$

Le terme oscillant dans l'expression de la polarisation correspond à la précession du spin du muon autour du champ magnétique interne, $H_{\text{int}} = (1900 \pm 450)$ G. L'exponentielle qui apparaît en préfacteur $e^{-\lambda t}$ est l'effet de la distribution de champs, de pleine largeur à mi-hauteur $\delta H \sim 1600$ G, ce qui indique une forte dispersion des valeurs.

L'exponentielle "étirée" $\exp[-(t/T_1)^\alpha]$ rend compte de la relaxation à temps longs induite par les fluctuations électroniques. Par ajustement on trouve $T_1^{-1} = (0.12 \pm 0.02) \mu\text{s}^{-1}$ et un coefficient α proche de 0.5. Notons que l'utilisation d'une exponentielle étirée est purement empirique. Cependant, souvent un exposant α inférieur à 1 indique une distribution de temps de relaxation qui reflète simplement la distribution d'environnements locaux.

Nous avons ajusté de cette manière toutes les asymétries en champ nul dans la gamme de températures de 1.3 à 30 K, en fixant g , λ , B et α (en particulier $\alpha = 0.5$). L'évolution du champ magnétique interne avec la température est représentée sur la figure 3.9, par comparaison avec celui extrait par RMN. Les deux séries de résultats sont en bon accord. Notons toutefois qu'en μSR on sonde la relaxation de **tous** les moments électroniques, alors qu'en RMN on perd l'intensité autour de 30 K.

Cependant, l'imprécision de mesure des données de μSR ne nous permet pas de suivre proprement l'évolution du paramètre d'ordre. En particulier, nous ne pouvons pas préciser si il s'annule à 30 K ou si un champ interne survit à plus haute température.

Le régime intermédiaire de températures. Dans une description inhomogène, on attendrait que dans la gamme de températures 30 - 35 K, une fraction f de phase non gelée se rajoute à la fraction gelée :

$$P(t) = fP_{\text{gelé}} + (1 - f)KT(t)e^{-\lambda_1 t}$$

KT est ici la Kubo-Toyabe des dipôles nucléaires, et λ_1 le taux de relaxation de la phase non gelée, faible et négligé pour la suite. Pour s'affranchir de la contribution des dipôles nucléaires, nous n'avons pas travaillé en champ nul, mais nous avons plutôt effectué des mesures sous un petit champ longitudinal de 30 G. Nous avons ensuite ajusté les asymétries correspondantes par la relation :

$$a(t) = (a_0 - B')\frac{1}{3}e^{-(\lambda t)^\alpha} + B'$$

Cette loi n'est pas valable à temps court, mais dans ce régime il est de toute façon très difficile de suivre l'oscillation. Ici $B' = B + (1 - f)$ si on néglige la relaxation des moments non gelés, supposée faible ($1 - f$ est petit, de l'ordre de 5-10 %). Nous avons laissé le paramètre α libre, et obtenu des valeurs généralement inférieures à 0.5. Notons que λ n'est pas très sensible à la valeur de α . En revanche, λ est fortement dépendant de B' , que nous ne connaissons pas avec précision. Nous avons ajusté les asymétries avec plusieurs valeurs de B' et fixé ainsi la barre d'erreur sur λ . Nous avons ensuite étendu l'ajustement à la gamme de températures inférieurs à 30 K, et obtenu des résultats en très bon accord avec ceux issus des champs nuls. La dépendance du taux de relaxation sur toute la gamme de températures est représentée sur la figure 3.12.

3.4 Discussion

La figure 3.13 rassemble les résultats de chaleur spécifique, RMN et μ SR sur NaCrO₂ non substitué. Elle met en évidence l'écart important qui existe entre le maximum de chaleur spécifique et celui du taux de relaxation obtenu par μ SR. Ce pic de relaxation apparaît à la même température que le minimum d'intensité mesuré par RMN, ce qui souligne l'excellent accord entre les deux techniques. Notons qu'en général une vraie transition accompagnée de brisure de symétrie à la température T_c induit un pic de la chaleur spécifique et du taux de relaxation à T_c . Par exemple, [Ohno *et al.* (1990)] ont mis en évidence par RMN de l'yttrium ⁸⁹Y dans le composé YBa₂Cu₃O₆ un maximum de T_1^{-1} à 412 K, température de transition 3D antiferromagnétique. Un autre exemple est celui des Jarosites KFe₃(OH)₆(SO₄)₂ étudié par RMN du proton ¹H par [Maegawa *et al.* (2007)]. Ce composé transite à 65 K vers un état ordonné avec une configuration des spins à 120°, et présente un pic de T_1^{-1} très prononcé à la même température. Notons que dans les deux cas la largeur du pic relative à T_c est très inférieure à celle observée dans notre cas.

Une possibilité d'interprétation serait que le maximum de relaxation à 30 K est la signature d'une deuxième transition du système. La présence de deux transitions successives a ainsi été mise en évidence dans les composés triangulaires VX₂ (X=Cl, I), ainsi que dans les composés quasi-1D ABX₃ [Collins et Petrenko (1997)]; elle est associée à l'anisotropie de l'ion magnétique et des interactions. Cependant, la séparation entre les deux températures de transition était inférieure à 3 K. Nous pouvons exclure cette possibilité pour NaCrO₂, à cause

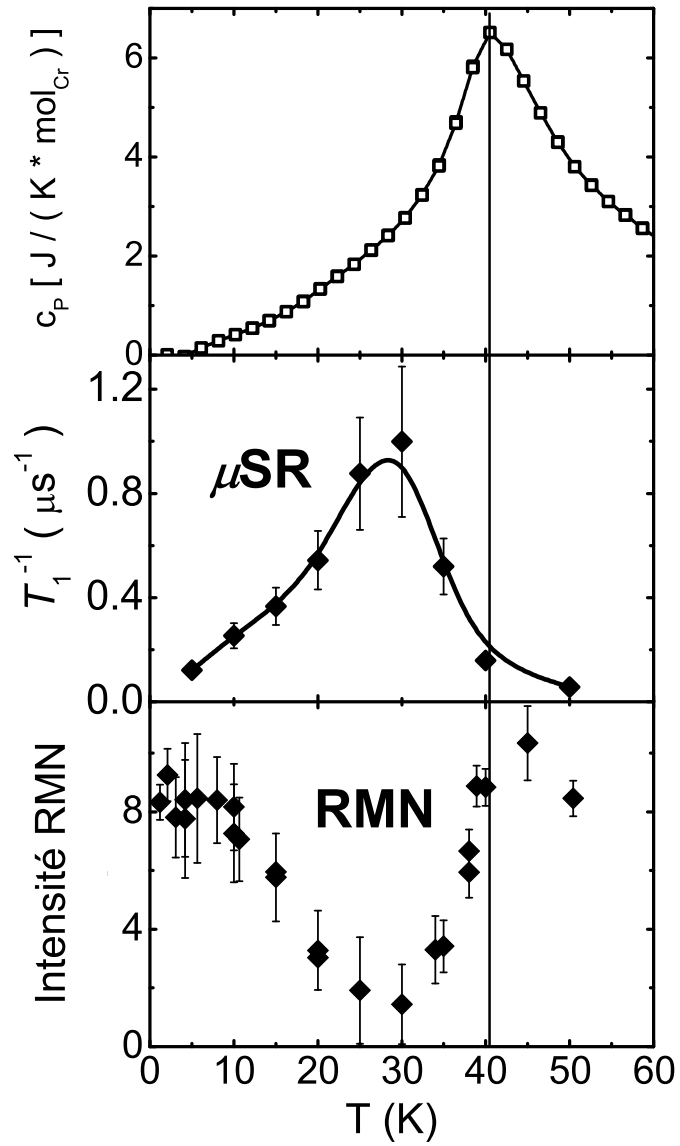


FIG. 3.13 – Comparaison des mesures de chaleur spécifique, RMN et μSR .

de son caractère isotrope et l'écart important, d'environ 10 K, entre le maximum de chaleur spécifique et celui du taux de relaxation.

Nos mesures mettent ainsi en évidence la persistance des fluctuations bien en dessous du pic de chaleur spécifique. Vu le caractère modèle de NaCrO₂, ces fluctuations pourraient être attribuées à la géométrie triangulaire du réseau magnétique. [Kawamura et Miyashita (1984)] ont prédit par des simulations Monte Carlo classiques sur le réseau triangulaire Heisenberg que même si les corrélations spin-spin restent à courte portée à toute température non nulle, le système présente une transition induite par appariement des vortex Z_2 à $0.3J$ (chapitre I). En effet en dessous de cette température les calculs montrent que la densité de vortex diminue considérablement. A cette température de transition s'associe un maximum de la chaleur spécifique. Par comparaison, notre étude met en évidence un pic de chaleur spécifique à température plus élevée, autour de $T \sim J = 40$ K. Cependant, la persistance des fluctuations bien en dessous de cette température, jusqu'à environ $0.25J$, ainsi que l'évolution du champ magnétique interne qui commence à se développer seulement en dessous de 30 K sont en accord qualitatif avec les travaux de Kawamura et Myiashita. Notons que dans notre cas il faut prendre en compte la faible anisotropie de l'ion magnétique ou un éventuel couplage entre plans triangulaires qui pourraient être responsables de l'apparition d'ordre à température non nulle.

Notons que plusieurs modèles ont été récemment proposés pour le comportement de très basse température des systèmes triangulaires de spin quantique [Kawamura et Yamamoto (2007), Syromyatnikov (2005), Fujimoto (2006)]. Cependant, ces études sont adaptés aux composés expérimentaux récemment découverts avec un caractère du type liquide de spin, qui s'éloignent du système triangulaire idéal Heisenberg.

Le bon caractère 2D de NaCrO₂ semble jouer un rôle important dans la physique du composé. Par comparaison, LiCrO₂ présente des faibles corrélations 3D entre les plans. Ceci à été indiqué par des calculs de bande par [Mazin (2007)]. Du point de vue expérimental, [Alexander *et al.* (2007)] ont démontré l'existence d'un déplacement de raie dans les mesures de RMN du ⁷Li. Ceci implique la présence de couplage hyperfin entre le lithium et l'ion Cr³⁺, probablement médié par l'oxygène. Dans ce composé il pourrait donc exister un couplage indirect entre ions de Cr³⁺ de plans successifs. En effet ce système présente un comportement beaucoup plus canonique avec un ordre à longue distance autour de 62 K [Kadowaki *et al.* (1995)], à la même température que le pic de chaleur spécifique.

3.5 Étude préliminaire des substitutions par une impureté non magnétique Ga³⁺/Cr³⁺

Dans le but de révéler les propriétés du système triangulaire Heisenberg nous avons étudié la dilution du réseau magnétique par substitution avec 5 et 10 % Ga non magnétique dans les composés NaCr_{1-x}Ga_xO₂. Nous présentons dans ce paragraphe nos résultats de susceptibilité macroscopique, RMN et μ SR.

Susceptibilité macroscopique. La figure 3.14 a) présente la comparaison des mesures de susceptibilité macroscopique des trois échantillons. Le décalage qui existe entre les courbes à haute température est dû probablement à la présence d'une phase parasite ferromagnétique, variable d'un échantillon à l'autre. Pour cette raison il est difficile d'effectuer une analyse fine

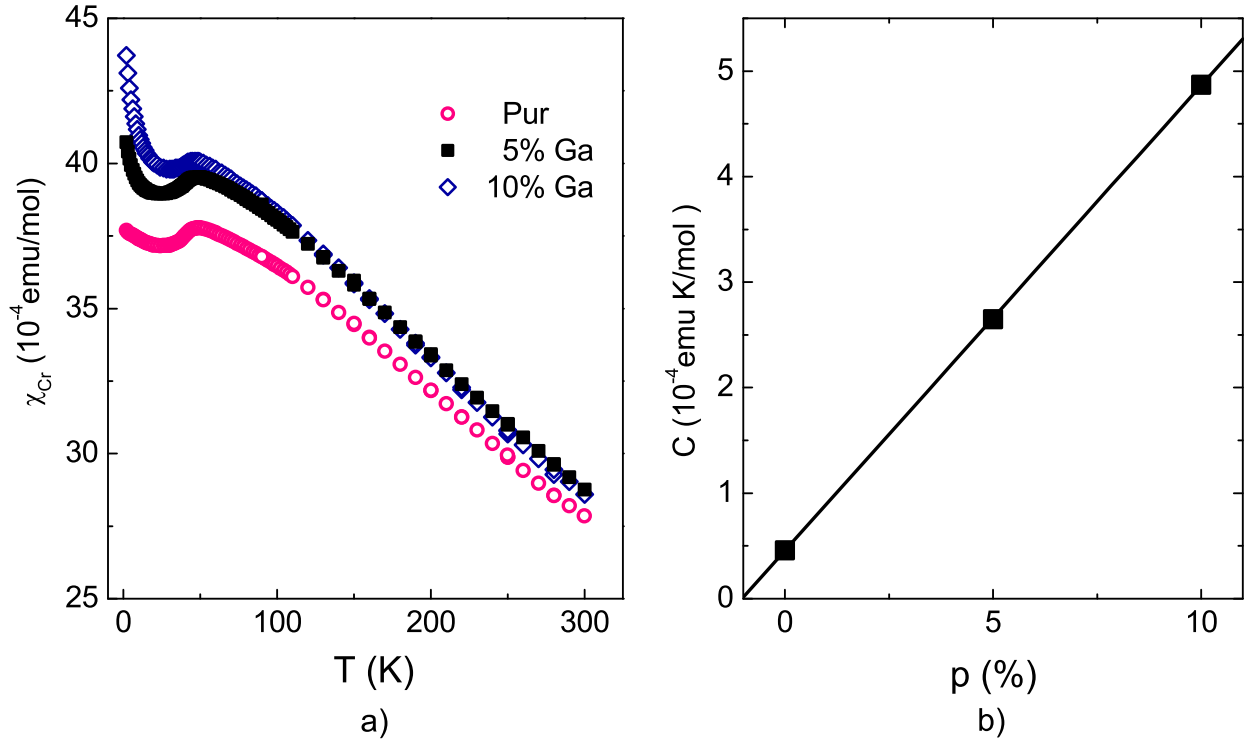


FIG. 3.14 – a) Susceptibilité macroscopique de NaCrO_2 pur et dopé avec 5 % et 10 % Ga^{3+} non magnétique. b) Constante de Curie obtenue par ajustement en C/T de la susceptibilité à basse température.

de l'évolution de la température de Curie-Weiss avec la teneur en Ga p . Les trois courbes de susceptibilité présentent un maximum très étendu dans la même gamme de températures, 40-50 K.

A basse température, l'augmentation de χ est d'autant plus prononcée que p est important. Cette augmentation peut avoir deux causes : la présence de phases parasites paramagnétiques et celle de lacunes non magnétiques créées par le remplacement du Cr^{3+} avec Ga^{3+} . La première cause est sans effet sur le système. Par RMN et μSR on différencie le signal intrinsèque de celui des phases parasites. En supposant que tout est dû aux substitutions, on estime un taux de défauts de 1 % dans l'échantillon pur. Pour cela nous avons ajusté la susceptibilité de basse températures avec une loi de Curie C/T et extrait la constante de Curie correspondante, qui varie linéairement en p (figure 3.14, b).

Mesures de RMN du ^{23}Na . Nous avons effectué des mesures sur l'échantillon à 10 % Ga dans la gamme de températures de 1.3 à 50 K. Les spectres de haute température présentent une structure similaire à l'échantillon pur, avec une raie centrale fine qui s'élargit vers les basses températures.

Nous avons estimé l'intensité du signal par la procédure décrite auparavant. Sa dépendance en température est représentée sur la figure 3.15. La perte d'intensité mise en évidence en dessous de 40 K est moins marquée que pour $p = 0$ et le minimum apparaît à 25 K environ. Ceci pourrait s'expliquer par la contribution des sites près de défauts, qui pourrait avoir des temps de relaxation plus longs que les sites intrinsèques et seraient ainsi détectés par RMN.

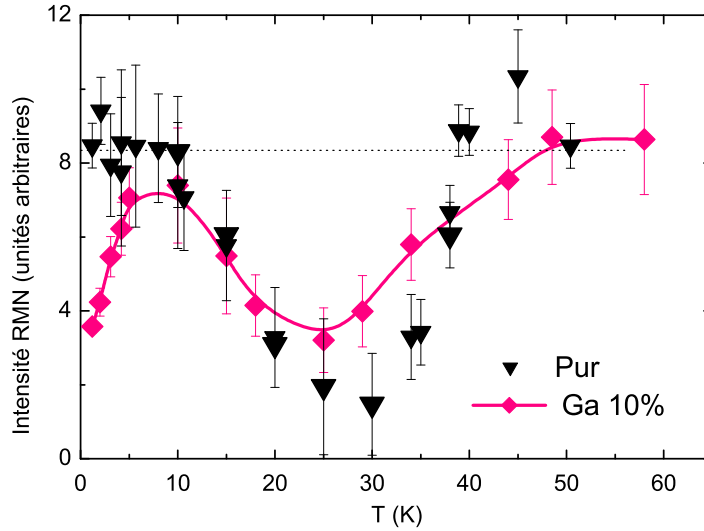


FIG. 3.15 – Perte d'intensité mesurée sur l'échantillon pur et substitué avec 10 % Ga non magnétique.

Un aspect nouveau est la perte d'intensité en dessous de 10 K, qui reste à élucider par des mesures plus détaillées dans ce régime de températures.

Comme dans la première partie, nous avons suivi la dépendance en température de la largeur de raie, estimée à mi-hauteur par rapport au maximum. La comparaison des résultats pour $p = 0$ et $p = 10$ % est présentée sur la figure 3.16. Deux effets pourraient induire l'élargissement de la raie dans ce cas : d'une part, la présence d'un champ magnétique interne d'origine dipolaire, comme dans l'échantillon pur ; d'autre part, la présence de défauts dans le système. Dans SCGO et BSZCGO, des composés à base de bi-couches kagomé de spin 3/2, des études RMN ont mis en évidence une distribution de champs locaux autour du défaut non magnétique, qui induit un élargissement du spectre en $1/T$ [Limot (2000), Bono (2004)].

Les lacunes de moments magnétiques brisent les liens Cr - Cr du réseau triangulaire et déstabilisent l'ordre. Les spectres de l'échantillon substitué sont plus fins que ceux de l'échantillon pur pour $T > 3$ K (figure 3.17 a). On attendrait l'effet contraire si l'élargissement était uniquement l'effet des défauts. La largeur de raie ne sature pas à basse température, le système n'est donc pas complètement gelé à 1.3 K. Ceci est une indication que la dynamique est plus importante et persiste à plus basse température pour $p = 10$ %.

Mesures de μSR . Nous avons effectué des mesures de μSR en champ transverse, sans champ extérieur appliqué et sous un petit champ longitudinal, pour les échantillons substitués avec 5 et 10 % Ga.

Les résultats des mesures sous champ transverse sont présentés sur la figure 3.18 a). La fraction de sites non gelés ainsi extraite diminue en dessous de 40 K de manière moins drastique, sur une plage plus étalée en température que pour l'échantillon pur.

Nous avons estimé la dépendance en température du taux de relaxation à partir des mesures en champ nul et sous un petit champ longitudinal de 30 G, par la procédure décrite auparavant. La dépendance en température du taux de relaxation T_1^{-1} est présentée sur la figure 3.18 b). Les trois courbes présentent des maxima autour de (25 ± 5) K, mais la valeur du pic diminue quand le taux de défauts augmente. Ceci est en accord avec l'image des sites

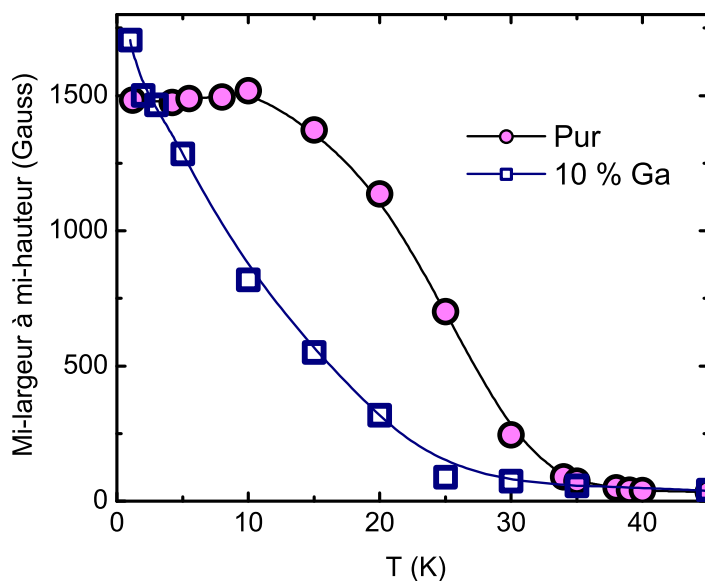


FIG. 3.16 – Dépendance en température de la mi-largeur à mi-hauteur des spectres RMN dans NaCrO₂ pur et substitué avec 10 %Ga. Dans le cas de l'échantillon pur la mi-largeur représente le champ interne moyen au site du ²³Na.

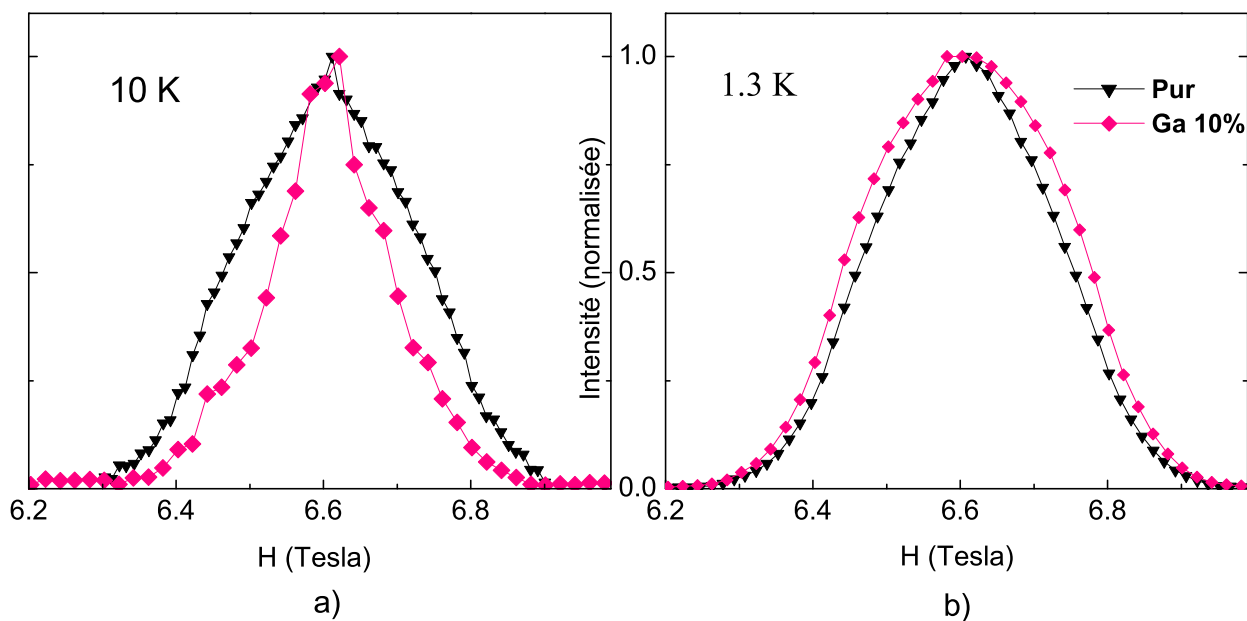


FIG. 3.17 – Spectres obtenus à 1.3 et 10 K sur les échantillons pur substitué avec 10 %Ga.

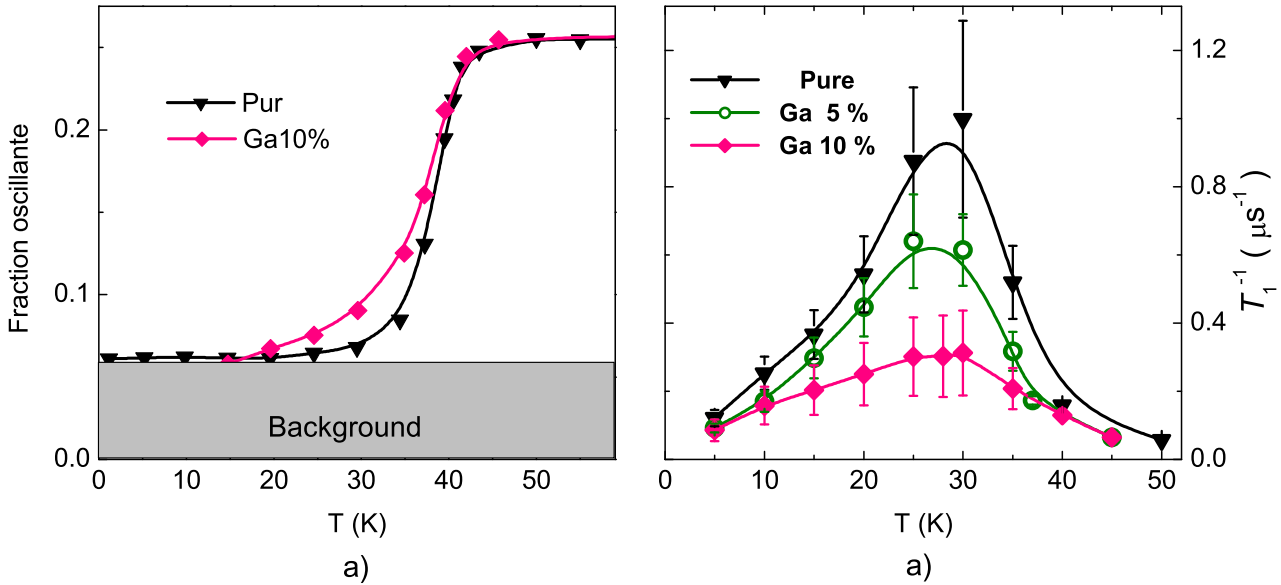


FIG. 3.18 – Résultats de μSR des composés pur et dopé avec 5 % et 10 % Ga. a) Fraction oscillante estimée par des mesures sous champ transverse. b) Taux de relaxation en fonction de la température.

près de défauts de relaxation plus lente, proposée pour expliquer le gain d'intensité en RMN. Notons que le taux obtenu par ajustement des asymétries est une valeur moyenne sur tous les sites. En effet l'ajustement par une exponentielle étirée avec un exposant inférieur à 1 tel que nous l'avons obtenu est une bonne indication d'une distribution de sites.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude du composé triangulaire NaCrO_2 . Ce système, caractérisé par des corrélations antiferromagnétiques dans le plan avec $\theta_{CW} = 290$ K et $J = 40$ K, présente un maximum de chaleur spécifique autour de 40 K.

Nous avons mis en évidence l'excellent caractère 2D de ce composé, ainsi que l'absence de couplage au delà des premiers voisins à travers l'absence de déplacement de raie RMN dans le régime de haute température. Ces deux aspects, ainsi que l'isotropie des interactions et de l'ion magnétique Cr^{3+} , démontrent le caractère idéal de NaCrO_2 pour le modèle Heisenberg triangulaire avec des interactions antiferromagnétiques.

Nos résultats de μSR et d'intensité RMN démontrent la présence d'un régime fluctuatif intermédiaire très étendu en dessous du pic de chaleur spécifique, avec un maximum du taux de relaxation autour de 30 K. Cet aspect témoigne de la présence de fluctuations originales, liées à la géométrie triangulaire de la structure magnétique.

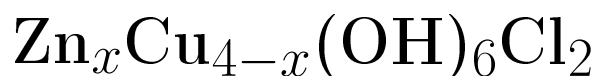
Nous avons effectué une étude préliminaire des substitutions avec un ion non magnétique $\text{Ga}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. La présence de défauts non magnétiques induit une diminution du pic obtenu par μSR et un gain d'intensité RMN, et un caractère dynamique plus prononcé par rapport à l'échantillon pur.

Notre étude ouvre la voie vers une analyse plus approfondie de toute la famille ACrO_2 .

Des mesures de neutrons sur monocristal seraient nécessaires pour déterminer la structure magnétique de NaCrO_2 à basse température. Une étude RMN sur monocristal serait également intéressante pour résoudre la forme de raie dans l'état gelé.

Chapitre 4

La famille des Paratacamites



4.1 Les Paratacamites $0 \leq x \leq 1$

L'Herbertsmithite $\text{Zn}_1\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ appartient à la famille des Paratacamites $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. Le composé apparaît à ce jour comme la meilleure réalisation expérimentale d'un réseau kagomé, caractérisée par des spins quantiques ($S = \frac{1}{2}$), une structure parfaite et un bon caractère Heisenberg.

Les Paratacamites $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ sont des minéraux qui existent à l'état naturel sous forme monocristalline et sont connus des minéralogistes depuis le début du XX-ème siècle.

Des minéraux de Paratacamites en provenance notamment du Chili et d'Iran, ainsi que des composés de synthèse, ont été étudiés par analyse chimique et rayons X. Ces études ont mis en évidence deux types de structures de symétries différentes, monoclinique et rhomboédrique, mais sans identifier le rôle du Zn dans la structure, dû à la difficulté de séparer le Zn du Cu par rayons X. De plus, ces minéraux présentent souvent un mélange de plusieurs phases. En 2004 une étude par spectroscopie infrarouge par [Braithwaite *et al.* (2004)] sur un monocristal provenant de Mina Los Tres Presidentes (Chili) a permis de quantifier le taux de Zn de plusieurs phases et en particulier d'isoler clairement le composé $x = 1$ du reste de la famille. Celui ci a été baptisé à cette occasion "Herbertsmithite", d'après Herbert Smith, découvreur de ces minéraux en 1906.

Dans ce chapitre nous passerons en revue les études existant à ce jour sur toute la famille des Paratacamites. L'arrangement structural des ions dans ces composés induit un couplage antiferromagnétique dans le plan kagomé, et une faible interaction, peut-être de nature ferromagnétique, entre les plans. Nous montrerons par une étude détaillée de μSR qu'en faisant varier x de 0 à 1 le système passe progressivement d'un état fondamental ordonné à longue distance à un état dynamique, dominé par des fluctuations paramagnétiques au dessus de $x = 0.66$.

Nous détaillerons ensuite les propriétés thermodynamiques telles que sondées par susceptibilité macroscopique et chaleur spécifique. La comparaison avec des calculs de diagonalisation exacte souligne un comportement complexe du système dans le régime de basse température. Nous discuterons le lien avec la présence d'"impuretés" magnétiques et non magnétiques dans le système liées à la substitution Cu/Zn.

4.1.1 Synthèse et caractérisation

En 2005 l'Herbertsmithite a été synthétisée en laboratoire par une équipe de chimistes du MIT, qui l'a caractérisée comme "le premier composé kagomé de spin 1/2 structuralement parfait" [Shores *et al.* (2005)].

Plusieurs composés de la famille des Paratacamites ont été obtenus par le groupe du MIT par des synthèses hydrothermales. Pour cela, le mélange de $Cu_2(OH)_2CO_3$, $ZnCl_2$ et eau est placé dans une bombe hydrothermale à pression atmosphérique, chauffé à $1^\circ C/min$ jusqu'à $210^\circ C$, maintenu à cette température pendant 24h, puis refroidi jusqu'à température ambiante à $0.1^\circ C/min$. La poudre de couleur bleue qui en résulte est ensuite lavée des éventuelles phases parasites. Des clichés de rayons X ont permis d'établir les paramètres structuraux de tous les composés synthétisés.

Les échantillons étudiés dans notre groupe ont été synthétisés, en ce qui concerne les teneurs intermédiaires en Zn et une partie des échantillons $x = 1$, par Mark de Vries dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Andrew Harrison de l'Université d'Edimbourg. Nous avons aussi effectué des mesures sur des échantillons $x = 1$ synthétisés suivant la même procédure en provenance du CEMES Toulouse, dans le cadre d'une collaboration avec Fabienne Duc et Jean-Christian Trombe. La composition des échantillons a été vérifiée par ICP - AES (Inductively Coupled Plasma Auger Electron Spectroscopy), tandis que des clichés de rayons X montrent l'absence de phase parasite dans la limite de leur sensibilité (environ 3 %).

Structure

Le composé parent de cette famille, la Clinoatacamite, présente une structure du type pyrochlore distordu, de symétrie monoclinique $P2_1/n$. Le système est constitué d'empilements de tétraèdres de Cu allongés suivant l'axe du tétraèdre et distordus dans le plan basal (figure 4.1.1). Cette structure est caractérisée par trois sites de Cu d'environnements différents, deux dans le plan et un troisième hors du plan. Les autres composés de la famille sont obtenus en remplaçant le Cu apical par du Zn non magnétique (figure 4.2). Pour $x > 0.33$, la distorsion des triangles dans le plan est levée et la symétrie devient rhomboédrique, de groupe d'espace $R\bar{3}m$. Le triangle basal devient équilatéral, et la structure est caractérisée par seulement deux sites de Cu d'environnements différents. Ces phases de plus haute symétrie ($0.33 < x < 1$) sont connues sous le nom de Zn-Paratacamite. Idéalement, quand on remplace tous les Cu entre plans par du Zn, on obtient des plans kagomé parfaitement découplés (figure 4.3). Ceci est réalisé pour l'Herbertsmithite, le composé de teneur en Zn $x = 1$.

La maille élémentaire de l'Herbertsmithite est représentée sur la figure 4.4. La symétrie est rhomboédrique avec $a = b = 6.834 \text{ \AA}$ et $c = 14.032 \text{ \AA}$, de groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les trois vecteurs qui décrivent la maille élémentaire forment les angles 120° , 90° et 90° respectivement. Une maille élémentaire contient trois plans kagomé de Cu successifs, séparés alternativement par des ions Cl^- et Zn^{2+} .

La figure 4.5 a) met en évidence les positions des différents ions de la structure. On y voit deux triangles de Cu dans des plans successifs séparés de 7.02 \AA . La distance inter-atomique Cu-Cu est de 3.42 \AA . Au dessus et en dessous du centre des triangles de Cu alternent des ions de Zn et de Cl. Les groupements OH^- forment des ponts entre les Cu de la structure, avec une liaison Cu - O - Cu de 119.1° . Aussi, l'angle de la liaison Cu - O - Zn/CuII est de 97.0° . L'ensemble des paramètres obtenus à partir des clichés de rayons X est donné ci-dessous :

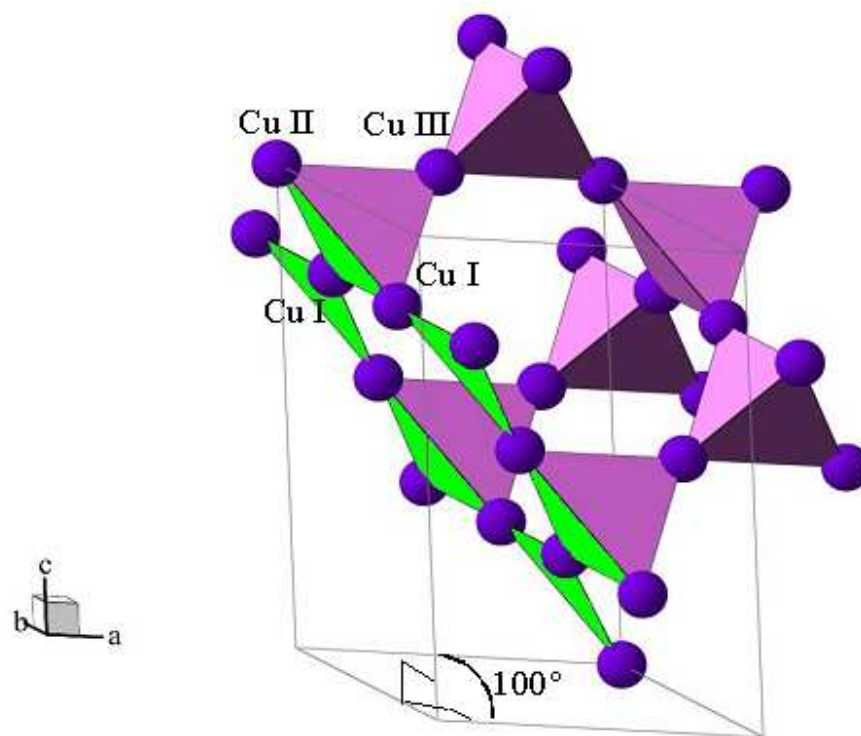


FIG. 4.1 – Structure de la Clinoatacamite. Seuls les Cu sont représentés. Le plan (CuI, CuII) est un réseau légèrement déformé et la structure pyrochlore est compressée suivant la direction [111].

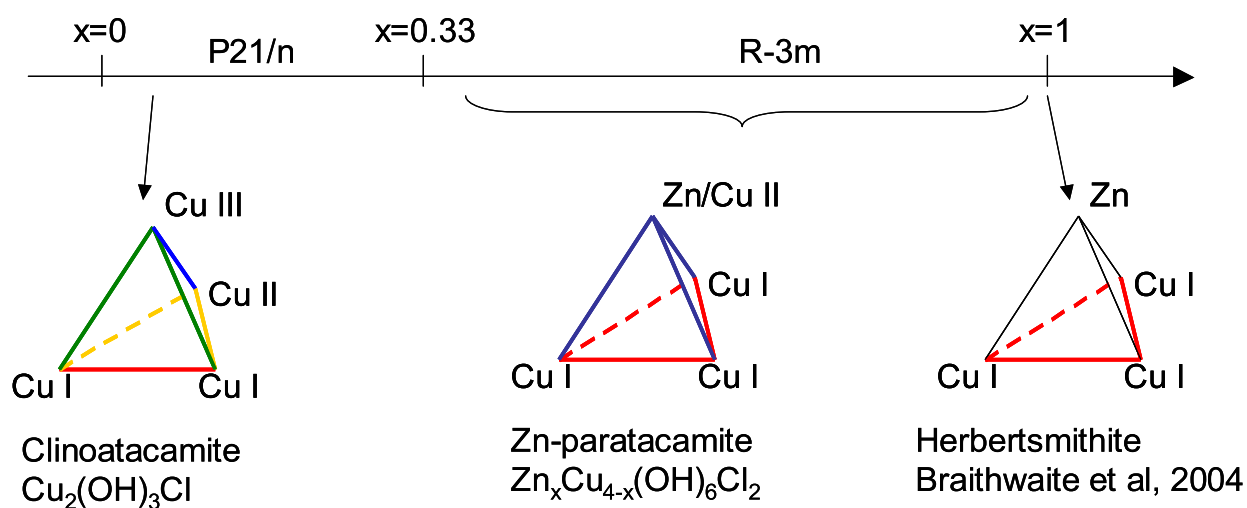


FIG. 4.2 – Évolution de la structure des Paratacamites avec la teneur en Zn : pour $0 \leq x < 0.33$, la structure est monoclinique, formée de tétraèdres allongés suivant l'axe c et légèrement distordus dans le plan (a, b) . Pour $x > 0.33$, la distorsion dans le plan est levée, et la structure devient rhomboédrique. Pour $x = 1$ on obtient idéalement des plans kagomé de Cu parfaitement découplés.

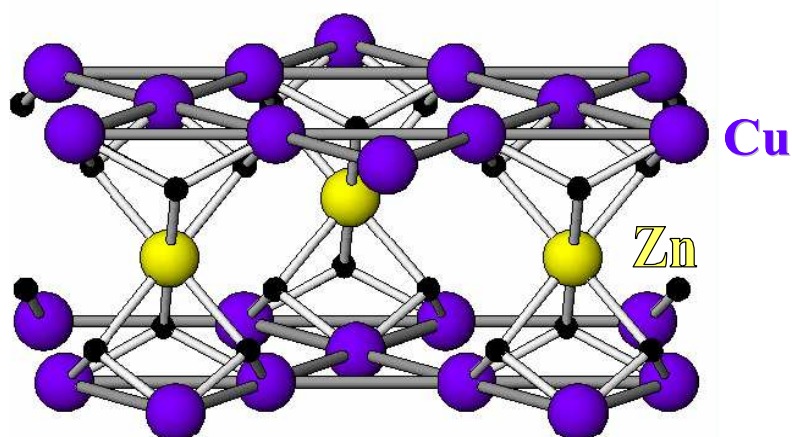


FIG. 4.3 – La structure idéale de l’Herbertsmithite est formée par un empilement de plans kagomé parfaits de Cu^{2+} séparés par des plans de Zn^{2+} non magnétiques.

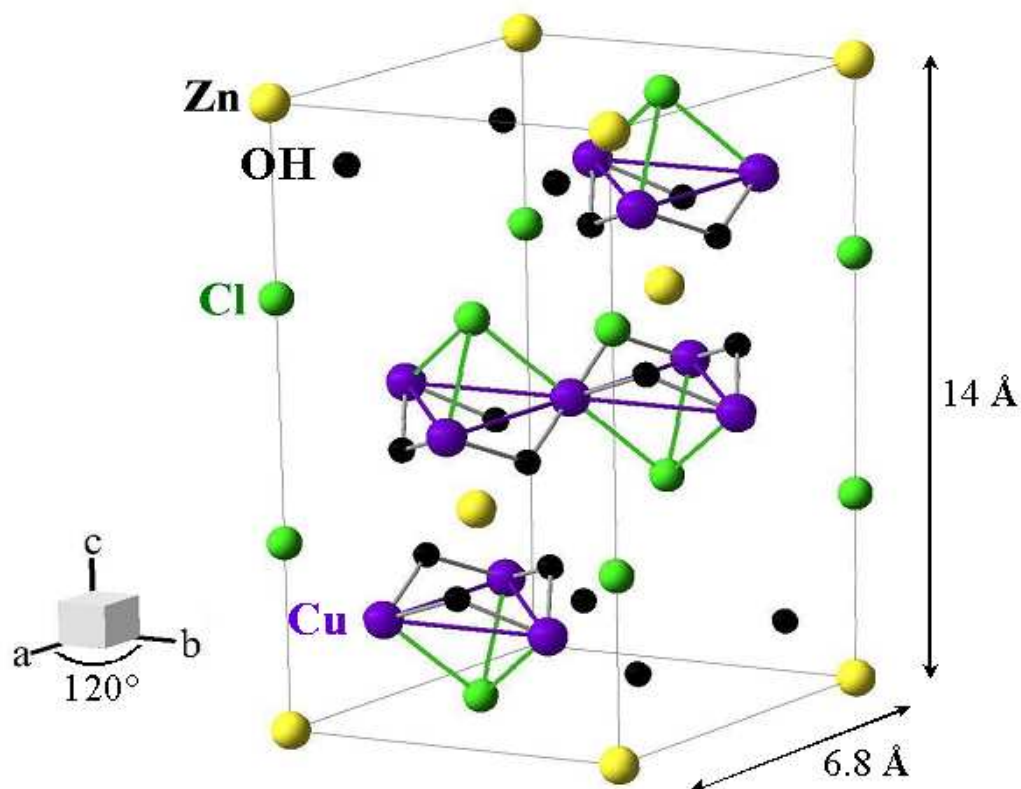


FIG. 4.4 – Maille élémentaire de l’Herbertsmithite.

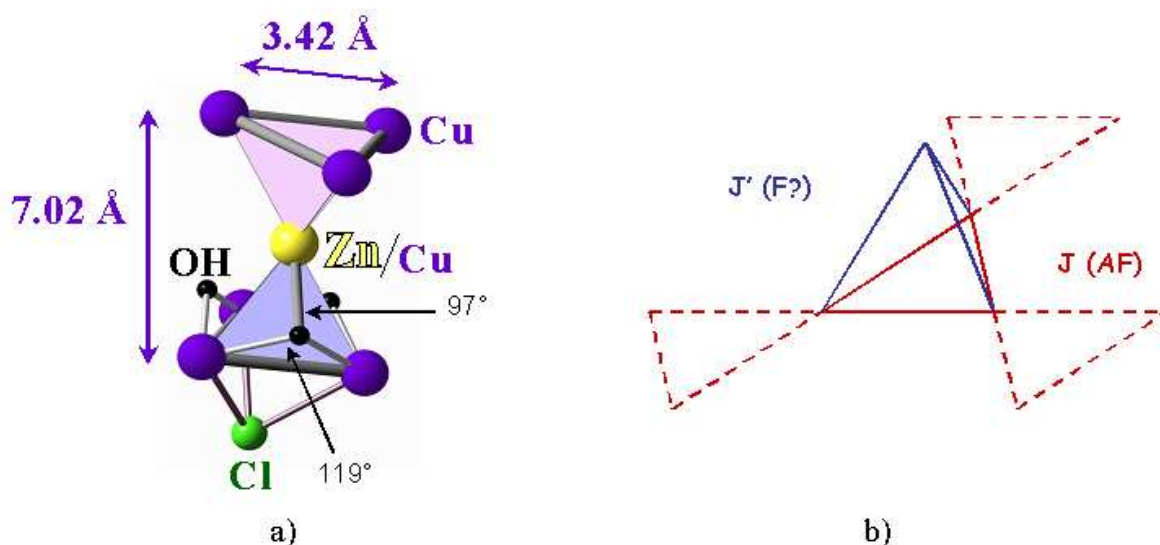


FIG. 4.5 – a) Deux plans kagomé successifs, séparés alternativement par du Cl ou du Zn. Des groupements OH^- créent des ponts d'angle 119° et 97° entre les sites dans le plan et hors plan. b) Chemins d'échange Cu - O - Cu dans la Paratacamite. Le couplage dans le plan est antiferromagnétique, tandis que le couplage hors plan serait faible, voire ferromagnétique.

Groupe d'espace ($x = 1$) : $R\bar{3}m$

$a = 6.8342(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 6.8342(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$

$c = 14.0320(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$

Distance Cu - Cu = 3.417 \AA

Angle CuI - O - CuI = 119.1°

Angle CuI - O - Zn (Cu II) = 97.0°

Couplages magnétiques

Le magnétisme des Paratacamites provient du spin électronique du Cu^{2+} , $S = 1/2$. Les spins électroniques des ions premiers voisins se couplent par super échange à travers l'oxygène.

[Goodenough (1958)] et [Kanamori (1959)] montrent que le couplage par super échange est fortement dépendant de la symétrie des orbitales électroniques, et en particulier de l'angle que fait le cation (Cu^{2+}) avec l'anion (O^{2-}). Par exemple, dans les Cuprates, la liaison linéaire Cu - O - Cu à 180° engendre une constante d'échange antiferromagnétique qui vaut 1000 - 1500 K selon les composés [Bourges (1998)].

Dans la famille des dimères $(CuLOH)_2^{2+}$ où L est un ligand, l'angle de la liaison Cu - O - Cu varie selon le composé de 95° à 105° . Une étude par RPE [Crawford *et al.* (1976)] de toute la famille a permis de suivre finement la variation de la constante de couplage $2J$ en fonction de l'angle de la liaison Φ . La figure 4.6 représente la courbe $2J(\Phi)$ pour chacun des composés étudiés. La variation est linéaire dans cette gamme de valeurs, et passe d'un caractère ferromagnétique quand l'angle vaut 95° , à un caractère antiferromagnétique pour Φ au dessus de 100° , avec une valeur nulle autour de 98° .

La figure 4.5 met en évidence les angles des liaisons Cu - O - Cu dans la Paratacamite. Les Cu des plans forment une liaison de 119.1° avec l'oxygène, qui donne naissance à une interaction de nature antiferromagnétique. Ceci est confirmé par des mesures de susceptibilité macroscopique qui fournissent une valeur du couplage antiferromagnétique de $J = 150 \text{ K}$. Les

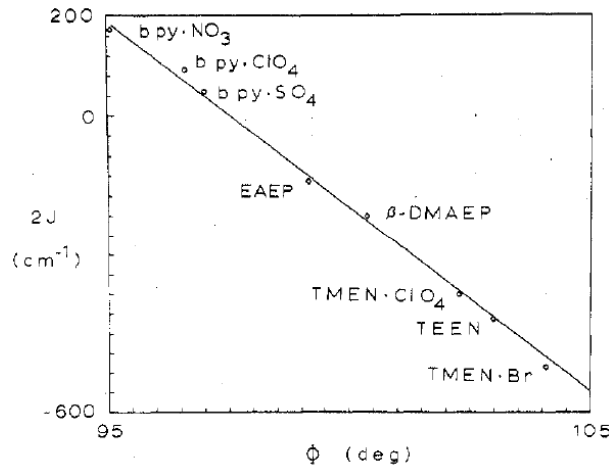


FIG. 4.6 – Variation de la constante d'échange avec l'angle de la liaison Cu - O - Cu dans les composés $(CuLOH)_2^{2+}$ d'après [Crawford *et al.* (1976)] (L est un ligand).

Cu des plans forment avec le Cu hors plan un angle de 97° . Nous attendons dans ce cas une valeur du couplage faible, voire ferromagnétique.

Effet Jahn-Teller

C'est une distorsion spontanée de la structure qui permet à certains ions d'abaisser leur énergie électrostatique. Par exemple, le Cu^{2+} ($3d^9$) présente l'effet Jahn-Teller, mais pas le Zn qui possède une couche $3d$ complète.

La figure 4.7 présente l'environnement des deux sites de Cu de la structure des Paratacamites. L'octaèdre qui entoure le Cu du plan est constitué de quatre groupements hydroxyle OH^- et deux Cl^- . L'octaèdre est déformé, plus allongé suivant l'axe Cl-Cl, qui est de plus incliné par rapport à la normale au plan des oxygènes. Le site du plan se trouve ainsi dans un environnement fortement asymétrique.

L'octaèdre qui entoure le site entre plans est formé de 6 groupements hydroxyle OH^- . L'axe de l'octaèdre est toujours penché par rapport au plan basal, mais dans ce cas toutes les diagonales sont égales entre elles. De plus, ce site possède un axe de symétrie 3 perpendiculaire au plan kagomé (environnement trigonal). Ainsi, la symétrie de ce site est plus élevée par rapport à celle du site dans le plan.

Comme l'ion Cu^{2+} présente l'effet Jahn-Teller, son énergie sera abaissée dans l'environnement dissymétrique du site planaire, tandis que l'ion Zn^{2+} aura la même énergie dans les deux sites. [Shores *et al.* (2005)] proposent qu'au cours de la synthèse le Cu occupera préférentiellement le site du plan, tandis que le Zn restera hors plan.

Les affinements des mesures de neutrons par [de Vries *et al.* (2007), Lee *et al.* (2007)] indiquent toutefois la présence de défauts dans le système, issus de la substitution Cu^{2+}/Zn^{2+} . Ceci engendre deux types de défauts magnétiques obtenus respectivement par l'introduction d'un ion non magnétique, le Zn^{2+} , dans les plans kagomé, et d'un ion magnétique, le Cu^{2+} , entre les plans (figure 4.8 a). La figure b) présente les résultats de l'affinement neutrons en fonction du taux de remplacement du Zn par le Cu dans l'Herbertsmithite à plusieurs températures [de Vries (2007)]. Malgré la faible sensibilité, en fixant $x = 1$ comme indiqué

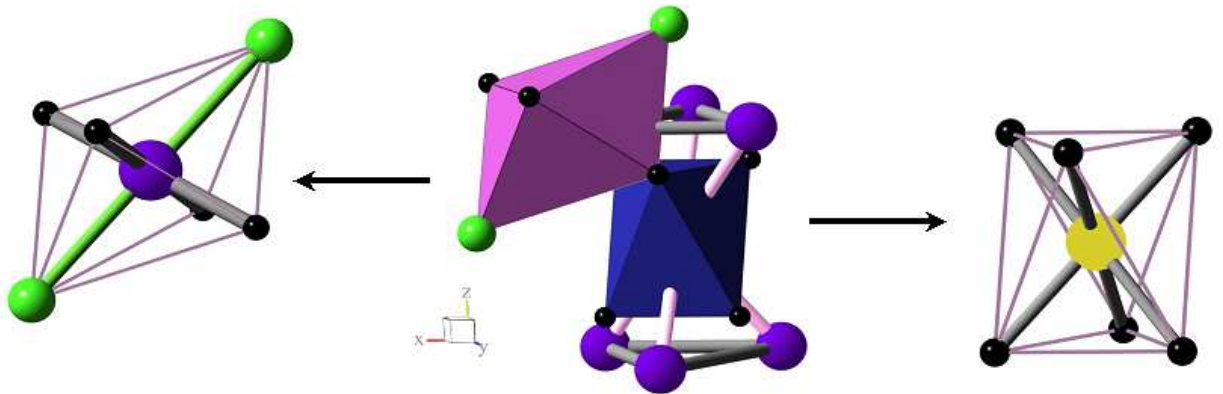


FIG. 4.7 – Schéma de la structure des Paratacamites qui met en évidence l'environnement des ions de Cu et Zn. Le site du plan (Cu I) se trouve dans un environnement tétragonal allongé et asymétrique, tandis que le site entre plans (Zn/Cu II) voit un environnement plus symétrique, avec un axe de rotation 3.

par les mesures d'ICP, le meilleur affinement est obtenu pour environ 0.75, soit 8 % Zn dans les plans kagomé. A partir du taux de défauts obtenu et considérant la température de synthèse de 200°C, [de Vries (2007)] estime une température de Jahn-Teller d'environ 1000 K qui fixe la probabilité d'occupation des sites à la température de la synthèse.

La présence de 5 à 10 % défauts dans le système a été aussi suggérée par un terme de Curie dans les mesures de susceptibilité macroscopique et chaleur spécifique que nous présenterons en détail dans la suite du chapitre.

4.1.2 Susceptibilité macroscopique

Plusieurs compositions de la famille des Paratacamites ont été étudiées par des mesures de susceptibilité macroscopique par [Shores *et al.* (2005)]. La figure 4.9 a) montre les courbes obtenues pour l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ en fonction de la température jusqu'à environ 360 K. A haute température l'évolution est linéaire, et est typique d'un comportement du type Curie-Weiss avec des corrélations antiferromagnétiques. Les températures de Curie-Weiss obtenues par un ajustement linéaire de ces courbes varient entre 200 et 300 K et sont représentées en fonction de la teneur en Zn sur la figure 4.9 b). Deux échantillons $x = 0$ et deux $x = 0.66$ ont été analysés et donnent des valeurs de θ_{CW} proches, mais ont des comportements assez différents en susceptibilité sur toute la gamme de température. Il faut donc considérer ces comportements plutôt comme qualitatifs que vraiment quantitatifs.

Dans les composés de $x < 1$ l'interaction faible qui peut exister entre les plans kagomé et le Cu hors plan induit une diminution de la constante de Curie-Weiss. Une modélisation champ moyen en prenant en compte les deux interactions J et J' (figure 4.5) donnerait pour θ_{CW} une variation du type :

$$\theta_{CW} = \frac{3}{4-x} [J + (1-x)J']$$

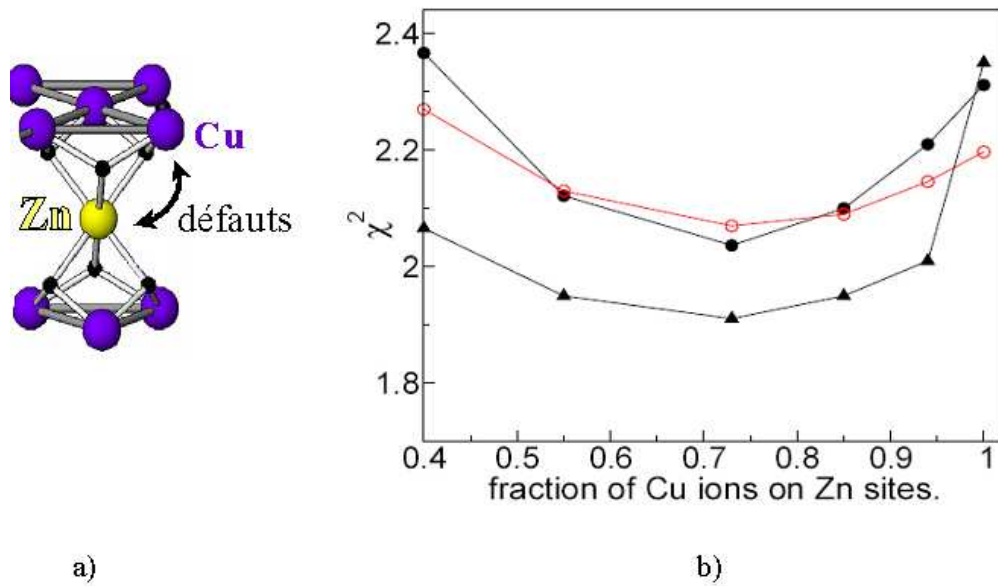


FIG. 4.8 – a) Les défauts proviennent du mélange du Zn hors plan avec du Cu dans le plan kagomé. b) Affinement neutrons à plusieurs températures (10, 150 et 290 K). Malgré la faible sensibilité, le minimum de χ^2 se trouve autour de 0.75 et correspond à 8 % taux de défauts non-magnétiques dans le plan kagomé.

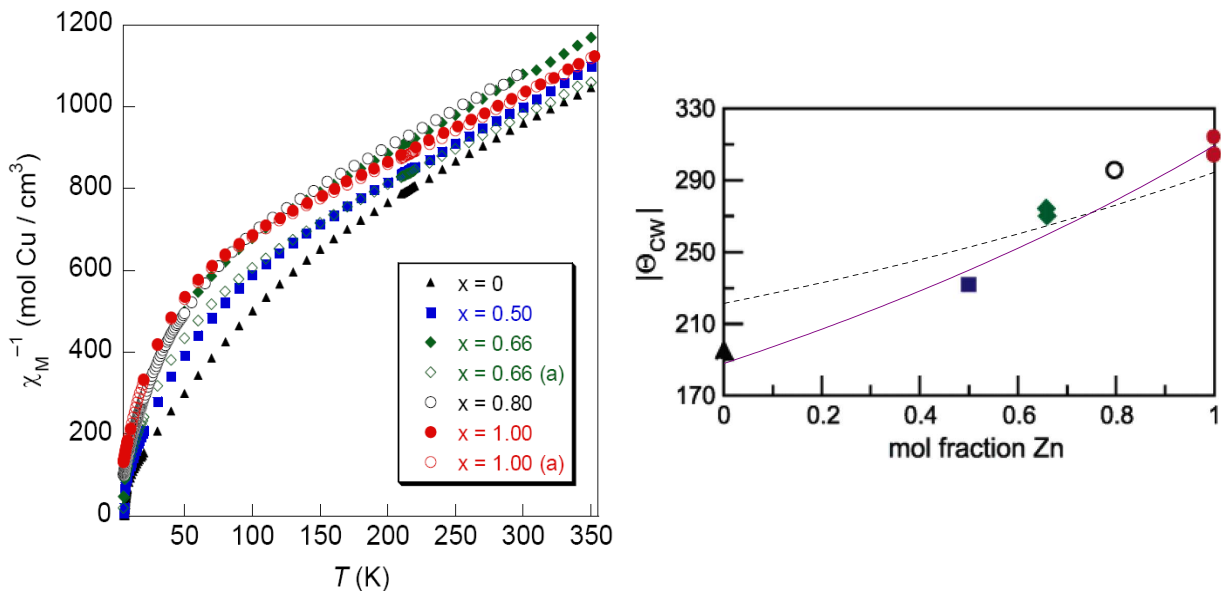


FIG. 4.9 – a) Évolution de l'inverse de la susceptibilité macroscopique avec la température pour plusieurs teneurs en Zn [Shores *et al.* (2005)]. b) Températures de Curie - Weiss obtenues pour les composés étudiés par un ajustement linéaire des courbes de la figure a). Les lignes continues sont des ajustements selon le modèle proposé dans le texte.

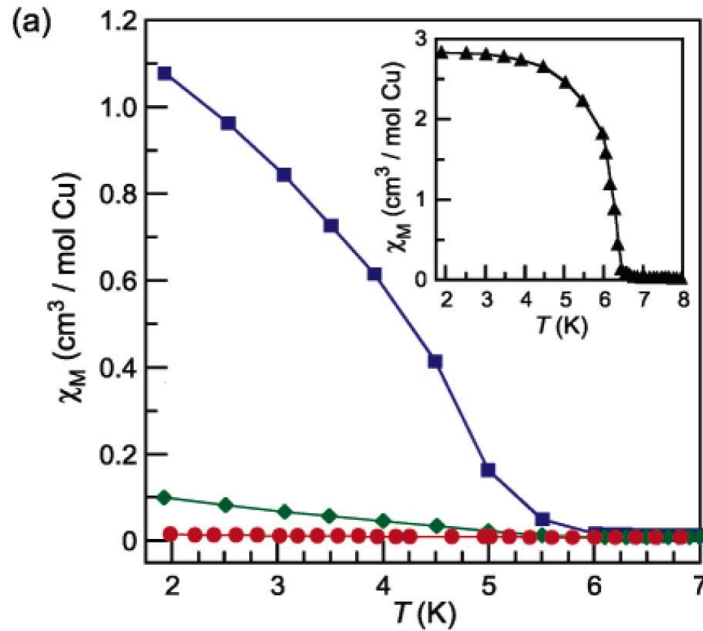


FIG. 4.10 – Évolution de la susceptibilité macroscopique avec T dans le régime de basse température pour les teneurs en Zn $x = 1$ (cercles), 0.66 (diamant), 0.5 (carré) et $x = 1$ en insert [Shores *et al.* (2005)]. La forte augmentation de χ en dessous de 6.5 K sur la clinooatcamite est la signature d'une transition ferromagnétique. Cette transition s'efface progressivement quand on rajoute du Zn dans la structure, et disparaît complètement pour le composé $x = 1$.

Cette variation de θ_{CW} avec la teneur en Zn est représentée sur la figure 4.9 b) pour deux couples de valeurs J et J' . La courbe en pointillé est un ajustement des points en supposant le couplage J' nul et qui donne $J = 295$ K. Le trait plein est un ajustement en supposant $J = 310$ K, et qui donne $J' \sim -60$ K. Cette modélisation est ainsi indicative d'un couplage J' plutôt ferromagnétique, avec J'/J allant de 0 à 20 %. Notons ici que l'évolution linéaire de $1/\chi(T) = \frac{T}{C} + \frac{\theta}{C}$ ne peut être exacte que pour $T > 5 \theta_{CW}$ et que donc l'ajustement linéaire dans la région $T \sim \theta_{CW}$ fournit une valeur largement surestimée de la température de Curie - Weiss. Dans ce régime intermédiaire de température l'évolution de χ a été calculée par [Elstner et Young (1994)] par des développements en série de J/T jusqu'à l'ordre 15 et un ajustement de ce type nous fournit la valeur de $\theta_{CW} \sim (150 \pm 5)$ K. Cependant, le rapport J'/J reste probablement correct, même si les valeurs absolues des deux constantes d'échange sont surestimées. On reviendra avec plus de détails sur ce problème au cours du chapitre.

Aucune signature d'une transition n'est visible au dessus de 20 K sur les courbes de susceptibilités de tous les composés analysés, ce qui met en évidence l'effet de la frustration dans cette famille.

La figure 4.10 montre l'évolution de la susceptibilité macroscopique avec T dans le régime de basse température pour les teneurs en Zn $x = 0, 0.5, 0.66$ et 1 . Nous observons sur cette figure une forte augmentation de la susceptibilité en dessous d'environ 6.5 K correspondant à une transition dans le système, de moins en moins marquée quand on rajoute du Zn dans la structure, et inexistante pour l'Herbertsmithite. Cette transition pourrait être la signature du couplage ferromagnétique entre les plans kagomé et le Cu hors plan, de plus en plus faible au fur et à mesure que l'on rajoute du Zn dans la structure.

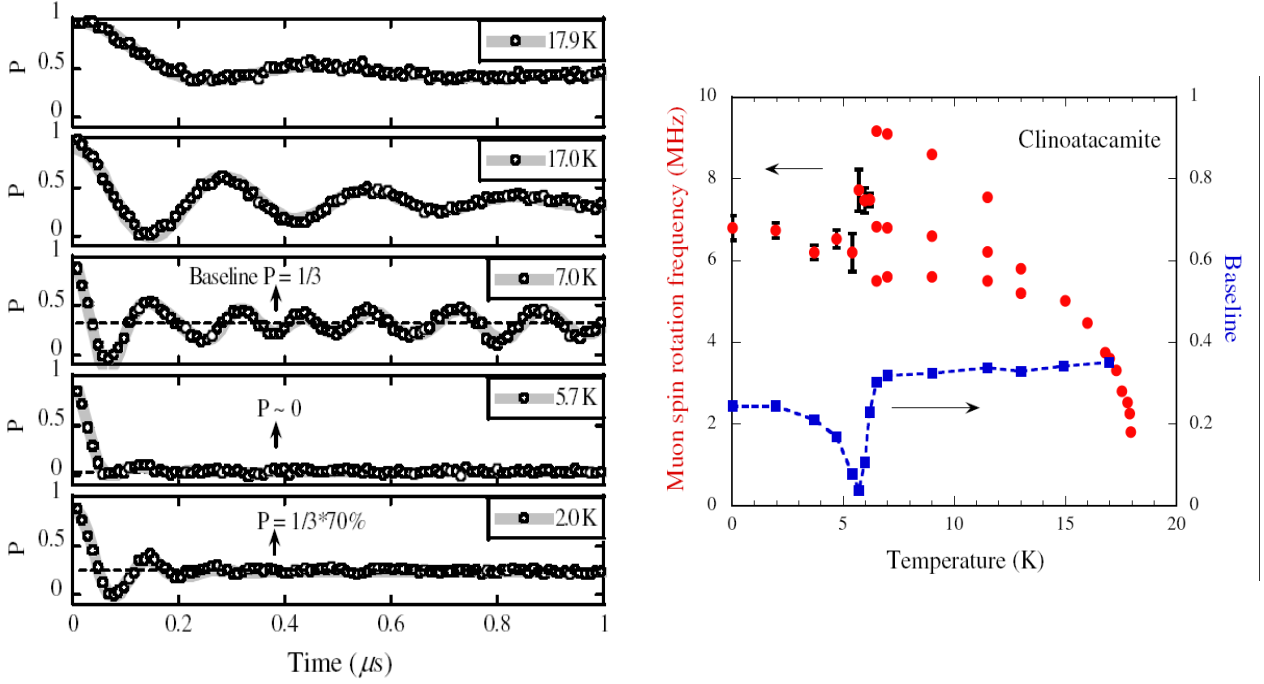


FIG. 4.11 – a) Polarisation du muon en fonction du temps pour plusieurs températures en dessous de 18 K [Zheng *et al.* (2005)]. b) Cercles pleins : dépendance en température des fréquences d'oscillation de la polarisation, (extraites à partir de la figure a). Carrés pleins : Évolution de la composante $1/3$ avec la température, qui met en évidence une forte relaxation autour de 6 K.

4.1.3 Mesures de μSR

Dans cette section nous allons présenter des mesures de μSR effectuées sur toute la famille des Paratacamites. La μSR est une technique de choix pour étudier le magnétisme dans ces composés, car elle est extrêmement sensible à la présence d'ordre dans le système, et permet de suivre les fluctuations jusqu'à $T = 0$. Dans cette famille de composés, le muon, positivement chargé, viendra se mettre à des positions bien définies qui minimisent son énergie électrostatique, en l'occurrence près de l'ion de Cl^- et du groupement OH^- .

μSR de la Clinoatacamite

Les résultats obtenus par [Zheng *et al.* (2005)] sur la Clinoatacamite sont présentés sur la figure 4.11. Ces mesures qui sont en parfait accord avec celles non publiées prises par notre groupe (thèse [Bono (2004)]), mettent en évidence deux transitions successives subies par le système à 18 et 6 K respectivement.

La figure 4.11, a) montre la polarisation du muon en fonction du temps entre 0 et 1 μs , sans champ magnétique extérieur, en dessous de 18 K. L'apparition à cette température d'oscillations spontanées autour de la valeur $1/3$ témoigne d'une transition vers un état statique et ordonné à longue distance. La fréquence des oscillations, proportionnelle au champ magnétique interne, augmente quand on abaisse la température comme un paramètre d'ordre (figure 4.11, b). Les courbes $P(t)$ ont été ajustées en introduisant trois fréquences d'oscillation

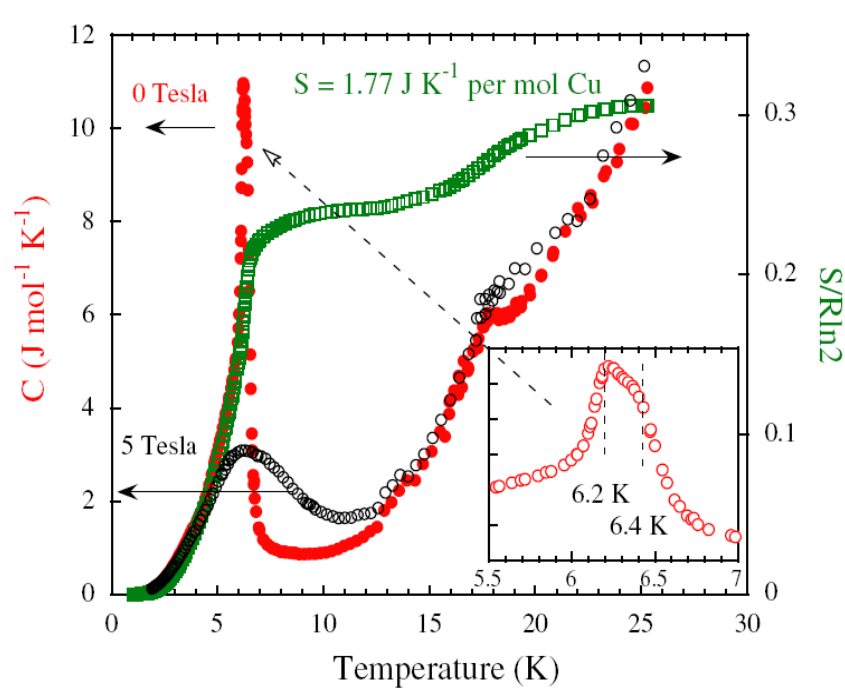


FIG. 4.12 – Mesures de chaleur spécifique sur la Clinoatacamite, en champ nul (cercles pleins) et sous 5 T (cercles ouverts) d'après [Zheng *et al.* (2005)]. L'échelle de gauche représente l'entropie calculée à partir de ces mesures. L'insert est un agrandissement de $C(T)$ autour de la transition à 6 K.

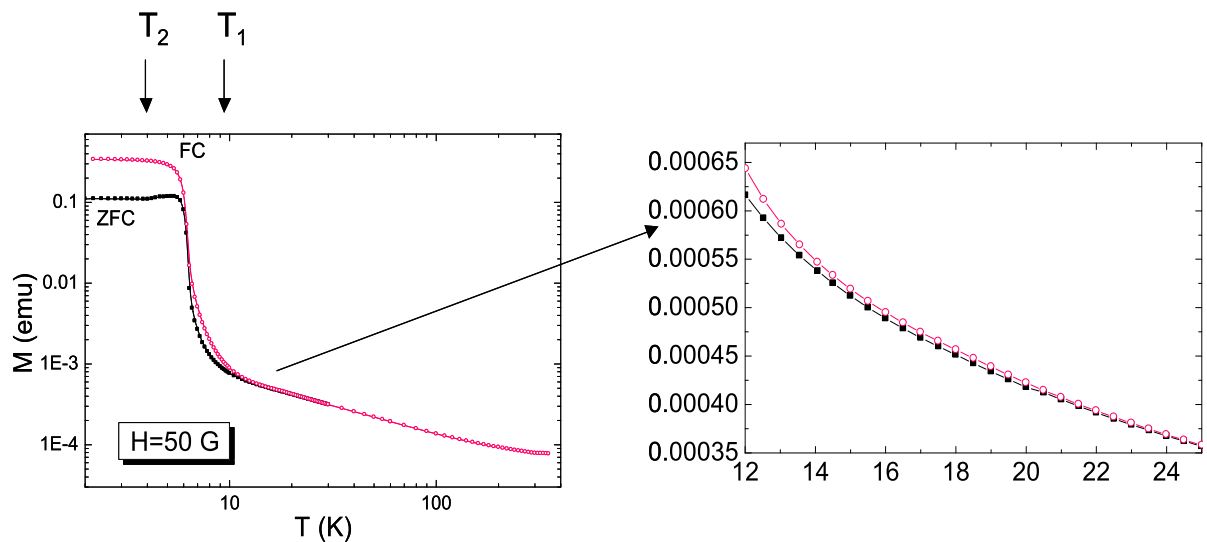


FIG. 4.13 – Gauche : dépendance en température de la susceptibilité macroscopique obtenue sur la Clinoatacamite (Bono *et al.*, data non publié). L'ouverture FC - ZFC à 18 K, représentée agrandie sur la figure de droite, est la signature d'une transition magnétique.

qui correspondent à au moins trois sites de muons de l'environnement magnétique ordonné. Les fréquences d'oscillation obtenues à 7 K sont 5.6, 6.8 et 9.1 MHz et correspondent à des champs magnétiques internes compris entre 400 et 700 Gauss.

Une deuxième transition à 6 K est mise en évidence par le changement de régime des oscillations, fortement amorties en dessous de cette température. A 5.7 K la ligne de base relaxe très vite vers zéro dû aux fortes fluctuations associées à la transition. Elle remonte ensuite à plus basses températures, mais sans jamais retrouver le niveau initial de 1/3, même à $T = 20$ mK (figure 4.11, b). Cette perte de la composante 1/3 n'est pas encore bien comprise à ce jour. Elle serait associée à une relaxation très rapide difficile à isoler sur les courbes d'asymétrie obtenues.

Des mesures de chaleur spécifique sous 5 Tesla et sans champ appliqué par Zheng *et al.* sont présentées sur la figure 4.12 dans la gamme de température 1 - 30 K. Les deux transitions identifiées en μ SR s'associent ici avec le pic très marqué à 6 K et l'épaule visible à 18 K.

Les résultats de susceptibilité macroscopique sont présentés sur la figure 4.13 en échelle logarithmique dans la gamme de température de 2 à 350 K. Les deux courbes ont été obtenues en refroidissant l'échantillon en champ extérieur nul et sous 50 Gauss respectivement. La très légère ouverture apparente en dessous de 18 K (agrandie sur la figure de droite), est la signature de la transition vue par μ SR. La deuxième transition à 6 K correspond à l'apparition d'une composante ferromagnétique.

Des mesures de neutrons par [Lee *et al.* (2007)] s'accordent mal avec les résultats présentés plus haut. Les mesures ne montrent en effet aucun signe de transition à 18 K et l'apparition de pics de Bragg seulement en dessous de 6 K.

Deux problèmes restent ouverts sur la Clinoatacamite : expliquer la perte de la composante 1/3 à très basse température, et réunifier les images obtenues par μ SR et mesures thermodynamiques avec les résultats de neutrons.

μ SR sur les composés de teneur intermédiaire $0.15 \leq x < 1$

Remplacer le Cu apical par du Zn non magnétique abaisse le couplage entre plans kagomé. Pour étudier finement l'effet des substitutions Cu/Zn au niveau du site apical dans la famille des Paratacamites, nous avons effectué une étude détaillée par μ SR des teneurs en Zn $x = 0.15$; 0.33; 0.5 et 0.66. Les courbes obtenues entre 1.2 et 1.6 K sans champ magnétique appliqué sont présentées sur la figure 4.14 par comparaison avec la Clinoatacamite et l'Herbertsmithite. Nous pouvons ainsi observer que l'oscillation visible sur la Clinoatacamite est plus émoussée à $x = 0.15$ mais que, en revanche, la polarisation à temps plus longs est plus élevée. Ceci s'explique par l'apparition d'une composante lente, de caractère dynamique qui continue à se développer pour $x = 0.33$ et $x = 0.5$, au détriment de la phase gelée. A $x = 0.66$ la fraction oscillante disparaît complètement et le système reste dynamique jusqu'à 50 mK, la plus basse température de notre expérience.

Nous avons ajusté les courbes des teneurs intermédiaires en Zn par la superposition d'une contribution paramagnétique et d'une contribution gelée (oscillante). La fraction de phase gelée a été obtenue par des mesures sous un petit champ transverse de 20 G qui fait précéder uniquement la polarisation des muons près de sites non gelés.

La figure 4.15 a) trace l'évolution en température de la fraction gelée pour $0 \leq x \leq 1$. Pour $x = 0$ et $x = 0.15$, les deux transitions à 6 et 18 K sont clairement visibles, mais la fraction gelée est moins importante pour $x = 0.15$. Pour $x = 0.33$ et 0.5 la fraction gelée à $T = 0$ continue à diminuer, tandis que la transition à 18 K disparaît. Cette perte de la transition à 18 K peut être

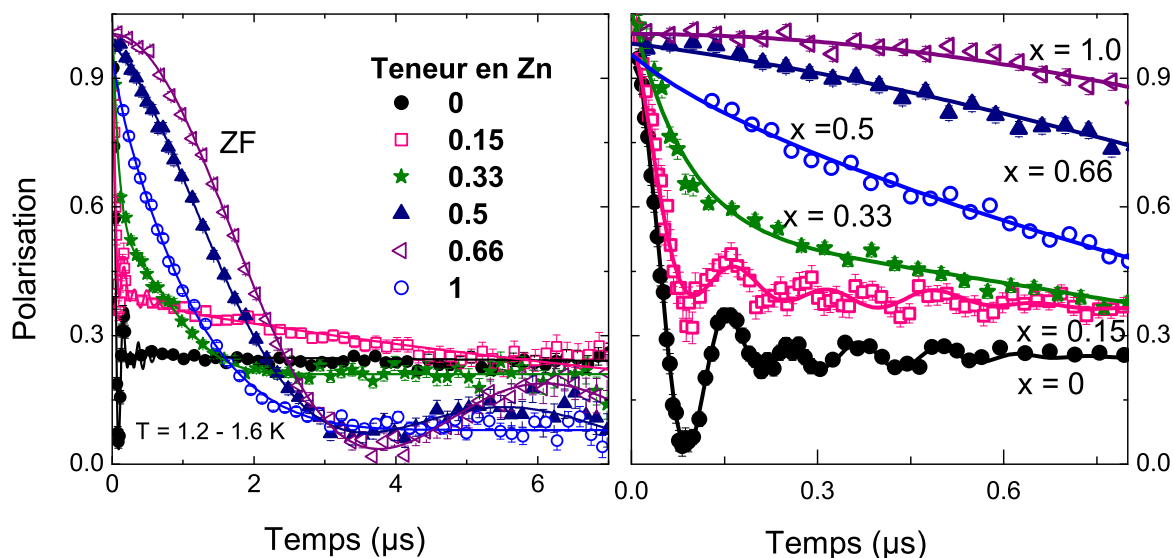


FIG. 4.14 – Dépendance en temps de la polarisation pour $x = 0 ; 0.15 ; 0.33 ; 0.5 ; 0.66$ et 1 [Mendels *et al.* (2007)]. Les lignes continues sont des ajustements selon le modèle décrit dans le texte.

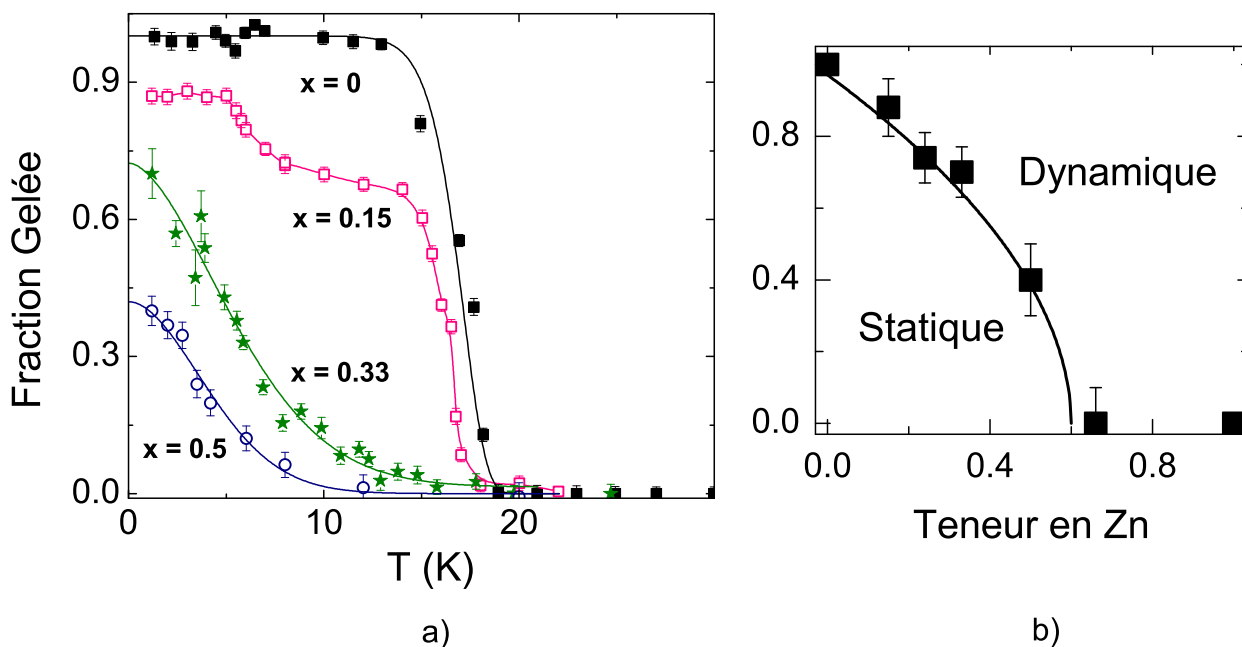


FIG. 4.15 – a) Évolution en température de la fraction gelée pour des compositions de 0 à 0.5 . Les lignes continues sont des guides pour l'œil. b) Diagramme de phase de la famille des Paratacamites : évolution de la fraction gelée avec la teneur en Zn à $T = 0$ par [Mendels *et al.* (2007)].

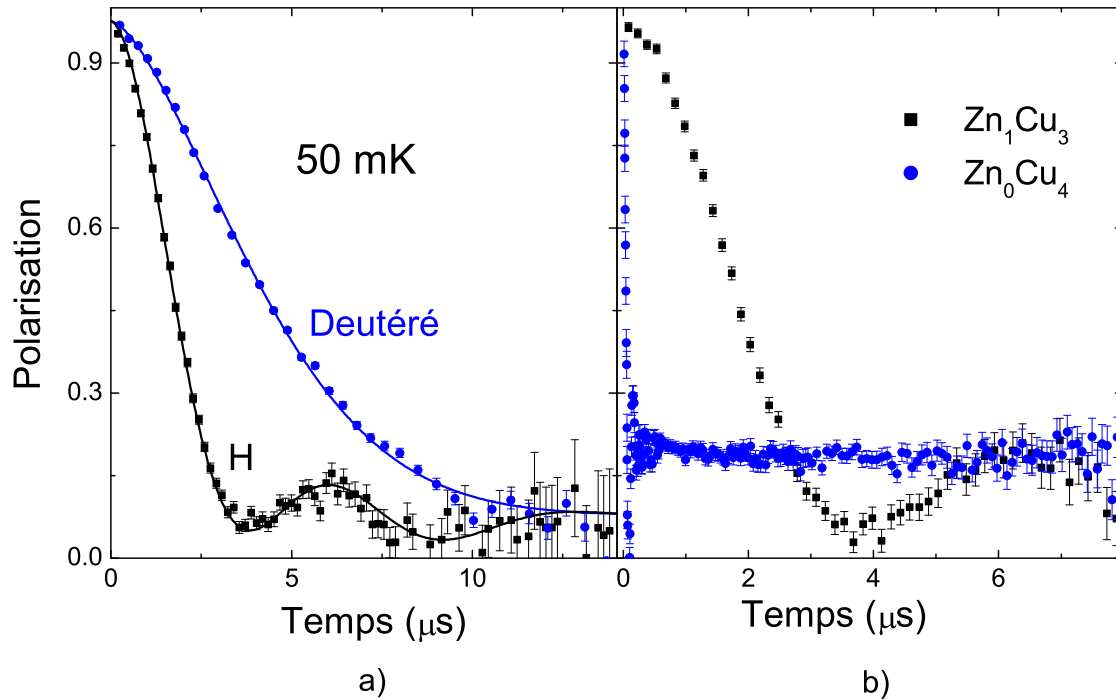


FIG. 4.16 – Comparaison à 50 mK des polarisations obtenues pour : a) l’Herbertsmithite à base d’Hydrogène et de Deutérium. b) l’Herbertsmithite et la Clinoatacamite [Mendels *et al.* (2007)].

associée au changement de symétrie de la structure de monoclinique à rhomboédrique autour de la composition $x = 0.33$. Quant à la transition à 6 K, elle semble être encore présente pour $x = 0.33$, très élargie en température. Ce comportement est indicatif de la coexistence d’amas gelés et paramagnétiques, plutôt que d’une ségrégation entre les deux phases. Si l’on avait deux phases distinctes, l’oscillation serait en effet non amortie, d’amplitude proportionnelle à la fraction ordonnée.

La figure 4.15 b) représente l’évolution de la fraction gelée avec la teneur en Zn extrapolée à $T = 0$ à partir de la figure a). La fraction gelée diminue ainsi de 1 pour $x = 1$ jusqu’à zéro autour de la composition $x = 0.66$. Elle constitue ainsi un diagramme de phase de la famille des Paratacamites. Du point de vue des couplages magnétiques qui existent dans le système, lorsque la teneur en Zn passe de 0 à 1, la structure passe d’un empilement de tétraèdres dissymétriques accolés par leurs sommets à un enchaînement de plans kagomé parfaitement découplés. La valeur de $x = 0.5$ correspond au seuil de percolation pour lequel chaque Cu d’un triangle appartient à un tétraèdre de Cu allongé et crée ainsi un couplage non-négligeable entre les plans. En même temps, le fait que tous les composés au dessus de $x = 0.5$ soient paramagnétiques jusqu’à la plus basse température témoigne d’une dynamique très robuste vis-à-vis du couplage entre les ions de Cu suivant l’axe c .

μ SR de l’Herbertsmithite

Champ magnétique détecté par le muon : origine purement nucléaire

Nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenu sur le composé

$x = 1$ [Mendels *et al.* (2007)]. Nous allons nous concentrer d'abord sur le régime de basse température ($T = 50$ mK). La figure 4.16 a) montre l'évolution en temps de la polarisation du muon, de 0 à 15 μs , sans champ magnétique extérieur appliqué. La polarisation présente des oscillations spontanées de très basse fréquence, signature d'un champ magnétique interne de quelques Gauss. Trois arguments nous ont permis d'établir que cette oscillation est d'origine **nucléaire**.

1) Sur un composé à base de Deutérium l'oscillation disparaît ou du moins sa fréquence diminue considérablement. Ceci est évident à partir de la figure 4.16 a), qui présente les courbes obtenues à 50 mK pour les échantillons hydrogéné et deutéré. Cette oscillation est donc clairement associée à la présence de protons dans la structure, de moment nucléaire beaucoup plus important que le Deutérium ($\mu_H/\mu_D = 6.54$). La période d'oscillation dans le cas de l'échantillon deutéré est alors beaucoup plus grande que notre fenêtre d'observation qui s'étend de 0 à 16 μs .

2) Le champ magnétique interne est très inférieur à celui estimé pour la Clinoatacamite, comme l'indique la figure 4.16 b), comparaison entre l'Herbertsmithite et la Clinoatacamite en champ extérieur nul.

3) L'oscillation ne varie pas en température. Or, un champ magnétique statique d'origine électronique en serait fortement dépendant car on attend une transition magnétique.

L'oscillation témoigne en fait de la formation d'un complexe H-O- μ pour lequel le muon est relié à l'oxygène. A partir de la fréquence d'oscillation et du champ dipolaire créé par le spin nucléaire du proton nous pouvons estimer la distance d'environ 1.3 Å entre le proton et le muon, qui est tout à fait raisonnable pour ce type de liaison.

En conclusion, l'oscillation visible sur la figure 4.16 a) est la signature du champ magnétique statique de quelques Gauss créé par le moment nucléaire du noyau H. Aucun autre signe visible d'ordre ou de gel n'a été détecté au dessus de 50 mK = 4×10^{-4} J. L'absence d'ordre statique s'accorde avec l'absence de pics de Bragg au dessus de 1.4 K par des mesures de neutrons [Helton *et al.* (2007)]. La figure 4.17 présente les mesures obtenues (intensité du signal en fonction du vecteur de diffusion) à 1.4 et 20 K pour la Clinoatacamite et l'Herbertsmithite. Des pics de Bragg sont visibles à 1.4 K pour $Cu_2(OH)_3Cl$ à $Q = 0.7$ et $Q = 0.92 \text{ \AA}^{-1}$, absents pour $Cu_3Zn(OH)_6Cl_2$.

Ajustement des courbes μSR : borne supérieure du champ magnétique interne

Dans les mesures de μSR , le muon, positivement chargé, occupe des positions bien définies de la structure qui minimisent son potentiel électrostatique, près des ions négatifs Cl^- et OH^- . Nos résultats montrent qu'environ 75 % - 80 % des muons s'arrêtent près d'un OH^- et 15 - 20 % près de Cl^- . Le muon sera sensible aux champs statiques créés par les dipôles nucléaires environnants. La dépolarisation du muon près d'un ion Cl^- est décrite par la loi de Kubo-Toyabe $KT_{Cl}(t)$. Le muon qui forme une liaison H-O- μ est notamment sensible au champ interne créé par le proton et qui induit une oscillation de la polarisation. Les autres dipôles nucléaires, l'oxygène, le cuivre, et le chlore, induiront une relaxation supplémentaire qui enveloppe cette oscillation. Enfin, les fluctuations des moments électroniques induisent aussi une relaxation dynamique de la polarisation du muon, de sorte que la polarisation finale s'écrit :

$$P(t) = [P_{OH}(t)e^{-(\gamma\mu\Delta_{OH}t)^2/2} + KT_{Cl}(t)]e^{-(\lambda t)^\alpha}$$

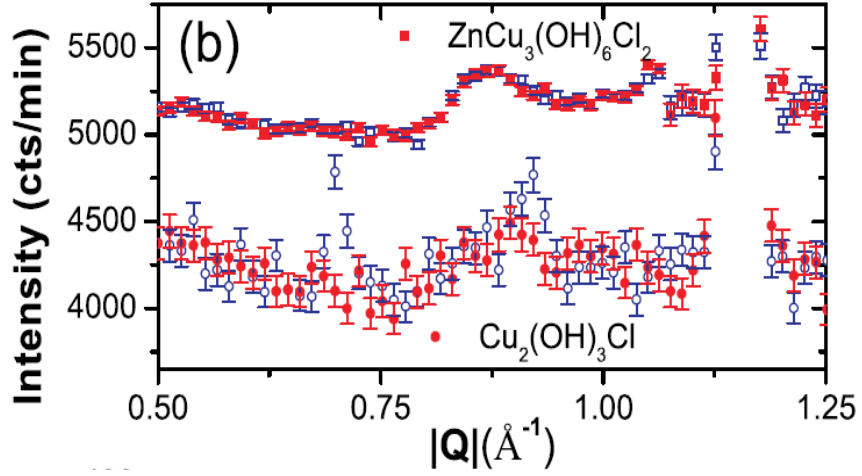


FIG. 4.17 – Mesures de neutrons sur la Clinoatacamite et l’Herbertsmithite à 20 K (cercles pleins) et 1.4 K (cercles ouverts) par [Helton *et al.* (2007)]. Le data correspondant au premier composé présente des pics de Bragg à $Q = 0.7$ et $Q = 0.92$, absents pour le deuxième.

Ici Δ_{OH} est la largeur de la distribution au niveau du muon dans le complexe H-O- μ . La fonction $P_{OH}(t)$ décrit l’interaction dipolaire entre le proton et le muon et s’écrit [Lord *et al.* (2000)] :

$$P_{OH}(t) = P_0 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{3} \cos \frac{\omega t}{2} + \frac{1}{6} \cos \omega t + \frac{1}{3} \cos \frac{3\omega t}{2} \right)$$

L’exponentielle étirée qui multiplie l’ensemble des deux termes décrit la très faible relaxation d’origine électronique. L’exposant α est phénoménologique et tient compte des relaxations différentes des muons près des sites de Cl^- et OH^- .

Les valeurs des champs nucléaires statiques ont été évaluées par un ajustement de la courbe $P(t)$ à 1.5 K sur $x = 1$ et sont en parfait accord avec l’affinement de plus haute température et des autres échantillons de composition différente, dans leur phase paramagnétique. Nous trouvons des valeurs similaires à partir de l’échantillon deutéré, en supposant $\omega_{OD} = \omega_{OH} \times \frac{\mu_D}{\mu_H}$.

Nous trouvons ainsi, à partir de ω_{OH} , la valeur du champ nucléaire au niveau des OH, et la largeur de la distribution des champs Δ_{OH} :

$$H_{OH} = 7.6(2) \text{ Gauss}$$

$$\Delta_{OH} = 2.2(3) \text{ Gauss}$$

En ce qui concerne le site de Cl^- , nous trouvons la valeur suivante pour la largeur de la distribution Δ_{Cl} :

$$\Delta_{Cl} = 1.7(5) \text{ Gauss.}$$

Cette valeur est typique des champs nucléaires créés par les noyaux de Cl, Cu et H.

L’absence d’oscillations d’origine électronique prouve l’absence de gel au dessus de 50 mK. Si un champ magnétique d’origine électronique existait, sa valeur serait comprise dans la barre

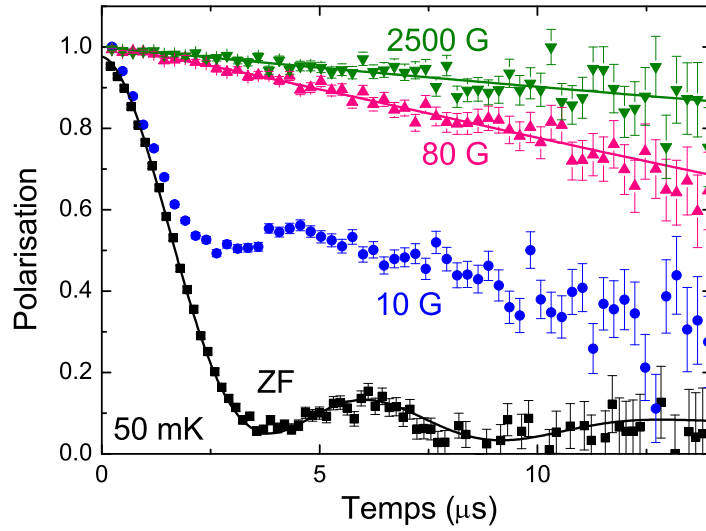


FIG. 4.18 – Découplage à 50 mK sur l’Herbertsmithite [Mendels *et al.* (2007)]. Le champ statique nucléaire est complètement découplé avec 80 Gauss. La faible relaxation visible sur la courbe correspondante est due à la dynamique des électrons. 2500 Gauss sont nécessaires pour découpler cette composante électronique.

d’erreur estimée pour le champ des dipôles nucléaires. Nous pouvons mettre ainsi une borne supérieure au champ magnétique électronique dans l’Herbertsmithite, s’il en existait un :

$$H_{int} < 0.3 \text{ Gauss}$$

où 0.3 Gauss est l’erreur sur la valeur du champ nucléaire.

Par comparaison avec la Clinoatacamite où un moment égal à $1 \mu_B$ induit un champ magnétique interne d’environ 500 Gauss, nous trouvons que le moment magnétique gelé dans l’Herbertsmithite doit être inférieur à $6 \times 10^{-4} \mu_B$.

Relaxation

L’application d’un champ magnétique longitudinal de quelques dizaines de Gauss suffit pour découpler la composante statique nucléaire et aligner les moments suivant l’axe du champ. Les résultats des expériences de découplage sous 10, 80 G et 2500 G sont présentés sur la figure 4.18. A 80 Gauss l’oscillation d’origine nucléaire a complètement disparu, comme attendu. A temps longs, la polarisation sous 10 et 80 Gauss présente une très légère relaxation, la même aux deux valeurs du champ. Par comparaison, la courbe à 2500 Gauss ne relaxe pratiquement pas. Ceci nous amène à attribuer la faible relaxation visible aux temps longs sous 10 et 80 Gauss aux fluctuations de nature électronique, qui nécessitent un champ supérieur à 2500 G pour être complètement découplées. Nous reviendrons sur l’évolution de cette relaxation en température en fin de chapitre.

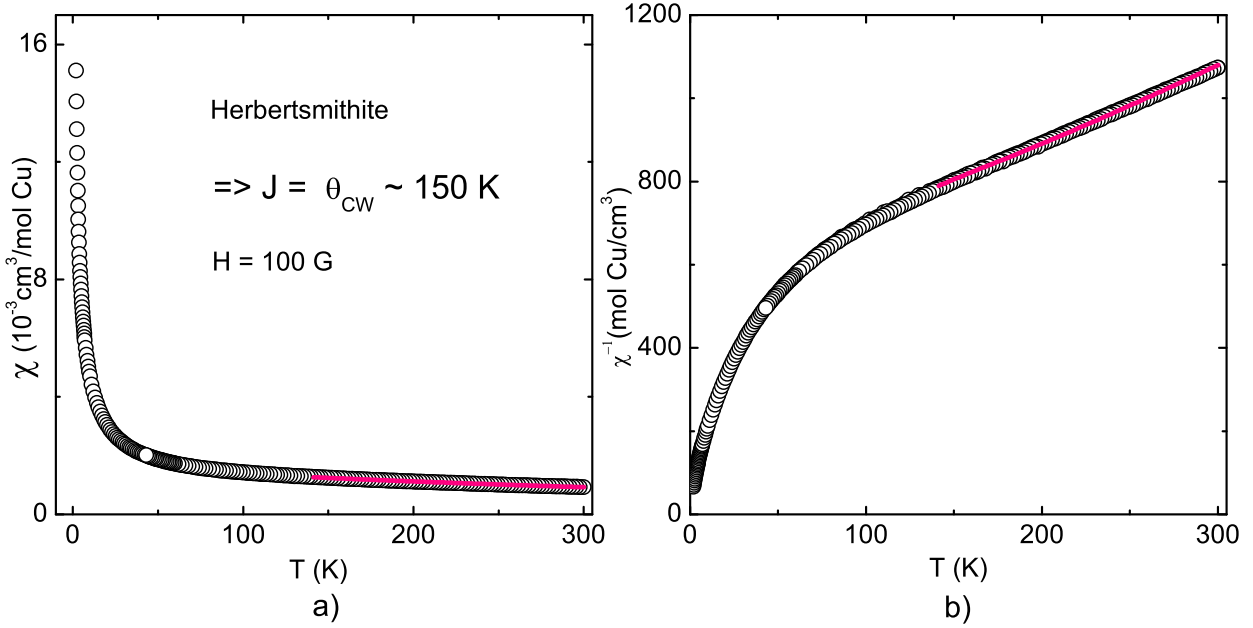


FIG. 4.19 – Évolution de χ et de $1/\chi$ en fonction de la température obtenu pour notre échantillon d’Herbertsmithite. La ligne continue représente l’ajustement par développement en série et fournit la valeur de $\theta_{CW} = J = 150 \pm 5$ K.

4.2 L’Herbertsmithite

4.2.1 Susceptibilité

La susceptibilité d’un système est une des grandeurs les plus révélatrices de ses propriétés magnétiques. Cependant, très peu est connu à ce jour sur la susceptibilité d’un réseau kagomé à basse température, en particulier si χ s’annule à $T = 0$ (caractère RVB, niveau fondamental non magnétique) ou pas. La dépendance en température de χ peut témoigner de l’existence d’un gap singulet - triplet et éventuellement fournir sa valeur. Nous présenterons ici des mesures de susceptibilité macroscopique sur l’Herbertsmithite, ainsi que des calculs de diagonalisation exacte sur un réseau kagomé de spin $1/2$. Dans le chapitre suivant nous présenterons nos mesures de susceptibilité locales obtenues par RMN de l’oxygène 17.

Susceptibilité macroscopique

Haute température

La figure 4.19 montre les évolutions de χ et de $1/\chi$ en fonction de la température pour l’Herbertsmithite, courbes obtenues sur un des échantillons étudiés par notre groupe. Il convient de noter ici que l’évolution linéaire de $1/\chi(T) = \frac{T}{C} + \frac{\theta}{C}$ n’est exacte que pour $T > 5 \theta_{CW}$ et que donc l’ajustement linéaire dans la région $T \sim \theta_{CW}$ fournit une valeur surestimée jusqu’à un facteur 2 de la température de Curie - Weiss. Dans ce régime intermédiaire de température l’évolution de χ a été calculée par [Elstner et Young (1994)] par des développements en série de J/T jusqu’à l’ordre 15 et ce calcul fournit des valeurs précises de θ_{CW} . Par un

ajustement de ce type nous trouvons $\theta_{CW} \sim (150 \pm 5)$ K. Ce même type d'ajustement donne pour le data de Helton *et al.* une valeur d'environ 175 K, mais une comparaison détaillée des données expérimentales montre la présence d'un décalage des courbes qui explique cette différence entre les deux valeurs. L'origine peut en être un petit terme additionnel provenant par exemple d'une faible contribution ferromagnétique ou du porte échantillon. Notons que l'on retrouve le même genre d'écarts sur les courbes de la figure 4.9. Il est clair que des mesures beaucoup plus fines de SQUID devraient être effectuées qui permettent de s'affranchir de problèmes parasites. Les différentes valeurs de θ_{CW} trouvées dans les publications ne sont ainsi pas nécessairement liées à la qualité des échantillons.

En utilisant notre valeur de la température de Curie-Weiss, nous trouvons la valeur de la constante d'échange J , sachant que pour un réseau kagomé parfait de spin 1/2, $\theta_{CW} = J$:

$$J = 150 \pm 5 \text{ K}$$

L'ajustement nous fournit aussi la valeur de la constante de Curie $C = 0.43(3)$ K cm³/mol Cu. Ceci nous permet d'estimer la valeur du moment effectif du Cu²⁺ $p_{eff} = 1.85$, en bon accord avec la valeur expérimentale de 1.9 donnée dans la littérature [Ashcroft et Mermin (1976)].

Basse température

Si le régime de haute température de l'Herbertsmithite est bien compris, la partie basse température soulève de nombreux problèmes d'interprétation. En dessous de 30 K, χ augmente fortement quand T diminue sans aucun signe de transition au dessus de 2 K. Deux explications différentes ont été proposées pour expliquer ce comportement :

1) la forte augmentation de χ à basse température est due à la présence de défauts magnétiques dans le système. La contribution des défauts se rajoute ainsi au terme intrinsèque aux plans kagomé.

2) la susceptibilité mesurée est intrinsèque aux plans kagomé, et l'augmentation de χ est due à l'interaction de Dzyaloshinsky-Moriya (DM), autorisée par la symétrie structurale. Cette proposition a été faite pour justifier des mesures de μ SR en configuration transverse par [Ofer *et al.* (2006)] qui devrait à priori donner la susceptibilité des plans kagomé et qui aurait une évolution très similaire à χ_{macro} . Nous verrons plus loin que ces données présentent de nombreux problèmes d'interprétation, mais, toutefois, la prise en compte d'un terme de DM dans l'Hamiltonien reste justifiée.

Défauts

Dans un simple modèle de défauts non couplés ayant un spins $\frac{1}{2}$ paramagnétique on écrit la susceptibilité comme la somme du terme intrinsèque au réseau kagomé (supposé constant à basse température) et d'impureté (paramagnétique) :

$$\chi = \frac{C'}{T} + \chi(T)$$

La figure 4.20 montre la courbe expérimentale χ en fonction de $1/T$, ainsi que l'ajustement

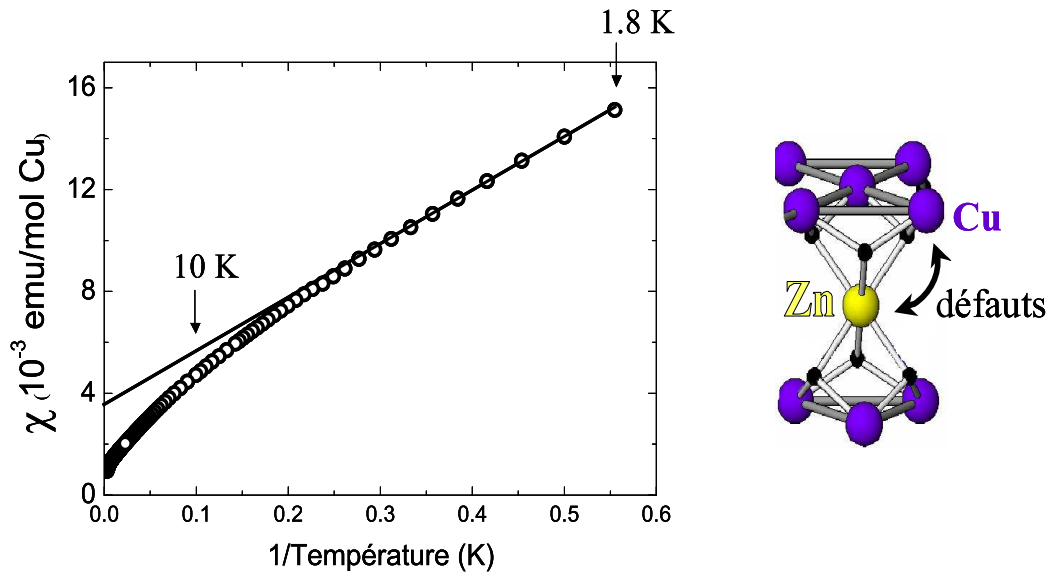


FIG. 4.20 – χ en fonction de l'inverse de la température. La ligne continue est un ajustement en $C/T + \chi_0$, en supposant que les défauts dominent le régime de basse température de la susceptibilité. Selon ce modèle l'on trouve 5 % de spins paramagnétiques de spin $\frac{1}{2}$.

fait à partir du modèle présenté plus haut, qui donne environ 5 % pour le taux d'impureté magnétique dans le système. Ce résultat a été confirmé par des mesures de susceptibilité macroscopique jusqu'à très basse température (100 mK) par [Bert *et al.* (2007)]. La validité de cet affinement reste tout de même limitée à une petite plage de température entre 1.8 et 5 K. Notons que l'hypothèse des défauts libres n'est pas forcément remplie dans le cas réel, car nous savons qu'au moins deux types de défauts participent à la susceptibilité : hors plan (qui peuvent intuitivement être supposés libres) et dans le plan (dont l'influence est plus difficile à prédire).

Dans d'autres composés, comme SCGO ou la Volborthite, la présence d'une augmentation de la susceptibilité à basse T a été associée avec la présence de défauts paramagnétiques dans le système, mais dans ce cas les défauts à considérer étaient uniquement ceux des plans (lacunes non magnétiques).

Des calculs de diagonalisation exacte ont été effectués par [Misguich et Sindzingre (2007)] sur des échantillons de taille finie de 18, 24 et 36 sites. La figure 4.21 montre la dépendance en $k_B T/J$ de la susceptibilité intrinsèque aux plans kagomé (lignes continues). Ces courbes sont indicatives d'une susceptibilité intrinsèque qui augmente quand la température diminue, passe ensuite par un maximum et diminue enfin à basse T . Toutefois, la température du maximum est fortement dépendante de la taille de l'échantillon, et la plus basse valeur est réalisée pour le système de plus grande taille. De plus, les trois courbes ne se rejoignent qu'au dessus de $0.2 J$, ce qui fixe une borne inférieure de la validité du calcul.

La figure 4.21 présente aussi la comparaison entre les calculs théoriques et les données expérimentales de Helton *et al.* (en pointillé). La différence entre les deux est attribuée par les auteurs à la présence de défauts qui interagissent faiblement entre eux. Dans ce cas χ_{macro} s'écrit :

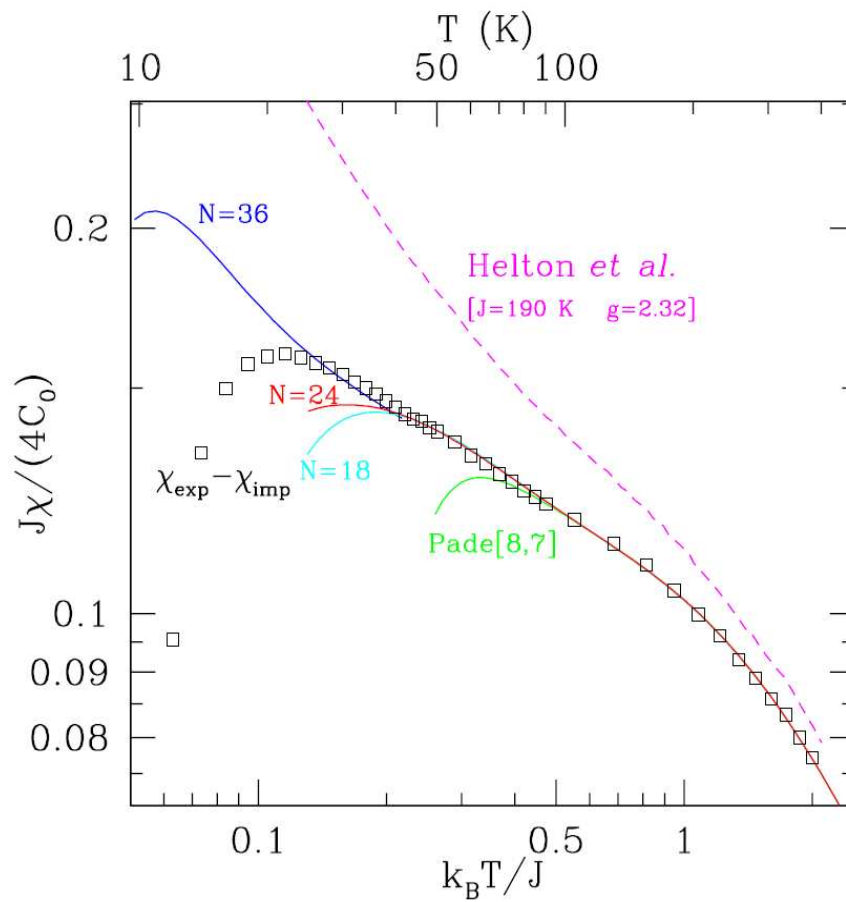


FIG. 4.21 – Susceptibilité des plans kagomé obtenue par diagonalisation exacte ($N =$ nombre de sites utilisé pour le calcul) [Misguich et Sindzingre (2007)]. La courbe en pointillé représente la susceptibilité macroscopique par Helton *et al.* La différence entre les calculs théoriques et la courbe expérimentale est attribuée par les auteurs à la présence de défauts. Les carrés ouverts sont obtenus en soustrayant leur contribution de χ_{macro} .

$$\chi_{macro} = \chi_{kago} + \frac{x C_0}{T + \theta_{imp}}$$

où x est la concentration de défauts, C_0 la constante de Curie, et θ_{imp} décrit le faible couplage entre les impuretés magnétiques. L'ajustement donne $J = 190$ K, $x \sim 3.7$ %, $C_0 = 0.504$ K cm³/mol_{Cu} et $\theta_{imp} = -6.1$ K. Cette dernière valeur est indicative d'un couplage ferromagnétique entre les défauts, du même ordre de grandeur que la température de transition ferromagnétique dans la Clinoatacamite. En soustrayant la contribution des défauts de χ_{macro} l'on obtient la courbe représentée sur la figure 4.21 par des carrés ouverts.

Interaction de Dzyaloshinsky-Moriya

Rigol et Singh attribuent l'augmentation de χ_{macro} à l'interaction de Dzyaloshinsky-Moriya (voir chapitre I). Les auteurs calculent la susceptibilité intrinsèque du réseau kagomé en incluant les termes D_z et \mathbf{D}_{\parallel} par diagonalisation exacte sur des systèmes à 12 et 15 spins. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure 4.22 b) en fonction de T/J de 0.25 à 1.75, par comparaison avec χ_{macro} et χ_{kago} (susceptibilité intrinsèque sans termes de DM). Ici $J = 170$ K, donc les valeurs correspondent à la plage de températures 43 K - 300 K. Les deux courbes illustrées sont les plus rapprochées de χ_{macro} et ont été obtenues pour $\mathbf{D}_{\parallel} = 0.3 J$, $D_z = -0.15 J$ et $D_z = -0.3 J$ respectivement.

Ces valeurs sont relativement grandes en comparaison avec d'autres composés du même type. Par exemple, dans la famille des Jarosites, des matériaux formés par empilement de plans kagomé, le système à base de Fe (spin $S = \frac{5}{2}$) $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ est caractérisé par $\mathbf{D}_{\parallel} = 0.062 J$ et $D_z = -0.062 J$ [Matan *et al.* (2006)]. Ce composé se gèle à basse température, avec une configuration de spins à 120°. La raison invoquée pour l'apparition de l'ordre dans ce composé est justement l'interaction DM, or elle est bien inférieure aux valeurs mentionnées plus haut pour l'Herbertsmithite. La Jarosite et l'Herbertsmithite se trouveraient dans la même région du diagramme de phase calculé par [Elhajal *et al.* (2002)] (chapitre I). Cependant, ce diagramme a été construit pour des spins classiques. Les fluctuations quantiques plus prononcées pour l'Herbertsmithite pourraient détruire l'ordre prédit dans le cas classique.

μSR en configuration transverse

[Ofer *et al.* (2006)] ont mesuré le "déplacement de raie" K par μSR en configuration transverse, présenté en fonction de la température en échelle semi-logarithmique sur la figure 4.22. Les mesures ont été prises sous 6000 G dans la plage de températures 60 mK - 200 K. Sur cette figure le "déplacement" est mesuré par rapport au référentiel tournant (gauche). Nous avons rajouté une deuxième échelle qui correspond au "déplacement" dans le référentiel du laboratoire, plus utilisé dans la littérature et qui donne des valeurs 20 fois inférieures. Lorsqu'on abaisse la température, K augmente et sature en dessous de 0.3 K autour de la valeur de 0.4 %, une variation très similaire à celle de la susceptibilité macroscopique. Les auteurs suggèrent que le muon sonde ainsi la susceptibilité intrinsèque du réseau kagomé, proportionnelle à K . Implicitement, ils supposent l'existence d'un couplage hyperfin dominant car le couplage dipolaire ne donne pas de déplacement moyen (trace nulle). La susceptibilité macroscopique serait donc intrinsèque aux plans kagomé, interprétation qui néglige complètement l'effet des défauts dans le système. Cette affirmation a déterminé Rigol et Singh à attribuer l'augmentation de χ à basse température à un terme de DM dans l'Hamiltonien. Toutefois,

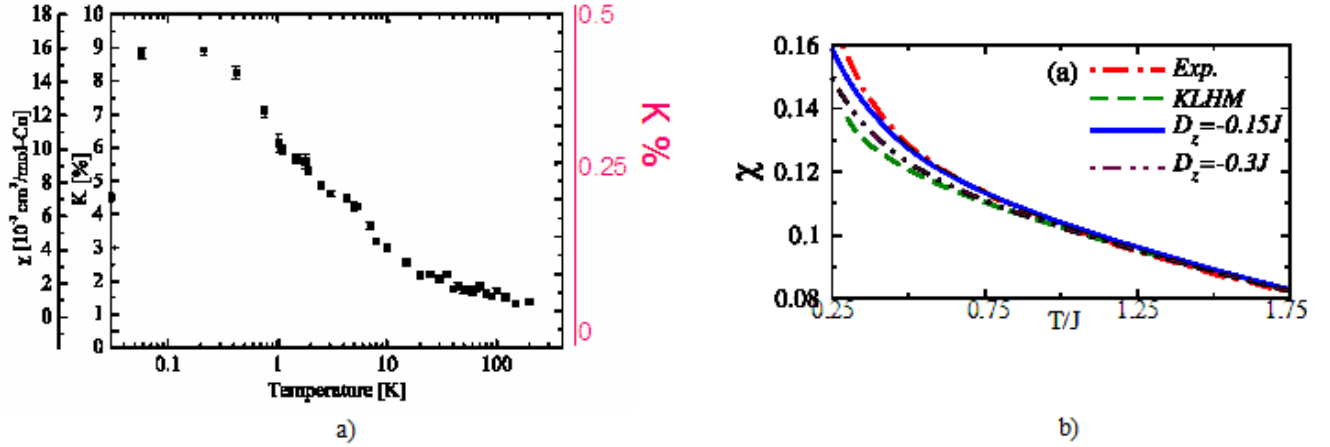


FIG. 4.22 – a) Déplacement de raie en fonction de la température par des mesures de μ SR en configuration transverse [Ofer *et al.* (2006)]. b) Susceptibilité macroscopique de l'Herbertsmithite comparée à la susceptibilité du réseau kagomé pour différentes valeurs des termes DM par [Rigol et Singh (2007)].

les valeurs mesurées de K sont faibles et des effets habituellement négligés pourrait en exister. Les auteurs ne prennent pas en compte un possible couplage dipolaire entre le muon et des défauts à plus longue distance et qui pourrait éventuellement induire une augmentation de K à basse température. Aussi, une "marche d'escalier" est visible sur la courbe $K(T)$ vers 6 K, que ce modèle n'explique pas. Il faut noter que le "déplacement" K dépend fortement du champ appliqué¹, ce qui pose question sur la nature de la grandeur mesurée. A l'heure actuelle ces mesures et leur interprétation font toujours l'objet des débats.

4.2.2 Chaleur spécifique

Des mesures de chaleur spécifique par [Helton *et al.* (2007)] dans plusieurs champs magnétiques de 0 à 14 Tesla sont présentées sur la figure 4.23 a).

La chaleur spécifique mesurée est la somme de plusieurs contributions : une intrinsèque au plans kagomé, une correspondant aux phonons (indépendante du champ), et une contribution éventuelle des défauts. Dû à la difficulté de synthétiser un composé isostructural non-magnétique, la contribution des phonons ne peut pas être soustraite.

Dans le régime de basse température, la chaleur spécifique est fortement dépendante du champ magnétique appliqué. En particulier un champ supérieur à 10 T induit une réduction dramatique de C en dessous de 3 K. Cette variation de C avec le champ appliqué suggère son origine magnétique dans le régime de basse température. Comme plus haut pour la susceptibilité, la contribution intrinsèque ou celle des défauts peuvent être invoquées.

Des mesures de chaleur spécifique sur SCGO par [Ramirez *et al.* (2000)] montrent une variation en T^2 à basse température et une très faible dépendance du champ magnétique appliqué, même pour des valeurs aussi importantes que 11 Tesla. Ces résultats sont en excellent accord avec des calculs théoriques de [Sindzingre *et al.* (2000)] sur un réseau kagomé de spin

¹O. Ofer, colloque ICTP, Trieste, août 2007

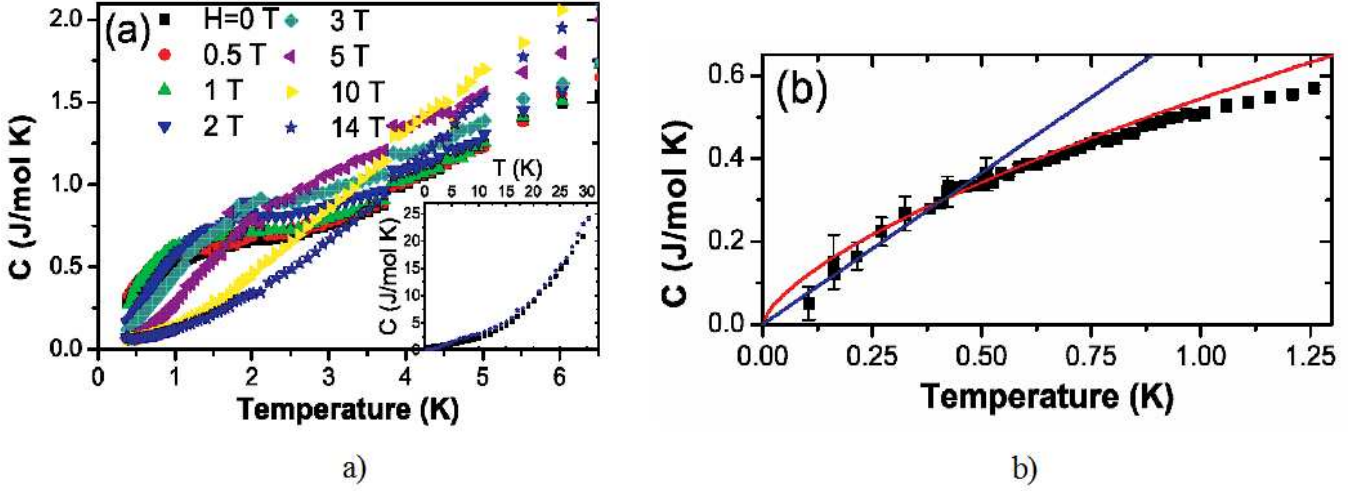


FIG. 4.23 – a) Mesures de chaleur spécifique sous champ magnétique appliqué de 0 à 14 Tesla par [Helton *et al.* (2007)]. Insert : $C(T)$ jusqu'à 30 K pour 0 et 14 Tesla. b) $C(T)$ en champ magnétique nul dans le régime de très basse température.

$\frac{1}{2}$ à 18 et 36 spins. Ces calculs sont exacts numériquement, mais ne sont valables qu'au dessus d'environ $0.015 J$ (~ 2 K dans le cas de l'Herbertsmithite), dû aux effets de taille finie.

La figure 4.23 b) présente l'évolution de C à très basse température, entre 0.106 et 1.25 K, sans champ extérieur appliqué. C diminue quand $T \rightarrow 0$ avec une courbure négative, en loi de puissance avec un exposant inférieur à 1. Les lignes continues sont des ajustements linéaires et en $C \sim T^\alpha$ où $\alpha \simeq \frac{2}{3}$. Ce comportement est inattendu vu la variation en T^2 invoquée plus haut. Cependant, par cet affinement les auteurs supposent implicitement que la dépendance observée est intrinsèque au réseau kagomé, car ils ne soustraient pas un terme de défauts éventuel.

[de Vries *et al.* (2007)] attribuent quant à eux la variation avec le champ de la chaleur spécifique à la présence de défauts dans le système. La figure 4.24 a) montre plusieurs de ces courbes en champs de 0 à 9 Tesla, qui sont en bon accord avec celles de Helton *et al.* L'insert de cette figure représente la courbe $\Delta C/T = (C(0 \text{ Tesla}) - (9 \text{ Tesla}))/T$ en fonction de T jusqu'à 14 K, pour deux échantillons, de teneurs en Zn $x = 1$ et $x = 0.8$. L'intérêt de soustraire les deux courbes est de mettre en évidence les effets des défauts seuls, sans le terme des phonons et le terme intrinsèque, supposé indépendant de H . La forme de la courbe obtenue est attribuée à une anomalie de Schottky due aux défauts entre plans kagomé. En supposant des spins libres paramagnétiques avec $S = \frac{1}{2}$, ceci correspondrait à 6 - 7% taux de substitution des Cu dans le plan kagomé par des Zn non magnétiques. Le taux de défauts obtenu est le même pour les deux teneurs en Zn étudiées, qui s'accorde bien avec l'estimation issue de l'analyse en terme de défauts de la susceptibilité à basse température. Après soustraction de la contribution des défauts on trouve une variation de C en $T^{1.3}$ par un ajustement jusqu'à 10 K. Néanmoins, un épaulement typique de l'anomalie de Schottky persiste sur cette courbe autour de 2 K, dont l'ajustement ne rend pas compte. Les auteurs invoquent l'interaction entre les impuretés magnétiques et/ou l'effet des lacunes non magnétiques dans le plan kagomé comme explication, mais il reste que l'énergie estimée des doublets paramagnétiques est non nulle pour $H = 0$.

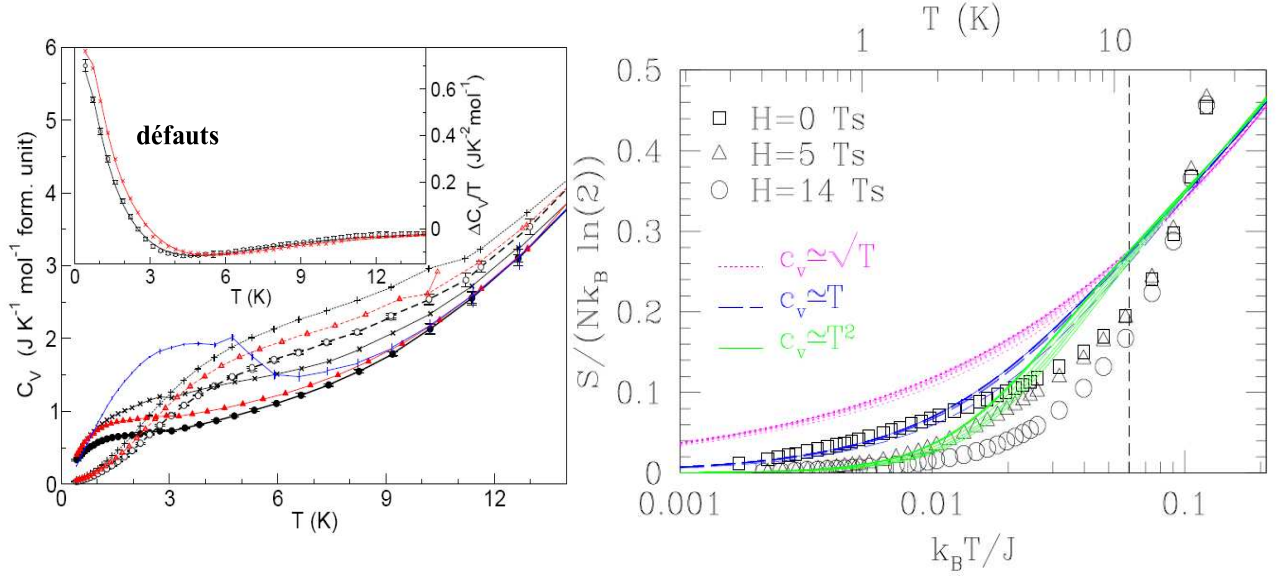


FIG. 4.24 – a) Mesures de chaleur spécifique par [de Vries *et al.* (2007)] Insert : $\Delta C/T$ pour deux échantillons de composition $x = 1$ et $x = 0.8$. b) Entropie calculée à partir des mesures de [Helton *et al.*] (cercles ouverts) et théoriquement (courbes continues).

[Misguich et Sindzingre (2007)] ont estimé théoriquement la dépendance en température de la chaleur spécifique et de l'entropie $S = \int_0^T C(t)/t dt$. Dans le régime de haute température, C est donnée par les développements en série de Elstner et Young jusqu'à l'ordre 17. Dans le régime de basse température, où cette méthode n'est plus applicable, les calculs de diagonalisation exacte sont aussi fortement dépendants de la taille du système de spins. Motivés par les ajustements de basse T de Helton *et al.*, ils ont attribué à C une variation en T^α avec différentes valeurs de $\alpha = 2, 1$ ou 0.5 . Enfin, la fonction ainsi construite doit remplir les conditions : 1) $\int_0^\infty C(T)/T dT = Nk_B \ln(2)$ et 2) $\int_0^\infty C(T) dT = -Ne_0$, où e_0 est l'énergie de l'état fondamental par site et N le nombre de sites. Pour cela les auteurs font l'estimation $e_0/J = 2 < 0 \mid \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \mid 0 \rangle = -0.44$.

La figure 4.24 b) montre la dépendance en température de $k_B T/J$ de l'entropie pour chacun des trois coefficients α , par comparaison avec les courbes expérimentales de Helton *et al.* sous $H = 0, 5$ et 14 Tesla. On voit qu'au dessus d'environ $k_B T/J = 0.06$, l'entropie calculée, qui devient pratiquement indépendante du coefficient α utilisé, est nettement supérieure aux valeurs expérimentales. La soustraction des phonons et de l'éventuelle contribution des défauts, ne peut qu'abaisser encore plus les points expérimentaux et rendre la différence encore plus marquée. Ceci pousse les auteurs à suggérer la présence d'interactions supplémentaires comme par exemple DM et/ou le couplage des défauts avec le plan kagomé, qui pourraient geler les degrés de liberté des spins dans certaines direction et ainsi diminuer l'entropie du système. Notons toutefois que la présence de défauts s'associe avec l'apparition de lacunes non magnétiques dans le plan kagomé, ce qui engendre une baisse de l'entropie du système.

4.2.3 Dynamique sondée par μSR

Pour suivre la relaxation d'origine électronique, nous avons effectué des mesures en température sous un champ magnétique longitudinal de 80 Gauss. Les courbes obtenues pour l'échantillon deutéré entre 47 mK et 4 K sont présentées sur la figure 4.25 a), en comparaison avec la courbe obtenue en champ nul à 47 mK. La relaxation, très faible à 4 K, devient plus importante lorsque on abaisse la température. L'ajustement de ces courbes avec une exponentielle étirée a permis d'estimer quantitativement le taux de relaxation λ . La figure 4.25 b) donne son évolution en fonction de la température sur une échelle semi-logarithmique. Lorsqu'on abaisse la température, λ augmente et puis sature en dessous de 400 mK. L'augmentation du taux de relaxation survient autour de 1 K et correspond à un ralentissement des fluctuations électroniques.

Pour $x = 0.66$ le taux de relaxation présente le même type d'évolution (figure 4.25, b) que pour $x = 1$. La valeur plus élevée du plateau par rapport à $x = 1$ met en évidence un ralentissement plus important de la dynamique électronique dans ce système, bien que l'effet reste faible. Pour comparaison, la figure 4.26 présente l'évolution du taux de relaxation en fonction de la température pour la Volborthite pure et substituée avec du Zn. Comme pour l'Herbertsmithite, λ augmente lorsqu'on abaisse la température et sature en dessous de 2 K. Dans le composé pur, le taux de relaxation vaut environ $5 \mu\text{s}^{-1}$, valeur très supérieure à celle de $0.05 \mu\text{s}^{-1}$ obtenue pour l'Herbertsmithite. Il faut noter que le fort ralentissement observé dans le cas de la Volborthite ou des bi-couches kagomé s'associe avec l'apparition d'un état gelé désordonné type verre de spin, absent pour l'Herbertsmithite.

Des moments magnétiques électroniques qui créent un champ magnétique H_{fluct} fluctuant à la fréquence ν induisent une dépolarisation exponentielle du muon. Le taux de relaxation de ce processus dépend de ν , H_{fluct} , et H_{long} (champ longitudinal appliqué) suivant la formule :

$$\lambda = \frac{2\gamma_\mu^2 H_{fluct}^2 \nu}{\nu^2 + \gamma_\mu^2 H_{long}^2}$$

Par un ajustement des courbes $P(t)$ à 80 et 2500 G à 50 mK nous trouvons $\nu \simeq 150$ MHz et $H_{fluct} \sim 20$ G. La valeur du champ fluctuant est beaucoup plus faible que celle d'environ 500 G obtenue pour le champ statique dans la Clinoatacamite, ou bien par rapport à l'ordre de grandeur du champ dipolaire créé par un moment électronique de Cu au site d'oxygène (environ 2300 G). Il apparaît donc que le léger changement de dynamique autour de 1 K est probablement marginal et masque le signal encore plus faible correspondant à la majorité des moments électroniques de Cu. Ces derniers pourraient être dans un état paramagnétique fortement fluctuant comme à plus haute température et donnant une relaxation exponentielle très faible ou encore dans un état singulet, par exemple de type RVB, ne donnant aucune relaxation. Dans ce dernier cas, on attendrait une transition d'un état paramagnétique haute température vers l'état singulet de basse température. Nous avons suivi le taux de relaxation sur une très large gamme de température entre 1.2 et 300 K, sans détecter de changement dans le régime des fluctuations. Cependant, une telle transition est difficile à identifier par μSR car les deux régimes dépolarisent peu le muon.

Il est donc naturel d'attribuer la relaxation de $0.05 \mu\text{s}^{-1}$ observée à très basse température aux défauts magnétiques de l'Herbertsmithite, c'est-à-dire au Cu en substitution sur le site Zn hors plan. Une étude récente par mesure d'aimantation a d'ailleurs montré l'existence d'une énergie d'interaction pour ces défauts de l'ordre de 1 K [Bert *et al.* (2007)].

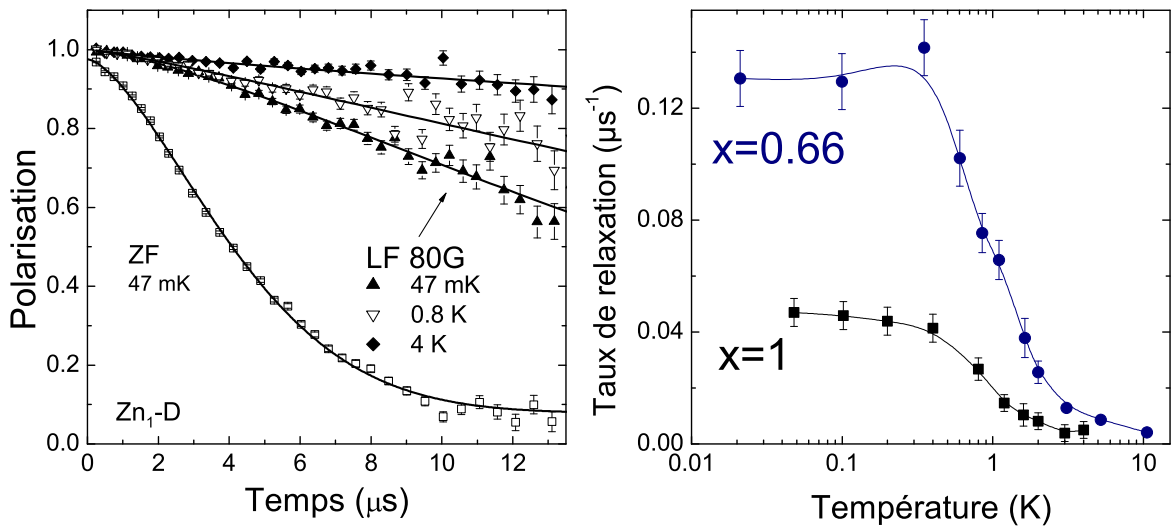


FIG. 4.25 – a) Évolution des courbes $P(t)$ pour l'échantillon $x = 1$ deutéré, en champ nul et sous un champ longitudinal de 80 Gauss par [Mendels *et al.* (2007)]. b) Taux de relaxation obtenu à partir des courbes de relaxation, pour les échantillons $x = 1$ et $x = 0.66$. Le ralentissement de la dynamique associé à l'augmentation du taux de relaxation en dessous de 1 K est plus prononcé pour $x = 0.66$.

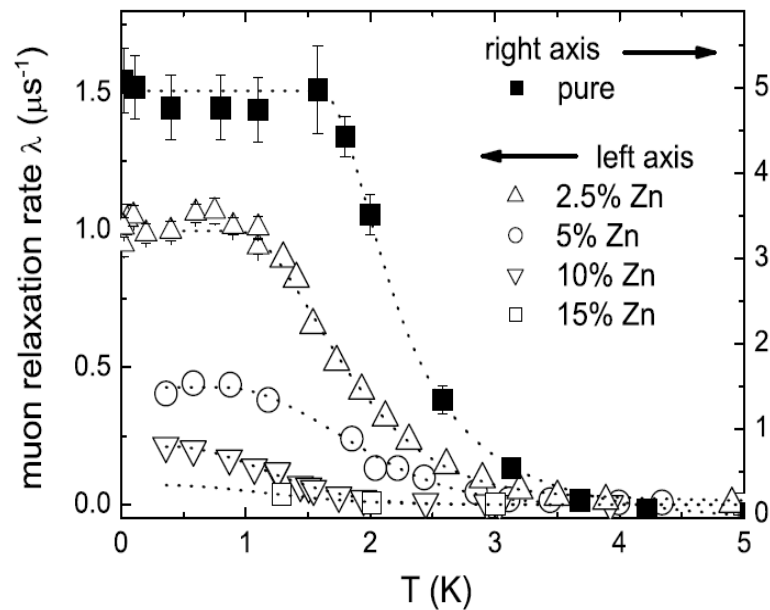


FIG. 4.26 – Taux de relaxation en fonction de la température pour la Volborthite pure et substituée Cu/Zn, par [Bert *et al.* (2004)].

Dans une image purement RVB, une explication alternative consiste à attribuer la relaxation observée à basse température aux excitations spinons déconfinés propres à ce fondamental singulet. Les muons ne ressentent ces excitations que lorsqu'elles sont à proximité, pendant un laps de temps court, ce qui conduit à un champ fluctuant effectif faible. Ce scénario a été initialement proposé dans le cadre de l'étude des bi-couches kagomé SCGO et BSZCGO afin de rendre compte de la forme Gaussienne des courbes de relaxation à basse température, sur le plateau dynamique [Bono *et al.* (2004)a, Uemura *et al.* (1994)]. Dans cette image, il nous faut supposer que le gap singulet-triplet est très faible $\lesssim 50 \text{ mK} = J/3000$ afin de peupler l'état triplet, même à notre température d'expérience la plus faible.

4.3 Conclusion

Nous avons consacré ce chapitre à la présentation de la famille des Paratacamites, dont le composé kagomé structuralement parfait $Zn_1Cu_3(OH)_6Cl_2$ fait partie.

Nous avons montré que dans cette famille le composé parent est constitué d'empilements de tétraèdres de Cu distordus, tandis que les autres membres de la famille sont obtenus en remplaçant le Cu apical par du Zn non magnétique. Au dessus de $x = 0.33$, la structure devient symétrique et pour l'Herbertsmithite, on obtient idéalement des plans kagomé structuralement parfaits et complètement découplés.

Nous avons passé en revue les études existantes à ce jour sur les Paratacamites, des mesures macroscopiques (aimantation, chaleur spécifique) et locales (μSR), par comparaison avec des calculs théoriques.

Les études de μSR montrent que lorsque la teneur en Zn varie de 0 à 1, le système passe progressivement d'un comportement gelé à basse température vers un état dynamique, dominé par des fluctuations paramagnétiques au dessus de $x = 0.66$. L'Herbertsmithite est ainsi le premier composé kagomé qui ne présente aucun signe de transition vers un état ordonné ou gelé jusqu'à une température inférieure à $4 \times 10^{-4} J$. L'état fondamental fluctuant des composés de teneur supérieure à $x = 0.66$ met en évidence le caractère robuste de la dynamique face au possible couplage entre les plans kagomé.

Un aspect important qui ressort des études expérimentales est la présence de défauts dans le système, issus du mélange entre le Cu du plan et le Zn hors plan. Ceci crée une lacune non magnétique dans le plan kagomé, et induit un couplage entre plans par le rajout d'un ion de Cu^{2+} à la place d'un Zn^{2+} . Les défauts seraient responsables de l'augmentation de la susceptibilité macroscopique à basse température et éventuellement du caractère basse T de la chaleur spécifique. On estime à 5-10 % le taux de défauts non magnétiques dans le plan kagomé à partir des résultats d'affinement neutrons, aimantation et chaleur spécifique.

Enfin, des calculs théoriques montrent que l'interaction de Dzyaloshinsky-Moriya, autorisée par la symétrie structurale, pourrait jouer un rôle important dans le cas de l'Herbertsmithite. La valeur de cette interaction reste toutefois à estimer par des mesures expérimentales.

Dans le chapitre suivant nous montrons que la RMN de l'oxygène 17 permet d'apporter des informations sur la susceptibilité locale des composés et permet de sonder séparément comportement intrinsèque et comportement des défauts.

Chapitre 5

RMN de l'oxygène ^{17}O dans l'Herbertsmithite

5.1 Comparaison des sondes nucléaires

Les premières expériences de RMN dans les composés frustrés ont été assez tardives. Elles sont en général complexes car ces composés présentent des raies larges en raison de nombreux défauts magnétiques. Toutefois, elles ont permis dans certains cas de s'affranchir au travers des mesures de déplacement de raie de la contribution des défauts qui domine la susceptibilité macroscopique à basse température. Force des couplages, largeur de raie sur des poudres et bien sûr localisation de la sonde nucléaire sont des paramètres à prendre en considération pour réaliser le meilleur choix. L'Herbertsmithite est sans doute du point de vue de la RMN un système intéressant. En effet, trois de ces éléments constitutifs sont des sondes potentielles, le proton, le noyau du cuivre, et le chlore. A ces noyaux, il faut ajouter la possibilité d'enrichissement en ^{17}O qui ouvre la voie vers l'étude la plus fine. Nous avons tour à tour exploré le proton, le chlore puis l'oxygène et l'absence du signal du cuivre à haute température.

Le noyau d'oxygène est responsable du couplage par super-échange entre les moments électroniques de Cu, il est ainsi très bien placé pour sonder le magnétisme du plan kagomé. Cependant, l'isotope le plus abondant dans la nature, ^{16}O , ne possède pas de spin nucléaire, tandis que l'isotope ^{17}O de spin $5/2$ est présent en pourcentage très faible (environ 0.04%). Nos échantillons ont été enrichis à 50 % ^{17}O par la synthèse avec H_2^{17}O .

Avant de nous consacrer aux mesures de ^{17}O qui ont constitué le cœur de notre étude RMN sur la famille des Paratacamites, essentiellement sur l'Herbertsmithite [Olariu *et al.* (2007)], nous présenterons quelques caractéristiques des autres sondes nucléaires de ce système, le proton, le chlore, et le cuivre. Le spin et le facteur gyromagnétique de ces noyaux sont donnés dans le tableau 5.1. La figure 5.1 met en évidence leurs positions par rapport aux plans kagomé.

Le proton. Le proton possède un spin nucléaire $1/2$. Il ne présente donc pas d'effets quadrupolaires. C'est le noyau de plus grand facteur gyromagnétique parmi tous les éléments, et donne un excellent signal en RMN. Nous avons travaillé par balayage de champ en utilisant la technique point-par point à la fréquence de 64.18 MHz, correspondant au champ de référence de 1.5074 T. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 5.1 b). Les spectres ne se

	^{17}O	^{35}Cl	^{37}Cl	^1H	^{63}Cu	^{65}Cu
I	$5/2$	$3/2$	$3/2$	$1/2$	$3/2$	$3/2$
$\gamma/2\pi$ (MHz/T)	5.77186	4.17166	3.47282	42.57551	11.28436	12.08839
$Q(10^{-28}\text{m}^2)$	2.6×10^{-2}	0.1	0.079	0	0.211	0.195

TAB. 5.1 – Spin, facteur gyromagnétique et moment quadrupolaire des différentes sondes nucléaires.

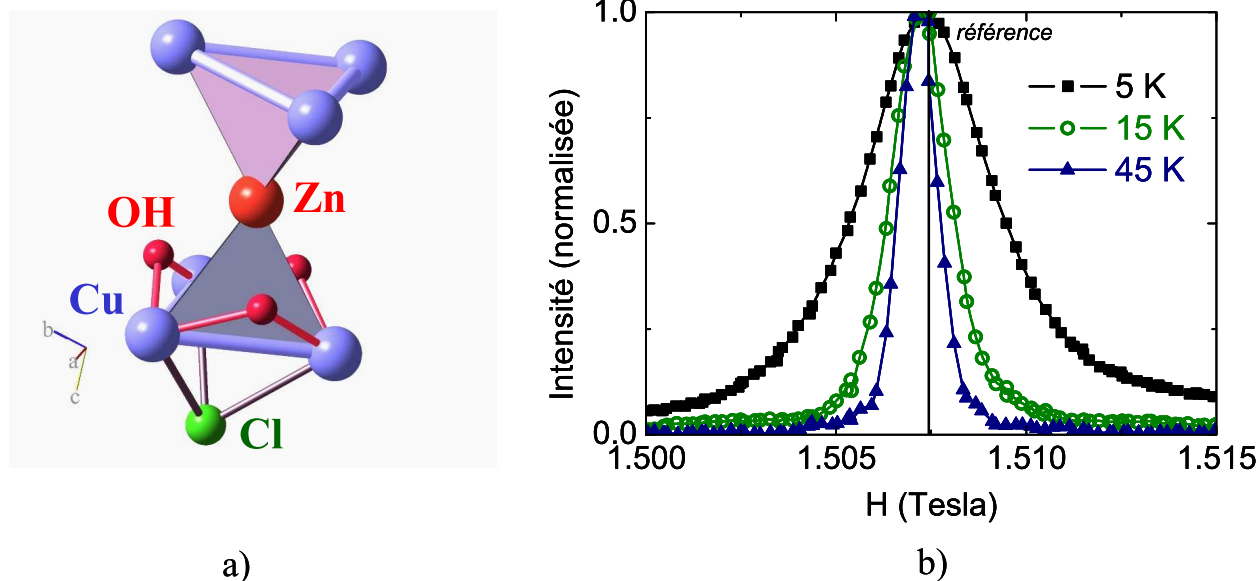


FIG. 5.1 – a) Structure de l'Herbertsmithite qui met en évidence les positions des différentes sondes nucléaires par rapport aux plans kagomé. Deux triangles de Cu dans des plans successifs sont représentés, en alternance avec des noyaux de Zn et de Cl. Des groupements OH sont reliés à deux ions de Cu aux sommets des triangles. b) Spectres de RMN du proton à plusieurs températures. L'absence de déplacement de la raie indique l'absence du couplage hyperfin entre le Cu et ^1H .

déplacent pas en température, ce qui indique l'absence de couplage hyperfin entre le proton et le cuivre. Ce noyau ne nous fournira donc pas d'information sur la susceptibilité des plans kagomé.

Bien que nous n'ayons pas mené une étude approfondie, la symétrie du spectre et son élargissement laissent à penser qu'elles sont dues aux sites paramagnétiques distribués aléatoirement et associés aux défauts tels que nous les avons décrits dans le chapitre précédent. A ce titre, la RMN du proton pourrait s'avérer être un moyen simple de caractériser le taux de substitution Zn/Cu, impossible à mettre en évidence aux rayons X et apporter un outil précieux pour l'amélioration des synthèses.

Le chlore. Nous présentons ici quelques spectres du ^{35}Cl . Dans certains cas, nous avons étudié les deux isotopes qui confirment les valeurs des paramètres quadrupolaires, par ailleurs faciles à déterminer en raison de leur forte valeur que nous détaillons ci-dessous. Le Cl, de spin $3/2$ est placé au dessous d'un triangle de Cu. Nos mesures ont été effectuées par balayage de champ à la fréquence 23.9 MHz (référence à 5.7291 T). Deux spectres du ^{35}Cl obtenus

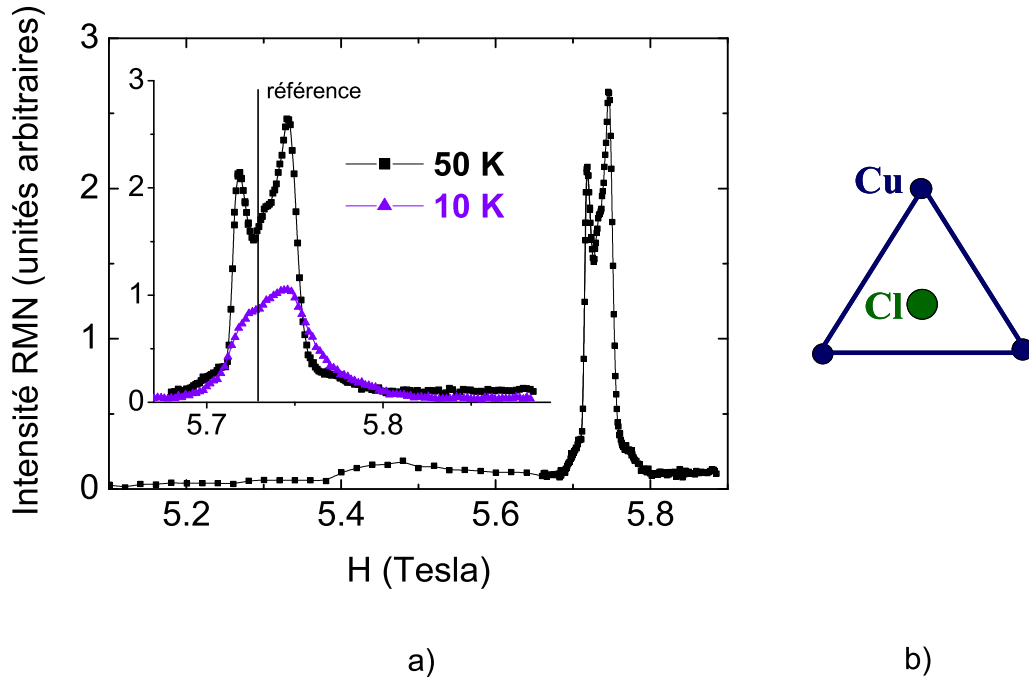


FIG. 5.2 – a) Spectres de RMN du ^{35}Cl à 50 et 10 K. La singularité qui apparaît autour de 5.4 T est le premier satellite quadrupolaire. b) Le Chlore est placé au dessous du centre d'un triangle de cuivre.

à 50 et 10 K sont présentés sur la figure 5.2. Sur le spectre à 50 K le signal de grande intensité correspond à la raie centrale, tandis que le signal de basse intensité étalé sur plus de 1 Tesla est dû à la moyenne de poudre sur les satellites quadrupolaires. La structure de la raie centrale, composée de deux pics et une discontinuité, est due à des effets de second ordre quadrupolaires très prononcés. L'écart d'environ 370 Gauss entre les deux pics nous fournit par ailleurs la valeur de la fréquence quadrupolaire $\nu_Q = 3.75$ MHz, en accord avec la position du satellite quadrupolaire. Notons que la position de la discontinuité correspond à la fréquence de Larmor et nous donne ainsi le déplacement de la raie par rapport à la référence. L'encart représente uniquement la raie centrale et met en évidence un déplacement de raie très faible, d'environ 0.06 % à 50 K. A 10 K la raie s'élargit, et il devient impossible d'indiquer la position de la discontinuité. Les spectres de ^{35}Cl ne permettent donc pas de suivre l'évolution en température du déplacement avec une précision suffisante.

[Ofer *et al.* (2006)] ont été les premiers à publier les études de RMN du Cl. Leurs spectres, aussi bien au niveau position et surtout élargissement sont en tous points semblables aux nôtres. Dans leur preprint, ils mettent l'accent sur les mesures de temps de relaxation longitudinal. Récemment, [Imai *et al.* (2007)] ont effectué des mesures statiques et dynamiques - avec une plus grande précision - sur poudre orientée. Pour cela, la poudre mélangée avec une colle a été placée dans un champ magnétique. Une petite fraction des grains d'Herbertsmithite a ainsi été orientée suivant l'axe c . Ceci a permis de s'affranchir de la moyenne de poudre dans cette direction. La raie correspondante étant beaucoup plus fine, il a été possible de suivre son déplacement en température sur une plus large gamme de températures. Cependant, en dessous de 50 K elle s'élargit et se noie dans le reste du spectre correspondant à la partie non

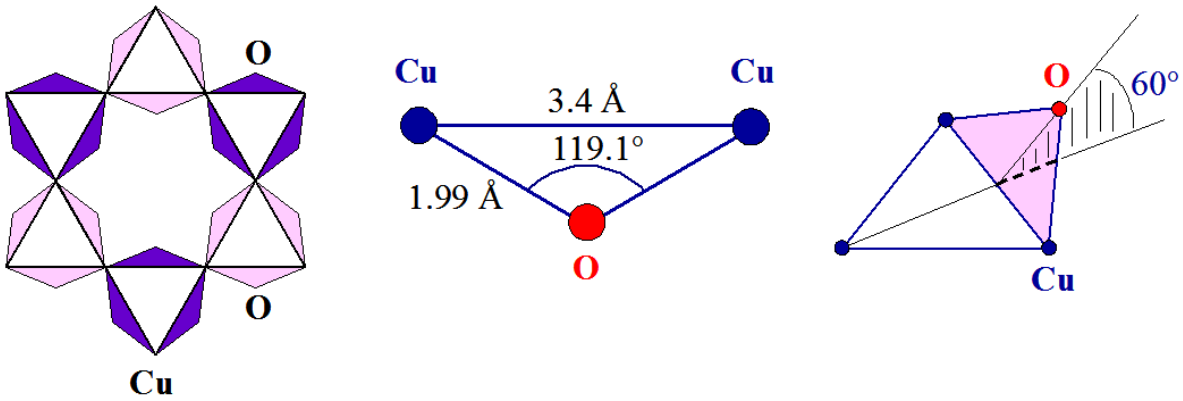


FIG. 5.3 – L'oxygène forme un angle de 60° avec le plan kagomé et se trouve au-dessus ou en dessous du plan, par alternance sur chaque triangle de l'étoile de David.

orientée, majoritaire dans leur échantillon. Nous présenterons les résultats ainsi obtenus plus loin au cours de ce chapitre.

Le cuivre. Ce noyau possède deux isotopes, ^{63}Cu et ^{65}Cu , de spin $3/2$. Des mesures de RMN et NQR (en champ nul) sur ces deux isotopes ont été effectuées en détail par [Imai *et al.* (2007)] entre 1.2 et 40 K. Au dessus de cette température la relaxation devient trop rapide pour que le Cu puisse être détecté par RMN. Dû à l'élargissement quadrupolaire de la raie il n'a pas été possible de suivre le déplacement, même sur poudre partiellement orientée. Les auteurs ont toutefois effectué des mesures de relaxation longitudinale dans cette gamme de température, que nous présenterons plus loin au cours du chapitre. Au cours de nos mesures sur ^{17}O , nous avons détecté le signal du Cu à basse température comme un épaulement de faible intensité à bas champ du spectre ^{17}O .

L'oxygène. C'est le noyau le mieux placé pour sonder le magnétisme des plans kagomé, car il est lié par couplage hyperfin à deux sites de Cu (figure 5.3). La longueur de la liaison Cu-O est de 1.99 \AA , et l'angle de la liaison est de 119.1° , responsable de l'interaction antiferromagnétique entre les spins [Shores *et al.* (2005)]. Du point de vue cristallographique il est important de noter qu'il n'y a qu'un seul site d'oxygène dans la structure.

Le valeur du spin nucléaire de $5/2$ implique la présence d'effets quadrupolaires. Notons que l'oxygène se trouve dans une position de symétrie très basse et on attend donc *a priori* une valeur de η différente de zéro. De plus, on ne peut pas exclure que les tenseurs de déplacement et quadrupolaire n'aient pas les mêmes axes principaux.

5.2 Détermination des paramètres de l'Hamiltonien nucléaire

5.2.1 Spectre à haute température

Afin de minimiser les effets quadrupolaires par rapport aux effets de déplacement associés à la susceptibilité et aussi de bénéficier de la meilleure sensibilité, nous avons travaillé au voisinage du champ maximum de notre dispositif. Les spectres ont été pris par balayage de champ à la fréquence fixe de 38.974 MHz, avec des séquences de pulses standard $\pi/2 - \tau - \pi$ et $\tau = 20 - 30 \mu\text{s}$.

La Figure 5.4 présente les spectres obtenus à haute température (300 K et 176 K). A 300 K l'élargissement d'origine magnétique est le moins important et permet de bien mettre en évidence la structure de la raie. Cependant, le rapport signal/bruit décroît quand la température augmente, de sorte qu'un temps très long (24h) a été nécessaire pour l'acquisition du spectre.

Le pic central est fortement déplacé par rapport à la référence représentée par une ligne verticale et correspondant à $H = 6.7524 \text{ T}$. Ceci confirme l'existence de couplage hyperfin entre l'oxygène et l'ion magnétique, car le déplacement chimique est généralement très faible dans ce type de composés, de l'ordre de 1000 ppm (voir section 1.3.2.) La raie placée sur la référence provient d'une petite fraction de phase parasite. Notons que notre échantillon n'a pas été lavé après la synthèse d'éventuelles composantes non-réagies, ce qui est sans doute l'origine de cette phase parasite. Ce signal disparaît à plus basse température, en dessous d'environ 150 K.

Notre analyse spectrale a été effectuée en deux temps ; le premier consiste à inspecter les ailes de la raie qui font intervenir de façon dominante les effets quadrupolaires du premier ordre. La partie centrale est plus compliquée à analyser car elle mélange effets quadrupolaires du deuxième ordre et anisotropie du tenseur de déplacement qui sont ici du même ordre de grandeur. L'analyse détaillée fait apparaître une singularité magnétique inexplicable dans le cadre d'un seul type de site oxygène, ce qui nous a conduit à l'attribuer naturellement aux O près des défauts de substitution Cu/Zn.

5.2.2 Ailes du spectre : détermination des paramètres quadrupolaires

Nous nous concentrons dans un premier temps sur les ailes du spectre, dans le but de déterminer les paramètres quadrupolaires. La figure 5.4, b) est un agrandissement de cette partie à 176 K, température à laquelle le signal est plus intense et à laquelle nous avons effectué des mesures de haute statistique. Deux paires d'épaulements indiqués par des flèches numérotées (1) et (2) sont visibles que nous avons attribué, à cause de l'écart par rapport à la raie centrale, aux effets quadrupolaires. Notons que nous avons bien vérifié, par des mesures de haute statistique, l'absence du signal au-delà. Pour se convaincre de l'origine quadrupolaire, nous avons effectué des mesures à deux fréquences de travail différentes d'un facteur 2 environ. Conformément aux formules présentées au chapitre II, la distance entre paires quadrupolaires ne dépend pas de la fréquence. Cet aspect reste vrai même si les tenseurs magnétique et quadrupolaire ne possèdent pas les mêmes axes principaux. En revanche, la distance entre singularités d'origine magnétique est proportionnelle à la fréquence de travail.

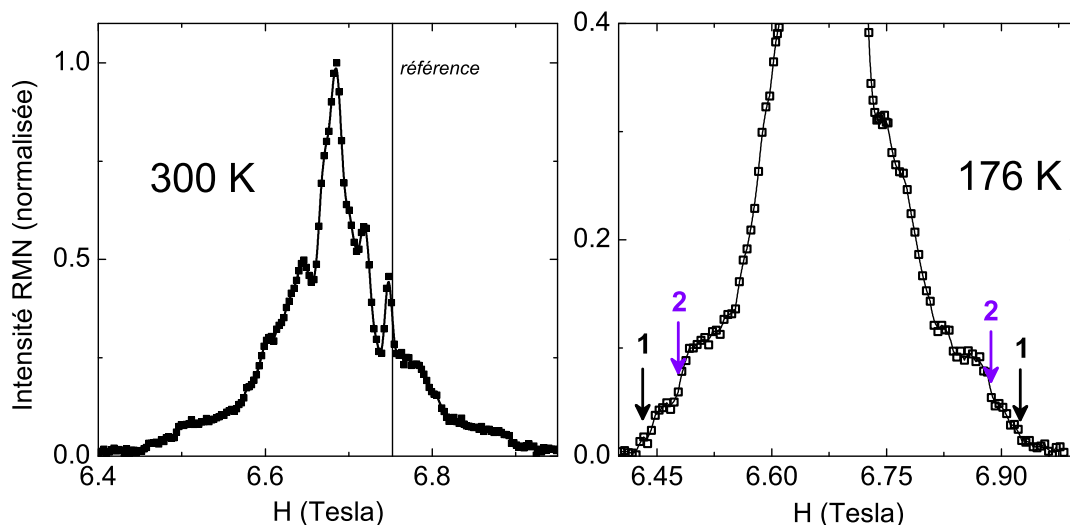


FIG. 5.4 – a) Spectre RMN obtenu à 300 K. La droite verticale représente la référence et correspond à $H = 6.7524$ T. b) Agrandissement des ailes du spectre à 176 K. La position des épaulements les plus éloignés de la raie centrale, indiqués par les flèches (1), sont espacés de $4\nu_Q/\gamma$ et nous fournissent une valeur de $\nu_Q \simeq 0.7$ MHz. Les épaulements indiqués par les flèches (2) sont espacés de $2(1 + \eta)\nu_Q/\gamma$, ce qui donne une valeur de $\eta \simeq 0.64$ (on se reportera au chapitre 2).

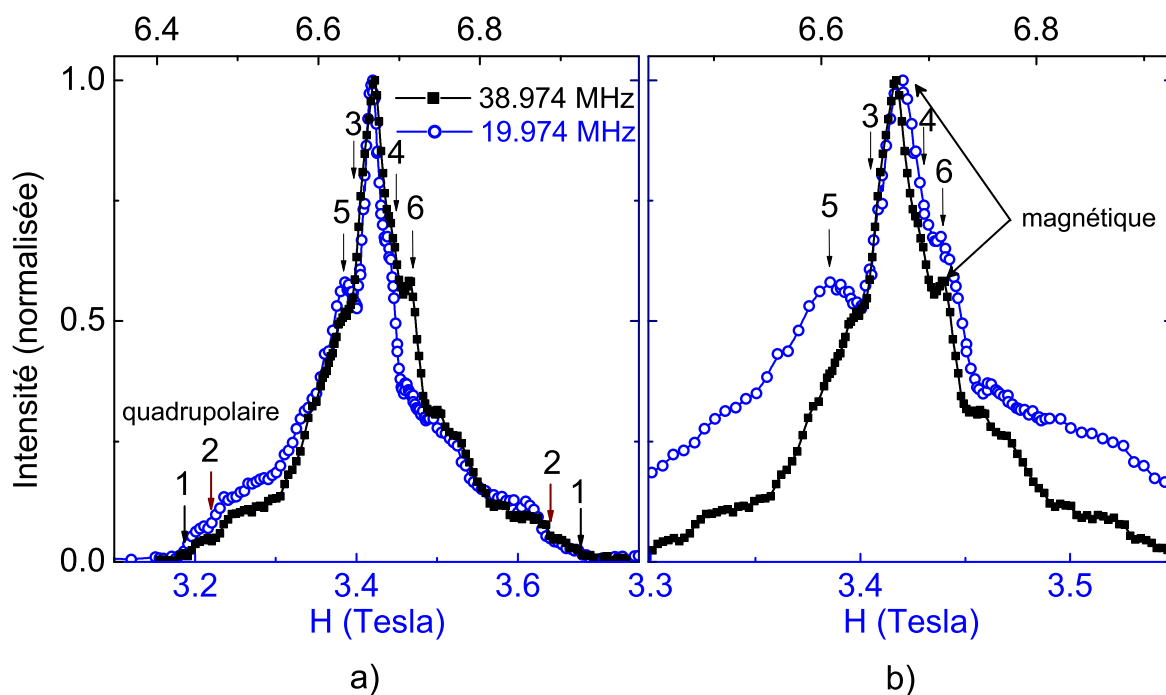


FIG. 5.5 – Comparaison des spectres obtenus à 176 K à 38.974 MHz et 19.974 MHz. a) Les deux spectres sont simplement traduits de façon à avoir recouvrement au niveau du pic central. Les singularités qui se superposent sur les deux graphes sont d'origine quadrupolaire. b) Les axes des champs sont normalisés par la fréquence de travail et il y a alors recouvrement des pics magnétiques.

La figure 5.5 a) présente les deux spectres obtenus à 176 K aux fréquences de travail 38.974 et 19.974 MHz, superposés sur le même graphe. Ici la largeur de la fenêtre en champ représentée est la même pour les deux spectres. Les deux paires d'épaulements (1) et (2) se recouvrent, la distance qui les sépare est donc indépendante de la fréquence de travail. Ceci confirme bien l'origine quadrupolaire de ces épaulements.

A partir des formules présentées au chapitre II, on déduit que la distance de séparation de 0.4850 T entre les épaulements numérotés (1) doit être égale à $4\nu_Q/\gamma$, ce qui nous permet d'estimer la fréquence quadrupolaire :

$$\nu_Q \simeq 0.70(3) \text{ MHz.}$$

Par un raisonnement similaire on trouve la valeur de η , sachant que l'écart entre les épaulements numérotés (2) est de $2(1 + \eta)\nu_Q/\gamma$:

$$\eta \simeq 0.64(1).$$

5.2.3 Partie centrale : identification d'un deuxième site

Nous nous concentrons maintenant sur la partie centrale du spectre. Le maximum de plus grande intensité correspond à la valeur du tenseur de déplacement suivant un de ses axes principaux. Deux épaulements notés (3) et (4) apparaissent de part et d'autre de la raie centrale. Comme précédemment, la superposition des spectres aux deux fréquences différentes permet d'identifier l'origine, magnétique ou quadrupolaire, de ces raies. Sur la figure 5.5 b) nous avons représenté en plus les deux spectres dans une fenêtre en champ proportionnelle à la fréquence de travail. Cependant, aucune des deux représentations ne permet d'identifier avec certitude l'origine de ces deux épaulements. Les valeurs des paramètres quadrupolaires sont compatibles avec la présence de satellites quadrupolaires à cet endroit. D'autre part l'interaction dipolaire avec les électrons de Cu engendre un élargissement de la raie, sans déplacement. A partir de la valeur du moment électronique de Cu et le champ dipolaire créé par les premiers voisins de Cu nous avons estimé cette largeur à environ $\sim 0.1\%$ soit 67 Gauss à 300 K. L'épaulement (3) peut donc être dû au couplage dipolaire. Les effets de second ordre quadrupolaire induisent quant à eux la séparation de la raie centrale en deux singularités écartées de 31 G à la fréquence de 38.974 MHz.

En dehors du pic central deux singularités marquées (5) et (6) sont visibles sur la figure 5.5. Dans ce cas les singularités magnétiques se recouvrent, mais pas les singularités quadrupolaires. On en déduit que la singularité (5) est d'origine quadrupolaire, tandis que la singularité (6) est d'origine magnétique.

Cependant, au chapitre II nous avons montré que le tenseur magnétique induit une raie centrale avec une structure formée d'un pic et deux épaulements (figure 2.7 a). Or, sur le spectre expérimental on distingue bien *deux pics* magnétiques différents. On conclut que le maximum (6) ne peut pas faire partie de la raie centrale. Il est forcément dû à la présence d'un autre site d'oxygène.

Nous avons attribué cette raie aux noyaux près des défauts, issus de la substitution des ions de Cu^{2+} du plan kagomé avec du Zn^{2+} non magnétique. L'existence des défauts a été discutée au chapitre précédent. Notons que l'oxygène est sensible majoritairement aux défauts du plan. Le couplage entre plans, médié par l'oxygène est très faible, ce qui indique un mauvais recouvrement entre les orbitales de Cu en position hors plan et O. A haute température le

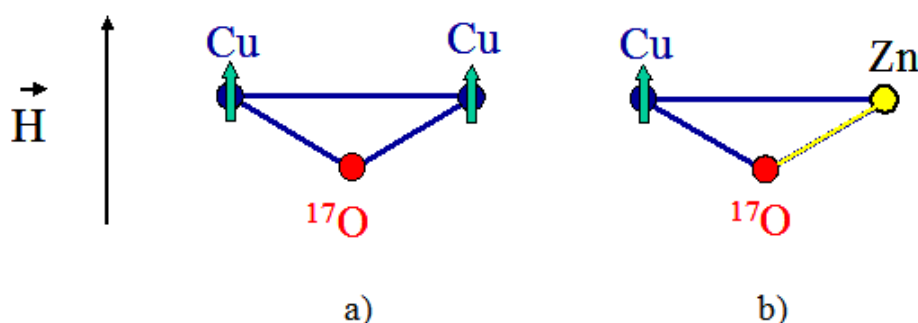


FIG. 5.6 – a) Oxygène couplé à deux Cu. b) l'oxygène près d'un défaut est couplé à un seul ion de Cu, l'autre étant remplacé par un Zn. Dans le régime paramagnétique le spin du Cu sera aligné suivant le champ magnétique appliqué et le champ local au site de l'oxygène sera divisé par deux.

site près d'un défaut sonde le spin électronique d'un seul ion de Cu. Le champ hyperfin sera ainsi divisé par deux par rapport au site d'oxygène entre deux Cu (figure 5.6). Ceci est un bon accord avec les valeurs trouvées pour le déplacement, de 1.02 % et 0.49 % respectivement à 300 K.

5.2.4 Simulations numériques

En connaissant les paramètres quadrupolaires et la valeur du déplacement suivant un des axes principaux (correspondant au maximum de la raie centrale), nous avons effectué des simulations numériques du spectre expérimental. Dans un premier temps nous nous sommes restreint pour simplicité aux calculs à un seul site.

Nous avons d'abord effectué des simulations en supposant que les tenseurs de déplacement et quadrupolaire avaient les mêmes axes principaux. Un résultat typique est représenté sur la figure 5.7 a) pour $K_{iso} = 1.3$ % et $K_{ax} = 0.1$ %. Cette simulation n'est pas satisfaisante, dans la mesure où certaines singularités ne sont pas à la même position que sur le spectre expérimental et l'intensité est sous-estimée à certains endroits du spectre. Notons que souvent dans le cas de simulations, il est difficile de reproduire exactement les intensités dans le cas où les temps de relaxation sont courts, car ils peuvent varier selon la transition étudiée. C'est la raison pour laquelle nous nous attachons plus aux positions des singularités qu'à leurs intensités.

Dans un deuxième temps nous avons pris en compte l'orientation relative des deux tenseurs. Par considération de symétrie le tenseur quadrupolaire possède un axe propre suivant la direction Cu-Cu des premiers voisins. Quant au tenseur magnétique, nous avons calculé les positions des axes propres en prenant en compte l'interaction dipolaire de l'oxygène avec ses deux premiers voisins de Cu (figure 5.7 b). Les deux tenseurs possèdent donc un axe commun suivant la direction Cu-Cu. Les deux autres se déduisent les uns des autres par une rotation d'angle β autour de cet axe. Nous avons effectué des simulations pour plusieurs valeurs de l'angle β (inconnu), dont un des meilleurs résultats avec $\beta = 46^\circ$ est représenté sur la figure 5.7 a).

Enfin, nous avons effectué des simulations en tenant compte de la présence du site près d'un défaut. Nous avons utilisé les mêmes paramètres quadrupolaires pour le site intrinsèque et de défaut. Dans cette simulation l'intensité du signal correspondant au deuxième site est

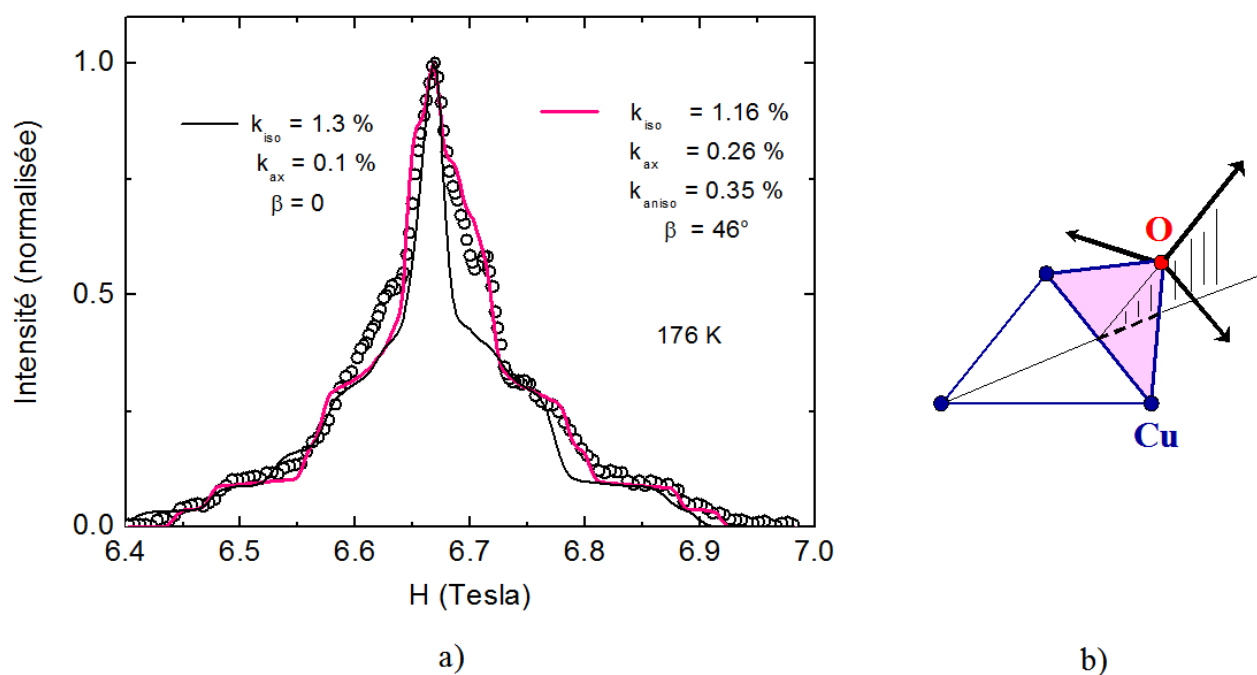


FIG. 5.7 – a) Simulations de raie à un seul site. Les paramètres quadrupolaires sont $\eta = 0.64$ et $\nu_Q = 0.7$ MHz. b) Orientation du tenseur magnétique dans le cas du couplage dipolaire.

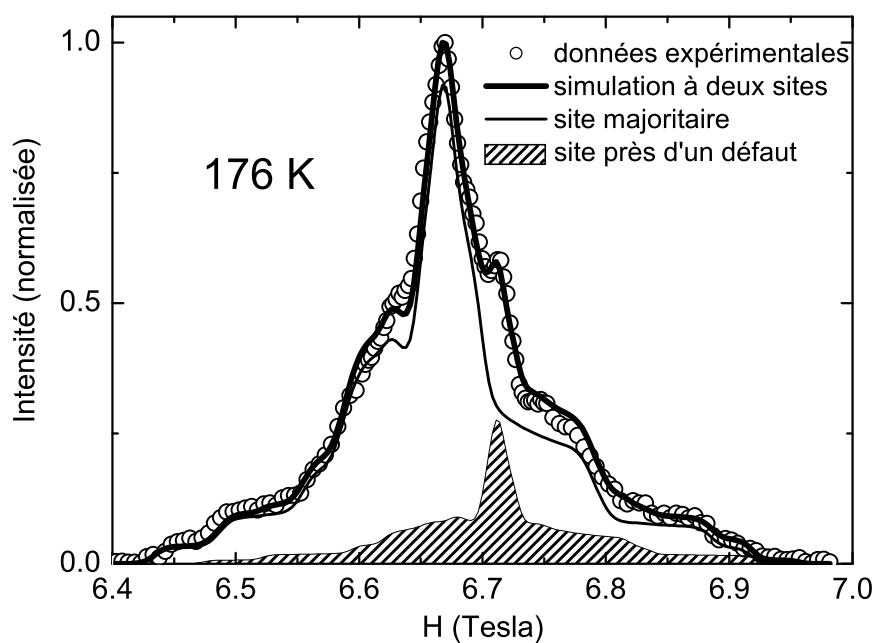


FIG. 5.8 – a) Une lacune non magnétique dans le plan kagomé affecte 4 noyaux sonde. b) Simulation de raie RMN à deux sites avec $\beta = 55^\circ$. Pour le site majoritaire $K_{iso} = 1.23\%$, $K_{ax} = -0.2\%$, $K_{aniso} = 0.13\%$. Pour le site près d'un défaut ces valeurs ont été divisées par deux.

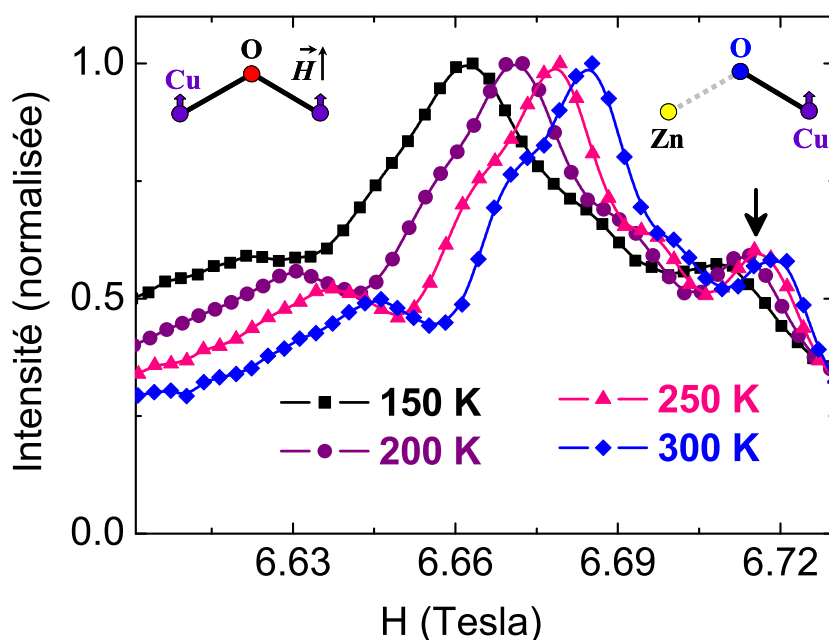


FIG. 5.9 – Évolution de la raie centrale intrinsèque et de défauts avec la température dans le régime paramagnétique.

proportionnelle au taux de défauts du plan. Notons qu'une lacune non magnétique affecte 4 noyaux d'oxygène premiers voisins (figure 5.8 a). La figure 5.8 b) présente le résultat obtenu, pour lequel $\beta = 55^\circ$ et 17.5 % de l'intensité a été attribuée au deuxième site. Nous avons estimé ainsi une fraction de défauts dans le plan kagomé d'environ 4 %, en accord avec d'autres techniques (voir chapitre III).

5.3 Susceptibilité locale

5.3.1 Évolution avec la température

L'évolution de la partie centrale des spectres à haute température est représentée sur la figure 5.9. Quand la température diminue, la raie se déplace vers les faibles champs, en s'éloignant de la référence. Dans ce régime, les deux raies, centrale et de défaut, sont bien distinctes et nous pouvons suivre leurs positions avec une excellente précision. Les spectres ne se déplacent pas en bloc, car le pic de défauts et ses satellites associés se déplacent deux fois moins que le pic central.

En dessous de 150 K, les spectres commencent à s'élargir et on perd la plupart des détails liés à la structure quadropolaire (figure 5.10). Il reste tout de même possible de suivre la raie centrale (notée M pour "main" en anglais) et de défauts (notée D), qui passent toutes les deux par un maximum de déplacement très large, étendu sur environ 100 K. A 50 K les spectres changent de forme, et la raie de défauts réapparaît sous la forme d'une pointe très prononcée, très peu élargie en comparaison avec le reste du signal.

Dans le régime de températures inférieures à 50 K, les spectres se déplacent dans le sens

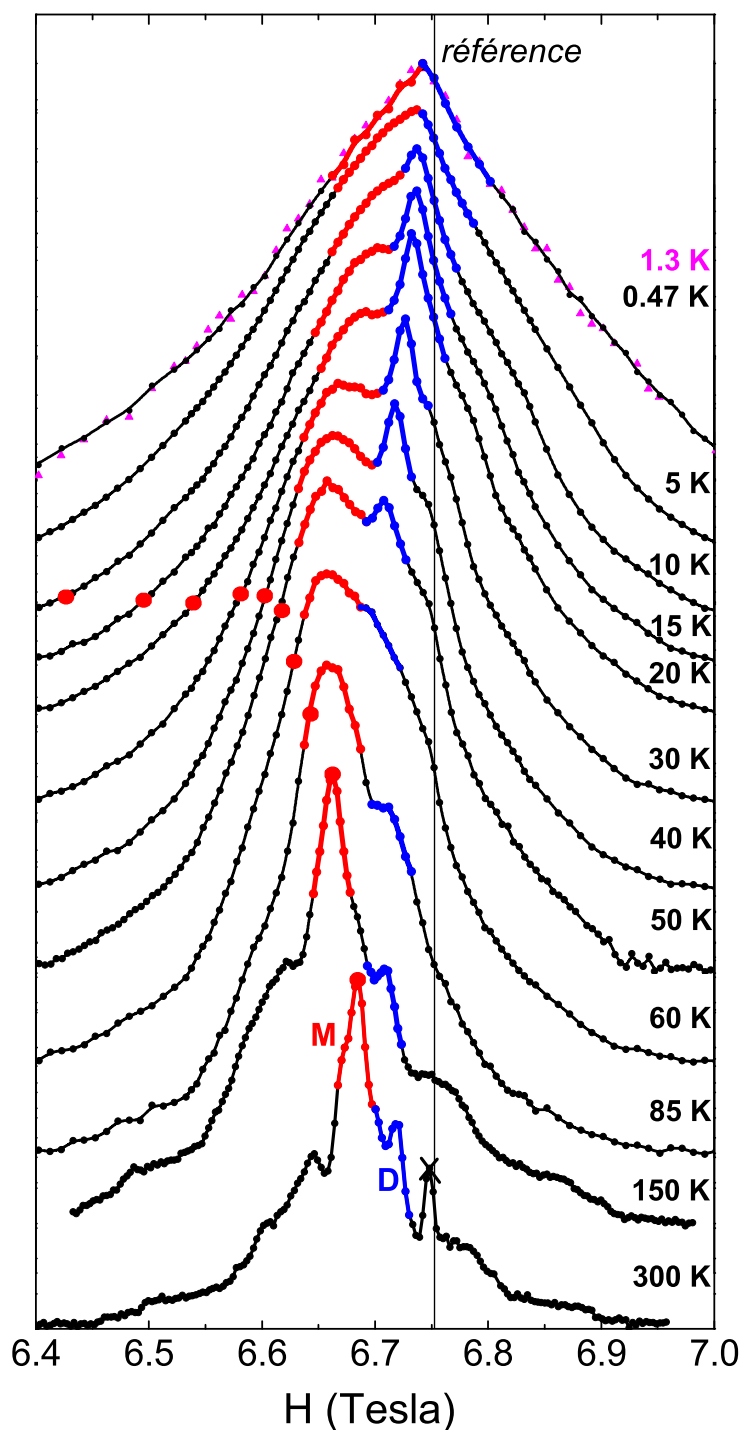


FIG. 5.10 – Spectres obtenus à 38.974 MHz entre 300 K et 0.470 K. La ligne verticale représente la référence. Le pic indiqué par une croix sur le spectre à 300 K provient d'une petite fraction de phase parasite. Les deux raies (M, en rouge) et (D, en bleu) représentent le site majoritaire et de défaut respectivement. Les points rouges indiquent la position du pic central si la susceptibilité du site majoritaire était égale à la susceptibilité macroscopique, comme il a été proposé dans la littérature.

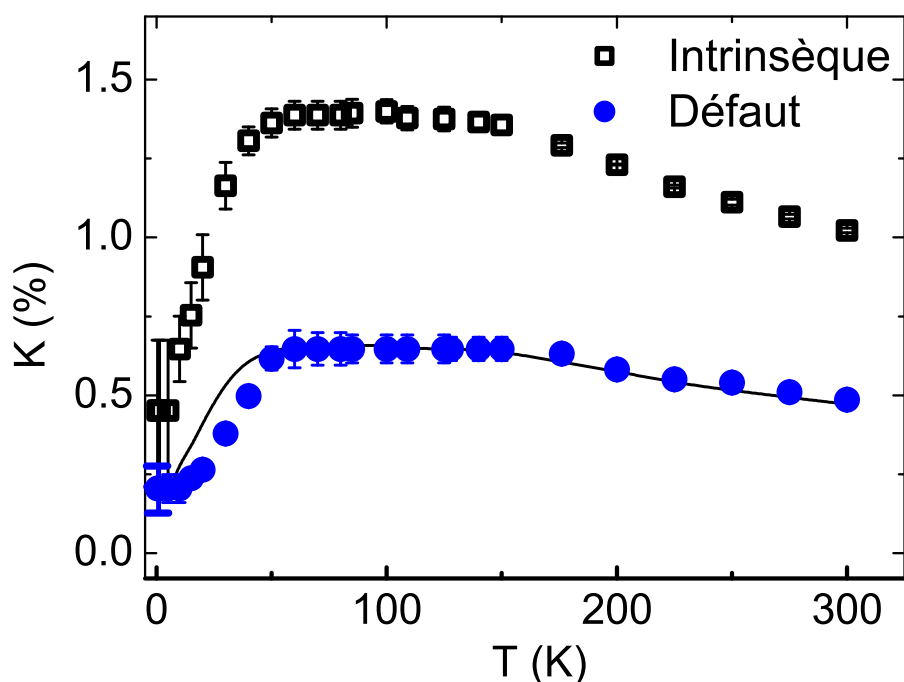


FIG. 5.11 – Évolution du déplacement de la raie avec la température pour le pic central et de défaut.

des champs croissants, pour approcher la référence. La raie de défauts est très bien marquée et nous pouvons suivre son évolution avec une bonne précision. En revanche, la raie centrale est plus élargie. Les deux pics se rejoignent vers les basses températures, et en dessous de 10 K il n'est plus possible de les distinguer. A très basse température, la largeur de raie sature et les spectres obtenus à 0.47 et 1.3 K sont parfaitement superposables.

La figure 5.11 présente l'évolution du déplacement de la raie principale et de défaut de 0.47 à 300 K. Ce graphique transcrit simplement la cascade des spectres (figure 5.10). Pour comparer le comportement des deux raies, nous avons représenté par une ligne continue le déplacement du site intrinsèque divisé par deux. Dans le régime de haute température, le déplacement K des deux raies est très similaire, il augmente quand la température décroît, puis s'infléchit et passe par un maximum étendu sur environ 100 K. En dessous de 50 K, le déplacement K diminue pour les deux sites. Cependant, la forme des deux courbes est différente : le déplacement de la raie de défaut décroît plus vite que celui de la raie intrinsèque.

5.3.2 Site majoritaire : susceptibilité intrinsèque

A haute température l'évolution du déplacement de raie peut être ajustée par un développement en série [Elstner et Young (1994)], comme la susceptibilité macroscopique. Dans ce régime les deux grandeurs sont équivalentes (figure 5.12 a) et reliées par une relation de la forme :

$$K = A\chi_{macro} + \sigma$$

Ici A est la constante hyperfine qui décrit le couplage entre le noyau d'oxygène et les

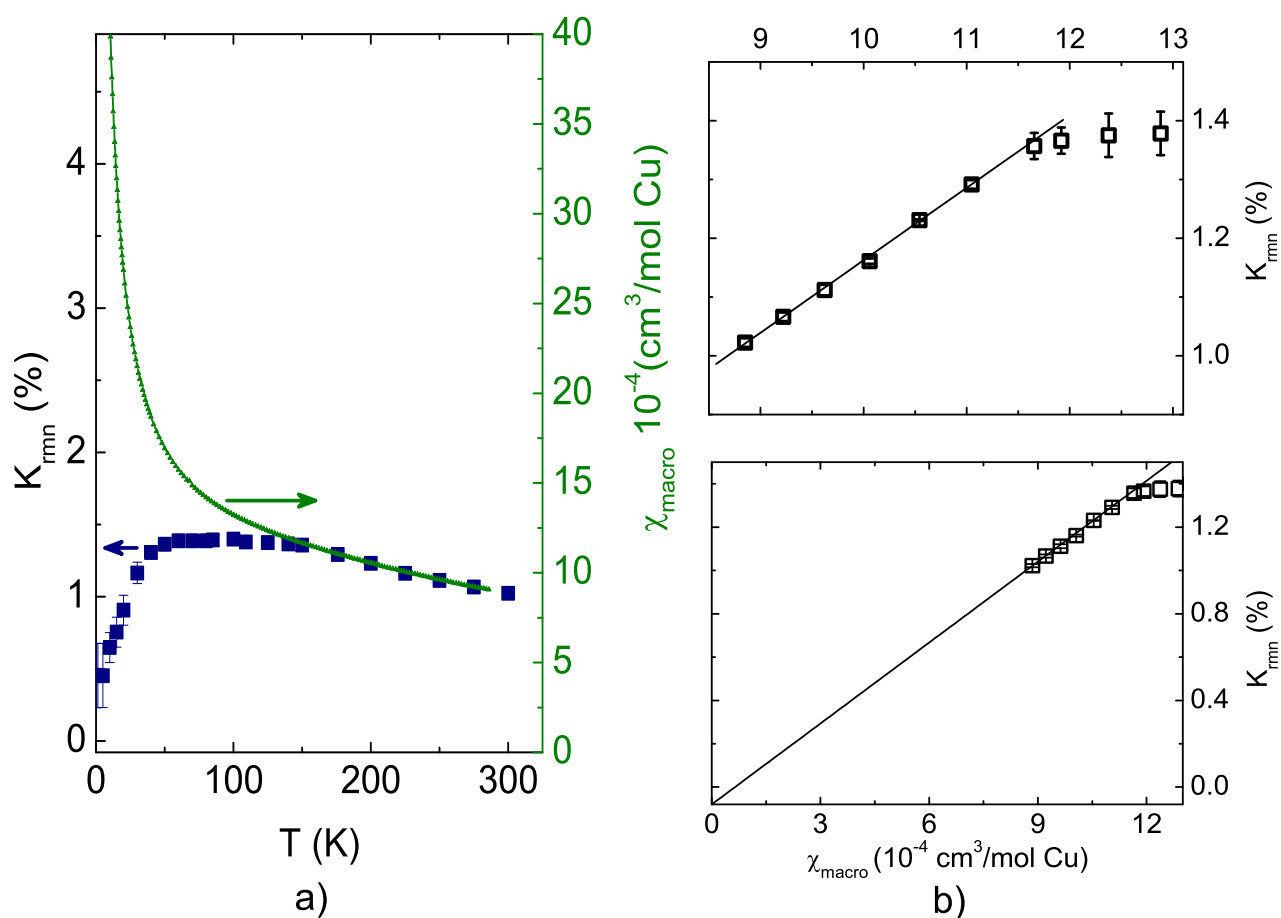


FIG. 5.12 – a) Comparaison en double plot de la susceptibilité macroscopique et mesurée par RMN (pic central). b) Susceptibilité locale (RMN) en fonction de la susceptibilité macroscopique, permettant d'estimer la constante hyperfine de ^{17}O (la pente de la droite) $A = 70 \text{ kOe}/\mu_B$ et le déplacement chimique (l'ordonnée à l'origine) $\sigma = -0.08 \%$.

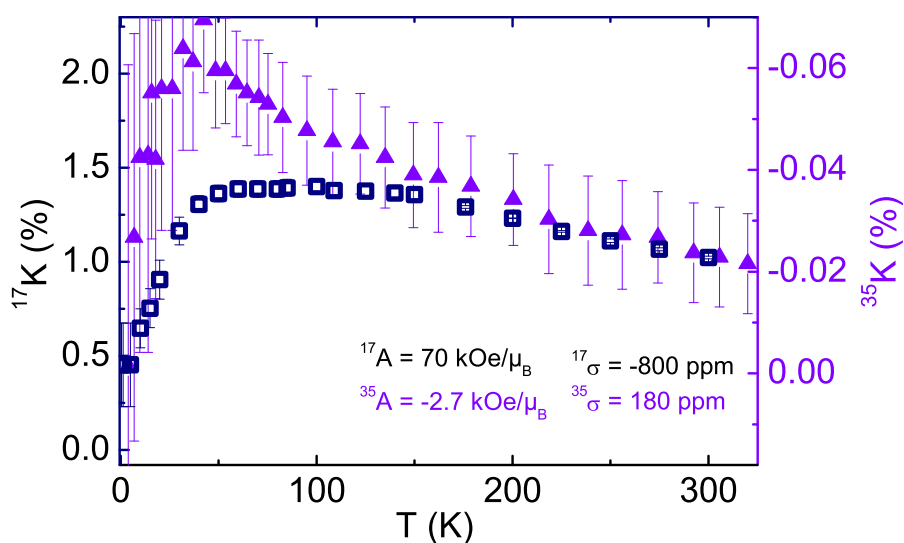


FIG. 5.13 – Comparaison des mesures obtenues par RMN de ^{17}O et ^{35}Cl . Les axes des K sont normalisés par le rapport des constantes hyperfines des deux noyaux et en prenant en compte comme origine la valeur du déplacement chimique. Notons que ^{35}K est négatif car la constante hyperfine est négative par la définition de [Imai *et al.*]

orbitales électroniques de Cu^{2+} , et σ est le déplacement chimique. Par ajustement linéaire de la courbe $K(\chi_{macro})$ on trouve (figure 5.12 b) :

$$\begin{cases} A = (70 \pm 5) \text{ kOe}/\mu_B \\ \sigma = (-0.08 \pm 0.06)\% \end{cases}$$

A très basse température, K est indépendant de T , comme indiqué par la superposition des spectres à 0.47 et 1.3 K. Nous pouvons donc assimiler la valeur du déplacement à 0.47 K avec celle à température nulle. Cette valeur est nettement supérieure à σ , ce qui indique un **déplacement non nul à $T = 0$** .

Dans ce régime, le déplacement de raie K et la susceptibilité macroscopique ont des comportements très différents, mis en évidence sur la figure 5.12 a). Au chapitre précédent nous avons montré que l'augmentation de χ_{macro} à basse température a été attribuée soit à la présence de défauts dans le système, soit à l'interaction de Dzyaloshinsky-Moriya. Le déplacement RMN sonde quant à lui une des composantes de la susceptibilité du site majoritaire, ce qui permet de s'affranchir de la contribution des défauts. Notons que la susceptibilité intrinsèque calculée par diagonalisation exacte par [Misguich et Sindzingre (2007)] (chapitre IV) ne présente pas de maximum au dessus de $0.2J = 30$ K pour aucune des tailles des systèmes utilisées. Ceci est en désaccord avec la diminution de la susceptibilité en dessous de 50 K observée par RMN.

Comparaison avec les mesures de RMN du ^{35}Cl La figure 5.13 présente la dépendance en température du déplacement de raie de ^{17}O , par comparaison avec les résultats de RMN du ^{35}Cl obtenus par [Imai *et al.* (2007)]. A haute température les deux séries de mesures

sont en bon accord. Elles sont superposables par une translation de σ et une dilatation de A suivant l'axe du déplacement. A basse température, la faible précision de mesure sur le site Cl rend difficile la comparaison des deux. Il est toutefois évident que le déplacement ^{35}K ne suit pas le même comportement que la susceptibilité macroscopique. Sur cet aspect il y a accord entre les deux sondes locales.

Notons que le rapport des constantes hyperfines des deux sondes est $^{17}A/^{35}A \sim 26$. Il est possible que le Cl, dû au couplage hyperfin faible avec l'ion magnétique Cu^{2+} , soit plus sensible à des interactions additionnelles comme par exemple le couplage dipolaire, négligeable pour l'oxygène. Le champ dipolaire au site du noyau de Cl induit un déplacement de 0.01 % à 300 K de la raie centrale alignée, ce qui est considérable par rapport aux valeurs mesurées. De plus, comme c'est une interaction de longue portée qui décroît comme $1/r^3$, le noyau de Cl peut être sensible à des défauts qui ne sont pas nécessairement dans son voisinage immédiat. Ceci pourrait expliquer la remontée plus prononcée du déplacement autour de 50 K.

5.3.3 Site proche d'un défaut

La raie de défauts a un comportement très similaire à la raie centrale dans le régime de haute température. Les valeurs de K dans ce régime sont deux fois plus faibles par rapport au déplacement de la raie centrale, comme nous l'avons déjà signalé et comme attendu lorsqu'un seul des deux sites au voisinage de l'impureté est magnétique.

L'effet d'une impureté non-magnétique sur un réseau kagomé de spin 1/2 a été étudié du point de vue théorique à $T = 0$ par [Dommange *et al.* (2003)] (voir chapitre I). Les calculs montrent qu'au voisinage immédiat de l'impureté les spins s'apparient en singulets non magnétiques localisés. La susceptibilité associée devrait donc être nulle. Cette image est très différente du cas des antiferromagnétiques non frustrés, où une lacune non magnétique induit une polarisation alternée décroissante avec la distance. La raie correspondant aux premiers voisins serait dans ce cas loin de la raie centrale avec un écart qui suivrait la susceptibilité dominante des défauts à basse température.

Dans notre cas la décroissance de K pour $T < 50$ K est en accord qualitatif avec le modèle proposé par Dommange *et al.* Cependant, à basse température la valeur du déplacement tend vers une valeur limite non-nulle. Or, théoriquement on attend une susceptibilité nulle au voisinage immédiat de l'impureté.

Notons que la raie de défauts est plus fine, et s'élargit moins vers les basses températures que la raie intrinsèque. Ceci indique un environnement différent pour les deux sites. La finesse de la raie de défauts s'explique par la présence de moments magnétiques très faibles autour de l'impureté.

En conclusion, l'observation de la raie de défauts, pour la première fois à notre connaissance sur un composé géométriquement frustré, indique clairement un comportement qualitativement différent par rapport à un composé non frustré. A la fois la finesse de la raie et le comportement de la susceptibilité indiquent une tendance à stabiliser un singulet autour du défaut. Cependant, la susceptibilité observée n'est pas nulle.

5.3.4 Relaxation transverse et contraste

Contraste. La figure 5.14 présente des mesures de contraste effectuées pour plusieurs valeurs de τ à $T = 5$ K. Sur la figure b) où l'intensité est normalisée sur le maximum, les spectres

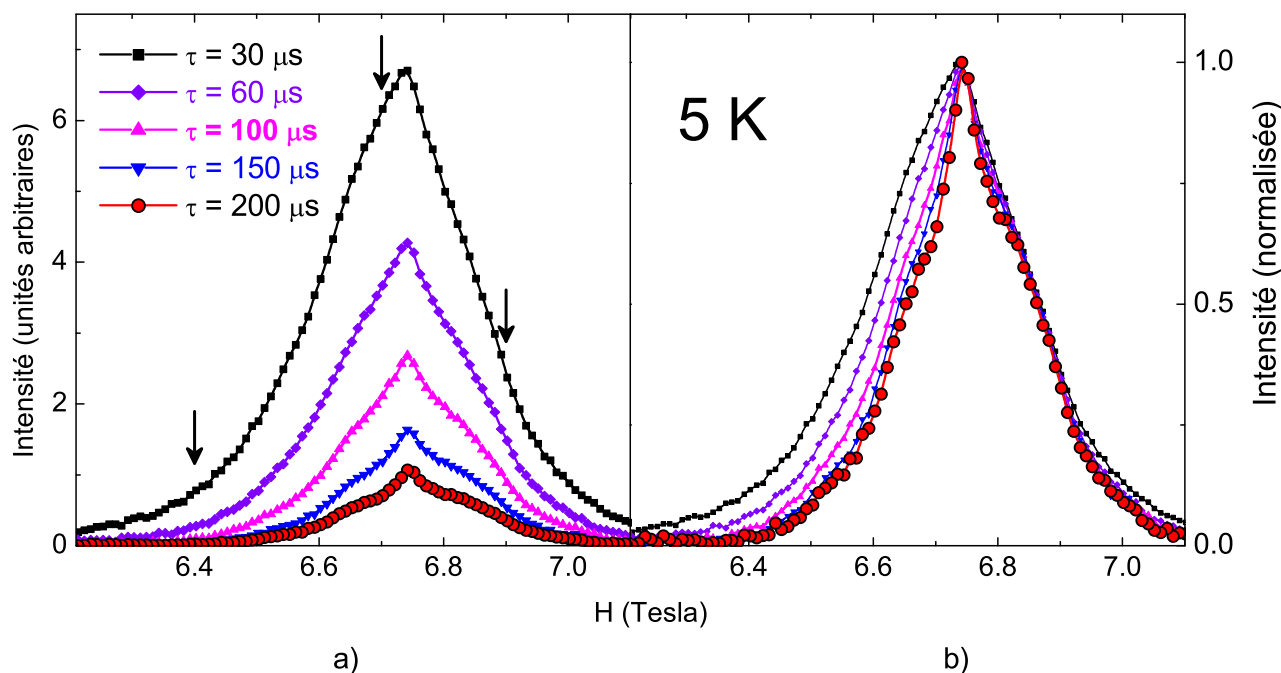


FIG. 5.14 – Mesures de contraste prises à 5 K, en respectant l'intensité réelle du signal (a) et normalisées à l'unité (b). Les flèches indiquent les positions des mesures de T_2 (paragraphe suivant).

se superposent sur la partie droite, mais pas sur la partie gauche. Le temps de relaxation est donc inhomogène pour $H < 6.75$ T, et homogène au delà.

Les mesures à temps longs font ressortir le pic de défaut. Les noyaux près des défauts ont donc un temps de relaxation plus long que les sites intrinsèques. Les mesures de contraste permettent en outre d'estimer la fraction de défauts dans le plan kagomé. L'intégrale en champ du spectre, proportionnelle au nombre de noyaux d'oxygène détectés, peut s'écrire comme la superposition de deux composantes :

$$S = S_1 e^{-t/T_2} + S_2 e^{-t/T'_2}$$

Le rapport S_1/S donne la fraction de sites intrinsèques, tandis que S_2/S donne la fraction de sites près d'un défaut. On connaît les valeurs de T_2 et T'_2 à partir des mesures de temps de relaxation présentées plus bas. On estime ainsi $S_2 = 28 \pm 4$ %. Comme une lacune non magnétique affecte 4 noyaux d'oxygène, on trouve que le taux de défauts dans le plan est de (7 ± 1) %, en accord avec les résultats des autres techniques expérimentales (voir chapitre précédent).

Mesures du temps de relaxation. Nous avons effectué des mesures de relaxation transverse à plusieurs températures entre 0.47 et 100 K, en faisant varier l'intervalle de temps τ entre les pulses $\pi/2$ et π . La figure 5.15 a) présente les résultats obtenus à 1.3 K à trois endroits différents du spectre, sur les ailes quadrupolaires et sur la raie centrale. La relaxation est plus rapide à 6.4 T qu'à 6.7 T et 6.9 T, le temps de relaxation transverse est donc inhomogène sur le spectre. En revanche les courbes de relaxation se superposent à 6.7 et 6.9 T. Notons que pour un seul environnement d'oxygène on attend une inhomogénéité de T_2 à cause des effets

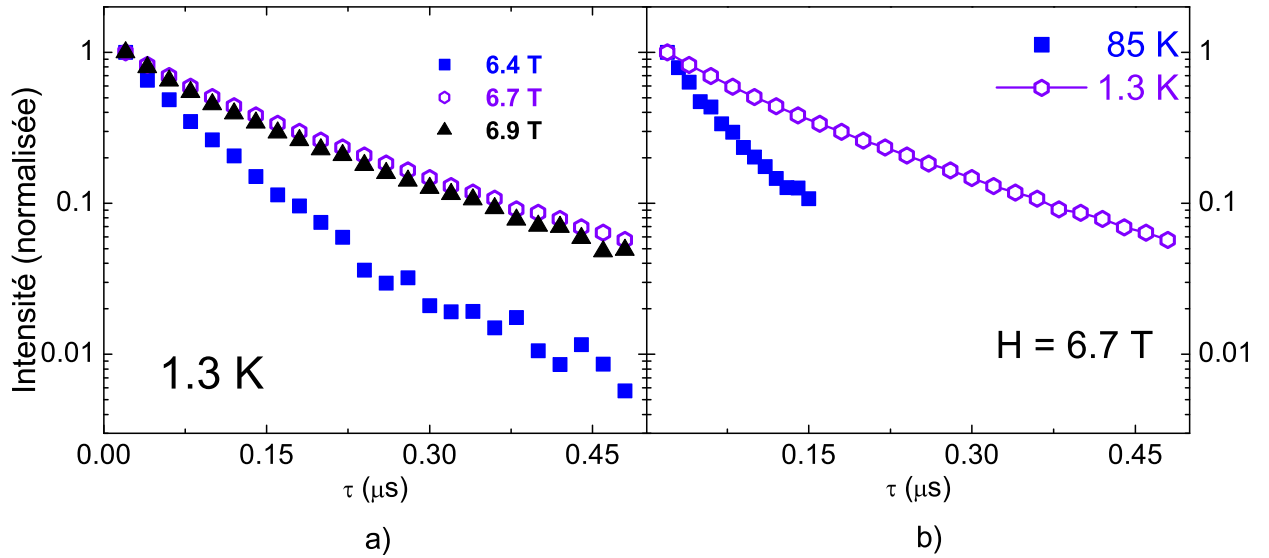


FIG. 5.15 – a) Mesures de relaxation transverse (T_2) prises à 1.3 K à différentes valeurs du champ magnétique. b) Comparaison des mesures de T_2 prises à 1.3 et 85 K à 6.7 Tesla.

quadrupolaires et magnétiques superposés, mais sans asymétrie. La différence de temps de relaxation observée de part et d'autre de la raie centrale suggère la présence d'un deuxième site, en accord avec l'image de la raie de défauts.

La figure 5.15 b) présente les mesures de relaxation obtenues à 1.3 et 85 K et $H_{ext} = 6.7$ Tesla, qui mettent en évidence un temps de relaxation plus court vers les hautes températures.

En supposant une simple relaxation exponentielle, sur la représentation en échelle semi-logarithmique, nous attendons une droite de pente négative dans le cas d'une relaxation à un seul site. Or, les courbes obtenues sont non-linéaires, ce qui suggère la présence de (au moins) deux composantes, en accord avec l'image d'un deuxième site près d'un défaut.

L'ajustement des mesures de T_2 à 1.3 K et 6.7 T par la somme de deux exponentielles de poids différent donne des temps de relaxation de $(110 \pm 30) \mu\text{s}$ et $(380 \pm 50) \mu\text{s}$ respectivement.

Signal du Cu

[Imai *et al.* (2007)] ont effectué des mesures de RMN et NQR sur les noyaux $^{63,65}\text{Cu}$. La fréquence quadrupolaire du premier isotope a ainsi été estimée à $\nu_Q = 40.6$ MHz.

Dans notre cas la fréquence de référence de ^{63}Cu se trouve à 3.4587 T, bien plus bas que celle de ^{17}O . Cependant, la valeur grande de ν_Q de ce noyau fait que les satellites quadrupolaires s'étalent sur une plage très large en champ et se superposent avec le signal d'oxygène. La figure 5.16 présente un spectre de ^{17}O pris à 1.3 K. L'encart est un agrandissement de l'aile gauche du spectre. Le signal s'étale effectivement très loin en champ, en dessous de 3 Tesla, avec plusieurs maxima très étendus.

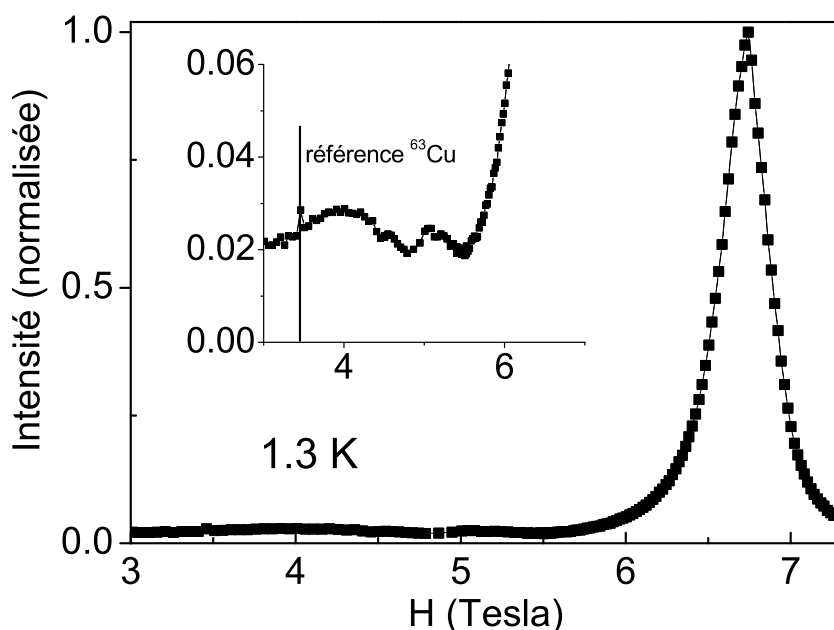


FIG. 5.16 – Spectre à 1.3 K avec agrandissement de l'aile gauche pour mettre en évidence le signal de ^{63}Cu .

5.3.5 Élargissement de la raie

La cascade des spectres (figure 5.10) met en évidence un élargissement progressif de la raie principale lorsque la température diminue. La figure 5.17 a) présente l'évolution de la largeur de raie avec la température. A haute température nous avons suivi la largeur du pic central à 0.9 de son intensité maximale pour éviter les épaulements quadrupolaires et ne prendre en compte que les effets magnétiques. Dans ce régime la largeur de raie pourrait avoir deux origines : soit une anisotropie de la susceptibilité dans les plans kagomé, soit une composante du tenseur de déplacement anisotrope auquel cas on attend une largeur proportionnelle à la susceptibilité macroscopique.

La figure 5.17 b) représente l'évolution de la largeur de raie en fonction de la susceptibilité macroscopique à haute température. Dans ce régime, la largeur de la raie centrale varie peu en température (0.01 % entre 300 et 128 K) ce qui explique la dispersion des points expérimentaux. La largeur n'est pas proportionnelle à χ mais son extrapolation à $\chi = 0$ est négative, ce qui est surprenant. Aucune conclusion ne peut donc être tirée sur cette évolution en température.

A plus basse température l'élargissement important du spectre ne permet pas de discerner le pic central des satellites quadrupolaires. Ce n'est qu'en dessous d'environ 20 K que l'élargissement d'origine magnétique domine, car la pleine largeur de raie à mi-hauteur est supérieure à 2000 G, tandis que la contribution quadrupolaire, visible à haute température est ~ 1000 G. Sur la figure 5.17 a) nous avons représenté la dépendance en température de la largeur totale à mi-hauteur.

Dans ce régime l'interprétation des données est cependant compliqué car l'élargissement magnétique a trois causes possibles : le couplage aux défauts hors plan, majoritairement

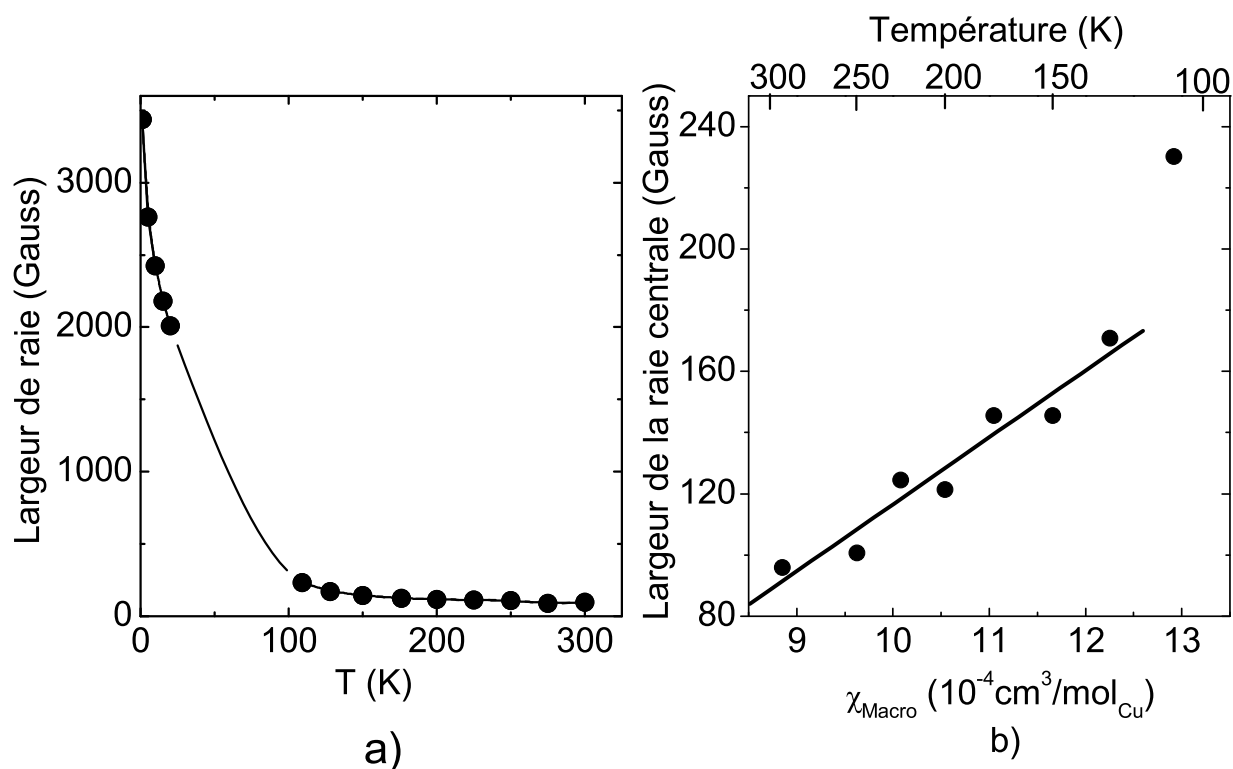


FIG. 5.17 – a) Dépendance en température de la largeur de raie. A haute température nous avons représenté la pleine largeur à 0.9 de son intensité totale. A basse température nous avons représenté la pleine largeur à mi-hauteur. b) Évolution de la largeur de raie avec la susceptibilité macroscopique dans le régime de haute température. La ligne continue est un ajustement linéaire, qui indique que l'élargissement est dû à la légère anisotropie du tenseur de déplacement.

dipolaire ; le couplage aux défauts du plan (hyperfin) ; une possible interaction du type DM.

Défauts hors plan. Dans le cas des défauts paramagnétiques, le champ dipolaire au site de l'oxygène est créé par un moment magnétique d'environ $1 \mu_B$. Ceci engendre une largeur totale dipolaire à 1 K de 3 kG car l'aimantation des défauts est saturée dans notre champ de 7 Teslas. Du point de vue de l'intensité, un ion Zn^{2+} hors plan a une probabilité $3p$ d'être substitué par un ion Cu^{2+} , où p est le taux de substitution Cu/Zn . Pour un taux de 5-10 % de substitution tel que suggéré par plusieurs techniques (chapitre IV), on trouve $\sim 15 - 30$ % d'intensité due aux défauts hors plan. Ceci ne suffit pas pour expliquer la largeur de raie observée. Il faut donc prendre en compte des effets de susceptibilité alternée soit dus aux défauts dans le plan soit associés à la composante perpendiculaire DM.

Défauts dans le plan. Selon les calculs de Dommange *et al.*, la présence d'une lacune non magnétique induit une réponse oscillante de la part du réseau, avec une polarisation nulle sur les premiers voisins et un moment magnétique net alterné sur les autres. Ceci engendre une distribution de champs locaux et induit un élargissement de la raie RMN.

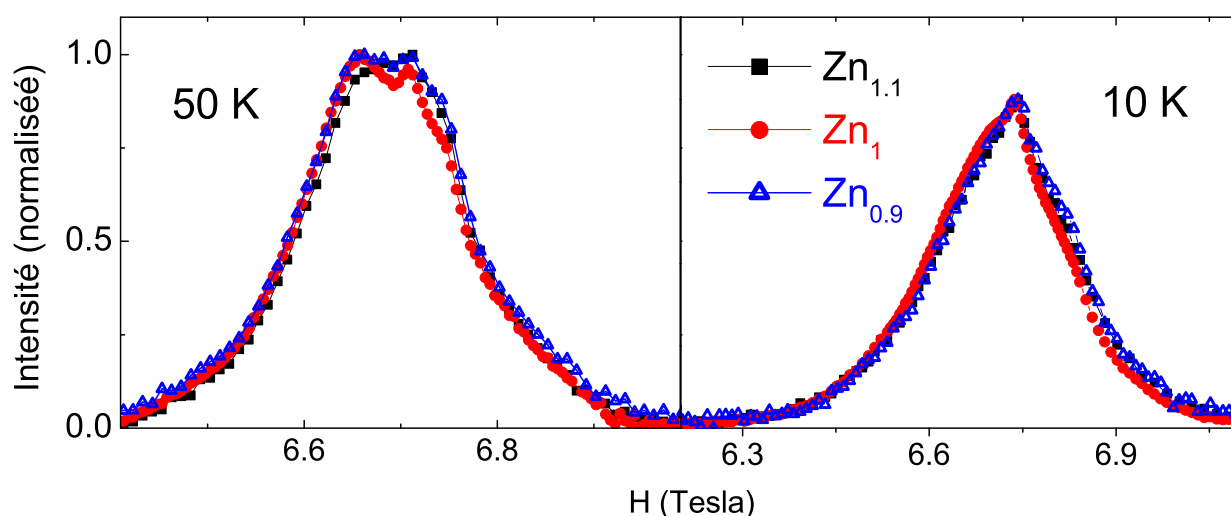


FIG. 5.18 – Comparaison à 10 et 50 K des spectres obtenus sur les composés Zn_1 , $\text{Zn}_{1.1}$ et $\text{Zn}_{0.9}$.

Interaction Dzyaloshinsky-Moriya. Un autre mécanisme possible d'élargissement récemment invoqué est l'interaction de DM [Rigol et Singh (2007)]. Nous avons présenté leurs calculs de la susceptibilité au chapitre précédent. La symétrie du réseau kagomé autorise un vecteur DM dans le plan qui pointe vers l'intérieur des triangles et un perpendiculaire au plan qui pointe alternativement vers le haut et vers le bas sur chaque triangle du réseau. Rigol et Singh ont calculé la dépendance en température de la susceptibilité χ_z pour un champ perpendiculaire et χ_p parallèle au plan respectivement. Ils proposent que l'effet sur le spectre RMN de χ_z serait l'apparition de deux satellites de part et d'autre de la raie centrale, tandis que χ_p contribuerait au déplacement. A 40 K, température la plus basse à laquelle les calculs sont valables, l'élargissement induit pour $D_z = -0.15J$ et $D_p = 0.3J$ est compatible avec la largeur du spectre expérimental. Cependant, ceci ne représente pas une preuve de l'existence d'interaction DM et ne permet pas de discuter la largeur de raie à plus basse température.

5.3.6 Comparaison avec $\text{Zn}_{1.1}$ et $\text{Zn}_{0.9}$

Dans le but d'étudier l'influence des défauts sur les spectres expérimentaux nous avons étudié deux échantillons de taux de Zn différent, $\text{Zn}_{1.1}\text{Cu}_{2.9}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ et $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{3.1}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. Pour l'échantillon $\text{Zn}_{1.1}$ un atome de Cu sur 30 du plan kagomé est remplacé par un atome de Zn. Ceci induit une augmentation du taux de défauts dans le plan, qui devrait se refléter dans la largeur de raie.

Nous avons étudié aussi l'échantillon $\text{Zn}_{0.9}$ pour lequel 10 % des sites de Zn hors du plan sont remplacés par des atomes de Cu.

La figure 5.18 présente la comparaison des spectres pris à 50 et 10 K sur les trois échantillons Zn_1 , $\text{Zn}_{1.1}$ et $\text{Zn}_{0.9}$. De manière surprenante, la largeur de raie ne varie pratiquement pas, et aucune différence marquée n'a pu être mise en évidence. Cet aspect peut s'expliquer par un taux de défauts déjà important pour l'échantillon Zn_1 , de sorte que le rajout de $\sim 3\%$ d'impuretés n'a pas d'effet notable.

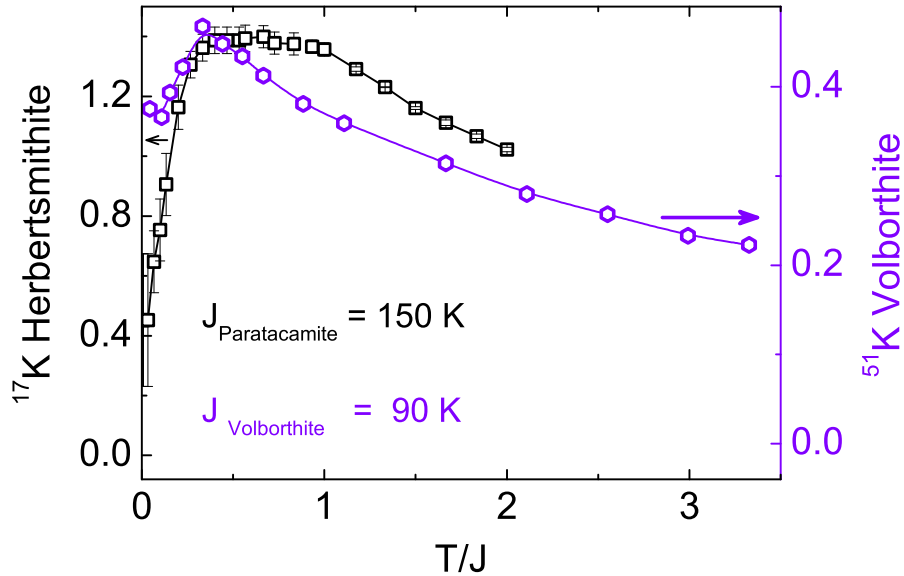


FIG. 5.19 – Dépendance en température du déplacement obtenu pour l'Herbertsmithite et la Volborthite. La température est normalisée par la valeur de la constante d'échange J , tandis que les axes de K sont normalisés au maximum de déplacement. Nous avons considéré comme origine la valeur du déplacement chimique.

5.3.7 Discussion

Nous souhaitons discuter dans ce paragraphe deux aspects qui ressortent à partir des mesures de RMN : i) la valeur non nulle du déplacement à très basse température et ii) le maximum de susceptibilité autour de $75 \text{ K} = J/2$.

i) La valeur non-nulle du déplacement à très basse température indique l'absence de gap entre l'état fondamental et le premier état excité. La question qui se pose est de savoir si l'absence de gap est intrinsèque au système kagomé, ou bien si elle est engendrée par les spécificités de ce composé. Il a été proposé par [Rigol et Singh (2007)] que la présence d'interaction DM pourrait affecter la susceptibilité du système à $T = 0$ par le mélange d'états singulet et triplet. Cependant, les calculs de Rigol et Singh ne sont valables qu'au dessus de $0.25J$. Des calculs à $T = 0$ pourraient apporter une réponse à cette question.

Une autre possibilité est que la susceptibilité non-nulle soit induite par le champ extérieur d'environ 6.5 T. Nos mesures à plus bas champ ($\sim 3.4 \text{ T}$) ne permettent pas de suivre la raie centrale intrinsèque avec une suffisamment bonne précision pour pouvoir conclure sur l'éventuelle dépendance en champ de la susceptibilité. Des calculs théoriques de la susceptibilité sous champ pourraient apporter des éléments de réponse à ce problème. Notons que la valeur du champ correspond à une énergie d'environ $J/30$, comparable avec la valeur de $J/20$ du gap proposé par diagonalisation exacte.

Enfin, le composé s'écarte d'un système idéal par la présence d'un fort taux de défauts dans le plan kagomé. La figure 5.19 présente l'évolution du déplacement de raie avec la température pour l'Herbertsmithite et la Volborthite, un système très pur (environ 0.3 % taux d'impureté

dans le plan kagomé). Dans les deux cas le déplacement est non nul à basse température, ce qui semble infirmer un possible effet des défauts sur la valeur du gap. Il faut toutefois rester prudent car la Volborthite présente une dissymétrie des interactions et un fondamental gelé.

ii) Le déplacement mesuré présente un maximum très plat autour de 75 K, soit $J/2$. Cet aspect est en accord avec les résultats obtenus pour la Volborthite (figure 5.19), dont le déplacement présente un maximum autour de $J/2$. Un comportement similaire a été observé sur BSZCGO (figure 1.15 b) du chapitre I), dont la structure magnétique est formée par empilement de bi-couches kagomé. Les calculs théoriques ne confirment cependant pas l'existence du maximum à $J/2$. La susceptibilité calculée par diagonalisation exacte par [Misguich et Sindzingre (2007)] ne présente pas de maximum au dessus de $0.2J = 30$ K pour aucune des tailles utilisées (18, 24 et 36). L'écart des données expérimentales par rapport au modèle théorique pourrait de nouveau être mis sur le compte des défauts non magnétiques ou de l'interaction DM. De ce point de vue l'étude systématique de l'influence des défauts sur les grandeurs mesurées pourrait apporter de nombreuses éléments de réponse. Cela a été la ligne suivie pour les bi-couches kagomé dont on savait contrôler le taux de défauts et où le maximum est trouvé peu dépendant de celui-ci. L'analyse d'un composé à faible taux de défauts, ainsi qu'à taux de défauts variable mais bien maîtrisé est nécessaire pour répondre aux questions posées plus haut. D'autre part il est important de connaître les valeurs réelles des interactions DM dans l'Herbertsmithite. Dans ce sens des expériences d'EPR ont été effectuées par A. Zorko, actuellement en cours d'analyse.

5.4 Étude de la dynamique de spin : relaxation longitudinale

Nous avons effectué des mesures de relaxation sur la raie centrale, à $H = 6.6820$ T (figure 5.20), dans la gamme de températures de 0.47 à 300 K. Nous avons utilisé la séquence de pulses décrite au chapitre II de la thèse. Les 5 pulses d'irradiation de longueur $4 \mu\text{s}$ étaient séparés d'une distance égale à environ T_2 . Après un délai Δt on envoyait les pulses standard de détection $\pi/2 - \pi$ de longueur 2.7 et 3.2 μs respectivement, séparés de $\tau = 30 \mu\text{s}$.

Nous rappelons que dans le cas d'un spin $I = 5/2$ le gain d'aimantation en fonction du temps s'écrit comme la superposition de 5 exponentielles :

$$Q = Q_{Sat}(1 - a_1 e^{-t/T_1} - a_2 e^{-3t/T_1} - a_3 e^{-6t/T_1} - a_4 e^{-10t/T_1} - a_5 e^{-15t/T_1})$$

$$\text{où } \sum a_i = 1$$

La figure 5.21 a) présente quelques courbes de relaxation obtenues à plusieurs températures. Elles se déplacent vers la droite quand la température diminue, ce qui montre que T_1 se rallonge vers les basses températures. Au chapitre II nous avons montré que dans la représentation semi-logarithmique des courbes de relaxation décrites par les mêmes coefficients a_i mais de T_1 différents peuvent être superposées par une translation suivant l'axe du temps.

Cependant, l'ajustement avec la formule précisée plus haut reproduit très mal les données expérimentales. De plus, les courbes de relaxation obtenues à deux températures différentes ne sont pas parfaitement superposables par une translation, comme le démontre la figure 5.21 b). Ceci indique la présence de deux composantes qui participent à la relaxation. La deuxième

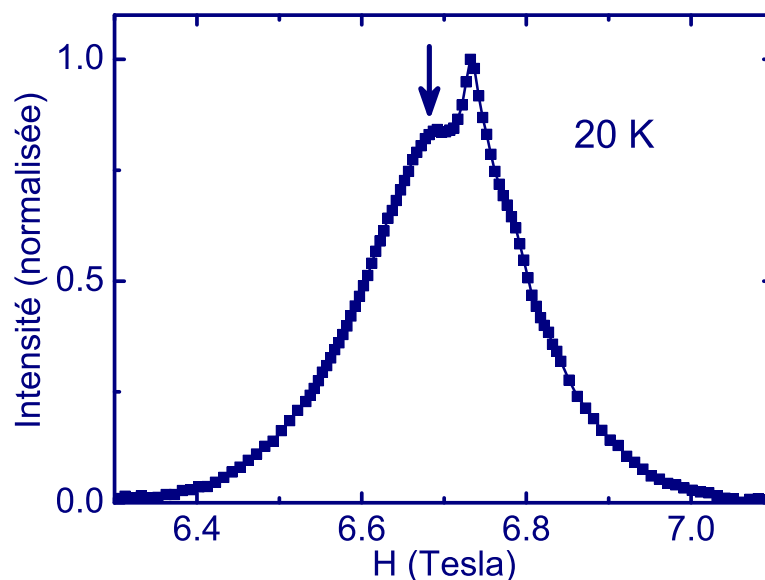


FIG. 5.20 – Plot obtenu à 20 K montrant la position en champ à laquelle ont été effectuées les mesures de relaxation.

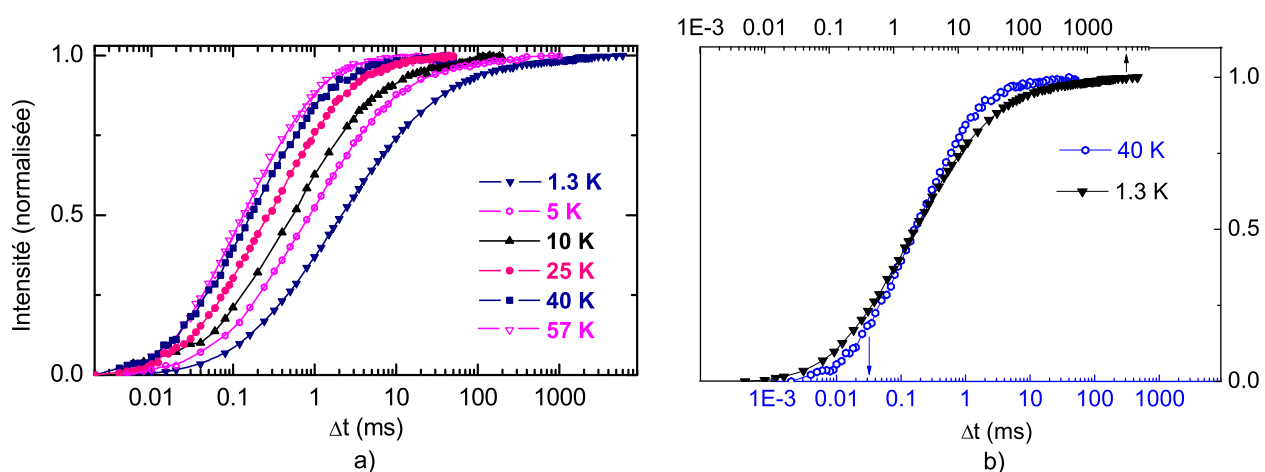


FIG. 5.21 – a) Intensité du signal en fonction de Δt à plusieurs températures. b) Les courbes obtenues à 1.3 et 40 K ne sont pas superposables par une simple translation suivant l'axe des Δt , alors que ce serait le cas si la relaxation était due à un seul site d'oxygène.

composante pourrait être due au voisinage de la raie des défauts. Elle a un temps de relaxation beaucoup plus long, en accord avec l'image proposée par Dommenge *et al.* des singulets qui se forment près d'une lacune non magnétique. Dans ce cas le gain d'aimantation s'écrit :

$$Q = Q_{Sat1} \sum a_{1i} e^{-b_i t / T_{11}} + Q_{Sat2} \sum a_{2i} e^{-b_i t / T_{21}}$$

où $\sum a_{1i} = 1$ et $\sum a_{2i} = 1$ et b_i sont les préfacteurs dans l'argument des exponentielles. Les séries de coefficients a_{1i} et a_{2i} sont *a priori* différentes, car les pulses d'irradiation n'ont pas le même effet sur la raie intrinsèque et de défauts.

Un grand nombre de variables interviennent dans l'ajustement des courbes de relaxation : Q_{Sat1} , a_{1i} , T_{11} et Q_{Sat2} , a_{2i} , T_{12} . Pour limiter le nombre de paramètres libres nous avons supposé que uniquement T_{11} et T_{12} varient en température, tous les autres étant fixes. Ce point est essentiel, car les valeurs de T_{11} et T_{12} sont fortement dépendantes de ces paramètres. Nous les avons déterminés par ajustement à 1.3 et 57 K, et nous avons ensuite utilisé cette série de valeurs pour ajuster toutes les autres courbes.

La composante correspondant aux défauts présente un temps de relaxation qui se rallonge vers les basses températures, $T_{12} \sim 1$ s à 1.3 K, en parfait accord avec l'idée que l'on forme des singulets au voisinage d'un défaut non magnétique. Par ajustement on trouve qu'elle a un poids d'environ 20 % du signal total. Cependant, nous n'avons pas effectué des mesures à temps suffisamment long ($\Delta t > 1$ s), pour permettre une estimation précise de T_{12} à partir de nos mesures. Cela nécessitait un grand nombre d'acquisitions à temps très longs où le rapport signal/bruit est faible. Notons que le temps de relaxation intrinsèque, d'intérêt pour nous, n'est que peu sensible aux valeurs fixées de Q_{Sat2} et a_{2i} . Dans la suite du chapitre nous nous intéresserons principalement à la composante intrinsèque et nous noterons pour simplicité $T_{11} = T_1$.

Pour l'acquisition à 0.47 K nous avons utilisé le dispositif expérimental à ^3He . Ceci implique d'autres valeurs des coefficients a_{1i} et a_{2i} , car les conditions initiales sont différentes (la bobine qui crée le petit champ \vec{h}_1 était différente). Pour se raccorder nous avons comparé des mesures à 1.3 K effectuées dans les deux dispositifs, à ^3He et ^4He .

Les résultats obtenus pour le taux de relaxation intrinsèque sont représentés sur la figure 5.22 a) en fonction de la température, de 0.47 K à 70 K et sur toute la gamme de température sur la figure 5.22 b).

Dans le régime de haute température, la forte augmentation du taux de relaxation est vraisemblablement due au mouvement des groupements OH. Il n'est donc pas possible d'étudier la nature des fluctuations magnétiques dans ce régime de température. En dessous de 70 K, T_1^{-1} présente un maximum, et diminue ensuite en dessous de 50 K. De manière surprenante, la diminution du temps de relaxation se fait avec une courbure négative en dessous de 15 K. A 0.47 K, la plus basse température de nos mesures, $T_1 \sim 11$ ms.

La figure 5.23 a) présente la comparaison des mesures d'oxygène 17 avec celle de Imai *et al.* sur le ^{35}Cl et le ^{65}Cu . Dans le régime de haute température, nous avons comparé nos valeurs avec celles de la relaxation d'origine paramagnétique donnée par la relation 2.2. A partir des valeurs $J = 150$ K et $A = 70$ kOe/ μ_B nous trouvons $^{17}\text{T}_1^{-1} = 2.9$ ms $^{-1}$, en accord raisonnable avec le résultat expérimental 2.2 ms $^{-1}$ à 70 K. Le même accord a été constaté pour les mesures du Cl. Notons que nous ne pouvons pas estimer le taux de relaxation du Cu, en absence de valeur de la constante hyperfine. Pour s'affranchir de la normalisation par les constantes hyperfines nous avons utilisé une échelle semi-logarithmique.

A haute température le taux de relaxation de Cl présente un pic prononcé autour de

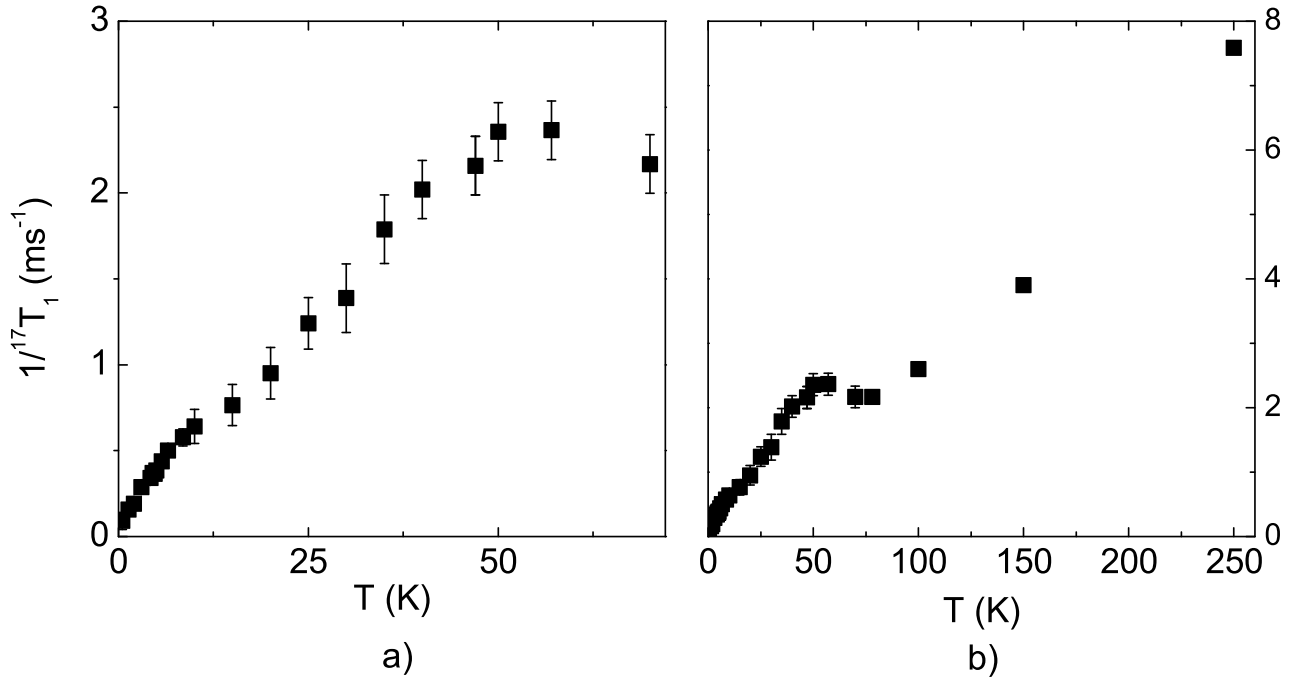


FIG. 5.22 – a) Taux de relaxation de ^{17}O en dessous de 70 K. b) Taux de relaxation mesuré sur toute la gamme de température. La forte augmentation de T_1^{-1} au dessus de 100 K est due au mouvement des groupements OH.

50 K. Les auteurs proposent que ce maximum pourrait être dû à la mise en ordre des groupes OH, qui engendre une augmentation de la relaxation d'origine quadrupolaire. Cependant, aucun changement important n'a été observé sur la position des satellites quadrupolaires de Cl et O, ce qui suggère que cet effet est relativement faible. Le maximum à 50 K est très peu prononcé sur les mesures de ^{17}O , probablement parce que les effets quadrupolaires sont moins importants pour ce noyau. Notons que pour une relaxation quadrupolaire on attend $^{17}T_1/^{35}T_1 \sim (^{35}\nu_Q/^{17}\nu_Q)^2 \sim 0.04$. Même si des effets structuraux assez fins intervenaient dans cette région de températures, il est possible que la relaxation de l'oxygène n'y soit que peu sensible en raison de la faiblesse des effets quadrupolaires.

5.4.1 Discussion

L'évolution décroissante du taux de relaxation vers les basses températures indique l'absence de brisure de symétrie au dessus de 0.47 K, en accord avec d'autres mesures expérimentales. En effet, toute instabilité magnétique induirait une augmentation de T_1^{-1} . Par exemple, les mesures de RMN de ^{51}V dans la Volborthite par [Bert *et al.* (2005)] ont montré que la transition de type verre de spin dans ce système proche d'un kagomé $S = 1/2$, autour de 1.4 K s'associe d'une divergence du temps de relaxation à la même température.

Les mesures de temps de relaxation permettent d'apporter une nouvelle preuve de l'absence de gap dans le spectre des excitations magnétiques. L'existence d'un gap d'énergie Δ induirait une dépendance de la forme :

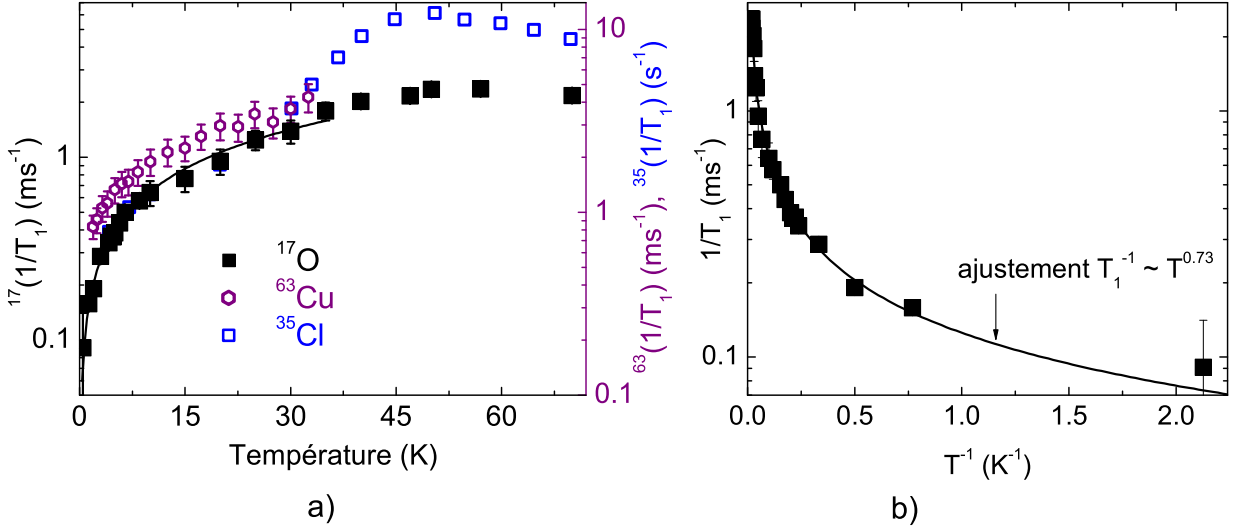


FIG. 5.23 – a) Comparaison des mesures de relaxation de ^{17}O , ^{35}Cl et ^{63}Cu . Dans le régime de basse température T_1^{-1} présente une évolution similaire pour les trois noyaux. b) Taux de relaxation en fonction de T^{-1} . La non linéarité de la courbe démontre l'absence de gap dans le spectre des excitations. La ligne continue est un ajustement en loi de puissance $T_1^{-1} \sim T^{0.73}$.

$$T_1^{-1} \sim e^{-\Delta/T}$$

La figure 5.23 a) représente l'évolution de T_1^{-1} en fonction de $1/T$. La non linéarité de la courbe met en évidence le caractère sans gap des excitations. Dans le régime de basse température le taux de relaxation a en effet une évolution en loi de puissance :

$$T_1^{-1} \sim T^{0.73(5)}$$

Ce comportement en loi de puissance avec un exposant inférieur à 1 témoigne de la présence d'excitations originales dans ce composé. Une étude détaillée de la variation du T_1^{-1} a été réalisée par [Thurber *et al.* (2000)] dans des oxydes de Sr et Cu présentant différentes géométries de basse dimension entre la chaîne de spin, les échelles de spin à 2 et à trois montants et un plan carré dans $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. Ce comportement du T_1^{-1} est selon le cas soit avec un gap (échelle à deux montants), soit constant à basse température (1D) ou critique à l'approche d'une transition à $T = 0$ ou $T > 0$ mais jamais avec une courbure négative ($\alpha < 1$) comme observé ici. A titre d'exemple, le composé $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ avec une transition à $T_N = 260$ K présente une évolution du taux de relaxation sondé par RMN du ^{35}Cl en $T_1^{-1} \sim (T - T_N)^{-1.2}$ [Borsa *et al.* (1992)].

Un comportement en loi de puissance avec un exposant inférieur à 1 a déjà été invoqué par [Ran *et al.* (2007)] pour la chaleur spécifique dans le cadre d'un nouveau modèle théorique de liquide de spin. On peut penser que cette densité d'excitations induira aussi une dépendance du T_1 en loi de puissance, mais l'exposant n'a pas été calculé.

L'évolution en température du taux de relaxation de ^{17}O , ^{35}Cl et ^{63}Cu est très similaire en dessous de 30 K (figure 5.23 a). Cependant, les trois noyaux sondent des modes de fluctuation différents à cause de leur position particulière relative aux ions magnétiques. Ainsi, le noyau

de Cl se trouve dans une position symétrique par rapport aux triangles de Cu, et filtre les modes de fluctuations à 120° . En revanche, l'oxygène filtre les modes de fluctuation (π, π) . Au contraire, ces deux modes participent à la relaxation du noyau de Cu. L'évolution similaire du temps de relaxation pour les trois sondes indique que tous ces modes ont la même amplitude dans la zone de Brillouin. Ceci est en accord avec les prédictions théoriques de [Harris *et al.* (1992)] d'une branche d'excitation plate correspondant aux modes mous localisés.

5.5 Conclusion

Nous avons présenté nos mesures locales de RMN de ^{17}O sur l'Herbertsmithite. L'oxygène ^{17}O , responsable du couplage par super-échange entre les ions de Cu^{2+} , est le seul qui permet de suivre le déplacement de raie avec la température de 300 jusqu'à 0.47 K. Les spectres sont caractérisés par une structure quadrupolaire de paramètres $\eta = 0.64(1)$ et $\nu_Q = 0.70(3)$ MHz. Le couplage Cu-O est caractérisé par la constante hyperfine $A = 70 \text{ kOe}/\mu_B$ et le déplacement chimique $\sigma = -0.08 \%$.

Nous avons identifié deux sites d'oxygène, un, majoritaire, couplé à deux ions de Cu^{2+} , l'autre situé près d'un défaut non magnétique.

Les spectres obtenus ont été très complexes à cause de la moyenne de poudre, la présence d'effets quadrupolaires et la contribution d'un deuxième site. Cependant, dû au couplage hyperfin très fort entre l'oxygène et le cuivre, il a été possible de suivre le déplacement correspondant aux deux sites d'oxygène sur toute la gamme de température allant de 0.47 à 300 K. Outre les mesures statiques, nous avons ensuite effectué des mesures de relaxation longitudinale sur la raie centrale. Les courbes de relaxation mettent en évidence la présence d'une deuxième composante de temps de relaxation beaucoup plus long due au voisinage du pic de défauts.

Les deux séries de résultats sont en accord avec l'absence de gap dans le spectre des excitations magnétiques. Cependant, la RMN ne permet pas de conclure sur sa nature intrinsèque. De futures mesures seront nécessaires pour identifier l'effet des défauts et d'éventuelles interactions DM sur l'état fondamental de ce système.

L'évolution en température de la susceptibilité met en évidence un maximum très large autour de $J/2$. Ce comportement a déjà été observé sur la Volborthite et SCGO/BSZSGO, mais ne semble pas être confirmé par les calculs théoriques.

Le comportement de basse température de la raie des défauts est en accord qualitatif avec les calculs théoriques de [Dommenge *et al.* (2003)] qui prédisent la formation de dimères localisés au voisinage de l'impureté. Cependant, la valeur non nulle du déplacement ne s'accorde pas avec cette image.

Des mesures de relaxation effectuées sur le chlore et le cuivre par Imai *et al.* mettent en évidence un comportement similaire à celui de l'oxygène dans le régime de basse température. Ceci indique des modes de fluctuation de poids constant sur toute la zone de Brillouin, en accord avec les prédictions théoriques.

Conclusion

Cette thèse a été consacrée à l'étude expérimentale des systèmes bi-dimensionnels à géométrie frustrante. Nous les avons exploré à l'aide de la RMN et la μ SR, deux techniques de choix pour sonder le magnétisme au niveau local. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à NaCrO_2 , un composé triangulaire à côtés partagés très proche du cas idéal Heisenberg. Dans un deuxième temps nous avons étudié l'Herbertsmithite, première réalisation expérimentale d'un réseau kagomé de spin $1/2$.

NaCrO_2 . Nous nous sommes intéressés à ce système dans le contexte de la découverte des Cobaltates de Sodium, ainsi que de composés triangulaires à état liquide de spin dans le régime de basse température. C'est un composé de spin $S = 3/2$, qui apparaît comme modèle pour les systèmes triangulaires Heisenberg antiferromagnétiques. Il est caractérisé par une anisotropie magnéto-cristalline négligeable, isotropie des interactions dans le plan, un couplage direct premier voisin et un excellent caractère 2D, les deux dernières caractéristiques étant mises en évidence par notre étude RMN.

Nos mesures de RMN et μ SR démontrent la présence d'un régime de fluctuations très étendu en dessous d'un maximum large de chaleur spécifique. Ce comportement n'avait jamais été observé auparavant sur d'autres composés triangulaires, peut-être en raison de leur écart au système idéal. Ce régime fluctuatif intermédiaire pourrait être la signature des excitations topologiques du type Z_2 vortex souvent invoquées dans ce contexte.

A basse température le composé s'ordonne dans une configuration de spins complexe, difficile à déterminer par des mesures de RMN sur poudre. Des études de neutrons sur monocristal seraient nécessaires pour élucider la structure magnétique du réseau.

Nos résultats ouvrent la voie vers une étude détaillée de toute la famille ACrO_2 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Dans cette famille, le composé au Li présente un caractère 3D plus marqué, et des mesures de neutrons démontrent la présence d'une transition canonique vers un état ordonné à longue portée dans un ordre compliqué des spins à 18 sous réseaux. En perspective il serait intéressant d'étudier le composé KCrO_2 , pour lequel on attend le caractère 2D le plus prononcé de la famille.

Nous avons effectué une première étude de la dilution du réseau triangulaire par des substitutions Ga/Cr. Nous avons montré que le Ga s'insère bien dans le réseau, où il a tendance à déstabiliser les corrélations magnétiques entre les ions Cr. Il serait intéressant de mener une étude systématique pour sonder l'effet du défaut sur son voisinage. Il serait particulièrement intéressant de comparer les résultats RMN obtenus avec deux sondes nucléaires différentes, le Na et le Ga, qui donnerait des indications sur la nature de ces défauts.

L’Herbertsmithite $\text{Zn}_1\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. Synthétisé en laboratoire en 2005, ce composé a été caractérisé comme le premier système kagomé structuralement parfait de spin 1/2.

Nous avons dans un premier temps passé en revue les études existantes sur la famille des Paratacamites $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, dont l’Herbertsmithite fait partie, ainsi que les nouveaux modèles théoriques proposés en lien avec ce système. Notre étude par μSR montre que, dans le régime de basse température, le système passe d’un état magnétique ordonné à longue portée pour $x = 0$, vers un état fluctuant pour $x > 0.66$.

Plusieurs types de mesures ont mis en évidence la présence d’un taux important de défauts non magnétiques issus des substitutions Cu/Zn. Ceci souligne l’importance des études locales dans ce composé.

Nous avons effectué des mesures de RMN de l’oxygène ^{17}O dans l’Herbertsmithite. Responsable du couplage par super-échange entre les moments de Cu, l’oxygène est dans notre cas la meilleure sonde pour étudier le magnétisme des plans kagomé. Les spectres obtenus ont été difficiles à interpréter en raison de la structure quadrupolaire complexe ($I = 5/2$), du travail sur poudre et de l’élargissement important des raies. Cependant, dû au fort couplage hyperfin, nous avons été capables d’identifier et suivre en température avec une très bonne précision le comportement de deux sites différents : un, majoritaire, correspondant aux sites intrinsèques, l’autre près de défauts.

En plus des mesures de susceptibilité statique, nous avons effectué des mesures dynamiques, de relaxation longitudinale. Les deux types de mesures démontrent l’absence de gap dans le spectre des excitations magnétiques. Cependant, à ce stade nous ne pouvons pas conclure sur sa nature intrinsèque. Des études futures sont nécessaires pour analyser l’influence éventuelle de trois facteurs : i) le champ magnétique extérieur ii) la présence d’un taux important de défauts dans le système iii) la présence d’interaction Dzyaloshinsky-Moriya. Concernant ce dernier point, des mesures d’ESR par A. Zorko, post-doctorant dans le groupe, sont en cours d’analyse pour déterminer son amplitude. Cette possibilité ouvrira la voie à des calculs théoriques pour estimer l’influence de telles interactions sur le réseau kagomé quantique. Du point de vue de la RMN, des spectres plus fins sont nécessaires pour une preuve expérimentale d’interaction DM. L’étude sur monocristal, ou sur poudre orientée, est certainement à envisager en perspective.

La susceptibilité des sites intrinsèques présente un maximum très large, observé aussi dans la Volborthite et SCGO/BSZCGO, à une température d’environ $J/2$. Cependant, cet aspect n’est pas confirmé théoriquement. Les facteurs i) et ii) mentionnés plus haut pourraient être responsables de l’écart entre les données expérimentales et le modèle théorique.

L’évolution à basse température de la raie d’impureté est en accord qualitatif avec les calculs théoriques qui prédisent l’apparition de dimères localisés dans son voisinage immédiat. Une étude systématique des défauts serait certainement très fructueuse. Premièrement, l’étude d’un composé à faible taux de défauts permettrait d’affiner les spectres RMN. Deuxièmement, il serait important d’étudier des composés à taux de défauts variable et bien maîtrisé. Ceci permettrait d’estimer l’influence sur les grandeurs mesurées, mais aussi de sonder en détail la nature des corrélations au voisinage de l’impureté.

La comparaison des mesures de relaxation sur l’oxygène, le chlore et le cuivre met en évidence un comportement très similaire des trois sondes dans le régime de basse température. Ceci est en accord avec l’image prédite théoriquement de modes de fluctuations de poids constant sur toute la zone de Brillouin.

Bibliographie

- Abragam A. (1961). *Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press - Oxford.
- Abragam A., et Bleaney B. (1970). *Electronic Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press, Oxford.
- Alexander L. K., Büttgen N., Nath R., Mahajan A. V., et Loidl A. (2007). *Phys. Rev. B*, **76**, 64429.
- Anderson P. W. (1973). *Mat. Res. Bull*, **8**, 153.
- Anderson P. W. (1987). *Science*, **235**, 1196.
- Andrew E. R., et Tunstall D. P. (1961). *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 1.
- Angelov S., Darriet J., Delmas C., et Flem G. Le. (1984). *Solid State Commun.*, **50**(4), 345.
- Ashcroft N. W., et Mermin N. D. (1976). *Solid State Physics*. Saunders College Publishing. 658.
- Bernu B., Lhuillier C., et Pierre L. (1992). *Phys. Rev. Lett.*, **69**(17), 2590.
- Bernu B., Lecheminant P., Lhuillier C., et Pierre L. (1994). *Phys. Rev. B*, **50**(14), 10048.
- Bert F., Bono D., Mendels P., Trombe J-C, Millet P., Amato A., Baines C, et Hillier A. (2004). *J. Phys. : Condens. Matter*, **16**, S829.
- Bert F., Bono D., Mendels P., Ladiou F., Duc F., Trombe J.-C., et Millet P. (2005). *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 87203.
- Bert F., Mendels P., Olariu A., Blanchard N., Collin G., Amato A., Baines C., et Hillier A. D. (2006). *Phys. Rev. Lett.*, **97**(11), 117203.
- Bert F., Nakamae S., Ladiou F., L'Hote D., Bonville P., Duc F., Trombe J.-C., et Mendels P. (2007). *Phys. Rev. B*, **76**(13), 132411.
- Blundell S. J. (2002). *cond-mat/0207699*.
- Bobroff J. 1997. *Etude Par RMN Des Corrélations Magnétiques Dans Les Supraconducteurs À Haute Température Critique : Effet Des Impuretés*. thèse de doctorat, Université Paris XI.
- Bobroff J. 2005. *Impuretés et Systèmes Corrélés. Des Chaînes Aux Cuprates Supraconducteurs*. M.Phil. thesis.
- Bono D. 2004. *Etude Par RMN et μ SR Des Composés Antiferromagnétiques Fortement Frustrés À Géométrie de Bicouches Kagomé*. thèse de doctorat, UNIVERSITE PARIS XI.
- Bono D., Mendels P., Collin G., et Blanchard N. (2004)a. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 217202.
- Bono D., Mendels P., Collin G., et Blanchard N. (2004)b. *Phys. Rev. Lett.*, **92**(21), 217202.

- Borsa F., Corti M., Goto T., Rigamonti A., Johnston D. C., et Chou F. C. (1992). *Phys. Rev. B*, **45**(10), 5756–5759.
- Bourges P. (1998). The Gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature Superconductors. e-print arXiv :cond-mat/9901333.
- Braithwaite R. S. W., Mereiter K., Paar W. H., et Clark A. M. (2004). *Mineralogical Magazine*, **68**(3), 527.
- Bramwell S. T., et Gingras M. J. P. (2001). *Science*, **294**, 1495.
- Brewer J. H., Kretzman S. R., Noakes D. R., Ansaldo E. J., Harshman D. R., et Keitel R. (1986). *Phys. Rev. B*, **33**(11), 7813.
- Brewer J. H., Kiefl R. F., Carolan J. F., Dosanjh P., Hardy W. N., Kretzman S. R., Li Q., Riseman T. M., Schleger P., Zhou H., Ansaldo E. J., Noakes D. R., Le L. E., Luke G. M., Uemura Y. J., Hepburn-Wiley K., et Stronach C. E. (1990). *Hyperfine Interact.*, **63**, 177.
- Bulut N., Hone D., Scalapino D. J., et Loh E. Y. (1989). *Phys. Rev. Lett.*, **62**(18), 2192.
- Canals B., et Lacroix C. (1998). *Phys. Rev. Lett.*, **80**(13), 2933–2936.
- Chalker J. T., et Eastmond J. F. G. (1992). *Phys. Rev. B*, **46**(21), 14201.
- Chalker J. T., Holdsworth P. C. W., et Shender E. F. (1992). *Phys. Rev. Lett.*, **68**(6), 855.
- Clark W. G., Hanson M. E., Lefloch F., et Shgransan P. (1995). *Rev. Sci. Instrum.*, **66**(3), 2453.
- Cohen M. H., et Reif F. (1957). *Nuclear Quadrupole Effects in Solids*. Vol. 5. Academic Press Inc. Publishers.
- Coldea R., Tennant D. A., Habicht K., Smeibidl P., Wolters C., et Tylczynski Z. (2002). *Phys. Rev. Lett.*, **88**(13), 137203.
- Collins M. F., et Petrenko O. A. (1997). *Can. J. Phys.*, **75**, 605.
- Crawford V. H., Richardson H. W., Wasson J. R., Hodgson D. J., et Hatfield W. E. (1976). *Inorganic Chemistry*, **15**(9), 2107.
- Dalmas de Réotier P., et Yaouanc A. (1997). *J. Phys. : Condens. Matter*, **9**, 9113.
- de Vries M.A. 2007 (July). *Iron Jarosite and Zinc Paratacamite as Models of the Classical and the Quantum Kagome Antiferromagnet*. thèse de doctorat, School of Chemistry, The University of Edinburgh.
- de Vries M.A., K.V.Kamenev, W.A.Kockelmann, J.Sanchez-Benitez, et A.Harrison. (2007). *cond-mat/0705.0654*.
- Delmas C., Flem G. Le, Fouassier C., et Hagenmuller P. (1978). *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 55.
- Domenge J.-C., Sindzingre P., Lhuillier C., et Pierre L. (2005). *Phys. Rev. B*, **72**(2), 24433.
- Dommenge S., Mambrini M., Normand B., et Mila F. (2003). *Phys. Rev. B*, **68**(22), 224416.
- Du A., Wei G. Z., et Li J. (2002). *Phys. Stat. Sol. (b)*, **234**(2), 636.
- Elhajal M., Canals B., et Lacroix C. (2002). *Phys. Rev. B*, **66**, 14422.
- Elliston P. R., Habbal F., Saleh N., et Watson G. E. (1975). *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 877.
- Elstner N., et Young A. P. (1994). *Phys. Rev. B*, **50**(10), 6871–6876.
- Elstner N., Singh R. R. P., et Young A. P. (1993). *Phys. Rev. Lett.*, **71**(10), 1629.

- Feynman R. P., Leighton R. B., et Sands M. (1963). *Lectures on Physics*. Vol. II. Addison-Wesley Publishing Co.
- Fujimoto S. (2006). *Phys. Rev. B*, **73**(18), 184401.
- Fukushima E., et Roeder S. B. W. (1981). *Experimental Pulse NMR. A Nuts and Bolts Approach*. Addison-Wesley Publishing Company.
- Gardner J. S., Dunsiger S. R., Gaulin B. D., Gingras M. J. P., Greedan J. E., Kiefl R. F., Lumsden M. D., MacFarlane W. A., Raju N. P., Sonier J. E., Swainson I., et Tun Z. (1999). *Phys. Rev. Lett.*, **82**(5), 1012.
- Goodenough J. B. (1958). *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 287.
- Hagemann I. S., Huang Q., Gao X. P. A., Ramirez A. P., et Cava R. J. (2001). *Phys. Rev. Lett.*, **86**(5), 894.
- Harris A. B., Kallin C., et Berlinsky A. J. (1992). *Phys. Rev. B*, **45**(6), 2899.
- Hastings M. B. (2000). *Phys. Rev. B*, **63**(1), 14413.
- Hayano R. S., Uemura Y. J., Imazato J., Nishida N., Yamazaki T., et Kubo R. (1979). *Phys. Rev. B*, **20**(3), 850.
- Helton J. S., Matan K., Shores M. P., Nytko E. A., Bartlett B. M., Yoshida Y., Takano Y., Suslov A., Qiu Y., Chung J.-H., Nocera D. G., et Lee Y. S. (2007). *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 107204.
- Hiroi Z., Hanawa M., Kobayashi N., Nohara M., Takagi H., Kato Y. O., et Takigawa M. (2001). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**(11), 3377.
- Honda Z., Katsumata K., et Yamada K. (2002). *Journal of Physics : Condensed Matter*, **14**(38), L625.
- Huang Q., Foo M. L., R. A. Pascal Jr., Lynn J. W., Toby B. H., He Tao, Zandbergen H. W., et Cava R. J. (2004). *Phys. Rev. B*, **70**(18), 184110.
- Huse David A., et Elser Veit. (1988). *Phys. Rev. Lett.*, **60**(24), 2531.
- Imai T., Nytko E. A., Bartlett B.M., Shores M.P., et Nocera D. G. (2007). *cond-mat/0703141*.
- Inami T., Nishiyama M., Maegawa S., et Oka Y. (2000). *Phys. Rev. B*, **61**(18), 12181.
- Kadono R., Imazato J., Matsuzaki T., Nishiyama K., Nagamine K., Yamazaki T., Richter D., et Welter J. M. (1989). *Phys. Rev. B*, **39**(1), 23.
- Kadowaki H., Ubukoshi K., Hirakawa K., Martínez J. L., et Shirane G. (1987). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, 4027.
- Kadowaki H., Takei H., et Motoya K. (1995). *J. Phys. : Condens. Matter*, **7**, 6869.
- Kanamori J. (1959). *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87.
- Kawamura H., et Miyashita Seiji. (1984). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**(12), 4138.
- Kawamura H., et Yamamoto A. (2007). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**(7), 73704.
- Keren A., Mendels P., Campbell I. A., et Lord J. (1996). *Phys. Rev. Lett.*, **77**(7), 1386.
- Keren A., Uemura Y. J., Luke G., Mendels P., Mekata M., et Asano T. (2000). *Phys. Rev. Lett.*, **84**(15), 3450.
- Kojima N., Ito K., Mogi I., Takeda M., Kido G., Nakagawa Y., Sakai M., Kuroda N., et Nishina Y. (1993). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**(11), 4137.

- Kubo R., et Toyabe T. (1967). *Magnetic Resonance and Relaxation*. North-Holland, Amsterdam.
- Lang G. 2007. *Étude Par RMN et μ SR Des Propriétés Électroniques et Magnétiques Des Cobaltates de Sodium*. thèse de doctorat, Université Paris XI.
- Läuchli A., Dommange S., Normand B., et Mila F. (2007). *Phys. Rev. B*, **76**(14), 144413.
- Lecheminant P. 1995. *Les Antiferromagnétiques Quantiques Frustrés À Deux Dimensions*. thèse de doctorat, Université Paris 6.
- Lecheminant P., Bernu B., Lhuillier C., et Pierre L. (1995). *Phys. Rev. B*, **52**(13), 9162.
- Lecheminant P., Bernu B., Lhuillier C., Pierre L., et Sindzingre P. (1997). *Phys. Rev. B*, **56**(5), 2521.
- Lee S.-H., Broholm C., Aeppli G., Perring T. G., Hessen B., et Taylor A. (1996). *Phys. Rev. Lett.*, **76**(23), 4424.
- Lee S.-H., Broholm C., Collins M. F., Heller L., Ramirez A. P., Kloc Ch., Bucher E., Erwin R. W., et Laceyvic N. (1997). *Phys. Rev. B*, **56**(13), 8091.
- Lee S.-H., Kikuchi H., Qiu Y., Lake B., Habicht Q. Huang K., et Kiefer K. (2007). *Nature Materials*.
- Lee S. L., Kilcoyne S. H., et Cywinski R. (eds). (1998). *Muon Science. Muons in Physics, Chemistry and Materials*. Institut of Physics. Proceedings of the 51 Scottish Universities Summer School in Physics.
- Leung P. W., et Elser Veit. (1993). *Phys. Rev. B*, **47**(9), 5459.
- Limot L. 2000 (November). *Etude Par RMN de la Susceptibilité et Des Effets de Dilution Dans Le Composé Magnétique Géométriquement Frustré $SrCr_9pGa_{12-9p}O_{19}$* . thèse de doctorat, UNIVERSITE PARIS XI.
- Limot L., Mendels P., Collin G., Mondelli C., Ouladdiaf B., Mutka H., Blanchard N., et Mekata M. (2002). *Phys. Rev. B*, **65**(14), 144447.
- Lord J.S., Cottrell S.P., et Williams W.G. (2000). *Physica B*, **289-290**, 495.
- Maegawa S., Kaji R., Kanou S., Oyamada A., et Nishiyama M. (2007). *J. Phys. : Condens. Matter*, **19**(14), 145250 (9pp).
- Mambrini M., et Mila F. (2000). *Eur. Phys. J. B*, **17**, 651.
- Matan K., Grohol D., Nocera D. G., Yildirim T., Harris A. B., Lee S. H., Nagler S. E., et Lee Y. S. (2006). *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 247201.
- Mazin I. I. (2007). *Phys. Rev. B*, **75**, 94407.
- Melzi R., Carretta P., Lascialfari A., Mambrini M., Troyer M., Millet P., et Mila F. (2000). *Phys. Rev. Lett.*, **85**(6), 1318–1321.
- Mendels P., Keren A., Limot L., Mekata M., Collin G., et Horvatic M. (2000). *Phys. Rev. Lett.*, **85**(16), 3496.
- Mendels P., Bert F., de Vries M. A., Olariu A., Harrison A., Duc F., Trombe J. C., Lord J. S., Amato A., et Baines C. (2007). *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 77204.
- Mirebeau I., Goncharenko I. N., Dhahenne G., et Revcolevschi A. (2004). *Phys. Rev. Lett.*, **93**(18), 187204.

BIBLIOGRAPHIE

- Mirebeau I., Apetrei A., Rodriguez-Carvajal J., Bonville P., Forget A., Colson D., Glazkov V., Sanchez J. P., Isnard O., et Suard E. (2005). *Phys. Rev. Lett.*, **94**(24), 246402.
- Misguich G., et Bernu B. (2005). *Phys. Rev. B*, **71**(1), 14417.
- Misguich G., et Sindzingre P. (2007). *cond-mat/0704.1017*, April.
- Moessner R. (1998). *Phys. Rev. B*, **57**(10), R5587.
- Moessner R. (2001). *Can. J. Phys.*, **79**, 1283.
- Moessner R., et Chalker J. T. (1998). *Phys. Rev. Lett.*, **80**(13), 2929.
- Moriya T. (1956). *Prog. Theor. Phys.*, **16**, 23.
- Moriya T. (1963). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **18**(4), 516.
- Motida K., et Miyahara S. (1970). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**(5), 1188.
- Mukhamedshin I. R., Alloul H., Collin G., et Blanchard N. (2004). *Phys. Rev. Lett.*, **93**(16), 167601.
- Nakatsuji S., Nambu Y., Tonomura H., Sakai O., Jonas S., Broholm C., Tsunetsugu H., Qiu Y., et Maeno Y. (2005). *Science*, **309**, 1697.
- Narath A. (1967). *Phys. Rev.*, **162**, 320.
- Narita K., Umeda J. I., et Kuzomoto H. (1966). *J. Chem. Phys.*, **44**, 2719.
- Narumi Y., Katsumata K., Honda Z., Domenge J.-C., Sindzingre P., Lhuillier C., Shimaoka Y., Kobayashi T. C., et Kindo K. (2004). *Europhys. Lett.*, **65**(5), 705.
- Obradors X., Labarta A., Isalgué A., Tejada J., Rodriguez J., et Pernet M. (1988). *Solid State Commun.*, **65**, 189.
- Ofer O., Keren A., Nytko E. A., Shores M. P., Bartlett B. M., Nocera D. G., Baines C., et Amato A. (2006). *cond-mat/0610540*. v2.
- Ohno T., Alloul H., et Mendels P. (1990). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**(4), 1139.
- Ohta H., Sumikawa M., Motokawa M., Kikuchi K., et Nagasawa H. (1996). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**(3), 848.
- Olariu A., Mendels P., Bert F., Ueland B. G., Schiffer P., Berger R. F., et Cava R. J. (2006). *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 167203.
- Olariu A., Mendels P., Bert F., Duc F., Trombe J. C., de Vries M. A., et Harrisson A. (2007). *arXiv.org :0711.2459*.
- Power W. P., Wasylshen R. E., Mooibroek S., Pettitt B. A., et Danchura W. (1990). *J. Phys. Chem.*, **94**, 591.
- Pratt F.L., Blundell S.J., Marshall I.M., Lancaster T., Husmann A., Steer C., Hayes W., Fischmeister C., Martin R.E., et Holmes A.B. (2003). *Physica B*, **326**, 34.
- Ramirez A. P. (1994). *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 453.
- Ramirez A. P., Espinosa G. P., et Cooper A. S. (1990). *Phys. Rev. Lett*, **64**(17), 2070.
- Ramirez A. P., Hesse B., et Winklemann M. (2000). *Phys. Rev. Lett.*, **84**(13), 2957.
- Ran Y., Hermele M., Lee P. A., et Wen X.-G. (2007). *Phys. Rev. Lett.*, **98**(11), 117205.
- Read N., et Sachdev Subir. (1989). *Phys. Rev. Lett.*, **62**(14), 1694.
- Reimers J. N., et Berlinsky A. J. (1993). *Phys. Rev. B*, **48**(13), 9539.

- Rigol M., et Singh R. P. (2007). *Phys. Rev. Lett.*, **98**(May), 207204.
- Ritchey I., Chandra P., et Coleman P. (1993). *Phys. Rev. B*, **47**(22), 15342–15345.
- Ryu S., Motrunich O. I., Alicea J., et Fisher Matthew P. A. (2007). *Phys. Rev. B*, **75**(18), 184406.
- Sachdev S. (1992). *Phys. Rev. B*, **45**(21), 12377.
- Shimizu Y., Miyagawa K., Kanoda K., Maesato M., et Saito G. (2003). *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 107001.
- Shores M. P., Nytko E. A., Bartlett B. M., et Nocera D. G. (2005). *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13462.
- Sindzingre P., Misguich G., Lhuillier C., Bernu B., Pierre L., Waldtmann Ch., et Everts H.-U. (2000). *Phys. Rev. Lett.*, **84**(13), 2953.
- Singh R. P., et Huse D. A. (1992). *Phys. Rev. Lett.*, **68**(11), 1766.
- Slichter C. P. (1989). *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag.
- Sonier J. (2002). *Brochure MuSR*.
- Soubeyroux J. L., Fruchart D., Delmas C., et Flem G. Le. (1979). *J. Magn. Magn. Mater.*, **14**, 159.
- Suter A., Mali M., Roos J., et Brinkmann D. (1998). *J. Phys. : Condens. Matter*, **10**, 5977.
- Syromyatnikov A. V. (2005). *Phys. Rev. B*, **71**(14), 144408.
- Takubo K., Mizokawa T., Son J.-Y., Nambu Y., Nakatsuji S., et Maeno Y. (2007). *Phys. Rev. Lett.*, **99**(3), 37203.
- Thurber K. R., Imai T., Saitoh T., Azuma M., Takano M., et Chou F. C. (2000). *Phys. Rev. Lett.*, **84**(3), 558–561.
- Toulouse G. (1977). *Communications on Physics*, **2**, 115.
- Uemura Y. J. 1982. thèse de doctorat, Université de Tokyo.
- Uemura Y. J., Yamazaki T., Harshman D. R., Senba M., et Ansaldo E. J. (1985). *Phys. Rev. B*, **31**(1), 546.
- Uemura Y. J., Keren A., Kojima K., Le L. P., Luke G. M., Wu W. D., Ajiro Y., Asano T., Kuriyama Y., Mekata M., Kikuchi H., et Kakurai K. (1994). *Phys. Rev. Lett.*, **73**(24), 3306.
- Villain J., Bidaux R., Carton J.-P., et Conte R. (1980). *J. Physique (Paris)*, **41**, 1263.
- Waldtmann Ch., Everts H.-U., Bernu B., Lhuillier C., Sindzingre P., Lecheminant P., et Pierre L. (1998). *Eur. Phys. J. B*, **2**, 501.
- Wang F., et Vishwanath A. (2006). *Phys. Rev. B*, **74**(17), 174423.
- Wannier G. H. (1950). *Phys. Rev.*, **79**, 357.
- Wen X. G. (2002). *Phys. Rev. B*, **65**(16), 165113.
- Wills A. S. (2001). *Can. J. Phys.*, **79**, 1501.
- Wills A. S., Harrison A., Ritter C., et Smith R. I. (2000). *Phys. Rev. B*, **61**(9), 6156.
- Zeng C., et Elser V. (1990). *Phys. Rev. B*, **42**(13), 8436.
- Zeng C., et Elser V. (1995). *Phys. Rev. B*, **51**(13), 8318.
- Zheng X. G., Kubozono H., Nishiyama K., Higemoto W., Kawae T., Koda A., et Xu C. N. (2005). *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 57201.

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude expérimentale des composés antiferromagnétiques géométriquement frustrés à deux dimensions. Dans ces systèmes, la structure magnétique formée de triangles interdit de satisfaire simultanément toutes les interactions antiferromagnétiques et peut générer des états fondamentaux originaux.

Nous présentons l'étude par RMN et μ SR du composé triangulaire à côtés partagés NaCrO_2 , un système Heisenberg modèle de spin $3/2$. Nous mettons ainsi en évidence un régime de fluctuations très étendu en dessous d'un maximum de chaleur spécifique, signature d'excitations originales spécifiques à cette classe de systèmes.

Nous présentons ensuite l'étude de l'Herbertsmithite $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, première réalisation expérimentale d'une structure kagomé parfaite de spin $1/2$. Nous montrons par μ SR que dans la famille plus large des Paratacamites $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, lorsque x passe de 0 à 1, le système évolue à basse température d'un état ordonné à longue distance vers un état fluctuant, type liquide de spin, pour $x > 0.66$. Les mesures de RMN de l'oxygène 17 dans l'Herbertsmithite nous ont permis d'isoler la contribution intrinsèque de celle des défauts issus des substitutions Cu/Zn. L'évolution de la susceptibilité, ainsi que les mesures de relaxation démontrent l'absence de gap dans le spectre des excitations magnétiques. Nos mesures suggèrent que ces excitations ont un poids constant sur toute la zone de Brillouin, comme prédit théoriquement. L'évolution de la raie des défauts est en accord qualitatif avec l'image théorique de la localisation de singulets non magnétiques autour de l'impureté.

Abstract

The object of this thesis is the experimental study of bi-dimensional geometrically frustrated antiferromagnetic compounds. In these systems, the magnetic structure composed of triangles prevents from satisfying simultaneously all the antiferromagnetic interactions and can generate original ground states.

We present the μ SR and NMR study of NaCrO_2 , an edge sharing triangular compound that appears as a model Heisenberg system of spin $3/2$. We show that it presents a very wide fluctuating regime much below a specific heat maximum, signature of original excitations typical for this class of systems.

We also present the study of Herbertsmithite $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, the first experimental realisation of a perfect kagomé structure with spin $1/2$. We show by μ SR that in the larger Paratacamite family $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, when x increases from 0 to 1, the system evolves at low temperatures from a long range ordered state to a fluctuating, spin liquid one for $x > 0.66$. NMR measurements using the oxygen 17 allowed us to distinguish the intrinsic contribution from that of defects issued from the Cu/Zn substitution. The evolution of the intrinsic susceptibility, as well as the dynamical measurements demonstrate the absence of a gap in the spectrum of magnetic excitations. Our measurements suggest that these excitations have the same weight over the whole Brillouin zone, in agreement with theoretical results. The evolution of the defect contribution is in qualitative agreement with the theoretical image of localised non magnetic singlets created around the impurity.

