



**Etude de systèmes frustrés par diffusion neutronique :  
Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont-ils des glaces de spin  
quantiques ?**  
Solène Guitteny

► **To cite this version:**

Solène Guitteny. Etude de systèmes frustrés par diffusion neutronique : Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont-ils des glaces de spin quantiques ?. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. <NNT : 2015PA066370>. <tel-01270680>

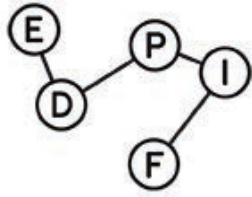
**HAL Id: tel-01270680**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01270680>**

Submitted on 8 Feb 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# UNIVERSITÉ Pierre et Marie CURIE

ÉCOLE DOCTORALE 564:  
PHYSIQUE EN ILE-DE-FRANCE

Laboratoire Léon Brillouin

## THÈSE

Spécialité “Matière condensée”

pour obtenir le grade de **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ Pierre et Marie CURIE**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Solène GUITTENY**

le 23 novembre 2015

## **Etude de systèmes frustrés par diffusion neutronique : Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont-ils des glaces de spin quantiques ?**

Directeur de thèse : **Sylvain PETIT**

Co-directeur de thèse : **Isabelle MIREBEAU**

### **Composition du jury**

<b>C. Lacroix,</b>	Chercheur	Rapporteur
<b>M. Kenzelmann,</b>	Professeur	Rapporteur
<b>C. Lhuillier,</b>	Professeur	Examineur
<b>P. Dalmas de Réotier,</b>	Chercheur	Examineur
<b>P. Holdsworth,</b>	Professeur	Examineur

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction Générale</b>	<b>10</b>
1.1	La frustration magnétique	11
1.1.1	Définition générale	11
1.1.1.1	Historique	11
1.1.1.2	Définition	11
1.1.2	Mesure de la frustration	13
1.1.2.1	L'entropie	13
1.1.2.2	Le degré de frustration	14
1.1.2.3	Les degrés de liberté de l'état fondamental	14
1.1.3	Cas des pyrochlores	15
1.2	Les glaces de spin classique	17
1.2.1	Modèle des glaces de spin	17
1.2.1.1	La règle de la glace	17
1.2.1.2	Les glaces de spin dipolaires	18
1.2.1.3	Diffusion de neutrons sur $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	21
1.2.2	Les phases de Coulomb	21
1.2.2.1	Formalisme	21
1.2.2.2	Conséquence neutrons	23
1.2.3	Les excitations classiques	23
1.3	Les glaces de spin quantiques	25
1.3.1	L'apparition de termes transverses	25
1.3.2	Les excitations quantiques	25
1.3.3	Les prédictions pour la diffusion neutronique	25
1.4	Les ions Non-Kramers et la diffusion neutronique	27
1.4.1	Quelques propriétés des ions Non-Kramers	28
1.4.2	Conséquence pour la diffusion neutronique	29
1.5	Les bons candidats	29
1.5.1	$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	29
1.5.2	$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	31
1.5.3	Motivations de l'étude : Pourquoi sont-ils de bons candidats au titre de glace de spin quantique ?	33

1.6	Références . . . . .	35
<b>2</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>42</b>
2.1	La diffusion de neutrons . . . . .	43
2.1.1	Généralités . . . . .	43
2.1.2	Calcul de section efficace . . . . .	44
2.1.2.1	Le terme de diffusion nucléaire . . . . .	45
2.1.2.2	Le terme de diffusion magnétique . . . . .	46
2.1.3	La diffusion de neutrons polarisés . . . . .	47
2.1.3.1	Principe . . . . .	48
2.1.3.2	Analyse de polarisation longitudinale . . . . .	48
2.1.3.3	Principe des mesures de susceptibilité locale . . . . .	50
2.1.3.4	Méthode d'extraction des signaux My et Mz . . . . .	50
2.2	Les spectromètres multi-axes . . . . .	51
2.2.1	Mesure de signaux intégrés en énergie . . . . .	51
2.2.1.1	Diffraction de poudres . . . . .	51
2.2.1.2	Diffraction de monocristaux . . . . .	54
2.2.1.3	Diffraction de neutrons polarisés . . . . .	56
2.2.1.4	Mesure de susceptibilité locale . . . . .	58
2.2.2	Mesure de signaux analysés en énergie . . . . .	58
2.2.3	L'environnement expérimental pour la diffusion de neutrons polarisés . . . . .	59
2.3	Les spectromètres à temps de vol . . . . .	61
2.3.1	Le principe d'une mesure par temps de vol . . . . .	61
2.3.2	Le spectromètre temps de vol - temps de vol . . . . .	62
2.3.2.1	La sélection en énergie incidente . . . . .	62
2.3.2.2	L'analyse en énergie finale . . . . .	63
2.3.2.3	Le spectromètre IN5 . . . . .	63
2.4	Références . . . . .	65
<b>3</b>	<b>Le composé Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>66</b>
3.1	Echantillons . . . . .	67
3.1.1	Synthèse . . . . .	67
3.1.2	Description des échantillons . . . . .	68
3.2	Position du problème . . . . .	68
3.3	Carte de diffus élastique . . . . .	71
3.4	Inélastique de basse énergie . . . . .	75
3.4.1	Fluctuations Quasi-élastiques en Mz . . . . .	75
3.4.2	Dispersion d'un signal de basse énergie en My . . . . .	77
3.5	Le premier niveau de champ cristallin et le mode magnéto-élastique . . . . .	79
3.5.1	Etude du champ cristallin . . . . .	79
3.5.1.1	La dispersion du premier mode de champ cristallin . . . . .	80



3.5.2	Le mode magnéto-élastique . . . . .	84
3.6	Structure magnétique . . . . .	89
3.6.1	Résolution de la structure magnétique du composé . . . . .	90
3.6.1.1	Diffraction de poudre sur les échantillons stoechiométriques $x = 0$ de 2004 et 2013 . . . . .	90
3.6.1.2	Evolution du diffractogramme en fonction de la température . . . . .	90
3.6.1.3	Mesures de chaleur spécifique sur ces échantillons . . . . .	92
3.6.1.4	Résultats des ajustements des diffractogrammes de poudre . . . . .	92
3.6.1.5	Limite de ce type d'ajustement . . . . .	97
3.6.1.6	Reconstruction du diffus mono-cristal . . . . .	98
3.6.1.7	Les limites du calcul de diffus monocristal . . . . .	103
3.6.2	Contrôle de la stoechiométrie . . . . .	103
3.6.2.1	Evolution du paramètre de maille . . . . .	105
3.6.2.2	Evolution des courbes de chaleur spécifique . . . . .	105
3.6.2.3	Evolution des diffractogrammes de poudre aux neutrons . . . . .	106
3.6.3	Conclusion . . . . .	109
3.7	Résumé - Discussion . . . . .	112
3.8	Références . . . . .	114
<b>4</b>	<b>Le composé Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>119</b>
4.1	Echantillons . . . . .	120
4.2	Anisotropie . . . . .	121
4.2.1	Mesures de susceptibilité locale . . . . .	121
4.2.2	Etude du champ cristallin . . . . .	124
4.3	Mesures macroscopiques : Aimantation et Susceptibilité . . . . .	127
4.4	Mesures sous champ - dans la direction 1-10 . . . . .	133
4.4.1	Structure induite sous champ . . . . .	133
4.4.1.1	Structure cristalline . . . . .	133
4.4.1.2	Structure magnétique . . . . .	133
4.4.2	Le diffus . . . . .	141
4.4.3	Le mode inélastique à 1meV . . . . .	144
4.5	Mesures sous champ - dans la direction 111 . . . . .	148
4.5.1	Structure induite sous champ . . . . .	148
4.6	Mesures en champ nul . . . . .	151
4.6.1	Le diffus inélastique . . . . .	151
4.6.2	Le diffus intégré en énergie . . . . .	153
4.6.3	Les fluctuations de basse énergie . . . . .	156
4.6.4	Le mode inélastique à 5meV . . . . .	158
4.7	Résumé - discussion . . . . .	159
4.8	Références . . . . .	161

<b>5</b>	<b>Différentes glaces de spin quantiques</b>	
	<b>Le mélange du doublet fondamental</b>	<b>163</b>
5.1	Résultats expérimentaux : Bilan des mesures aux neutrons . . . . .	164
5.1.1	Deux systèmes d'ions Ising Non-Kramers non ordonnés... . . . . .	164
5.1.2	...qui présentent des comportements différents . . . . .	165
5.2	Propriété des ions Non-Kramers . . . . .	168
5.2.1	Caractéristiques des ions Non-Kramers . . . . .	168
5.2.2	Mélange via champ moléculaire . . . . .	170
5.2.2.1	Modèle VCF (Virtual Crystal Field) . . . . .	170
5.2.2.2	Principe du calcul . . . . .	170
5.2.2.3	Ordre de grandeur des intensités mises en jeu . . . . .	171
5.2.3	Mélange via termes quadrupolaires . . . . .	173
5.2.3.1	Modèle de distorsion statique . . . . .	173
5.2.3.2	Principe du calcul . . . . .	173
5.2.3.3	Ordre de grandeur des intensités mises en jeu . . . . .	173
5.2.3.4	Les modèles de QSI avec termes transverses dans l'Hamiltonien . . . . .	176
5.3	Le cas de $Pr_2Zr_2O_7$ . . . . .	178
5.4	Le cas de $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	181
5.5	Références . . . . .	185
<b>6</b>	<b>Conclusion Générale</b>	<b>187</b>
6.1	Références . . . . .	189

# Liste des figures

1.1 Frustration géométrique et frustration d'interaction . . . . .	12
1.2 Réseaux donnant lieu à de la frustration géométrique . . . . .	13
1.3 Les différents composés pyrochlores existants . . . . .	15
1.4 Environnement local des ions magnétiques dans le réseau pyrochlore . . . . .	16
1.5 Règle de la glace : configurations équivalentes . . . . .	18
1.6 L'analogie entre la glace d'eau et les glaces de spin . . . . .	19
1.7 Diagramme de phase de la glace de spin dipolaire en champ nul . . . . .	20
1.8 Mesure du diffus dans $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et simulation Monte-Carlo . . . . .	21
1.9 Création de monopoles magnétiques dans le réseau pyrochlore . . . . .	24
1.10 Retournement de plaquettes dans les glaces de spin quantiques (QSI) . . . . .	26
1.11 Prédictions de diffusion neutronique pour les glaces de spin quantiques . . . . .	27
1.12 Diffraction de neutrons polarisés de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . . . . .	30
1.13 Mesures macroscopiques dans le composé $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . . . . .	32
2.1 Fonction de transmission des filtres Be et G . . . . .	52
2.2 Schéma du diffractomètre de poudre D1B (ILL) . . . . .	55
2.3 Fonction de résolution de D1B (ILL - CRG) . . . . .	56
2.4 Schéma du diffractomètre monocristaux D23 (ILL - CRG) . . . . .	57
2.5 Schéma du diffractomètre D7 (ILL) . . . . .	58
2.6 Schéma du spectromètre 3-axes 4F2 (LLB-Orphée) . . . . .	60
2.7 Schéma du spectromètre à temps de vol IN5 (ILL) . . . . .	62
2.8 Résolution en énergie du spectromètre IN5 . . . . .	64
3.1 Le cristal de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . . . . .	68
3.2 Schéma de CEF de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . . . . .	70
3.3 Les corrélations transverses dans $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . . . . .	72
3.4 Carte élastique de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . . . . .	73
3.5 Mesure inélastique de basse énergie dans $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . . . . .	76
3.6 Le signal de basse énergie . . . . .	78
3.7 Mesure sur le spectromètre IN5 du premier niveau de CEF de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . . . . .	81
3.8 Mesures du premier niveau de CEF de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en $\mathbf{Q}=(1.6,1.6,0)$ sur les spectromètres IN5 et IN14 . . . . .	82

3.9	Mesure sur le spectromètre IN14 du premier niveau de CEF de $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	85
3.10	Mesure sur le spectromètre IN5 du premier niveau de CEF de $Tb_2Ti_2O_7$ dans la direction ( h h h ) . . . . .	86
3.11	Interprétation de la dispersion du CEF dans $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	86
3.12	Mode magnéto-élastique dans $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	87
3.13	Mode magnéto élastique dans $Tb_2Ti_2O_7$ avec analyse de polarisation . . . . .	88
3.14	Evolution du diffractogramme de $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ $x = 0(2004)$ en fonction de la température . . . . .	91
3.15	Mesures sur poudre pour les échantillons de $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ $x = 0$ . . . . .	93
3.16	Les structures A et B . . . . .	96
3.17	Corrélations courte portée . . . . .	97
3.18	Diffus monocristal associé aux domaines S du domaine K1 pour les structures A & B . . . . .	102
3.19	Comparaison du diffus monocristal simulé dans $Tb_2Ti_2O_7$ aux données élastiques expérimentales obtenues sur spectromètre 3-axes . . . . .	104
3.20	Evolution des mesures de chaleur spécifique et paramètre de maille pour différentes valeurs de x dans $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ . . . . .	107
3.21	Diffractogrammes de poudres de $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ pour x de -0.01 à +0.01 . . . . .	108
4.1	Photographies des différents cristaux de $Pr_2Zr_2O_7$ mesurés . . . . .	121
4.2	Mesure de susceptibilité locale dans $Pr_2Zr_2O_7$ . . . . .	123
4.3	Susceptibilité locale des ions $Tb^{3+}$ , $Pr^{3+}$ et $Ho^{3+}$ dans les pyrochlores $Tb_2Ti_2O_7$ , $Pr_2Zr_2O_7$ et $Ho_2Ti_2O_7$ . . . . .	123
4.4	Mesure de diffusion inélastique de neutrons : champ cristallin de $Pr_2Zr_2O_7$ . . . . .	124
4.5	Schéma de champ cristallin de $Pr_2Zr_2O_7$ , $Tb_2Ti_2O_7$ et $Ho_2Ti_2O_7$ . . . . .	125
4.6	Comparaison des courbes d'aimantation et de susceptibilité locale expérimentales et calculées dans $Pr_2Zr_2O_7$ . . . . .	126
4.7	Mesures macroscopiques dans $Pr_2Zr_2O_7$ . . . . .	130
4.8	La fonction $\frac{x}{\sqrt{x^2+v^2}} * tanh(\frac{\sqrt{x^2+v^2}}{T})$ pour différentes valeurs de v . . . . .	132
4.9	Ajustement du signal nucléaire mesuré sur D23 . . . . .	134
4.10	Structure induite sous champ dans les composés $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	134
4.11	Modèles d'ajustement pour la structure induite sous champ extérieur appliqué dans la direction (1 – 10) . . . . .	136
4.12	Comparaison des aimantations mesurée directement (6T2) et reconstruite à partir des affinements de structure induite sous champ (D23). . . . .	139
4.13	Ajustement de la structure magnétique de $Pr_2Zr_2O_7$ sous champ extérieur appliqué dans la direction (1 – 10) . . . . .	140
4.14	Evolution du signal diffus dans le plan (h h l) pour le composé $Pr_2Zr_2O_7$ sous champ appliqué dans la direction (1 – 10) . . . . .	141
4.15	Simulation du signal diffus dans le plan (h h l) pour le composé $Pr_2Zr_2O_7$ . . . . .	143
4.16	Caractérisation du mode inélastique sous champ dans $Pr_2Zr_2O_7$ . . . . .	144

4.17	Modèle d'ajustement pour la structure induite sous champ extérieur appliqué dans la direction (111) . . . . .	149
4.18	Ajustement de la structure magnétique de $Pr_2Zr_2O_7$ sous champ extérieur appliqué dans la direction (111) . . . . .	149
4.19	Coupe intégrée en énergie du plan $h, h, l$ de $Pr_2Zr_2O_7$ en champ nul . . . . .	152
4.20	Carte intégrée en énergie SF et NSF de $Pr_2Zr_2O_7$ à champ nul . . . . .	153
4.21	Évolution du signal quasi-élastique de $Pr_2Zr_2O_7$ en fonction de la température . . . . .	157
4.22	le mode à 5 meV dans $Pr_2Zr_2O_7$ . . . . .	159
5.1	La diffusion diffuse dans $Tb_2Ti_2O_7$ , $Ho_2Ti_2O_7$ et $Pr_2Zr_2O_7$ . . . . .	167
5.2	Schéma de CEF modifié par un terme dipolaire dans $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	171
5.3	Schéma de CEF modifié par le champ moléculaire dans $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	172
5.4	Schéma de CEF modifié via un opérateur quadrupolaire de distorsion dans $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	174
5.5	Schéma de CEF modifié via un opérateur quadrupolaire de distorsion dans $Pr_2Zr_2O_7$ . . . . .	175
5.6	Comparaison du diffus de $Pr_2Zr_2O_7$ au modèle attendu pour les QSI . . . . .	177

# Liste des tableaux

1.1	Positions cristallographique des ions dans les composés pyrochlores (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ $n^\circ 227$ ) . . . . .	16
2.1	Longueurs de diffusion de neutrons des atomes présents dans $Tb_2Ti_2O_7$ et $Pr_2Zr_2O_7$	45
2.2	Facteur de forme magnétique $Pr^{3+}$ et $Tb^{3+}$ . . . . .	47
2.3	Neutrons polarisés : Contributions principales dans les différentes configurations : $P_\alpha$ indique que l'axe de quantification des neutrons considéré est l'axe $\alpha$ . . . . .	49
3.1	Paramètres de champ cristallin rapportés pour $Tb_2Ti_2O_7$ (en meV) - pour la ref [6] les paramètres sont déduits de ceux de $Ho_2Ti_2O_7$ par une loi d'échelle . . . . .	70
3.2	Les fonctions d'onde des premiers niveaux de champ cristallin dans $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	83
3.3	Les opérateurs de symétrie du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ . . . . .	99
3.4	Positions et axes locaux dans la maille pyrochlore cubique . . . . .	100
3.5	$Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ : Moments ordonnés pour $x = +0.01$ , $x = 0$ et $x = -0.01$ . . . . .	106
3.6	Rayons ioniques de Tb et Ti dans $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	112
4.1	Paramètres de champ cristallin rapportés pour $Pr_2Zr_2O_7$ [3](meV) . . . . .	124
4.2	Résultats de l'ajustement du signal nucléaire sur D23 - direction (1 – 10) . . . . .	133
4.3	Les différents modèles de structures testés sur les données de D23 - direction (1 – 10)	137
4.4	Résultats d'affinement des données de diffraction de monocristal sous champ - di- rection (1 – 10) . . . . .	147
4.5	Résultats de l'ajustement du signal nucléaire sur D23 - direction (111) . . . . .	148
4.6	Les différents modèles de structures testés sur les données de D23 - direction (111) .	150
4.7	Résultats d'affinement des données de diffraction de monocristal sous champ - di- rection (111) . . . . .	151
4.8	Contributions des ions de $Pr_2Zr_2O_7$ au signal nucléaire . . . . .	155

# Chapitre 1

## Introduction Générale

*Frustration is the name of the game*

---

Anderson

### Sommaire

---

<b>1.1 La frustration magnétique</b> . . . . .	<b>11</b>
1.1.1 Définition générale . . . . .	11
1.1.2 Mesure de la frustration . . . . .	13
1.1.3 Cas des pyrochlores . . . . .	15
<b>1.2 Les glaces de spin classique</b> . . . . .	<b>17</b>
1.2.1 Modèle des glaces de spin . . . . .	17
1.2.2 Les phases de Coulomb . . . . .	21
1.2.3 Les excitations classiques . . . . .	23
<b>1.3 Les glaces de spin quantiques</b> . . . . .	<b>25</b>
1.3.1 L'apparition de termes transverses . . . . .	25
1.3.2 Les excitations quantiques . . . . .	25
1.3.3 Les prédictions pour la diffusion neutronique . . . . .	25
<b>1.4 Les ions Non-Kramers et la diffusion neutronique</b> . . . . .	<b>27</b>
1.4.1 Quelques propriétés des ions Non-Kramers . . . . .	28
1.4.2 Conséquence pour la diffusion neutronique . . . . .	29
<b>1.5 Les bons candidats</b> . . . . .	<b>29</b>
1.5.1 Tb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	29
1.5.2 Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	31
1.5.3 Motivations de l'étude : Pourquoi sont-ils de bons candidats au titre de glace de spin quantique ? . . . . .	33
<b>1.6 Références</b> . . . . .	<b>35</b>

---

## 1.1 La frustration magnétique

### 1.1.1 Définition générale

#### 1.1.1.1 Historique

Le terme de frustration a été utilisé pour la première fois par Toulouse en 1977 [1], puis, peu après, par Villain [2]. Il s'agissait de décrire l'impossibilité pour un système avec un nombre impair d'interactions antiferromagnétiques de toutes les satisfaire simultanément. Néanmoins, le concept de frustration comme élément nécessaire à la compréhension de la physique des verres de spin aurait été introduit par Anderson en 1976 lors d'une école d'été à Aspen ("Frustration is the name of the game"). Le terme de frustration dans le contexte de l'étude des phénomènes magnétiques est donc apparu avec la découverte des verres de spin.

Mais si le terme est apparu en 1977, des systèmes frustrés avaient déjà été étudiés bien auparavant. Dès 1950, Houtappel et Wannier s'étaient ainsi intéressés à des systèmes de spin Ising (uniaxiaux) soumis à des interactions antiferromagnétiques sur un réseau triangulaire. En 1956, Anderson avait déjà travaillé sur des couplages antiferromagnétiques entre des moments magnétiques Ising sur un réseau pyrochlore [3]. C'est à ce moment là que le lien avec les calculs d'entropie dans la glace d'eau par Pauling [4] a été fait. L'étude de systèmes frustrés quantiques est ensuite apparue, notamment avec les travaux de Anderson [5, 6] sur les états à lien de valence résonnant (RVB). L'essor de l'activité théorique et expérimentale sur ces systèmes a définitivement explosé avec les travaux sur les verres de spin en 1972 [7].

#### 1.1.1.2 Définition

La frustration magnétique est l'incapacité pour un système à satisfaire simultanément toutes les interactions en présence et donc à minimiser les énergies d'interaction individuelles. Ceci peut mener à l'existence de plusieurs états fondamentaux dégénérés.

Cette frustration peut avoir plusieurs origines car elle résulte de trois paramètres principaux :

- L'anisotropie des moments magnétiques
- Les interactions en présence
- La topologie du réseau

On distingue ainsi la frustration *d'interaction* de la frustration *géométrique*. Ces deux phénomènes sont illustrés par les exemples simples de la figure 1.1. Si l'on considère des spins Ising (ou uniaxiaux) c'est-à-dire très fortement anisotropes sur un réseau carré et soumis à des corrélations ferromagnétiques premier voisin, il est possible de satisfaire toutes les interactions en même temps en alignant les moments magnétiques tous dans la même direction : le système n'est pas frustré. Par contre, si l'on ajoute un échange antiferromagnétique deuxième voisin (comme sur la figure), on voit qu'il est possible de placer deux moments magnétiques sans problème mais que



dès le troisième on doit faire le choix de ne pas satisfaire l'une au moins des interactions. Les spins interagissent via plusieurs chemins d'échange en compétition ce qui donne lieu à la frustration d'interaction. Dans l'exemple des moments magnétiques Ising sur un réseau triangulaire et soumis à des interactions antiferromagnétiques, là encore, au moment de placer le troisième spin, on doit faire un choix. Mais cette fois-ci, l'origine du problème n'est pas dans l'existence de plusieurs types d'interactions incompatibles mais dans la manière dont les moments magnétiques sont connectés les uns aux autres. Ce sont des topologies particulières de réseau qui donnent lieu à la frustration géométrique. On remarque que le triangle est une brique élémentaire récurrente dans les réseaux de composés frustrés.

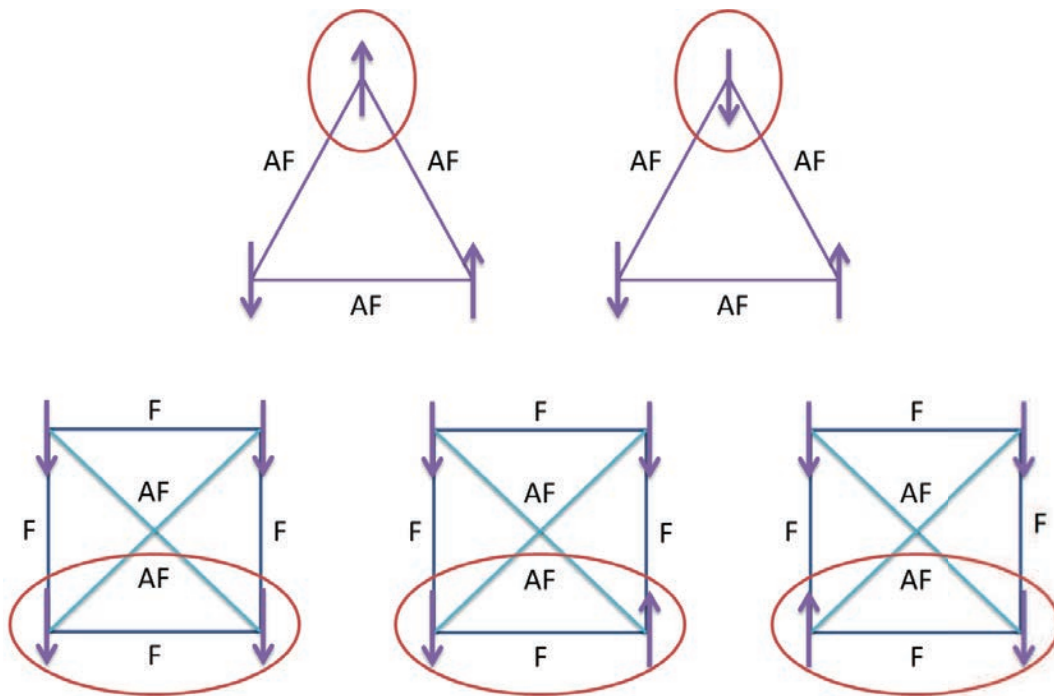


Figure 1.1: En haut : quelques configurations dégénérées pour des moments magnétiques uniaxiaux sur un réseau triangulaire soumis à des interactions antiferromagnétiques : un exemple de frustration géométrique. En bas : quelques configurations dégénérées pour des moments magnétiques sur un réseau carré soumis à des interactions ferromagnétiques entre premier voisin et antiferromagnétiques entre second voisin : un exemple de frustration d'interaction.

Il existe différents réseaux qui peuvent donner lieu à de la frustration géométrique. Si l'on considère des interactions antiferromagnétiques entre premier voisin couplant des moments magnétiques uniaxiaux, les réseaux les plus simples à visualiser se construisent à base de triangles ou de tétraèdres. Ainsi, à deux dimensions, les plus connus sont les réseaux triangulaires et Kagomé. A trois dimensions, on s'intéressera plus particulièrement aux réseaux cubiques faces centrées (CFC) et pyrochlores. Ces réseaux sont présentés figure 1.2. On peut les répartir, quelle que soit leur dimension, selon leur connectivité :

- *par les cotés* : c'est le cas des réseaux triangulaire et CFC.
- *par les sommets* : c'est le cas des réseaux Kagomé et pyrochlore.

Une connectivité plus faible (par les sommets plutôt que par les cotés) conduit à un plus grand nombre de configurations dégénérées équivalentes. Ce phénomène est amplifié par le nombre de degrés de liberté des moments magnétiques. Le réseau pyrochlore est donc un réseau particulièrement adapté pour l'étude de la frustration.

Par ailleurs, il existe une troisième façon de générer de la frustration dans un système : par une distribution aléatoire des interactions d'échange. C'est le cas notamment dans des verres de spin.

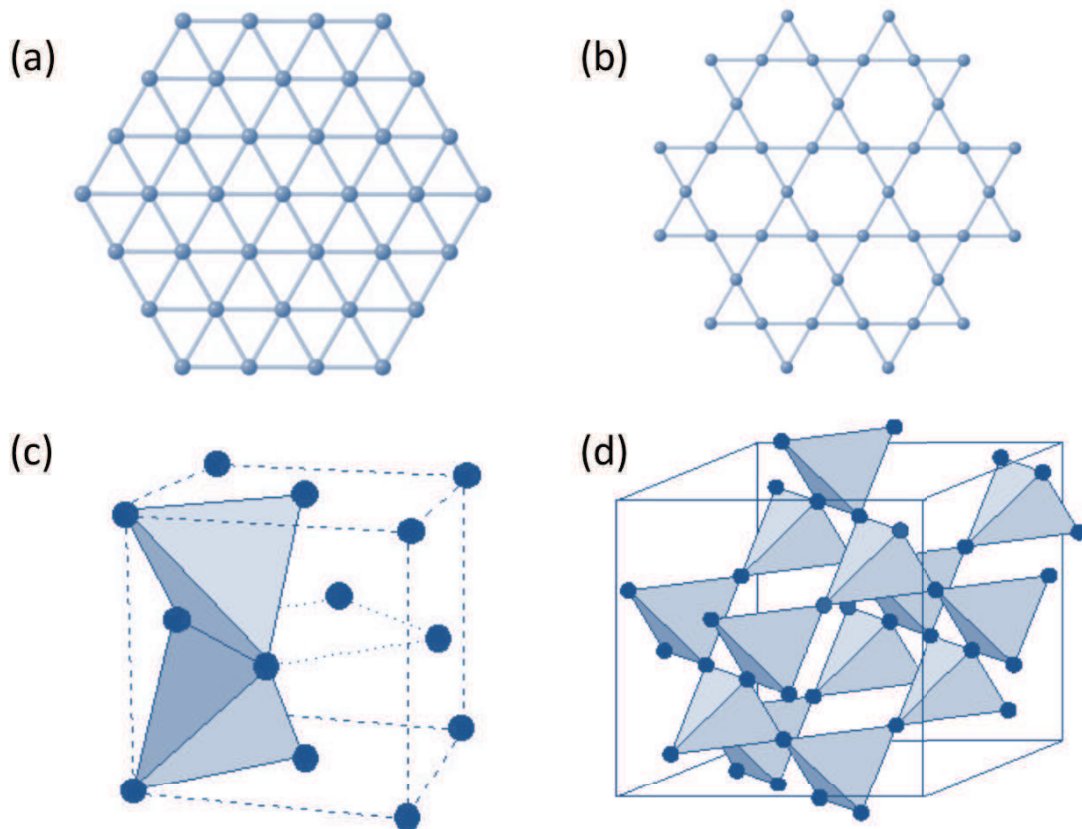


Figure 1.2: Réseaux donnant lieu à de la frustration géométrique : en haut, réseaux 2D triangulaire (a) et Kagomé (b). En bas, réseaux 3D cubique faces centrées (c) et pyrochlore (d)

## 1.1.2 Mesure de la frustration

### 1.1.2.1 L'entropie

Dans les matériaux magnétiques conventionnels, pour lesquels le nombre d'états fondamentaux du système est limité à un petit nombre d'état reliés entre eux par les symétries du système, la phase fondamentale ordonnée à longue portée est compatible avec la troisième loi de la thermodynamique selon laquelle l'entropie d'un système doit être nulle quand la température tend vers 0K.

Si l'on s'intéresse à un système simple comme le modèle de spin Ising soumis à des interactions antiferromagnétiques sur un réseau triangulaire (voir figure 1.1) pour lequel on observe une dégénérescence extensive de l'état fondamental (la donnée de la configuration magnétique d'une brique élémentaire du réseau ne conditionne pas complètement les configurations des briques voisines), on obtient une valeur finie de l'entropie pour  $T = 0K$ . En effet, l'entropie à une température donnée est  $S = k_B \ln(\Omega)$  où  $\Omega$  est le nombre d'état accessibles pour le système à cette température. Puisque dans les systèmes frustrés la dégénérescence est extensive, on tente d'évaluer la frustration du système par le calcul de l'entropie par site. Par triangle (3 sites), on compte 2 états accessibles, donc l'entropie par site est  $k_B \frac{\ln(2)}{3} \approx 0.23k_B$ . On peut ainsi comparer cette valeur à celle obtenue pour un réseau Kagomé (figure 1.2 (b) ) pour lequel  $S = 0.502k_B$  et qui est donc un peu plus frustré.

Ces systèmes sont considérés comme désordonnés car, dans l'état fondamental, ils peuvent en théorie explorer plusieurs configurations dégénérées. Dans les systèmes réels, des perturbations à basse température finissent par permettre au système de s'ordonner.

### 1.1.2.2 Le degré de frustration

L'entropie peut être un moyen de quantifier la frustration d'un système mais d'autres paramètres ont été introduits pour pouvoir évaluer cette frustration. Un moyen simple et pratique est ce que l'on appelle l'indice de frustration  $f$  [8]. Il est défini comme :

$$f \equiv \frac{|\theta_{CW}|}{T^*} \quad (1.1)$$

où  $\theta_{CW}$  est la température de Curie-Weiss, obtenue à partir des mesures de susceptibilité du système dans la phase paramagnétique. On la déduit des mesures de susceptibilité par un ajustement linéaire de la courbe à haute température de  $1/\chi$ . La température  $T^*$  est la température critique  $T_c$  (ou la température de Néel  $T_N$ ) à laquelle le système développe un ordre magnétique à longue portée. Dans le cas d'un verre de spin  $T^*$  est la température  $T_f$  à laquelle le gel des moments magnétiques est observé.

Plus  $T^*$  est faible comparé à  $\theta_{CW}$ , plus le système est frustré ; un liquide de spin idéal possède un indice de frustration  $f = \infty$ .

### 1.1.2.3 Les degrés de liberté de l'état fondamental

Enfin, on peut aussi comparer les systèmes entre eux via le degré de liberté de l'état fondamental pour des systèmes composés de moments magnétiques isotropes, ou possédant une anisotropie planaire (XY). Le paramètre correspondant  $F$  s'écrit comme :

$$F = D - K \quad (1.2)$$

où  $D$  est le nombre total de degré de liberté des spins et  $K$  le nombre de contraintes nécessaires pour que le système atteigne l'état fondamental. Cette formule se réécrit :

$$F = N[n(q-2) - q]/2 \quad (1.3)$$

où  $n$  est le degré de liberté du spin ( $n = 2$  ou  $3$  en fonction que l'anisotropie du moment magnétique est planaire ou que le moment magnétique est isotrope), et  $N$  est le nombre de briques élémentaires du réseau, chaque brique possédant  $q$  sommets partagés ( $q = 3$  pour le Kagomé et  $4$  pour le réseau pyrochlore). Ce paramètre indique que le réseau pyrochlore est sans doute le réseau réel dans lequel on peut observer les systèmes ayant les degrés de frustration les plus forts. Par exemple, pour un réseau pyrochlore de moments magnétiques Heisenberg (isotropes),  $F$  vaut  $\frac{3(4-2)-2}{2}N = 2N$ .

### 1.1.3 Cas des pyrochlores

Les composés étudiés dans cette thèse appartiennent tous à la famille des pyrochlores. Leur formule chimique s'écrit  $A_2B_2O_7$  où  $A$  est une terre rare et  $B$  un élément de transition. Le réseau pyrochlore désigne un empilement pour lequel les ions  $A$  et  $B$  sont placés sur deux réseaux de tétraèdres reliés par les sommets imbriqués l'un dans l'autre. La brique élémentaire du réseau est le tétraèdre, et la connectivité faible (par les sommets). C'est un réseau propice à l'observation de la frustration.

La figure 1.3 présente quels sont les possibles ions des sites  $A$  et  $B$  et quels pyrochlores existent réellement : on constate l'existence d'une "vallée de la stabilité" lorsque l'on classe ces composés en fonction des rayons ioniques des espèces chimiques aux sites  $A$  et  $B$ . En cas de trop grand désaccord de rayons ioniques entre les deux ions  $A$  et  $B$ , la phase observée est une phase fluorite.

Le réseau nucléaire appartient au groupe de symétrie  $Fd\bar{3}m$  ( $n^\circ 227$  - voir tableau 1.1). Au sein de

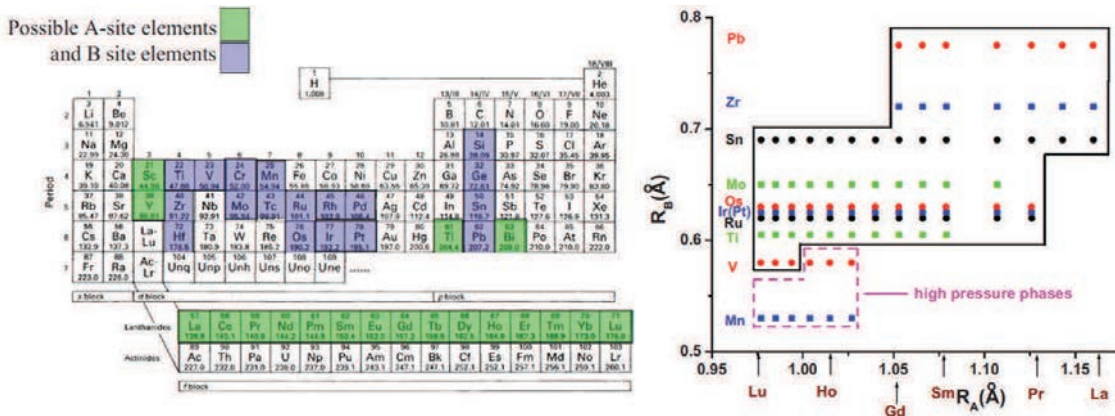


Figure 1.3: Table des potentiels espèces chimiques aux sites  $A$  et  $B$  du réseau pyrochlore et formule brute des phases pyrochlores existantes en fonctions des rayons ioniques des terres rares et éléments de transition. Certains pyrochlores ne peuvent être synthétisés que sous pression (encart en pointillés violets) [9]

ce réseau, les positions des ions magnétiques  $A^{3+}$  et non-magnétiques  $B^{4+}$  (il existe aussi des pyrochlores pour lesquels l'ion  $B^{4+}$  est magnétique, tels que les iridates, mais ce n'est le cas d'aucun des composés étudiées dans cette thèse) correspondent aux positions de Wyckoff 16d et 16c du groupe d'espace (Le groupe  $Fd\bar{3}m$  possède 2 origines, les positions et opérateurs sont donnés avec le choix d'origine 2).

Ce réseau est un réseau de très haute symétrie et les positions relatives des atomes dans la maille

Table 1.1: Positions cristallographique des ions dans les composés pyrochlores (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  n°227)

Ion	Position de Wyckoff	Symétrie ponctuelle	Coordonnées
$R^{3+}$	16d	$\bar{3}m(D_{3d})$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
$X^{4+}$	16c	$\bar{3}m(D_{3d})$	0, 0, 0
O	48f	$mm(C_{2v})$	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$
O'	8b	$\bar{4}3m(T_d)$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$

élémentaire sont toutes contraintes sauf un paramètre laissé libre et qui varie donc d'un composé pyrochlore à l'autre : la position  $x$  influant sur 6 des 7 oxygènes de la formule brute.

Ce paramètre est extrêmement important car il définit l'environnement local des ions magnétiques et de cette manière conditionne leur anisotropie. La répartition des ions oxygène  $O^{2-}$  autour des ions magnétiques définit un repère local par ion présenté figure 1.4. Chaque ion magnétique  $A^{3+}$  est entouré de huit ions  $O^{2-}$  qui peuvent être répartis en deux groupes correspondant à des positions de Wickoff différentes : les  $48f$  (en gris sur la figure) et les  $8b$  (en blanc). La distance des ions  $48f$  à l'ion magnétique dépend du paramètre  $x$  alors que celle des  $8b$  est fixée. On distingue donc un axe, appelé axe  $\langle 1, 1, 1 \rangle$ , et un plan, appelé plan XY, définis localement. Il existe en tout quatre repères locaux équivalents dans le réseau, qui correspondent aux repères associés aux quatre sommets d'un tétraèdre. Pour les ions magnétiques dans le cristal, la notation axes locaux  $\langle 1, 1, 1 \rangle$  désigne donc les axes :  $(1, 1, 1)$ ,  $(-1, -1, 1)$ ,  $(-1, 1, -1)$  et  $(1, -1, -1)$  (Ces quatres directions sont toutes simultanément entrantes (in) ou sortantes (out) pour un tétraèdre).

Cet environnement conduit donc pour le réseau pyrochlore à trois types d'anisotropie :

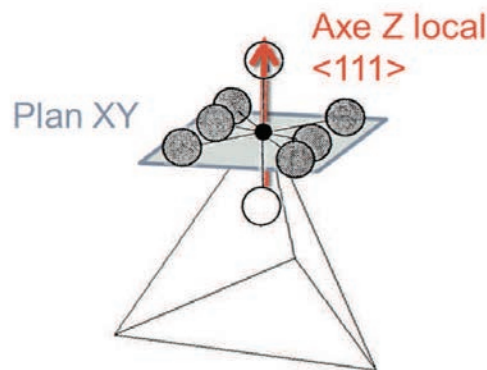


Figure 1.4: Environnement local des ions magnétiques dans le réseau pyrochlore : les ions  $O^{2-}$   $48f$  (en gris) et  $8b$  (en blanc) [9] définissent, pour chaque ion magnétique, un plan XY et un axe local de type  $\langle 1, 1, 1 \rangle$

- des moments magnétiques *Heisenberg*, isotropes, pour lesquels les distances des  $O^{2-}$   $4f$  et  $8b$  à l'ion magnétique sont semblables. C'est le cas des ions  $Gd^{3+}$  dans le composé  $Gd_2Ti_2O_7$ .
- des moments magnétiques *XY*, confinés dans le plan *XY*, pour lesquels les ions  $O^{2-}$   $4f$  sont plus éloignés de l'ion magnétique que les ions  $O^{2-}$   $8b$ . C'est le cas des ions  $Er^{3+}$  dans les composés  $Er_2Ti_2O_7$  et  $Er_2Sn_2O_7$  par exemple.
- des moments magnétiques *Ising*, confinés le long des axes  $\langle 1, 1, 1 \rangle$ , pour lesquels les ions  $O^{2-}$   $8b$  sont plus éloignés de l'ion magnétique que les ions  $O^{2-}$   $4f$ . C'est le cas des ions  $Tb^{3+}$  dans  $Tb_2Ti_2O_7$ , des ions  $Ho^{3+}$  dans  $Ho_2Ti_2O_7$  ou des ions  $Pr^{3+}$  dans  $Pr_2Zr_2O_7$  par exemple.

## 1.2 Les glaces de spin classique

Un cas très connu de pyrochlore frustré est le cas des "glaces de spin" classiques. C'est un modèle qui repose sur peu d'hypothèses - ce qui le rend facile d'accès dans un premier temps et qui possède plusieurs réalisations réelles ; les exemples de résultats expérimentaux présentés dans ce paragraphe sont tous obtenus à partir de mesure de la glace de spin dipolaire  $Ho_2Ti_2O_7$ , première réalisation expérimentale de ce modèle découverte en 1997 [10–12].

### 1.2.1 Modèle des glaces de spin

Nous avons dit tout à l'heure qu'en première approximation, la frustration magnétique découle de la rencontre de trois éléments : l'anisotropie des moments magnétiques, le réseau et les interactions. La modification d'un seul de ces paramètres peut ainsi conduire à l'apparition ou à la disparition d'une forte frustration.

#### 1.2.1.1 La règle de la glace

Dans le cas des glaces de spin classiques, les trois éléments en jeu sont :

- Le réseau pyrochlore
- Une anisotropie Ising (selon les axes locaux  $\langle 1, 1, 1 \rangle$ )
- De l'échange effectif ferromagnétique entre premiers voisins (alors que la frustration découle souvent d'interactions antiferromagnétiques)

L'Hamiltonien s'écrit alors simplement :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} -J_{zz} S_i^z S_j^z \quad (1.4)$$

où  $S_i^z$  est la composante du moment magnétique selon l'axe  $z$  local au site  $i$  et  $J_{zz}$  est le terme de couplage entre ces composantes :  $J_{zz} > 0$  correspond à un échange effectif ferromagnétique.



La minimalisation de l'énergie dans ce système peut en fait s'écrire comme une règle locale à vérifier par tétraèdre : deux moments magnétiques doivent pointer vers le centre du tétraèdre, deux moments magnétiques doivent pointer vers l'extérieur. Cette règle est appelée règle de la glace (ou règle "2-in 2-out"). Ceci conduit à six façons de disposer les moments magnétiques sur un tétraèdre (voir figure 1.5). De plus, étant donné que l'échange ne couple que des ions magnétiques premiers voisins et que les tétraèdres ne sont liés que par les sommets, une fois fixé le premier tétraèdre il existe encore trois façons de disposer les moments magnétiques de chacun des tétraèdres voisins (seul le sommet "liant" est imposé : supposons le "in", il existe trois façons de disposer un "in" et deux "out" sur les trois sommets restants du tétraèdre). La dégénérescence de l'état fondamental est extensive.

C'est cette répartition des moments magnétiques qui a conduit à l'appellation glace de spin par

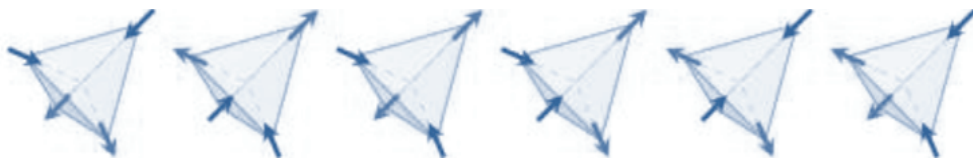


Figure 1.5: Les six configurations équivalentes respectant la règle de la glace sur un tétraèdre. [13]

analogie avec la glace d'eau. En effet, la règle "2-in 2-out" correspond à la disposition des H autour des O dans  $H_2O_{solide}$  : "2-proches, 2-lointains" (cf figure 1.6). Elle mène d'ailleurs à un calcul d'entropie résiduelle analogue à celui qu'avait mené Pauling pour la glace d'eau en 1935 [4, 14]. Si l'on considère un tétraèdre, seules six des seize configurations possibles satisfont à la règle de la glace. Pour un système de  $N$  spins et donc  $N/2$  tétraèdres (chaque spin appartient à 2 tétraèdres, on a donc  $4x\frac{1}{2} = 2$  spins par tétraèdres), chaque tétraèdre compte deux spins pouvant prendre deux états, ce qui fait  $2^2$  états possibles par tétraèdre en tout. On a  $\Omega_0 = \{2^2(6/16)\}^{N/2} = (3/2)^{N/2}$  soit  $S_0 = k_B \ln(\Omega_0) = (Nk_B/2) \ln 3/2$ , le résultat de Pauling.

On remarque que ce modèle est analogue à celui proposé par Anderson [3] et mettant en jeu des moments magnétiques uniaxiaux contraints le long de l'axe global Z soumis à des interactions antiferromagnétiques sur un réseau pyrochlore.

### 1.2.1.2 Les glaces de spin dipolaires

$Ho_2Ti_2O_7$  est une réalisation du modèle de glace de spin classique :

- $Ho_2Ti_2O_7$  cristallise dans le réseau pyrochlore.
- Son schéma de champ cristallin est tel que son état fondamental est un doublet de fonction d'onde  $\approx |\pm 8\rangle$ , séparé du premier niveau excité par un large gap en énergie de 20.4 meV avec une anisotropie uniaxiale forte ( $\frac{\chi_{||}}{\chi_{\perp}} = 350$  à 10K) [10, 16]. Ceci justifie l'approximation de pseudo-spin  $\frac{1}{2}$  : même si le moment magnétique n'est pas un réel spin  $\frac{1}{2}$ , son état fonda-

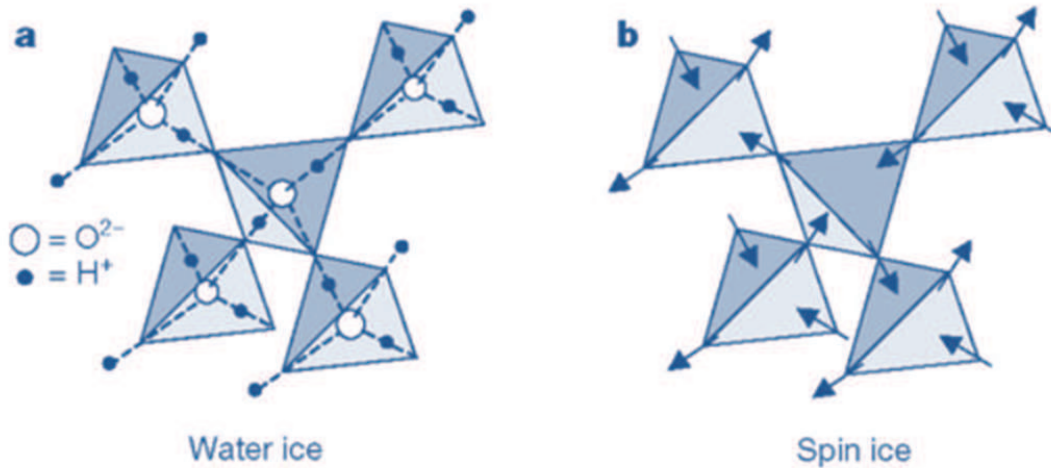


Figure 1.6: Schéma mettant en évidence l'analogie entre la glace d'eau et les glaces de spin : les hydrogène "proches" d'un oxygène sont représentés par des moments magnétiques entrant ("in"). Les hydrogène "lointains" par un moment magnétique sortant ("out").[15]

mental est un doublet isolé tel qu'on peut le considérer comme la combinaison d'un état  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  dont les fonctions d'onde conduisent à  $J_z|+\rangle = -J_z|-\rangle$ .

- Malgré une interaction d'échange entre premiers voisins antiferromagnétique  $J_{zz} \approx -0.55K$ , la présence de l'interaction dipolaire restaure un échange effectif premiers voisins ferromagnétique (de l'ordre de  $2.35K$  pour un moment magnétique de  $\approx 10\mu_B$ ), au total on a donc  $J_{zz-effective} > 0$ . Ceci explique le nom de glace de spin dipolaire (cf diagramme de phase figure 1.7).

Ainsi, on peut considérer  $Ho_2Ti_2O_7$  comme une réalisation du modèle "glace de spin". Néanmoins, il faut garder à l'esprit que les choses sont en fait plus complexes. En effet, l'interaction dipolaire a pour effet de rétablir un échange effectif ferromagnétique premiers voisins, mais cela n'est pas sa seule caractéristique. Cette interaction est, d'une part, anisotrope et, d'autre part, à longue portée. Ainsi, l'énergie d'interaction dipolaire entre seconds voisins représente 20% de l'énergie entre premiers voisins. Dans le cas d'une interaction d'échange antiferromagnétique (qui implique alors que l'échange effectif est plus faible que la seule contribution dipolaire) l'importance relative des termes à longue portée est encore plus grande. Des calculs de simulation Monte-Carlo montrent que la prise en compte de ces interactions induit un comportement glace de spin. Les mesures de chaleur spécifique dans une autre glace de spin dipolaire  $Dy_2Ti_2O_7$  révèlent bien l'existence de l'entropie résiduelle de Pauling [17–20]. Néanmoins, il semble que l'état fondamental n'est plus dégénéré mais quasi-dégénéré [21]. Une vitesse de refroidissement suffisamment faible permettrait alors au système d'entrer dans une phase ordonnée à longue portée. Des travaux sur ce composé ont été faits sur des systèmes dilués [22] pour étudier l'établissement de cet ordre.



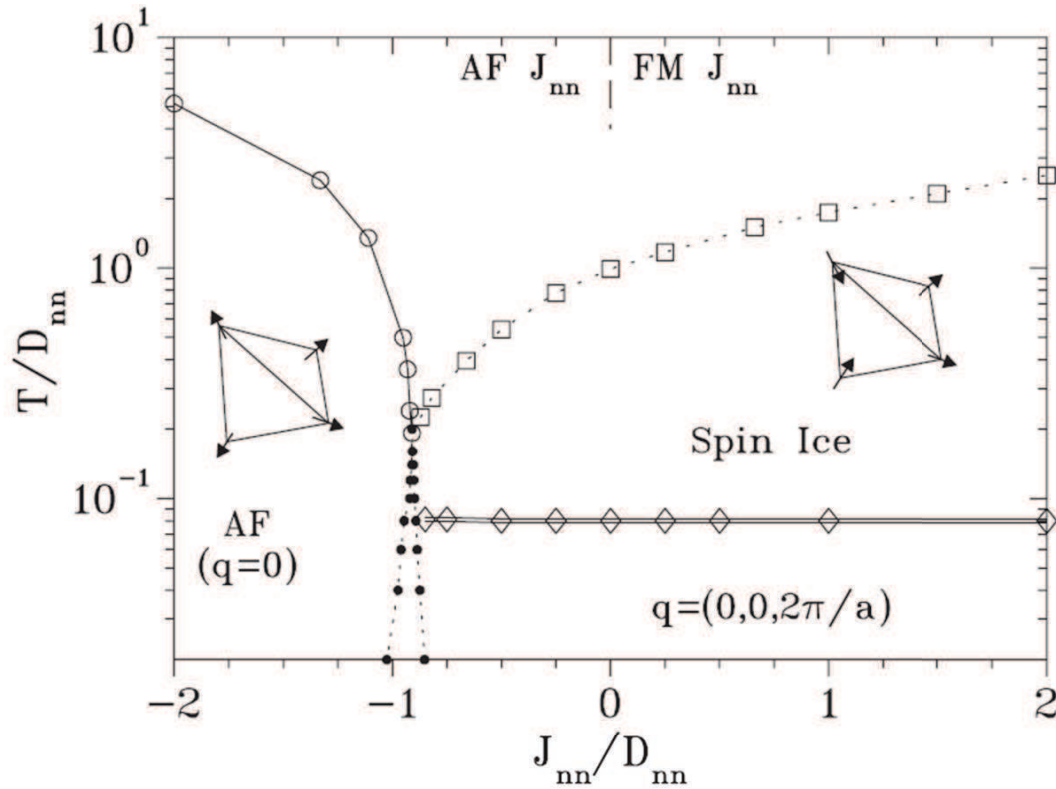


Figure 1.7: Diagramme de phase de la glace de spin dipolaire en champ nul.  $J_{nn}$  est le super-échange entre les moments magnétiques et  $D_{nn}$  est l'échange effectif entre premiers voisins découlant de l'interaction dipolaire ( $J_{zz\text{effectif}} = J_{nn} + D_{nn}$ ). L'effet de l'interaction dipolaire agrandit la phase "glace de spin" à des  $J_{nn}/D_{nn}$  négatifs. Pour un échange effectif fortement antiferromagnétique, le système est dans la phase non frustrée "All-In All-out" qui annule le moment total par tétraèdre. Enfin, à très basse température, pour des conditions d'échange compatible avec la phase glace de spin "2-in 2-out", le diagramme obtenu par simulation Monte-Carlo prévoit une phase ordonnée à longue portée qui est en fait la stabilisation d'une des configurations glace de spin par l'interaction dipolaire.[21]

### 1.2.1.3 Diffusion de neutrons sur $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Plusieurs expériences de diffusion neutronique ont permis de caractériser l'état fondamental de  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [12, 23]. La figure 1.8 rapporte les mesures de diffus Spin-Flip obtenues par diffusion de neutrons polarisés par Fennell & al [24]. L'excellent accord aux simulations Monte-Carlo permet de confirmer la compréhension de ce système par les théoriciens.

En effet, les calculs parviennent bien à reproduire les détails caractéristiques du motif glace de

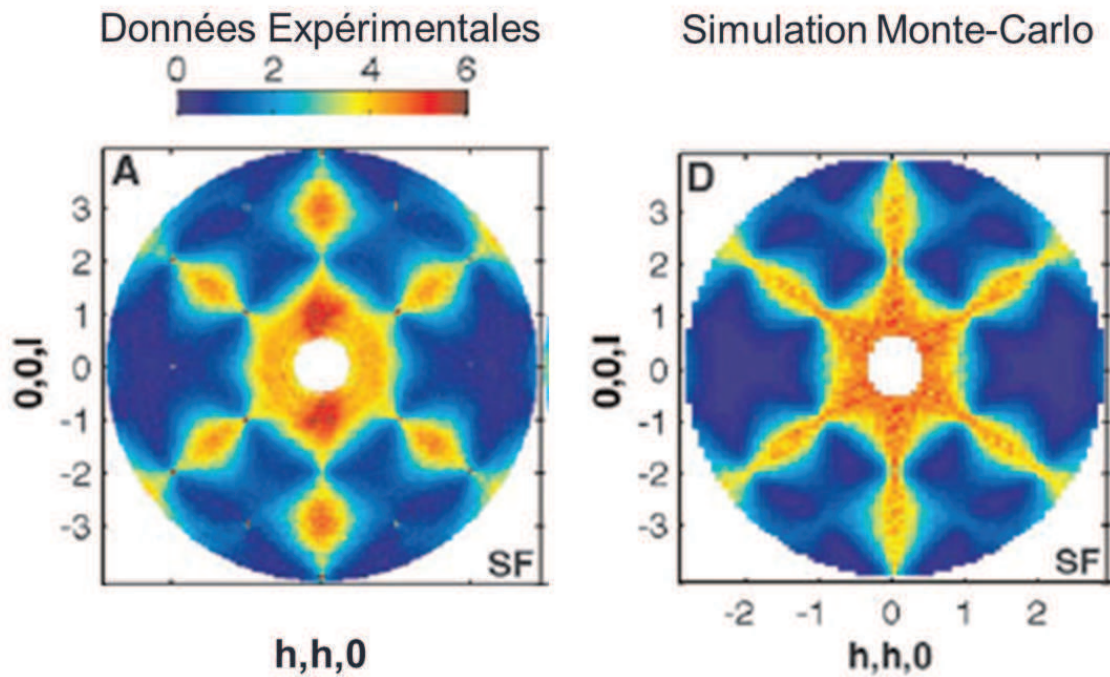


Figure 1.8: A gauche : Mesure du diffus obtenu dans le canal Spin-Flip par diffusion de neutrons polarisés à 1.7 K pour  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . A droite : Simulation Monte-Carlo du modèle de glace de spin dipolaire [24].

spin en diffusion neutronique, et notamment :

- La forte intensité près de  $\mathbf{Q}=(0,0,0)$ , signature du ferromagnétisme effectif dans le composé.
- L'existence de "lobes" d'intensité aux positions  $\mathbf{Q}=(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$  et  $\mathbf{Q}=(0,0,3)$  et équivalentes.
- La présence de points de pincement (ie rétrécissement anisotrope de l'intensité) aux positions  $\mathbf{Q}=(1,1,1)$  et  $\mathbf{Q}=(0,0,2)$  et équivalentes.

## 1.2.2 Les phases de Coulomb

### 1.2.2.1 Formalisme

La règle de la glace, qui définit l'état fondamental du modèle de glace de spin classique, est une contrainte qui régit la disposition des spins sur un volume donné du réseau, ici un tétraèdre. La notion de règle locale dans le réseau est à rapprocher de celle des phases de Coulomb et a été

développée récemment dans le contexte des systèmes frustrés [25].

Le principe de cette description est la recherche d'une loi de conservation pour décrire les liquides de spin, par analogie avec les systèmes liquides pour lesquels on peut observer une conservation de la densité locale de particules ou des moments cinétiques. Ces lois de conservations n'ont pas de sens pour un réseau de moments magnétiques. Il existe néanmoins, dans certains systèmes, des lois de conservation cachées. Ainsi, la règle "2-in 2-out" des glaces de spin peut s'écrire comme la divergence nulle d'un champ magnétique  $\mathbf{P}$  fictif par tétraèdre. En effet, l'échange ferromagnétique conduit à maximiser le moment résultant par tétraèdre. Dans ce cas, ce champ s'assimile aux moments magnétiques, ce qui donne :

$$\nabla \cdot \mathbf{S} = 0 \quad (1.5)$$

On remarque que, dans le cas d'un échange antiferromagnétique, on peut aussi écrire la règle "All-in All-out" comme une condition de divergence nulle sur un tétraèdre. Dans ce cas, le champ magnétique  $\mathbf{P}$  est pris de telle façon que  $\nabla \cdot \mathbf{P} = \sum \mathbf{S}$ .

Henley a défini les phases de Coulomb dans les systèmes frustrés par trois caractéristiques [25] :

- On peut décrire les variables du système par un champ  $\mathbf{P}$  fictif.
- Ces variables sont très fortement contraintes et les contraintes peuvent s'écrire comme une condition de divergence nulle du champ  $\mathbf{P}$ .
- Ces systèmes sont fortement désordonnés et ne présentent aucun signe d'ordre à longue portée. L'expression "liquide" désigne cette coexistence de fortes contraintes locales et de désordre.

Ces conditions peuvent aussi s'écrire comme :

- $\nabla \cdot \mathbf{P} = 0$  (obtenu à partir des deux premières caractéristiques)
- $s(\mathbf{P}) = s_0 - \frac{1}{2}K|\mathbf{P}|^2$  (ce qui traduit la troisième caractéristique par application du Théorème Central Limite,  $K$  varie comme l'inverse du carré de la largeur de la fonction gaussienne traduisant le nombre de configurations accessibles pour un  $\mathbf{P}$  donné.)

Ce qui entraîne notamment pour les corrélations :

$$\langle P_\mu(-\mathbf{q})P_\nu(\mathbf{q}') \rangle = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \frac{1}{K} \left( \delta_{\mu\nu} - \frac{q_\mu q_\nu}{|\mathbf{q}|^2} \right) \quad (1.6)$$

avec  $\mu, \nu$  les différentes composantes dans l'espace réciproque.

Et, par transformée de Fourier :

$$\langle P_\mu(0)P_\nu(\mathbf{r}) \rangle = \frac{c_d}{K r^d} (\delta_{\mu\nu} - d \bar{r}_\mu \bar{r}_\nu) \quad (1.7)$$

où  $d$  est la dimension du réseau,  $c_3 = 4\pi$ ,  $\bar{r} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}$  et  $\mu, \nu$  les différentes composantes dans l'espace réel.

Une des caractéristiques principales de ces systèmes est ainsi l'existence de corrélations pseudo-dipolaires entre les moments magnétiques dont l'intensité évolue selon une loi de puissance.

### 1.2.2.2 Conséquence neutrons

Ainsi par exemple les corrélations de type "glace de spin" donnent lieu à des "points de pincement", structures fines et très anisotropes, très facilement identifiables dans le signal diffus mesuré par diffusion neutronique. Cette technique a d'ailleurs joué un rôle prépondérant dans la confirmation de la nature dipolaire des corrélations observées dans ces systèmes.

### 1.2.3 Les excitations classiques

L'excitation élémentaire construite à partir de ces systèmes est alors le retournement d'un moment magnétique Ising. Si l'on représente les moments magnétiques comme des dipôles reliant une charge magnétique virtuelle + à une charge magnétique virtuelle -, on voit que dans le cas d'un tétraèdre qui suit la règle de la glace, la charge magnétique au centre d'un tétraèdre est nulle. Au contraire, le retournement d'un moment magnétique du réseau conduit à l'apparition d'un excédent de charge magnétique au centre de l'un des tétraèdres auquel appartient ce moment magnétique et à celle d'un défaut de charge magnétique au centre de l'autre (voir figure 1.9) : dans ce modèle (appelé "dumbbell model" pour les glaces de spin dipolaires), on dit alors qu'on a créé des monopoles magnétiques [26]. Ceux-ci ne sont alors rien d'autre que des "tétraèdres défauts" par rapport à la règle de la glace, c'est-à-dire des tétraèdres de type "3-in 1-out" ou "3-out 1-in". Ceux-ci interagissent les uns avec les autres via un "potentiel magnétique de Coulomb" [26].

L'énergie pour générer cette excitation est de  $2J$ , nécessaire pour "combattre" l'échange. Une fois cette excitation créée par contre, il est intéressant de remarquer qu'un ajout supplémentaire d'énergie n'est pas nécessaire pour déplacer indépendamment ces monopoles : ils sont déconfinés.

On peut alors imaginer un déplacement des deux monopoles dans le réseau. Au bout d'un moment, ceux-ci peuvent éventuellement se rejoindre à nouveau : on retombe sur un réseau de tétraèdres respectant la règle de la glace. A température non nulle, le système peut ainsi explorer toutes les configurations glace de spin dégénérées. Les boucles formées par le déplacement des monopoles sont appelées "chaines de Dirac".

Le comportement de ces monopoles peut être étudié dans le "dumbbell model" par l'Hamiltonien suivant [26–29] :

$$\mathcal{H} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\alpha>\beta} \frac{Q_\alpha Q_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \frac{v_0}{2} \sum_{\alpha} Q_\alpha^2 \quad (1.8)$$

où  $Q_\alpha$  désigne la charge magnétique virtuelle sur un tétraèdre (0 (pour les tétraèdres de type glace de spin),  $\pm 2q_m$  (pour les tétraèdres de type monopoles "3in-1out" et "3out-1in"),  $\pm 4q_m$  (pour les tétraèdres de type "All-in All-out") où  $q_m$  choisi tel que  $\mu = q_m a_d$  avec  $\mu$  le moment magnétique dipolaire et  $a_d$  la distance entre deux centres de tétraèdres).  $r_{\alpha\beta}$  est la distance entre deux monopoles et  $v_0$  est rend compte de l'énergie nécessaire au retournement d'un moment magnétique (et dépend donc de l'échange). Cet Hamiltonien conduit au même état fondamental que l'Hamiltonien d'échange quand  $v_0 \rightarrow \infty$ .

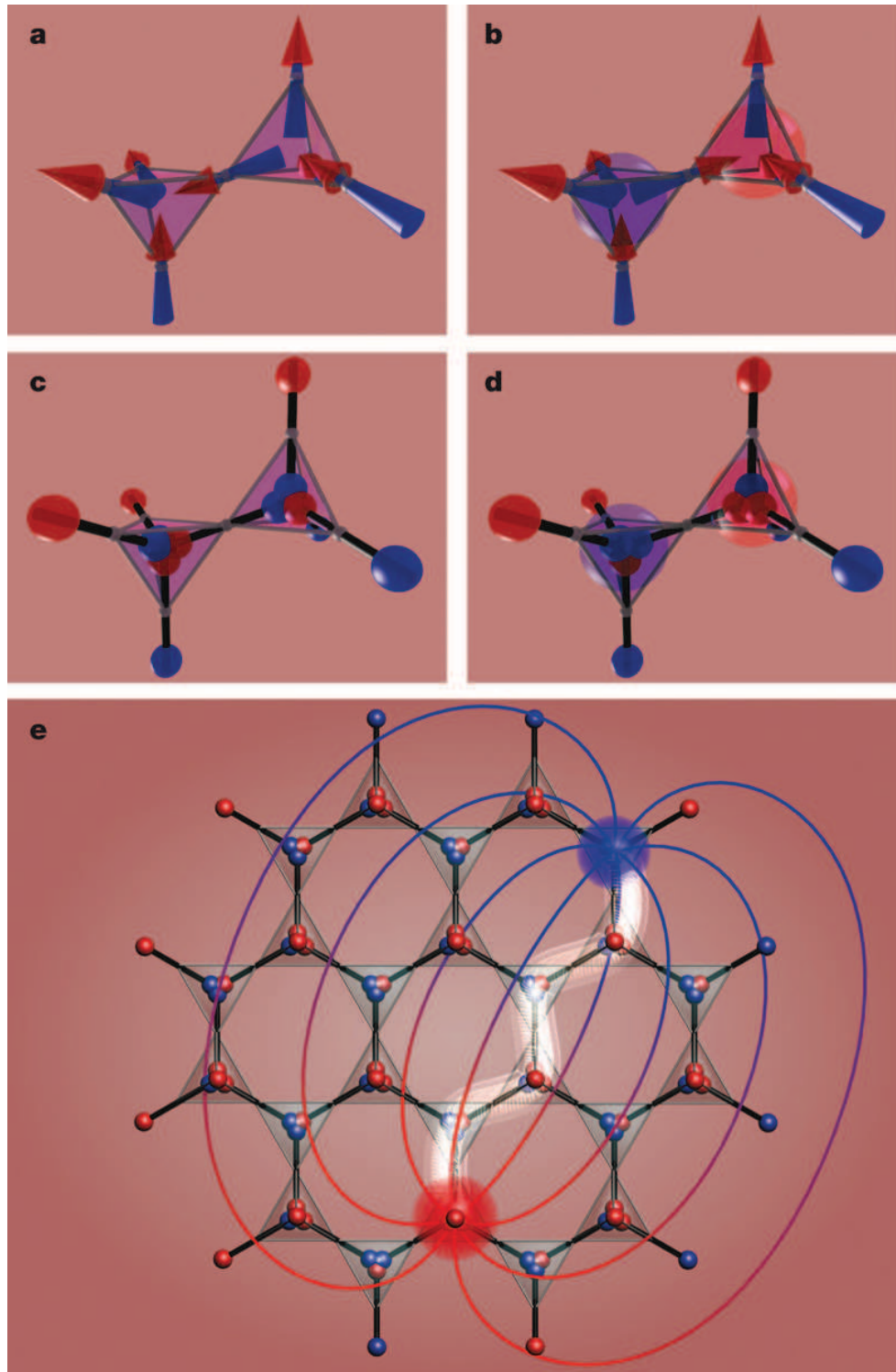


Figure 1.9: Création de monopoles magnétiques dans le réseau pyrochlore. Configuration Glace de spin dans le modèle classique (a) et dans le "dumbbell model"(c). En retournant le moment magnétique central, on crée deux tétraèdres de défauts "3-out 1-in" et "3-in 1-out" (b) qui peuvent être assimilés à des défauts ou excédents de charge magnétique sur les tétraèdres considérés(d). Par retournement successifs des moments magnétiques (le long de chaînes de Dirac), les monopoles peuvent se déplacer dans le "vide" de charge magnétique correspondant aux tétraèdres de type glace de spin. Ils interagissent entre eux via un "potentiel magnétique Coulombien" (e) [26].

## 1.3 Les glaces de spin quantiques

### 1.3.1 L'apparition de termes transverses

On peut imaginer la création de nouveaux états de la matière non triviaux par ajout d'effets quantiques dans ce modèle classique. Dans ce cas, les importantes fluctuations entre les différentes configurations dégénérées conduisent à l'existence d'une phase dite "liquide de spin". Les descriptions théoriques actuelles reposent sur une approximation de pseudo-spin  $\frac{1}{2}$ , formellement semblable au cas décrit par l'Hamiltonien suivant [30]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i,j} J_{zz} S_i^z S_j^z - J_{\pm} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \\ & + J_{\pm\pm} (\gamma_{ij} S_i^+ S_j^+ + \gamma_{ij}^* S_i^- S_j^-) \\ & + J_{z\pm} [S_i^z (\zeta_{ij} S_j^+ + \zeta_{ij}^* S_j^-) + i \leftrightarrow j] \end{aligned} \quad (1.9)$$

Les états du doublet fondamental sont donc  $|\pm\rangle$ , et la constante d'échange Ising  $J_{zz}$  est à l'origine du comportement classique de "glace de spin" du composé. Les termes transverses  $J_{\pm}$ ,  $J_{z\pm}$  et  $J_{\pm\pm}$  sont quant à eux responsables des fluctuations quantiques. Quand les termes transverses sont prédominants, des phases conventionnelles sont stabilisées : un ordre dipolaire classique dans le cas des ions Kramers, et un ordre quadrupolaire des orbitales  $4f$  des ions Non-Kramers.

Un comportement de type "glace de spin quantique" est prédit pour des valeurs de couplage modérées. Dans ce cas, l'état fondamental serait un état intriqué de configurations "2-in 2-out".

### 1.3.2 Les excitations quantiques

Comme nous l'avons vu pour les glaces de spin classiques, le fait de retourner un moment magnétique "coûte" de l'énergie au système à cause de l'interaction d'échange. De la même manière, re-crée deux tétraèdres de configuration glace de spin à partir d'un tétraèdre de défaut "3-in 1-out" et d'un tétraèdre de défaut "3-out 1-in" "rend" de l'énergie au système. Dans le cas des glaces de spin quantiques, le système peut présenter des excitations tunnel d'une configuration à l'autre (voir figure 1.10). On attend donc une dynamique pour des températures inférieures à la température correspondant à l'énergie d'échange.

Dans cette vision, l'élément de base de la dynamique du système n'est plus le monopole magnétique mais les plaquettes hexagonales. Des modèles ont ainsi été développés en prenant en compte ces plaquettes de dimères comme briques élémentaires [32].

### 1.3.3 Les prédictions pour la diffusion neutronique

Les prédictions associées au modèle des glaces de spin quantiques sont présentées figure 1.11 extraite de la Ref [29]. On y voit notamment la dispersion attendue pour une excitation appelée "photon émergent" [33] dont le comportement est celui d'un photon c'est-à-dire avec une dispersion linéaire pour les basses énergies et pour laquelle l'intensité mesurée est proportionnelle



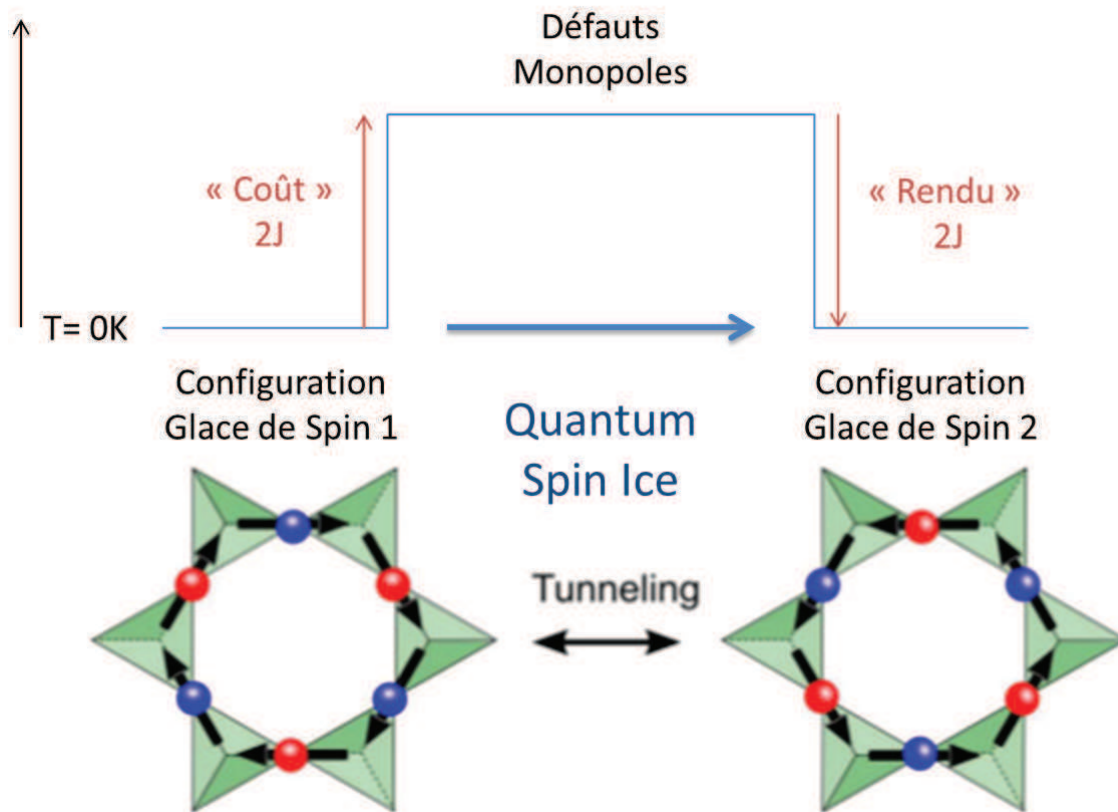


Figure 1.10: Dans les glaces de spin classiques, il faut apporter de l'énergie au système pour créer des défauts qui vont se propager dans le réseau et se rencontrer à nouveau, créant ainsi une nouvelle configuration glace de spin. Dans les glaces de spin quantiques, le système peut passer d'une configuration glace de spin à l'autre par effet tunnel. Les fluctuations entre les différents états fondamentaux consistent alors en des retournement de chaînes fermées de spin qui se suivent : les boucles de Dirac. On représente ici la plus petite boucle du réseau pyrochlore qui implique six moments magnétiques [31], mais le processus est le même avec des boucles beaucoup plus grandes.

à l'énergie transférée. On peut aussi observer le diffus intégré en énergie prédit pour ces systèmes à température nulle (figure 1.11 (b)) et à haute température, où on observe un diffus semblable à celui des glaces de spin classiques (figure 1.11 (c)). On remarque que pour une glace de spin quantique, à température nulle, les fluctuations quantiques font disparaître les points de pincements en  $\mathbf{Q} = (1, 1, 1)$  et  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  et positions équivalentes.

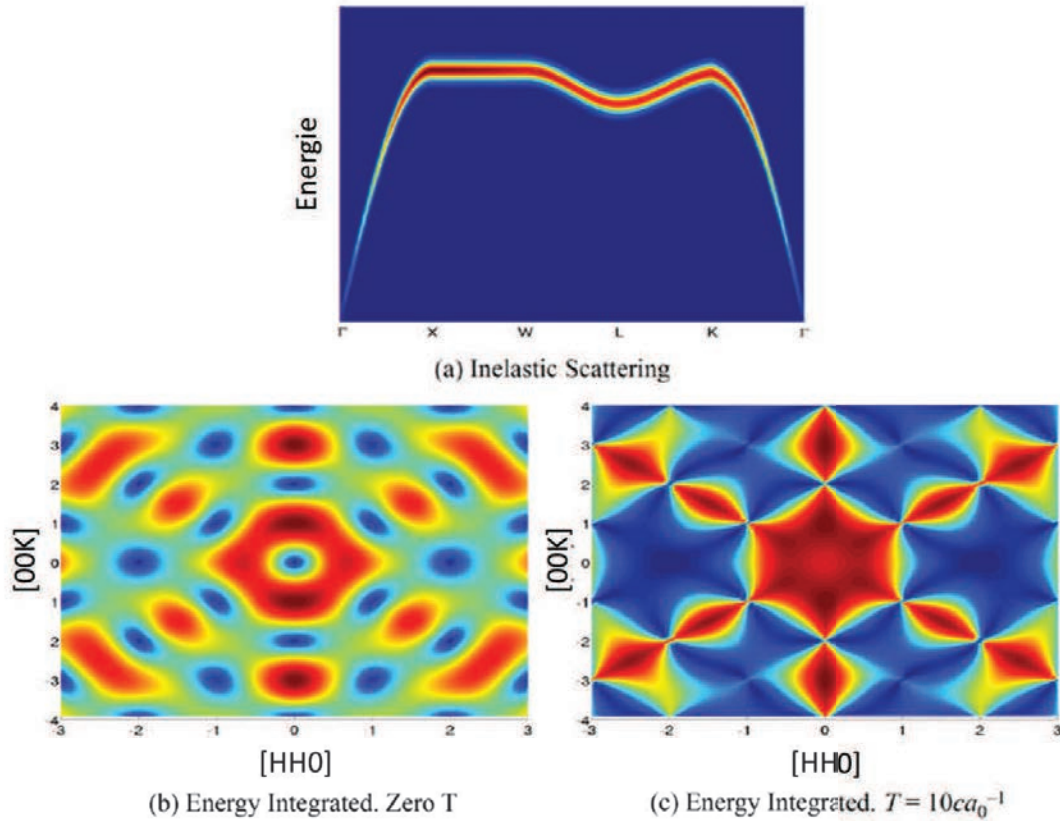


Figure 1.11: Simulations de diffusion neutronique non-polarisée pour les glaces de spin quantiques à partir des formules présentées dans la Ref [33]. La figure (a) montre la dispersion du photon émergent, excitation caractéristique des glaces de spin quantiques. Les cartes (b) et (c) sont des calculs de diffus intégré en énergie pour les températures  $T = 0\text{K}$  et  $T = 10c.a_0^{-1}$  où  $c$  est la vitesse de propagation du photon émergent obtenue à partir de la courbe de dispersion de celui-ci et  $a_0$  le paramètre de maille du réseau utilisé pour le calcul (paramètre de la maille cubique du réseau pyrochlore). [29]

## 1.4 Les ions Non-Kramers et la diffusion neutronique

Les ions  $Tb^{3+}$  et  $Pr^{3+}$  sont tous deux des ions dits "Non-Kramers". C'est une caractéristique importante lorsque l'on étudie des systèmes frustrés. Ceci a en plus des conséquences pour la diffusion neutronique. Nous allons voir brièvement pourquoi.



### 1.4.1 Quelques propriétés des ions Non-Kramers

Les ions Non-Kramers sont des ions pour lesquels le théorème de Kramers ne s'applique pas. D'après celui-ci, les niveaux d'énergie d'un système invariant par renversement du temps sont tous dégénérés si le système comprend un nombre impair de spins demi-entier. En effet, les spins demi-entiers ne sont pas chacun invariant par renversement du temps (il faut appliquer deux fois l'opérateur "renversement du temps" pour revenir à l'état initial). Or le système et l'Hamiltonien le décrivant doivent posséder les mêmes symétries. Ainsi, puisque l'Hamiltonien est invariant par renversement du temps, les états avant et après application de l'opérateur "renversement du temps" doivent posséder la même énergie. Ceux-ci n'étant pas colinéaires, une dégénérescence double des états est assurée. Sans application d'un opérateur qui lèverait l'invariance par renversement du temps (par exemple un champ magnétique extérieur), cette dégénérescence est protégée. Ce n'est pas le cas pour les ions Non-Kramers. Le doublet fondamental est alors très sensible aux défauts, et cette dégénérescence peut être levée.

Pour les ions Non-Kramers dont l'état fondamental est doublement dégénéré, le moment dipolaire est orienté selon l'axe Z local, et le moment quadrupolaire dans le plan XY.

Par ailleurs, les fonctions d'ondes des états de champ cristallin d'un ion Non-Kramers s'écrivent de telle sorte que l'on ne puisse passer d'un état à l'autre du doublet par l'application du moment cinétique  $\mathcal{J}$ :

$$\langle 1|\mathcal{J}|2\rangle = \langle 2|\mathcal{J}|1\rangle = 0 \quad (1.10)$$

où  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  sont les deux états du doublet fondamental d'un ion Non-Kramers. Par ailleurs :

$$\langle 1|\mathcal{J}|1\rangle = -\langle 2|\mathcal{J}|2\rangle = m\vec{e}_Z \quad (1.11)$$

Or, dans l'approximation de champ moyen, pour laquelle on transforme l'Hamiltonien d'échange :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} j_{\text{échange}} \mathcal{J}_i \mathcal{J}_j \quad (1.12)$$

où  $j_{\text{échange}}$  est l'intégrale d'échange entre les moments cinétique aux sites  $i$  et  $j$ , respectivement  $\mathcal{J}_i$  et  $\mathcal{J}_j$ , en un Hamiltonien à un site :

$$\mathcal{H} = \sum_i \sum_j \langle \mathcal{J}_j \rangle j_{\text{échange}} \mathcal{J}_i \quad (1.13)$$

où  $\langle \mathcal{J}_j \rangle$  est la valeur moyenne du moment cinétique total au site  $j$ , le terme d'échange dipolaire dépend donc directement de l'élément de matrice  $\langle n|\mathcal{J}|m\rangle$ . Ainsi, il n'est pas possible, via l'échange, de fluctuer de l'état  $|1\rangle$  à l'état  $|2\rangle$ . L'observation d'une dynamique quasi-élastique requiert donc d'invoquer d'autres mécanismes, multipolaires et/ou collectifs pour justifier de ces fluctuations, ou d'envisager une origine adaptée à la modification des fonctions d'ondes de ces deux états.

## 1.4.2 Conséquence pour la diffusion neutronique

De plus, pour la diffusion neutronique particulièrement, ce caractère Non-Kramers des ions magnétiques a une importance. En effet, l'intensité mesurée par diffusion de neutrons est directement proportionnelle à l'élément de transition via  $J_z$  (les symétries des états de CEF des ions Non-Kramers sont telles que les éléments de transition via  $J_+$  et  $J_-$  sont nuls entre les états du doublet). La section efficace mesurée par diffusion de neutron s'écrit, dans une approche locale où l'on projette le moment cinétique sur les états de champ cristallin :

$$S(Q, \omega) = \sum_{i,j} e^{iQ(R_i - R_j)} \sum_{a,b} \left( \delta_{a,b} - \frac{Q^a \cdot Q^b}{Q^2} \right) \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-E_n/T} \langle n | J_i^a | m \rangle \langle m | J_j^b | n \rangle \delta(\omega + (E_n - E_m)) \quad (1.14)$$

où  $a, b = x, y, z$

Ainsi, non seulement l'échange ne peut expliquer des fluctuations entre les états dégénérés  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  du doublet fondamental à un site, mais de plus, même si un autre mécanisme pouvait expliquer ces fluctuations, elles ne devraient pas être mesurables par diffusion de neutrons. Ceci contraint donc fortement l'interprétation de signal quasi-élastique mesuré par diffusion neutronique dans des ions Non-Kramers et amène à réfléchir plus précisément à la nature des états du doublet fondamental de CEF dans ces composés.

## 1.5 Les bons candidats

### 1.5.1 Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Un des modèles proposé pour expliquer le comportement de  $Tb_2Ti_2O_7$  est le modèle de "glace de spin quantique" comme discuté dans la Ref [29], mais le caractère "quantique" de ce composé avait été évoqué bien auparavant [34]. L'anisotropie des ions  $Tb^{3+}$  dans ce pyrochlore est de type Ising [34, 35]. Le schéma de champ cristallin révèle un doublet fondamental Non-Kramers, séparé du premier état excité par un faible écart en énergie de 18K [36, 37]. Ce faible écart justifie l'importance du premier doublet excité de champ cristallin dans l'étude de l'état fondamental de  $Tb_2Ti_2O_7$  [38–40]. Il serait notamment à l'origine du caractère "soft" Ising observé en susceptibilité locale [35]. Ainsi, malgré cette anisotropie majoritairement uniaxiale, les composantes transverses (c'est-à-dire "dans le plan local XY") des moments magnétiques sont utilisées pour expliquer certaines des observations par diffusion neutronique. Ainsi, les corrélations élastiques observées dans le canal Mz par diffusion de neutrons sont interprétées comme entièrement dues à ces composantes [41].

Malgré des interactions d'échange effectives antiferromagnétiques ( $\theta_{CW} = -13K$  [39]) qui devraient amener le système à s'ordonner à longue portée [38, 42], les précédentes études ont conclu à l'observation d'un état fondamental désordonné avec des fluctuations pour des températures descendant jusqu'à

20mK [43, 44]. Dans une approche classique, de précédentes études placent d'ailleurs  $Tb_2Ti_2O_7$  à la frontière du diagramme de phase entre l'état ferromagnétique "glace de spin" et l'état anti-ferromagnétique "all-in all-out" [42]. L'état fondamental de  $Tb_2Ti_2O_7$  n'étant pas protégé par le théorème de Kramers, il est particulièrement sensible aux écarts à l'idéalité du réseau pyrochlore : Taniguchi & al ont montré qu'une légère substitution ( $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  avec  $x = 0.005$ ) permettait au composé d'entrer dans une phase ordonnée à longue portée [45]. De nombreuses études via différentes techniques telles que des mesures d'aimantation [46, 47], de muons [48–50] et de diffusion de neutrons [40, 45, 51–58] suggèrent l'existence d'une dynamique de spin complexe sur plusieurs échelles de temps et de température.

L'observation de corrélations en loi de puissance a aussi été rapportée [41]; ces corrélations ne sont pas sans rappeler les points de pincement vus dans le diffus des glaces de spin dipolaires [24] (voir figure 1.12). Ceci suggère que l'état fondamental de  $Tb_2Ti_2O_7$  pourrait aussi être une phase de Coulomb dont la règle locale reste inconnue à ce jour.

L'observation de fluctuations de basse énergie [52, 56], qui semblent pouvoir s'interpréter comme

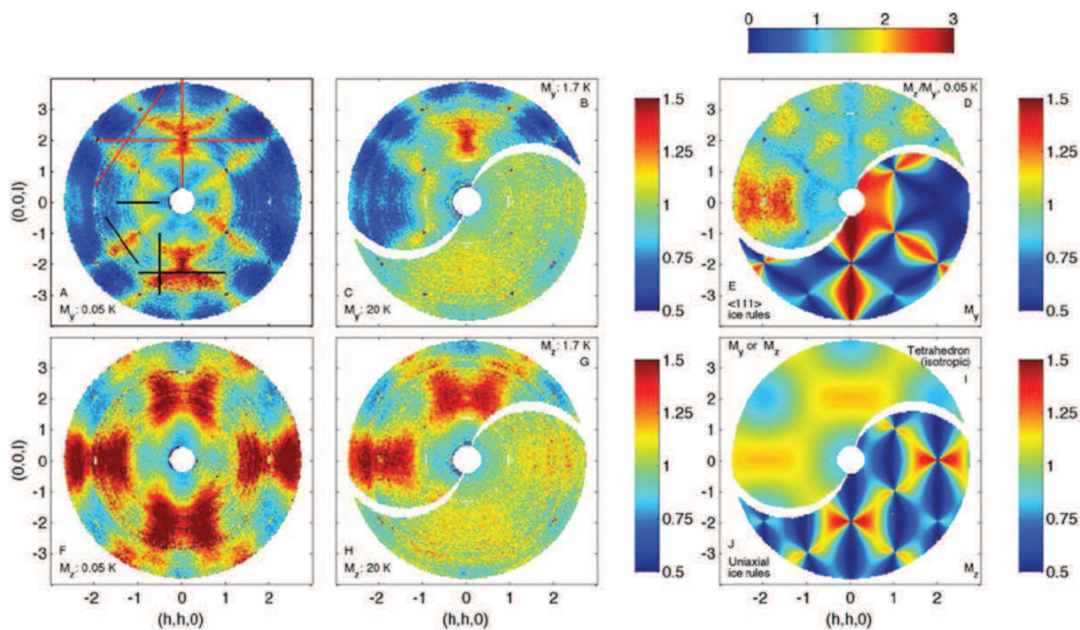


Figure 1.12: Diffus par diffraction de neutrons polarisés de  $Tb_2Ti_2O_7$ . Le diffus à 50mK est très structuré, on observe des motifs anisotropes appelés points de pincement dans les canaux  $M_y$  (A) et  $M_z$  (B). Ceux-ci n'existent pas à 20K ((C) et (H)) mais se deviennent déjà à 1.7K ((B) et (G)). La carte (D) indique le ratio  $M_z/M_y$  pour différents vecteurs  $Q$  de l'espace réciproque. Les cartes (E) et (J) montrent les simulations en  $M_y$  et  $M_z$  attendu pour des corrélations de type "glace de spin" et (I) est le résultat d'une simulation isotrope. [41]

des fluctuations entre les deux états du doublet de champ cristallin, est un point primordial dans  $Tb_2Ti_2O_7$  et soumise à controverse [54, 55]. Au cours de cette thèse, des expériences de diffusion de neutrons polarisés ont permis de démontrer que ces fluctuations de basse énergie correspondent en fait à une excitation dispersive construite sur un état fondamental liquide de spin.

Il est important de remarquer que l'existence de ce signal de basse énergie induit de forte conséquence dans la physique de  $Tb_2Ti_2O_7$  : dans la mesure où le doublet fondamental des ions magnétiques  $Tb^{3+}$  est un doublet Non-Kramers, il n'existe pas d'élément de matrice permettant de passer par l'échange d'un état à l'autre du doublet fondamental [59], et il n'existe pas d'intensité mesurable par diffusion de neutron non plus ( $I \propto |\langle + | J | - \rangle|^2 = 0$ ). Les résultats expérimentaux nécessitent donc de nouveaux modèles d'interprétation. On peut a priori restaurer de l'intensité en invoquant un mélange des fonctions d'onde du doublet fondamental de CEF avec celles des états excités [34, 60]. Néanmoins, sachant que les termes d'échange sont beaucoup plus faibles (un ordre de grandeur) que le gap en énergie entre le doublet fondamental et le premier niveau excité, celui-ci ne devrait pas modifier sensiblement les fonctions d'onde du doublet fondamental. L'intensité mesurée par diffusion de neutrons due à ce mécanisme serait ainsi extrêmement faible [54, 61].

Obtenir une intensité non négligeable implique d'aller plus loin qu'un simple Hamiltonien dipolaire et de faire intervenir, par exemple, des termes de couplage entre des moments quadrupolaires. Un modèle à un site basé sur un terme quadrupolaire et lié à une possible distorsion tétragonale statique et précurseur d'une distorsion Jahn-Teller à  $T \approx 0$  a été proposé pour expliquer ces observations [49, 53, 54, 60, 62–64]. Même s'il est cohérent avec un certain nombre de résultats expérimentaux, ce modèle prédit un état fondamental de CEF non-magnétique singulet incompatible avec les observations de corrélations élastiques dans la diffusion diffuse [54, 61]. On remarque cependant qu'il existe de nombreux autres indices de couplage magnéto-élastique dans  $Tb_2Ti_2O_7$  : des fluctuations structurales sous 15K observées par diffraction de neutrons à haute résolution [65], une magnéto-striction géante [66], et l'instabilité de l'état liquide de spin sous contraintes ou pression extérieures [67]. Malgré toutes ces récentes études, il n'a néanmoins pas été possible de mettre en évidence une distorsion statique [68].

### 1.5.2 Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Au contraire de  $Tb_2Ti_2O_7$ ,  $Pr_2Zr_2O_7$  n'a pas été beaucoup étudié. En effet, les monocristaux de  $Pr_2Zr_2O_7$  n'ont pu être synthétisés que très récemment. Dans un premier temps, les cristaux synthétisés étaient très sombres, presque noirs [69]. Des études approfondies ont montré qu'un cristal de  $Pr_2Zr_2O_7$  ne contenant que des ions  $Pr^{3+}$  devrait être vert [70, 71]. La couleur des premiers cristaux est interprétée comme due à la présence d'ions  $Pr^{4+}$  sur les sites 16*d* et peut être corrigée par un recuit sous atmosphère contrôlée (sous He et Ar) afin d'obtenir des ions magnétiques au degré d'oxydation attendu. Il est important de souligner qu'une très faible quantité d'ions  $Pr^{4+}$  suffit à modifier la couleur du cristal. Nos expériences nous ont convaincu que, pour les mesures macroscopiques au moins, les résultats obtenus sur cristaux noirs et verts sont semblables.

En 2008, Matsuhira & al [69] rapportait des mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique effectuées sur un cristal noir. La valeur de  $\theta_{CW}$  ainsi mesurée est de  $-0.55K$  et interprétée comme le signe de corrélations antiferromagnétiques entre les moments magnétiques estimés à  $2.47\mu_B$

(sous l'hypothèse que le doublet fondamental de CEF de  $Pr_2Zr_2O_7$  est un doublet Non-Kramers Ising d'anisotropie uniaxiale contrainte selon les axes  $\langle 111 \rangle$ ). Sachant que les interactions dipolaires entre premiers voisins sont ferromagnétiques, les interactions d'échange dans  $Pr_2Zr_2O_7$  sont donc comprises comme étant antiferromagnétiques (même si les valeurs du paramètre de maille  $a = 10.73\text{\AA}$  pour la maille cubique et du moment magnétique estimé ne conduisent pas à une forte interaction dipolaire). Les évolutions de  $\chi'$  et  $\chi''$  en fonction de la température indiquent l'existence d'un gel vers 0.3K mais d'une absence d'ordre à longue portée. Or, dans le cas de moments magnétiques Ising couplés antiferromagnétiquement sur un réseau pyrochlore, on s'attend à ce que le système s'ordonne suivant une règle "All-In All-Out" [38, 42].

Ces résultats sont complétés en 2013 par le travail de Kimura & al. [72]. Les mêmes mesures

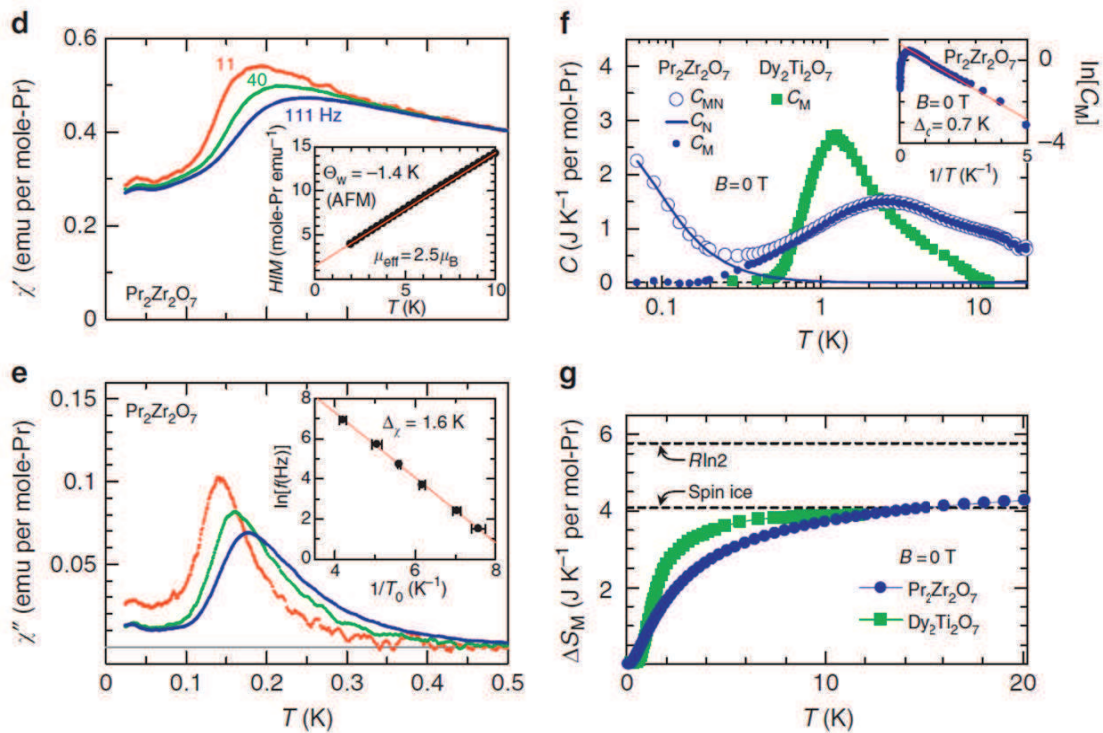


Figure 1.13: Mesures macroscopiques dans  $Pr_2Zr_2O_7$  [72] (d) Partie réelle de la susceptibilité AC  $\chi'$ . Insert : Champ DC / Aimantation en fonction de T pour  $\mu_0 H = 0.1 T$  (e) Partie imaginaire de la susceptibilité AC  $\chi''$ . Insert : fréquence en fonction de l'inverse de la température  $T_0$  définie par les mesures de  $\chi''$ . (f) Contributions magnétique et nucléaire (obtenue par mesure de  $La_2Zr_2O_7$ ) de la chaleur spécifique pour  $Pr_2Zr_2O_7$  et chaleur spécifique de  $Dy_2Ti_2O_7$ . Insert : Chaleur spécifique en fonction de  $1/T$ , la courbe rouge correspond à une loi d'Arrhénius pour une énergie d'activation de  $0.72(1)K$ . (g) Entropie magnétique en fonction de la température pour les composés  $Pr_2Zr_2O_7$  et  $Dy_2Ti_2O_7$ . Les lignes noires correspondent à l'entropie d'un système à deux niveaux et à celle d'une glace de spin.

effectuées sur des cristaux verts conduisent à des résultats semblables ( $\theta_{CW} = -1.4(1)K$  et  $m = 2.5(1)\mu_B$ ) avec une absence d'ordre à longue portée (voir figure 1.13). Les mesures de chaleur spécifique indiquent la présence de fluctuations amplifiées à basse température. Les mesures de



champ cristallin par diffusion inélastique de neutrons conduisent à la détermination du schéma de champ cristallin. Celui-ci présente un doublet fondamental isolé du premier niveau excité singulet par un gap de 9.5 meV. Les autres mesures de diffusion de neutrons sont comprises comme présentant un motif "glace de spin" avec des points de pincement en  $\mathbf{Q}=(1, 1, 1)$  et  $\mathbf{Q}=(2, 2, 0)$  qui s'élargissent pour des énergies de transfert de  $\hbar\omega = 0.25\text{meV}$ . Les auteurs interprètent ces résultats comme traduisant l'apparition de défauts à la règle de la glace (monopoles) dans les états excités. Aujourd'hui, cette interprétation ne fait pas consensus.

Ces indices de corrélations de type "glace de spin" dans un système où les fluctuations magnétiques sont amplifiées à basse température font de  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  une glace de spin quantique potentielle et motivent donc une étude plus approfondie.

### 1.5.3 Motivations de l'étude : Pourquoi sont-ils de bons candidats au titre de glace de spin quantique ?

Dans cette thèse, nous allons donc nous intéresser particulièrement à deux pyrochlores dont on pourrait dire qu'ils sont de potentielles glaces de spin quantiques. En effet, on a observé dans  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  des comportements suffisamment exotiques pour justifier leur étude dans le contexte des QSI. Néanmoins, jusqu'au début de cette thèse, aucune preuve n'existait pour affirmer que leurs propriétés physiques découlent d'un Hamiltonien tel que présenté au paragraphe 1.3.

Dans un premier temps, nous allons décrire nos expériences sur  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Ce composé est particulier parmi les pyrochlores pour lesquels l'anisotropie magnétique des ions est Ising du fait de la proximité de son doublet excité de champ cristallin (1.5 meV contre 20 meV pour  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) [39]. Des simulations du facteur de structure dynamique dans la phase paramagnétique par la méthode RPA (Random Phase Approximation) [38] permettent de constater que le faible écart en énergie entre les deux niveaux rend envisageable le mélange des fonctions d'onde du doublet causé par l'échange et les interactions dipolaires.

D'une manière générale, la prise en compte de ces états excités (au moins de manière effective) est justifiée par le fait que quand on étudie  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dans un modèle Ising sans prendre en compte les niveaux excités de CEF [42] l'échange effectif mesuré le place à la frontière du diagramme de phase entre la phase glace de spin "2-in 2-out" et la phase antiferromagnétique "All-in All-out". Ainsi, cette vision classique sous approximation de pseudo-spin  $\frac{1}{2}$  place  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  à la limite entre deux états fondamentaux distincts, et montre donc les limites de ces approximations à décrire le comportement de ce composé. En effet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ne peut pas être décrit par un simple modèle d'échange isotrope premiers voisins auquel on ajoute des interactions dipolaires à longue portée [34, 73] comme le serait une glace de spin dipolaire telle que  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Une description plus précise doit intégrer les limites du caractère Ising des ions  $\text{Tb}^{3+}$  notamment via la prise en compte, d'une part, d'une autre forme d'échange (au delà de l'échange dipolaire

isotrope, soit en considérant des termes multipolaires, soit par l'anisotropie de l'échange, voire par le cumul de ces options tel ue proposé dans les Refs [62, 74, 75]) et, d'autre part, des niveaux excités de CEF dans l'Hamiltonien de basse énergie de ce système. Ce travail de thèse s'inscrit dans la suite de ces travaux.

Le cas de  $Pr_2Zr_2O_7$ , lui aussi, est particulièrement intéressant dans le contexte des glaces de spin quantique pour deux raisons : le doublet fondamental est suffisamment bien isolé du reste du schéma de champ cristallin pour que l'on puisse avoir confiance dans l'approximation de pseudo-spin  $\frac{1}{2}$  (contrairement au cas de  $Tb_2Ti_2O_7$ , les arguments utilisés pour expliquer l'absence d'ordre observée dans  $Pr_2Zr_2O_7$  [72] ne peuvent découler - directement ou indirectement - de l'existence de composantes transverses du moment dues aux états excités de CEF) et le moment magnétique des ions  $Pr^{3+}$  est suffisamment faible pour limiter la portée de l'interaction dipolaire. Il a été suggéré que, pour les composés à base de praseodyme, des termes multipolaires dans l'Hamiltonien sont à l'origine de fluctuations quantiques [76, 77]. De plus, le caractère non-Kramers des ions  $Pr^{3+}$  conduit à l'annulation du terme  $J_{\pm z}$  dans l'Hamiltonien décrit au paragraphe 1.3 ce qui simplifie les calculs.  $Pr_2Zr_2O_7$  semble donc être l'élément idéal à la réalisation de ce modèle.

## 1.6 Références

- [1] G. Toulouse, J. Vannimenus, and J. Maillard, “Spin-Glasses and Roughening Transition,” *JOURNAL DE PHYSIQUE LETTRES*, vol. 38, no. 22, pp. L459–L461, 1977. [11](#)
- [2] J. Villain, “2-Level Systems in a Spin-Glass Model .1. General Formalism and 2-Dimensional Model,” *JOURNAL OF PHYSICS C-SOLID STATE PHYSICS*, vol. 10, no. 23, pp. 4793–4803, 1977. [11](#)
- [3] P. Anderson, “Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites,” *PHYSICAL REVIEW*, vol. 102, no. 4, pp. 1008–1013, 1956. [11](#), [18](#)
- [4] L. Pauling, “The Structure and Entropy of Ice of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement,” *JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 1935. [11](#), [18](#)
- [5] P. Anderson, “Resonating Valence Bond - New kind of Insulator,” *MATERIALS RESEARCH BULLETIN*, vol. 8, no. 2, pp. 153–160, 1973. [11](#)
- [6] P. Fazekas and P. Anderson, “Ground-State Properties of Anisotropic Triangular Antiferromagnet,” *PHILOSOPHICAL MAGAZINE*, vol. 30, no. 2, pp. 423–440, 1974. [11](#)
- [7] V. Cannella and J. Mydosh, “Magnetic Ordering in Gold-Iron alloys,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 6, no. 11, pp. 4220–&, 1972. [11](#)
- [8] A. Ramirez, “Strongly Geometrically Frustrated Magnets,” *ANNUAL REVIEW OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 24, pp. 453–480, 1994. [14](#)
- [9] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, “Magnetic pyrochlore oxides,” *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, vol. 82, pp. 53–107, JAN-MAR 2010. [15](#), [16](#)
- [10] M. Harris, S. Bramwell, D. McMorrow, T. Zeiske, and K. Godfrey, “Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 79, pp. 2554–2557, SEP 29 1997. [17](#), [18](#)
- [11] M. Harris, S. Bramwell, T. Zeiske, D. McMorrow, and P. King, “Magnetic structures of highly frustrated pyrochlores,” *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, vol. 177, pp. 757–762, JAN 1998. International Conference on Magnetism, CAIRNS, AUSTRALIA, JUL 27-AUG 01, 1997.
- [12] S. Bramwell, M. Harris, B. den Hertog, M. Gingras, J. Gardner, D. McMorrow, A. Wildes, A. Cornelius, J. Champion, R. Melko, and T. Fennell, “Spin correlations in  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : A dipolar spin ice system,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 87, JUL 23 2001. [17](#), [21](#)
- [13] L. D. C. Jaubert. PhD thesis, Th de doctorat, 2009. [18](#)
- [14] J. Bernal and R. Fowler, “A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions,” *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 1933. [18](#)



- [15] J. Snyder, J. Slusky, R. Cava, and P. Schiffer, “How ‘spin ice’ freezes,” *NATURE*, vol. 413, pp. 48–51, SEP 6 2001. [19](#)
- [16] S. Rosenkranz, A. Ramirez, A. Hayashi, R. Cava, R. Siddharthan, and B. Shastry, “Crystal-field interaction in the pyrochlore magnet  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 87, pp. 5914–5916, MAY 1 2000. 44th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, SAN JOSE, CALIFORNIA, NOV 15-18, 1999. [18](#)
- [17] A. Ramirez, A. Hayashi, R. Cava, R. Siddharthan, and B. Shastry, “Zero-point entropy in ‘spin ice’,” *NATURE*, vol. 399, pp. 333–335, MAY 27 1999. [19](#)
- [18] Z. Hiroi, K. Matsuhira, S. Takagi, T. Tayama, and T. Sakakibara, “Specific heat of kagome ice in the pyrochlore oxide  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN*, vol. 72, pp. 411–418, FEB 2003.
- [19] R. Higashinaka, H. Fukazawa, and Y. Maeno, “Specific heat of single crystal of spin ice compound  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *PHYSICA B-CONDENSED MATTER*, vol. 329, pp. 1040–1041, MAY 2003. 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23), HIROSHIMA, JAPAN, AUG 20-27, 2002.
- [20] D. J. P. Morris, D. A. Tennant, S. A. Grigera, B. Klemke, C. Castelnovo, R. Moessner, C. Czternasty, M. Meissner, K. C. Rule, J. U. Hoffmann, K. Kiefer, S. Gerischer, D. Slobinsky, and R. S. Perry, “Dirac Strings and Magnetic Monopoles in the Spin Ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *SCIENCE*, vol. 326, pp. 411–414, OCT 16 2009. [19](#)
- [21] R. Melko and M. Gingras, “Monte Carlo studies of the dipolar spin ice model,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 16, pp. R1277–R1319, NOV 3 2004. [19](#), [20](#)
- [22] S. Scharffe, O. Breunig, V. Cho, P. Laschitzky, M. Valldor, J. Welter, and T. Lorenz, “Suppression of Pauling’s Residual Entropy in Dilute Spin Ice  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *arXiv 1503.03856v1*, 2015. [19](#)
- [23] J. P. Clancy, J. P. C. Ruff, S. R. Dunsiger, Y. Zhao, H. A. Dabkowska, J. S. Gardner, Y. Qiu, J. R. D. Copley, T. Jenkins, and B. D. Gaulin, “Revisiting static and dynamic spin-ice correlations in  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  with neutron scattering,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 79, JAN 2009. [21](#)
- [24] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, and S. T. Bramwell, “Magnetic Coulomb Phase in the Spin Ice  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *SCIENCE*, vol. 326, pp. 415–417, OCT 16 2009. [21](#), [30](#)
- [25] C. L. Henley, “The ‘Coulomb Phase’ in Frustrated Systems,” in *ANNUAL REVIEW OF CONDENSED MATTER PHYSICS, VOL 1* (Langer, JS, ed.), vol. 1 of *Annual Review of Condensed Matter Physics*, pp. 179–210, 4139 EL CAMINO WAY, PO BOX 10139, PALO ALTO, CA 94303-0897 USA: ANNUAL REVIEWS, 2010. [22](#)

- [26] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi, “Magnetic monopoles in spin ice,” *NATURE*, vol. 451, pp. 42–45, JAN 3 2008. [23](#), [24](#)
- [27] S. Isakov, K. Gregor, R. Moessner, and S. Sondhi, “Dipolar spin correlations in classical pyrochlore magnets,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 93, OCT 15 2004.
- [28] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi, “Thermal Quenches in Spin Ice,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 104, MAR 12 2010.
- [29] M. J. P. Gingras and P. A. McClarty, “Quantum spin ice: a search for gapless quantum spin liquids in pyrochlore magnets,” *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, vol. 77, MAY 2014. [23](#), [25](#), [27](#), [29](#)
- [30] K. A. Ross, L. Savary, B. D. Gaulin, and L. Balents, “Quantum Excitations in Quantum Spin Ice,” *PHYSICAL REVIEW X*, vol. 1, OCT 3 2011. [25](#)
- [31] N. Shannon, O. Sikora, F. Pollmann, K. Penc, and P. Fulde, “Quantum Ice: A Quantum Monte Carlo Study,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 108, FEB 9 2012. [26](#)
- [32] M. Hermele, M. Fisher, and L. Balents, “Pyrochlore photons: The U(1) spin liquid in a S=1/2 three-dimensional frustrated magnet,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 69, FEB 2004. [25](#)
- [33] O. Benton, O. Sikora, and N. Shannon, “Seeing the light: Experimental signatures of emergent electromagnetism in a quantum spin ice,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 86, AUG 30 2012. [25](#), [27](#)
- [34] H. R. Molavian, M. J. P. Gingras, and B. Canals, “Dynamically induced frustration as a route to a quantum spin ice state in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> via virtual crystal field excitations and quantum many-body effects,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 98, APR 13 2007. [29](#), [31](#), [33](#)
- [35] H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, C. Decorse, and G. Dhalenne, “Ising versus XY Anisotropy in Frustrated R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Compounds as “Seen” by Polarized Neutrons,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 103, JUL 31 2009. [29](#)
- [36] J. Zhang, K. Fritsch, Z. Hao, B. V. Bagheri, M. J. P. Gingras, G. E. Granroth, P. Jiramongkolchai, R. J. Cava, and B. D. Gaulin, “Neutron spectroscopic study of crystal field excitations in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 89, APR 14 2014. [29](#)
- [37] V. V. Klekovkina and B. Z. Malkin, “Crystal Field and Magnetoelastic Interactions in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *OPTICS AND SPECTROSCOPY*, vol. 116, pp. 849–857, JUN 2014. [29](#)
- [38] Y. Kao, M. Enjalran, A. Del Maestro, H. Molavian, and M. Gingras, “Understanding paramagnetic spin correlations in the spin-liquid pyrochlore Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 68, NOV 2003. [29](#), [32](#), [33](#)

- [39] M. Gingras, B. den Hertog, M. Faucher, J. Gardner, S. Dunsiger, L. Chang, B. Gaulin, N. Raju, and J. Greedan, “Thermodynamic and single-ion properties of  $Tb^{3+}$  within the collective paramagnetic-spin liquid state of the frustrated pyrochlore antiferromagnet  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 62, pp. 6496–6511, SEP 1 2000. [29](#), [33](#)
- [40] I. Mirebeau, P. Bonville, and M. Hennion, “Magnetic excitations in  $Tb_2Sn_2O_7$  and  $Tb_2Ti_2O_7$  as measured by inelastic neutron scattering,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 76, NOV 2007. [29](#), [30](#)
- [41] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, M. K. Haas, and R. J. Cava, “Power-Law Spin Correlations in the Pyrochlore Antiferromagnet  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 109, JUL 3 2012. [29](#), [30](#)
- [42] B. den Hertog and M. Gingras, “Dipolar interactions and origin of spin ice in Ising pyrochlore magnets,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 84, pp. 3430–3433, APR 10 2000. [29](#), [30](#), [32](#), [33](#)
- [43] J. Gardner, B. Gaulin, A. Berlinsky, P. Waldron, S. Dunsiger, N. Raju, and J. Greedan, “Neutron scattering studies of the cooperative paramagnet pyrochlore  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 64, DEC 1 2001. [30](#)
- [44] J. Gardner, S. Dunsiger, B. Gaulin, M. Gingras, J. Greedan, R. Kiefl, M. Lumsden, W. MacFarlane, N. Raju, J. Sonier, I. Swainson, and Z. Tun, “Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 82, pp. 1012–1015, FEB 1 1999. [30](#)
- [45] T. Taniguchi, H. Kadowaki, H. Takatsu, B. Fak, J. Ollivier, T. Yamazaki, T. J. Sato, H. Yoshizawa, Y. Shimura, T. Sakakibara, T. Hong, K. Goto, L. R. Yaraskavitch, and J. B. Kycia, “Long-range order and spin-liquid states of polycrystalline  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 87, FEB 25 2013. [30](#)
- [46] E. Lhotel, C. Paulsen, P. D. de Reotier, A. Yaouanc, C. Marin, and S. Vanishri, “Low-temperature magnetization in geometrically frustrated  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 86, JUL 27 2012. [30](#)
- [47] S. Legl, C. Krey, S. R. Dunsiger, H. A. Dabkowska, J. A. Rodriguez, G. M. Luke, and C. Pfleiderer, “Vibrating-Coil Magnetometry of the Spin Liquid Properties of  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 109, JUL 23 2012. [30](#)
- [48] J. Gardner, A. Keren, G. Ehlers, C. Stock, E. Segal, J. Roper, B. Fak, M. Stone, P. Hammar, D. Reich, and B. Gaulin, “Dynamic frustrated magnetism in  $Tb_2Ti_2O_7$  at 50 mK,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 68, NOV 2003. [30](#)
- [49] Y. Chapuis, A. Yaouanc, P. D. de Reotier, C. Marin, S. Vanishri, S. H. Curnoe, C. Vaju, and A. Forget, “Evidence from thermodynamic measurements for a singlet crystal-field ground state in pyrochlore  $Tb_2Sn_2O_7$  and  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 82, SEP 2 2010. [31](#)

- [50] A. Yaouanc, P. D. de Reotier, Y. Chapuis, C. Marin, S. Vanishri, D. Aoki, B. Fak, L. P. Regnault, C. Buisson, A. Amato, C. Baines, and A. D. Hillier, “Exotic transition in the three-dimensional spin-liquid candidate  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 84, NOV 4 2011. [30](#)
- [51] Y. Yasui, M. Kanada, M. Ito, H. Harashina, M. Sato, H. Okumura, K. Kakurai, and H. Kadowaki, “Static correlation and dynamical properties of  $Tb^{3+}$ -moments in  $Tb_2Ti_2O_7$  - Neutron scattering study,” *JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN*, vol. 71, pp. 599–606, FEB 2002. [30](#)
- [52] K. C. Rule, G. Ehlers, J. R. Stewart, A. L. Cornelius, P. P. Deen, Y. Qiu, C. R. Wiebe, J. A. Janik, H. D. Zhou, D. Antonio, B. W. Woytko, J. P. Ruff, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin, and J. S. Gardner, “Polarized inelastic neutron scattering of the partially ordered  $Tb(2)Sn(2)O(7)$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 76, DEC 2007. [30](#)
- [53] K. C. Rule, G. Ehlers, J. S. Gardner, Y. Qiu, E. Moskvin, K. Kiefer, and S. Gerischer, “Neutron scattering investigations of the partially ordered pyrochlore  $Tb_2Sn_2O_7$ ,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 21, DEC 2 2009. [31](#)
- [54] S. Petit, P. Bonville, I. Mirebeau, H. Mutka, and J. Robert, “Spin dynamics in the ordered spin ice  $Tb_2Sn_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 85, FEB 27 2012. [30](#), [31](#)
- [55] B. D. Gaulin, J. S. Gardner, P. A. McClarty, and M. J. P. Gingras, “Lack of evidence for a singlet crystal-field ground state in the magnetic pyrochlore  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 84, OCT 3 2011. [30](#)
- [56] H. Takatsu, H. Kadowaki, T. J. Sato, J. W. Lynn, Y. Tabata, T. Yamazaki, and K. Matsuhira, “Quantum spin fluctuations in the spin-liquid state of  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 24, FEB 8 2012. [30](#)
- [57] L. Yin, J. S. Xia, Y. Takano, N. S. Sullivan, Q. J. Li, and X. F. Sun, “Low-Temperature Low-Field Phases of the Pyrochlore Quantum Magnet  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 110, MAR 25 2013.
- [58] K. Fritsch, K. A. Ross, Y. Qiu, J. R. D. Copley, T. Guidi, R. I. Bewley, H. A. Dabkowska, and B. D. Gaulin, “Antiferromagnetic spin ice correlations at  $(1/2, 1/2, 1/2)$  in the ground state of the pyrochlore magnet  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 87, MAR 11 2013. [30](#)
- [59] K. Mueller, “Effective-Spin Hamiltonian for Non-Kramers Doublets,” *PHYSICAL REVIEW*, vol. 171, no. 2, pp. 350–&, 1968. [31](#)
- [60] S. H. Curnoe, “Structural distortion and the spin liquid state in  $Tb(2)Ti(2)O(7)$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 78, SEP 2008. [31](#)
- [61] P. Bonville, I. Mirebeau, A. Gukasov, S. Petit, and J. Robert, “Tetragonal distortion yielding a two-singlet spin liquid in pyrochlore  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 84, NOV 10 2011. [31](#)

- [62] P. Bonville, I. Mirebeau, A. Gukasov, S. Petit, and J. Robert, “Low temperature phase diagram for the pyrochlore compound  $Tb(2)Ti(2)O(7)$ ,” in *INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRUSTRATION IN CONDENSED MATTER (ICFCM)* (Katori, HA and Kawamura, H and Arima, TH and Fujiyama, S, ed.), vol. 320 of *Journal of Physics Conference Series*, (DIRAC HOUSE, TEMPLE BACK, BRISTOL BS1 6BE, ENGLAND), MEXT Project, IOP PUBLISHING LTD, 2011. International Conference on Frustration in Condensed Matter (ICFCM), Sendai, JAPAN, JAN 11-14, 2011. [31](#), [34](#)
- [63] L. Mamsurova, K. Pigalskii, and K. Pukhov, “Low-Temperature Anomaly of the Elastic-Modulus in  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *JETP LETTERS*, vol. 43, pp. 755–758, JUN 25 1986.
- [64] P. Bonville, S. Petit, I. Mirebeau, J. Robert, E. Lhotel, and C. Paulsen, “Magnetization process in  $Er_2Ti_2O_7$  at very low temperature,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 25, JUL 10 2013. [31](#)
- [65] J. P. C. Ruff, B. D. Gaulin, J. P. Castellán, K. C. Rule, J. P. Clancy, J. Rodriguez, and H. A. Dabkowska, “Structural fluctuations in the spin-liquid state of  $Tb(2)Ti(2)O(7)$ ,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 99, DEC 7 2007. [31](#)
- [66] J. P. C. Ruff, Z. Islam, J. P. Clancy, K. A. Ross, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. A. Dabkowska, A. D. Dabkowski, and B. D. Gaulin, “Magnetoelastics of a Spin Liquid: X-Ray Diffraction Studies of  $Tb_2Ti_2O_7$  in Pulsed Magnetic Fields,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 105, AUG 13 2010. [31](#)
- [67] I. Mirebeau and I. Goncharenko, “Spin ice and spin liquid under pressure up to 8.6 GPa: A powder neutron diffraction study of  $R_2Ti_2O_7$  ( $R = Tb, Ho$ ),” *PHYSICA B-CONDENSED MATTER*, vol. 350, pp. 250–253, JUL 15 2004. 3rd European Conference on Neutron Scattering (ECNS 2003), Montpellier, FRANCE, SEP 03-06, 2003. [31](#)
- [68] K. Goto, H. Takatsu, T. Taniguchi, and H. Kadowaki, “Absence of Anomalous Negative Lattice-Expansion for Polycrystalline Sample of  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN*, vol. 81, JAN 2012. [31](#)
- [69] K. Matsuhira, C. Sekine, C. Paulsen, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Kitazawa, Y. Kiuchi, Z. Hiroi, and S. Takagi, “Spin Freezing in the Pyrochlore Antiferromagnet  $Pr(2)Zr(2)O(7)$ ,” in *HIGHLY FRUSTRATED MAGNETISM 2008 (HFM 2008)* (Eremin, I and Brenig, W and Kremer, R and Litterst, J, ed.), vol. 145 of *Journal of Physics Conference Series*, (DIRAC HOUSE, TEMPLE BACK, BRISTOL BS1 6BE, ENGLAND), IOP PUBLISHING LTD, 2009. Highly Frustrated Magnetism 2008, Technische Univ, Braunschweig, GERMANY, SEP 07-12, 2008. [31](#)
- [70] M. Hatnean, C. Decorse, M. Lees, O. Petrenko, D. Keeble, and G. Balakrishnan, “Structural and magnetic properties of single-crystals of the geometrically frustrated zirconium pyrochlore,  $Pr(2)Zr(2)O(7)$ ,” *MATERIALS RESEARCH EXPRESS*, 2014. [31](#)

- [71] S. M. Koohpayeh, J. J. Wen, B. A. Trump, C. L. Broholm, and T. M. McQueen, “Synthesis, floating zone crystal growth and characterization of the quantum spin ice  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore,” *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, vol. 402, pp. 291–298, SEP 15 2014. [31](#)
- [72] K. Kimura, S. Nakatsuji, J.-J. Wen, C. Broholm, M. B. Stone, E. Nishibori, and H. Sawa, “Quantum fluctuations in spin-ice-like  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,” *NATURE COMMUNICATIONS*, vol. 4, JUN 2013. [32](#), [34](#)
- [73] H. R. Molavian and M. J. P. Gingras, “Proposal for a [111] magnetization plateau in the spin liquid state of  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 21, APR 29 2009. [33](#)
- [74] A. P. Sazonov, A. Gukasov, H. B. Cao, P. Bonville, E. Ressouche, C. Decorse, and I. Mirebeau, “Magnetic structure in the spin liquid  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  induced by a [111] magnetic field: Search for a magnetization plateau,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 88, NOV 26 2013. [34](#)
- [75] S. Petit, P. Bonville, J. Robert, C. Decorse, and I. Mirebeau, “Spin liquid correlations, anisotropic exchange, and symmetry breaking in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 86, NOV 5 2012. [34](#)
- [76] S. Onoda and Y. Tanaka, “Quantum fluctuations in the effective pseudospin-1/2 model for magnetic pyrochlore oxides,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 83, MAR 14 2011. [34](#)
- [77] S. Onoda and Y. Tanaka, “Quantum Melting of Spin Ice: Emergent Cooperative Quadrupole and Chirality,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 105, JUL 19 2010. [34](#)

# Chapitre 2

## Méthodes expérimentales

### Sommaire

---

<b>2.1 La diffusion de neutrons</b> . . . . .	<b>43</b>
2.1.1 Généralités . . . . .	43
2.1.2 Calcul de section efficace . . . . .	44
2.1.3 La diffusion de neutrons polarisés . . . . .	47
<b>2.2 Les spectromètres multi-axes</b> . . . . .	<b>51</b>
2.2.1 Mesure de signaux intégrés en énergie . . . . .	51
2.2.2 Mesure de signaux analysés en énergie . . . . .	58
2.2.3 L'environnement expérimental pour la diffusion de neutrons polarisés . . . . .	59
<b>2.3 Les spectromètres à temps de vol</b> . . . . .	<b>61</b>
2.3.1 Le principe d'une mesure par temps de vol . . . . .	61
2.3.2 Le spectromètre temps de vol - temps de vol . . . . .	62
<b>2.4 Références</b> . . . . .	<b>65</b>

---



Les résultats expérimentaux contenus dans cette thèse proviennent quasi-exclusivement de mesure de diffusion et diffraction de neutrons. A ce titre, nous allons exposer ici les éléments théoriques de base pour comprendre la diffusion neutronique. De plus, ce chapitre vise à résumer brièvement les différentes techniques employées et les conditions d'analyse des résultats. Pour chaque technique, nous indiquerons les instruments utilisés et les conditions expérimentales correspondantes.

## 2.1 La diffusion de neutrons

### 2.1.1 Généralités

L'existence des neutrons a été découverte en 1931 par James Chadwick. La première utilisation de ces particules en tant que sonde pour des expériences de diffusion date de 1946 grâce à Clifford Schull.

Le neutron est une particule subatomique sans charge électrique qui ne subit donc pas d'interaction coulombienne avec les nuages électroniques des atomes. Il interagit avec la matière via deux types de mécanismes différents. D'une part, le neutron réagit avec les noyaux via l'interaction forte. Et d'autre part, le moment magnétique intrinsèque du neutron ( $S = \frac{1}{2}$ ) entraîne la possibilité de l'étude du magnétisme du fait de son interaction avec le champ magnétique généré par les électrons non appariés. La diffusion neutronique permet donc de mesurer à la fois des phénomènes d'origine nucléaire et magnétique.

L'une des particularités supplémentaires du neutron et qui en fait une sonde particulièrement intéressante pour la physique des matériaux est sa grande longueur de pénétration dans la matière et son caractère non-destructif. En effet, l'interaction des neutrons avec la matière est si faible que l'approximation de Born est justifiée. Ceci permet d'étudier les phénomènes dans tout le volume de l'échantillon ; les systèmes utilisés sont donc en moyenne très gros par rapport à ceux nécessaires pour d'autres sondes qui ne mesurent qu'en surface (cf Rayons X). Par ailleurs, cette capacité du neutron à traverser la matière est un paramètre majeur à prendre en compte pour assurer la sécurité des personnes pendant les expériences : seul un petit nombre d'espèces chimiques peut arrêter efficacement un faisceau de neutron (Li, Gd, B<sub>4</sub>C...).

Enfin, les techniques de production de faisceaux de neutrons permettent de les modérer à des énergies correspondant à des longueurs d'onde de l'ordre de quelques Å, ce qui en fait une très bonne sonde atomique. Le neutron étant une particule massive, on peut écrire son moment et son énergie comme suit :

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad \& \quad E = \frac{h^2}{2 m \lambda^2} \quad (2.1)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $m$  la masse du neutron et  $\lambda$  sa longueur d'onde.

On voit donc que pour une énergie de l'ordre de 25 meV, la longueur d'onde de de Broglie du neutron est de l'ordre de 2 Å. La capacité à sélectionner la vitesse (donc l'énergie) des neutrons

permet donc d'adapter leur longueur d'onde aux phénomènes que l'on souhaite mesurer. Ainsi, dans un réacteur, le faisceau blanc de neutrons se caractérise par une distribution maxwellienne de vecteurs d'onde dont la valeur centrale dépend de la température du modérateur utilisé (Carbone graphite, eau lourde ou hydrogène liquide). On obtient ainsi 3 types de faisceaux :

- un faisceau de neutrons froids ( $\hbar\omega < 20\text{meV}$  soit  $\lambda > 2\text{\AA}$ )
- un faisceau de neutrons thermiques ( $10\text{meV} < \hbar\omega < 130\text{meV}$  soit  $0.8\text{\AA} < \lambda < 3\text{\AA}$ )
- et un faisceau de neutrons chauds ( $60\text{meV} < \hbar\omega < 500\text{meV}$  soit  $0.4\text{\AA} < \lambda < 1.2\text{\AA}$ )

On choisit alors le faisceau le plus approprié en fonction des longueurs caractéristiques du système à étudier et des énergies mises en jeu dans les excitations mesurées. En ce qui concerne les résultats présentés dans cette thèse, les mesures de diffraction ont eu lieu avec des neutrons thermiques et chauds, les résultats des mesures de diffusion inélastique ont été obtenus à partir de neutrons thermiques et froids.

### 2.1.2 Calcul de section efficace

En fonction du type de phénomène à étudier et d'autres paramètres expérimentaux, on travaille donc avec un faisceau de neutron monochromatisé à une certaine valeur de  $\mathbf{k}_i$  et  $E_i$ .

Les processus de diffusion de neutrons peuvent être décrits à l'aide de la section efficace de diffusion partielle  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ . Ce nombre correspond au nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide  $d\Omega$  et à une énergie finale comprise entre  $\hbar\omega$  et  $\hbar(\omega + d\omega)$ .

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \mathbf{k}_f \lambda' | \mathbf{V}(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_i \lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f) \quad (2.2)$$

où  $\lambda$  (respectivement  $\lambda'$ ) est l'état initial (respectivement final) de l'échantillon étudié et  $\mathbf{V}$  est le potentiel d'interaction entre le neutron et l'échantillon (égal à l'opérateur de transition dans l'approximation de Born). Le choix de l'angle solide et de l'énergie finale des neutrons comptés définissent la position dans l'espace  $(\mathbf{Q}, \omega)$  que l'on veut étudier. En effet, on définit le vecteur  $\mathbf{k}_f$ , qui - par rapport au vecteur incident  $\mathbf{k}_i$  donné - donne le moment transféré ( $\mathbf{Q}$ ) et l'énergie échangée ( $\hbar\omega$ ) entre le système et le neutron, et définit par convention comme :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad \& \quad \hbar\omega = \frac{\hbar}{2m} (k_i^2 - k_f^2) \quad (2.3)$$

Cette expression très générale peut aussi s'exprimer comme la somme de deux contributions :

- une contribution nucléaire due à l'interaction entre les neutrons et les noyaux atomiques,
- une contribution magnétique due à l'interaction entre le spin du neutron et le spin des électrons non appariés.

### 2.1.2.1 Le terme de diffusion nucléaire

L'interaction entre un neutron et un noyau se fait via l'interaction nucléaire forte. Pour un atome isolé, on peut écrire le potentiel d'interaction associé comme un pseudo-potentiel de Fermi :

$$V(r) = b \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \right) \delta(r) \quad (2.4)$$

où  $r$  est la distance entre le neutron et l'atome diffuseur et  $b$  la longueur de diffusion (exprimée en fermi =  $10^{-12}$  cm). Cette longueur de diffusion dépend du nombre de protons et de neutrons de l'atome diffuseur et varie donc d'un noyau à l'autre. Ces longueurs de diffusion sont déterminées expérimentalement et rapportées au tableau 2.1 [1]. On remarque à cette occasion que le terme de "longueur de diffusion" ne correspond pas à une réelle longueur : la longueur de diffusion du Ti est négative. C'est un terme qui est lié à la configuration énergétique du complexe { neutron + noyau de l'atome diffuseur } au moment de l'interaction.

Table 2.1: Longueurs de diffusion de neutrons des atomes présents dans  $Tb_2Ti_2O_7$  et  $Pr_2Zr_2O_7$

Atome	longueur de diffusion (b en fm)
Pr	4.58(5)
Tb	7.34(2)
Zr	7.16(3)
Ti	-3.370(13)
O	5.805(4)

Dans le cas d'une interaction avec un réseau cristallin, on écrit :

$$V(r) = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \right) \sum_j b_j \delta(r - R_j) \quad (2.5)$$

où  $b_j$  est la longueur de diffusion de l'atome  $j$  à la position  $R_j$ . Dans l'approximation de Born (pour laquelle on ne considère que les neutrons incidents et après une seule interaction) en considérant les neutrons incidents et diffusés comme des ondes planes, on peut écrire :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{1}{2\pi\hbar} \right) \sum_{j,j'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle b_j b_{j'} e^{-iQR_j(0)} e^{iQR_{j'}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.6)$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = S(Q, \omega) \quad (2.7)$$

où  $S(Q, \omega)$  est le facteur de diffusion dynamique. Ce facteur de diffusion peut lui même être écrit comme la somme deux deux termes :

- un terme de diffusion cohérente dû à la valeur moyenne des longueurs de diffusion au carré  $(\bar{b})^2$ . Cette contribution donne un signal structuré en  $Q$  et en énergie ; elle traduit la périodicité du réseau et des excitations.

- un terme de diffusion incohérente dû à l'écart à la valeur moyenne des longueurs de diffusion ( $\bar{b}^2 - \bar{b}^2$ ). Cette contribution est structurée en énergie ; elle traduit les corrélations temporelles sur un site donné.

Si on s'intéresse à la diffusion cohérente, on peut à nouveau décomposer ce terme en deux :

- un terme élastique correspondant aux interactions sans échange d'énergie. Cette contribution rend compte de la structure cristalline du réseau et s'écrit :

$$S_{cohérente}^{élastique}(Q, 0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} b_j b_{j'} e^{-W(Q)} e^{-iQ(R_{0j} - R_{0j'})} \quad (2.8)$$

où  $W(Q)$  est le facteur de Debye-Waller qui traduit l'écart des atomes à leur position d'équilibre et  $R_{0j}$  la valeur moyenne de la position de l'atome  $j$ .

- un terme inélastique, d'ordre supérieur, qui traduit les processus de création ( ou annihilation selon le signe de l'énergie échangée) des excitations de réseau (phonons) par les neutrons. Ce terme s'écrit :

$$S_{cohérente}^{inélastique}(Q, \omega) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{|F_j(Q)|^2}{\omega_j} [(n_j + 1)\delta(\omega - \omega_j) + n_j\delta(\omega + \omega_j)] \quad (2.9)$$

où  $\omega_j$  est l'énergie du phonon  $j$ ,  $n_j$  donne le peuplement des modes de bosons en fonction de la température :

$$n_j = \frac{1}{e^{E_j/(k_B T)} - 1} \quad (2.10)$$

et où  $|F_j(Q)|^2$  est le facteur de structure du phonon :

$$|F_j(Q)|^2 = \sum_{k,l} b_k b_l \frac{1}{\sqrt{m_k m_l}} e^{-W(Q)} (Q \cdot e_j(k)) \cdot (Q \cdot e_j(l)) e^{iQ(R_{0k} - R_{0l})} \quad (2.11)$$

avec  $m_k$  la masse effective de l'atome  $k$  et  $e_j$  la polarisation du mode de phonon  $j$ . On remarque alors que l'étude des excitations de réseau doit se faire de manière à maximiser  $Q$ , et en prenant en compte le fait que pour un  $Q$  donné, la mesure d'un mode de phonon est pondérée par la projection de sa polarisation dans la direction de  $Q$ . Par ailleurs, à basse température (par rapport à l'énergie des phonons considérés) on mesure une création de mode de phonon, on travaille donc avec des transferts d'énergie  $\omega$  positifs.

### 2.1.2.2 Le terme de diffusion magnétique

Le neutron porte un spin  $\frac{1}{2}$  ce qui conduit à l'existence d'un moment magnétique intrinsèque  $\mu_n = \gamma \mu_B \sigma$  avec  $\gamma = -1.91$  le rapport gyromagnétique du neutron,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et  $\sigma_{x,y,z}$  les matrices de Pauli.

L'interaction du neutron avec le champ magnétique des électrons non appariés du système se fait selon le potentiel  $V = -\mu_n \cdot B$ . Ce champ  $B$  contient deux contributions :

- une contribution due au spin des électrons,
- une contribution orbitale due au mouvement des électrons.

En négligeant la contribution orbitale, et en réinjectant ce potentiel d'interaction dans la formule générale de la section efficace de diffusion, on peut écrire la contribution magnétique :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_0)^2 \sum_{j,j'} f_j(Q) f_{j'}^*(Q) \int \langle M_{\perp}^j(0) M_{\perp}^{j'}(t) e^{-iQR_j(0)} e^{iQR_{j'}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.12)$$

où  $r_0$  est le rayon classique de l'électron,  $f_j(Q)$  le facteur de forme magnétique de l'ion libre  $j$  (voir tableau 2.2 [1]) et  $M_{\perp}^j$  la composante perpendiculaire à  $\mathbf{Q}$  du moment magnétique au site  $j$ .

On obtient le facteur de forme magnétique de l'ion  $j$  par :

$$f_j(Q) = (L + 2S) \langle j_0(Q) + Lj_2(Q) \rangle \quad (2.13)$$

$$j_0(Q) = Ae^{-aQ^2} + Be^{-bQ^2} + Ce^{-cQ^2} + D \quad (2.14)$$

$$j_2(Q) = (Ae^{-aQ^2} + Be^{-bQ^2} + Ce^{-cQ^2} + D)Q^2 \quad (2.15)$$

Ce facteur de forme magnétique décroît avec  $Q$  et implique que l'étude des propriétés magnétiques se fait à petit  $Q$ , au contraire de celle des propriétés de réseau.

Table 2.2: Coefficients du facteur de forme magnétique des ions  $Pr^{3+}$  et  $Tb^{3+}$ .

	A	a	B	b	C	c	D
$Pr^{3+}$	0.0504	24.9989	0.2572	12.0377	0.7142	5.0039	-0.0219
$Tb^{3+}$	0.0177	25.5095	0.2921	10.5769	0.7133	3.5122	-0.0231

Comme dans le cas de la contribution nucléaire, on peut séparer le terme de diffusion magnétique en une contribution élastique et une contribution inélastique pour mesurer d'une part la structure magnétique et d'autre part les excitations.

Dans le cas d'un processus inélastique, pour une onde de spin, on peut ainsi écrire :

$$S_{magnétique}^{inélastique}(Q, \omega) = \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_0)^2 \sum_j |f_j(Q)|^2 |F_j(Q)|^2 [(n_j + 1)\delta(\omega - \omega_j) + n_j\delta(\omega + \omega_j)] \quad (2.16)$$

où  $|F_j(Q)|^2$  est le facteur de structure de l'excitation magnétique. On a alors un signal qui décroît avec  $Q$  et pour lequel on ne mesure que les signaux perpendiculaires au vecteur de diffusion. Tout comme les phonons, les ondes de spin sont des bosons, les mesures à basse température se font pour des transferts d'énergie positifs.

### 2.1.3 La diffusion de neutrons polarisés

Comme mentionné au début de ce chapitre, le neutron est une particule de spin  $\frac{1}{2}$ . Jusqu'à présent, dans les calculs de section efficace, nous avons fait abstraction de l'état du spin du neutron. Ceci

est justifié par le fait que l'on considère qu'un faisceau de neutrons non polarisé est constitué en proportions égales de neutrons de moment magnétique  $|\frac{1}{2}\rangle (|\uparrow\rangle)$  et  $|\frac{-1}{2}\rangle (|\downarrow\rangle)$ , les effets induits par l'état de spin des neutrons se compensent alors parfaitement.

Parfois, pour accéder à de nouvelles informations, il est intéressant de travailler avec un faisceau de neutrons polarisés.

### 2.1.3.1 Principe

Le faisceau monochromatique est préparé pour être dans un certain état de spin  $|\uparrow\rangle$ . Les neutrons interagissent avec l'échantillon selon deux processus :

- Non spin-flip (NSF) : l'état de spin du neutron reste inchangé par l'interaction avec l'échantillon ( $|\uparrow\rangle \Rightarrow |\uparrow\rangle$ )
- Spin-flip (SF) : l'interaction avec l'échantillon modifie l'état de spin du neutron ( $|\uparrow\rangle \Rightarrow |\downarrow\rangle$ )

Les processus SF sont d'origine purement magnétique. Les processus NSF sont quant à eux plus complexes et font intervenir des contributions nucléaires et magnétiques.

### 2.1.3.2 Analyse de polarisation longitudinale

Pour analyser la polarisation du faisceau et l'interpréter, on travaille dans un repère  $(x, y, z)$  défini de tel sorte que :

- $x$  est parallèle au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ .
- $y$  est orthogonal à  $x$  et contenu dans le plan de diffusion.
- $z$  est défini de façon à ce que  $(x, y, z)$  soit un trièdre direct avec  $z$  perpendiculaire au plan de diffusion.

Il est possible d'orienter le spin du neutron dans l'une ou l'autre de ces trois directions et de sélectionner l'intensité due aux processus SF et NSF pour chacune d'entre elles. Chaque configuration de mesure contient différentes contributions principales (voir tableau 2.3). L'intensité diffusée par les processus NSF contient principalement le signal nucléaire et la fonction de corrélation entre les composantes de spin parallèles à la direction de polarisation. En SF, on mesure la fonction de corrélation entre les composantes de spin perpendiculaires à la direction de polarisation. De plus, la condition de mesure de diffusion de neutrons s'applique toujours, les fonctions de corrélation mesurées n'impliquent que les composantes de spin perpendiculaires au vecteur de diffusion.

On note  $M_y$  et  $M_z$  les fonctions de corrélations  $\langle S_y.S_y \rangle$  et  $\langle S_z.S_z \rangle$ . Avec les dispositifs utilisés sur les expériences décrites dans ce manuscrit, il n'est pas possible de mesurer les termes



Table 2.3: Neutrons polarisés : Contributions principales dans les différentes configurations :  $P_\alpha$  indique que l'axe de quantification des neutrons considéré est l'axe  $\alpha$ .

	NSF	SF
$P_x$	$N(Q)$	$M_y + M_z$
$P_y$	$N(Q) + M_y$	$M_z$
$P_z$	$N(Q) + M_z$	$M_y$

non-diagonaux c'est-à-dire qu'on ne peut pas changer l'axe de quantification des neutrons avant et après l'échantillon. Une fois l'axe de quantification des neutrons fixé, on ne peut pas analyser les neutrons selon un autre axe. Il existe donc quatre processus SF et NSF et trois directions de polarisation soit 12 sections efficaces différentes :

- $\sigma_{\uparrow\uparrow}^x \propto N(Q)$
- $\sigma_{\downarrow\downarrow}^x \propto N(Q)$
- $\sigma_{\uparrow\downarrow}^x \propto M_y(Q) + M_z(Q) - M_{ch}$
- $\sigma_{\downarrow\uparrow}^x \propto M_y(Q) + M_z(Q) + M_{ch}$
  
- $\sigma_{\uparrow\uparrow}^y \propto N(Q) + M_y(Q) + R_y$
- $\sigma_{\downarrow\downarrow}^y \propto N(Q) + M_y(Q) - R_y$
- $\sigma_{\uparrow\downarrow}^y \propto M_z(Q)$
- $\sigma_{\downarrow\uparrow}^y \propto M_z(Q)$
  
- $\sigma_{\uparrow\uparrow}^z \propto N(Q) + M_z(Q) + R_z$
- $\sigma_{\downarrow\downarrow}^z \propto N(Q) + M_z(Q) - R_z$
- $\sigma_{\uparrow\downarrow}^z \propto M_y(Q)$
- $\sigma_{\downarrow\uparrow}^z \propto M_y(Q)$

où  $N(Q)$ ,  $M_y(Q)$  et  $M_z(Q)$  sont les intensités dues aux processus nucléaires, aux corrélations  $\langle S_y \cdot S_y \rangle$  et  $\langle S_z \cdot S_z \rangle$ .  $M_{ch}$  est dû aux corrélations  $\langle S_y \cdot S_z \rangle + \langle S_z \cdot S_y \rangle$  et rend compte de la chiralité de l'échantillon.  $R_{y/z}$  est le terme croisé d'interférences nucléaire/magnétique. Ces formules sont valables au bruit de fond près.

Il est intéressant de remarquer que ces formules de section efficace sont applicables pour des mesures élastiques et inélastiques.

### 2.1.3.3 Principe des mesures de susceptibilité locale

Les neutrons polarisés peuvent être utilisés en diffraction, sans analyse de polarisation après l'échantillon. L'échantillon est placé dans un champ magnétique orienté dans la direction  $z$ . On travaille donc également avec des neutrons dont l'axe de quantification est l'axe  $z$ . On recueille alors les neutrons SF et NSF sans distinction mais les sections efficaces associés aux faisceaux incidents  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$  ne sont pas identiques. En effet, à partir des données du paragraphe précédent, on voit que :

$$\sigma_{\uparrow} = \sigma_{\uparrow\uparrow}^z + \sigma_{\uparrow\downarrow}^z \quad (2.17)$$

$$\sigma_{\uparrow} \propto N(Q) + M_z(Q) + R_z + M_y(Q) \quad (2.18)$$

et

$$\sigma_{\downarrow} = \sigma_{\downarrow\downarrow}^z + \sigma_{\downarrow\uparrow}^z \quad (2.19)$$

$$\sigma_{\downarrow} \propto N(Q) + M_z(Q) - R_z + M_y(Q) \quad (2.20)$$

On définit alors le rapport de flipping  $R(Q)$  tel que :

$$R(Q) = \frac{\sigma_{+}}{\sigma_{-}} = \frac{N(Q) + \sin(\alpha)M(Q)}{N(Q) - \sin(\alpha)M(Q)} \quad (2.21)$$

où  $N(Q)$  est l'intensité due aux processus nucléaires,  $M(Q)$  l'intensité magnétique et  $\alpha$  l'angle entre la direction de polarisation et le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ . Connaissant  $N(Q)$ , on remonte ainsi très précisément à  $M(Q)$  par cette méthode.

### 2.1.3.4 Méthode d'extraction des signaux $M_y$ et $M_z$

On peut aussi extraire à partir des formules du paragraphe 2.1.3.2 les valeurs de  $N(Q)$ ,  $M_y(Q)$  et  $M_z(Q)$ .

Par exemple, à partir des mesures de SF  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  et NSF  $P_x$  (IN14) :

- NSF  $P_x = N(Q) + R (M_y(Q) + M_z(Q)) + b'$
- SF  $P_x = R N(Q) + M_y(Q) + M_z(Q) + b$
- SF  $P_y = R (N(Q) + M_y(Q)) + M_z(Q) + b$
- SF  $P_z = R N(Q) + M_y(Q) + R M_z(Q) + b$

En explicitant les termes d'interférence magnétique/nucléaire, avec  $R$  le rapport de flipping et  $b$  et  $b'$  les bruits de fond SF et NSF

Si on fait l'hypothèse que  $b \approx b'$ , alors on peut écrire :

- $N(Q) = U (NSF P_x + SF P_x - SF P_y - SF P_z) / W$
- $M_y(Q) = U (SF P_x - SF P_y) / W$

- $M_z(Q) = U (SF P_x - SF P_z) / W$

avec  $U = 1 - 2R + R^2$  et  $W = 1 - 3R + 3R^2 - R^3$ .

De la même manière, à partir des mesures NSF  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ , on écrit rapidement :

- $N(Q) = NSF P_x - R (NSF P_y + NSF P_z - 2 NSF P_x)$
- $M_y(Q) = NSF P_y - NSF P_x$
- $M_z(Q) = NSF P_z - NSF P_x$

## 2.2 Les spectromètres multi-axes

### 2.2.1 Mesure de signaux intégrés en énergie

#### 2.2.1.1 Diffraction de poudres

Une partie des mesures présentées dans cette thèse ont été effectuées sur des diffractomètres (ou spectromètre 2-axes). Lors de ces mesures, il n'y a pas d'analyse en énergie des neutrons après interaction avec l'échantillon, le signal mesuré est intégré sur toute la gamme d'énergie de transfert parcourue par les neutrons.

La première étape consiste à monochromatiser le faisceau de neutrons issu du modérateur. On utilise pour cela un monochromateur c'est-à-dire un monocristal de graphite, cuivre, germanium ou silicium (le type de monochromateur utilisé dépend de la longueur d'onde à atteindre et de la résolution souhaitée). En effet, connaissant la distance inter-réticulaire du monocristal, on peut, par réflexion sur une face du cristal, sélectionner une longueur d'onde précise. On rappelle que la loi de Bragg s'écrit :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.22)$$

où  $d$  est la distance inter-réticulaire du monochromateur et  $\theta$  l'angle entre le faisceau de neutron issu du modérateur et le plan réticulaire considéré. Ainsi, on peut choisir  $\lambda$  en faisant varier  $\theta$ . Ceci définit le premier axe du spectromètre.

Ce faisceau monochromatique est appelé faisceau incident, il possède une longueur d'onde  $\lambda_i$  correspondant à un vecteur d'onde  $k_i$  et une énergie  $E_i$ . Il passe ensuite à travers un moniteur, qui compte les neutrons. Ce moniteur permet de s'affranchir des variations de puissance du réacteur dont dépend le flux de neutrons. Les mesures à temps constant sont soumises à ces variations de puissance, les mesures à moniteur constant facilitent donc la comparaison des spectres entre eux. En fait, malgré la présence du monochromateur, le faisceau incident n'est pas complètement monochromatique après avoir passé le moniteur. En effet, il contient les neutrons de longueur d'onde  $\lambda_i$  mais aussi ceux de longueur d'onde  $\lambda_i/n$ . Pour éliminer ces harmoniques, on place alors sur le trajet du faisceau un filtre. Il existe deux types de filtre : le filtre Beryllium (Be) et le filtre Graphite (PG). Le filtre Be est transparent pour les neutrons de  $\lambda_i > 4\text{\AA}$  ( $k_i < 1.6\text{\AA}^{-1}$ ) et opaque

sinon. La fonction de transmission du filtre PG est un peu plus complexe, elle est reportée figure 2.1. La donnée de ces fonctions de transmission croisée avec les courbes de flux de neutrons des différentes sources d'Orphée (froide et thermique) conduit à l'utilisation du filtre Be pour  $k_i = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$  (sur les spectromètres froids) et du filtre PG pour  $k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  (spectromètres froids et thermiques) et  $k_i = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$  (spectromètres thermiques).

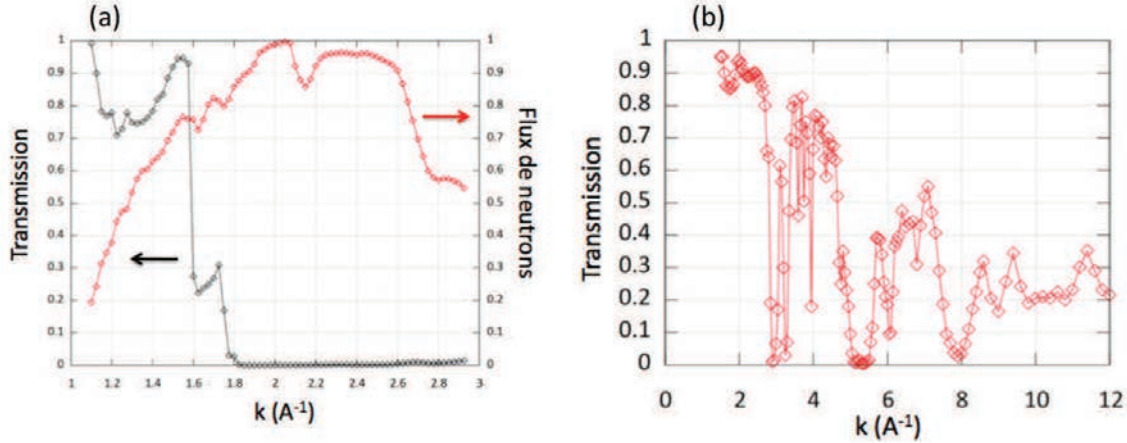


Figure 2.1: (a) Fonction de transmission par un filtre Be refroidi à 77K (noir) et courbe de flux de la source froide du réacteur Orphée (rouge) en fonction du vecteur d'onde. On voit que le meilleur compromis correspond à  $k = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$ . (b) Fonction de transmission du filtre G. Les valeurs de  $k$  pour lesquelles la transmission en  $k$  est optimale et nulle à  $2k$  (ou  $\lambda/2$ ) sont 1.48, 1.64, 1.97, 2.57, 2.662 et  $4.1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Le faisceau incident arrive ensuite sur l'échantillon. La grande majorité des neutrons sont absorbés ou transmis, auquel cas ils sont arrêtés par le *beamstop*. Les neutrons qui nous intéressent sont ceux qui interagissent avec l'échantillon, pour lesquels on mesure un transfert de moment et/ou d'énergie. Parmi ces neutrons, une majorité est impliquée dans des processus élastiques (sans transfert d'énergie avec l'échantillon) et est diffusée selon la loi de Bragg. Un détecteur unique mobile ou une banque de détecteurs recueille alors les neutrons. Ces détecteurs sont constitués d'un gaz d' $^3\text{He}$  qui interagit avec les neutrons en créant une particule chargée. L'application d'une différence de potentiel entre les extrémités du détecteur permet de mesurer un courant, proportionnel au flux de neutrons.

Le détecteur est repéré dans l'espace par l'angle  $2\theta$  entre le vecteur d'onde incident  $k_i$  et le vecteur d'onde diffusé  $k_f$ . Pour un  $\theta$  donné, le détecteur mesure des neutrons de moment et d'énergie transférés différents. Ces couples  $\mathbf{Q}/E$  sont liés par la relation :

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \\ E &= \hbar\omega = \frac{\hbar}{2m}(k_i^2 - k_f^2) \end{aligned} \quad \& \quad Q = k_i \sqrt{2 - \frac{E}{E_i} - 2\sqrt{1 - \frac{E}{E_i}} \cos(2\theta)} \quad (2.23)$$

Lors de mesures de poudres, on recueille donc l'intensité intégrée en énergie, en fonction de  $|\mathbf{Q}|$  :  $S(2\theta) = \int_{-\infty}^{E_i} S(\mathbf{Q}, E)$ . De manière générale, cette intégration sur toutes les énergies est considérée

comme une mesure élastique, l'intensité due aux processus élastiques étant largement prédominante en comparaison de celle due aux processus inélastiques. Néanmoins, il existe des situations (comme c'est le cas pour  $Tb_2Ti_2O_7$ ) où il est important de faire la distinction entre mesure de diffraction et mesure élastique.

Les diffractogrammes obtenus sur poudres sont affinés au moyen du programme FullProf dont le fonctionnement repose sur le principe de l'affinement Rietveld. Les structures modèles sont alors modifiées à chaque cycle d'affinement afin que le diffractogramme calculé corresponde au mieux au diffractogramme mesuré. Il s'agit alors de prendre en compte à la fois le diffractogramme mesuré et les conditions expérimentales (via des paramètres décrivant les éléments du spectromètre, la longueur d'onde utilisée...). La particularité de l'affinement Rietveld est de prendre en compte la totalité du spectre mesuré, sans passer par une étape d'extraction des positions des pics de Bragg. Le spectre mesuré est échantillonné et on enregistre une liste d'intensités  $y^i$  puis on procède à un ajustement de moindres carrés sur toutes ces intensités en même temps. On minimise  $S_y = \sum_i w_i (y_{obs}^i - y_c^i)^2$ , où  $w_i = \frac{1}{y_{obs}^i}$  avec  $y_{obs}^i$  l'intensité mesurée au pas  $i$  et  $y_c^i$  l'intensité calculée au pas  $i$ . Cette intensité calculée est obtenue comme suit :

$$y_c^i = y_{bdf}^i + f \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A \quad (2.24)$$

où :

- $y_{bdf}$  est l'intensité de bruit de fond, qui contient des contributions dues à l'échantillon (désordre chimique ou magnétique) et au spectromètre. Il peut être défini "à la main" ou automatiquement par FullProf. Le bruit de fond doit être réévalué à chaque température, et pour chaque échantillon.
- $f$  est le facteur d'échelle, il permet d'estimer les importances relatives des différentes phases. Dans un ajustement de signal magnétique, il est important de contraindre le facteur d'échelle de la phase magnétique à être identique à celui de la phase nucléaire pour obtenir les valeurs des moments magnétiques ordonnés.
- $L_k$  est le facteur de Lorentz. Pour la diffraction de neutrons sur poudre il s'écrit :  $L = 1 / \sin\theta \sin(2\theta)$ .
- $\phi$  contient le profil choisi pour l'affinement des pics, il contient deux contributions. La première est une contribution instrumentale ; la largeur de la résolution du spectromètre  $H$  dépend de  $\theta$ . Cette dépendance peut s'écrire comme une fonction de 3 paramètres  $U, V$  et  $W$  tels que  $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$ . La seconde est intrinsèque à l'échantillon. Pour l'ajustement des données le profil choisi est de type pseudo-Voigt c'est-à-dire une combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une lorentzienne.
- $A$  est le facteur d'absorption, qui dépend de la composition, forme et densité de l'échantillon mesuré.

- et  $F_k$  est le facteur de structure de la  $k$ -ième réflexion de Bragg.

Puisqu'on affine l'ensemble du spectre, l'intensité calculée à chaque pas  $i$  contient une contribution provenant des pics proches du pic  $k$  dans l'espace réciproque. On calcule l'intensité à chaque pas et les résidus de manière itérative et on extrait de ceux-ci les modifications à faire sur le jeu de paramètres initiaux pour le calcul du cycle suivant. De plus, même si le premier moyen d'évaluer la qualité d'un modèle est la courbe différence entre la courbe mesurée et la courbe calculée, il est nécessaire de pouvoir quantifier la qualité d'un fit et c'est aussi à quoi servent les résidus. Les programmes d'affinement Rietveld calculent différents R-factor pour chaque structure ainsi que le  $\chi^2$  calculés comme défini dans la documentation de FullProf [2]. En fonction du type de structure testée, le R-factor choisi comme indicateur est différent, par exemple pour les structures magnétiques, on privilégiera le  $\chi^2$  et le Rf2w-factor, pour lequel les écarts entre les intensités observées et calculées sont pondérées par l'intensité observée, les pics très intenses ne prennent ainsi pas le pas sur le reste du diffractogramme.

Pour être efficaces, les affinements Rietveld nécessitent un jeu de paramètres de départ proche d'une solution stable. On ne peut pas utiliser cette méthode pour résoudre des structures *ab initio*.

Les diffractogrammes de poudre présentés dans cette thèse ont été mesurés sur les spectromètres D1B (ILL - CRG - voir figure 2.2) et G41 (LLB-Orphée) pour lesquels la longueur d'onde incidente est fixée à 2.52Å (neutrons froids).

Les caractéristiques des principaux diffractomètres de poudre utilisés au cours de cette thèse sont les suivantes :

- **G4.1**:  $\lambda = 2.4226\text{Å}$ , résolution minimale pour des angles de diffusion inférieurs à  $60^\circ$  [4]
- **D1B**:  $\lambda = 2.52\text{Å}$ , résolution minimale pour des angles de diffusion inférieurs à  $60^\circ$  (voir figure 2.3)[3]

### 2.2.1.2 Diffraction de monocristaux

Lors de mesure de diffraction sur monocristaux, il est possible de distinguer les différentes orientations du moment transféré. Il faut alors prendre en compte l'angle de rotation de l'échantillon sur lui-même autour de l'axe  $z$  du laboratoire. En effet, une fois la norme de  $\mathbf{Q}$  fixée par le choix des orientations relatives de  $k_i$  et  $k_f$ , c'est cet angle qui permet de parcourir le cercle formé par tous les  $\mathbf{Q}$  de même norme dans le plan de diffusion. Ainsi, pour un système cubique, alors qu'en mesure de poudre on recueille une intensité pour la famille de pic [111] par exemple, on pourra sur monocristaux mesurer séparément les pics équivalents (111),  $(-1 - 1 - 1)$ ,  $(1 - 11)$  etc.



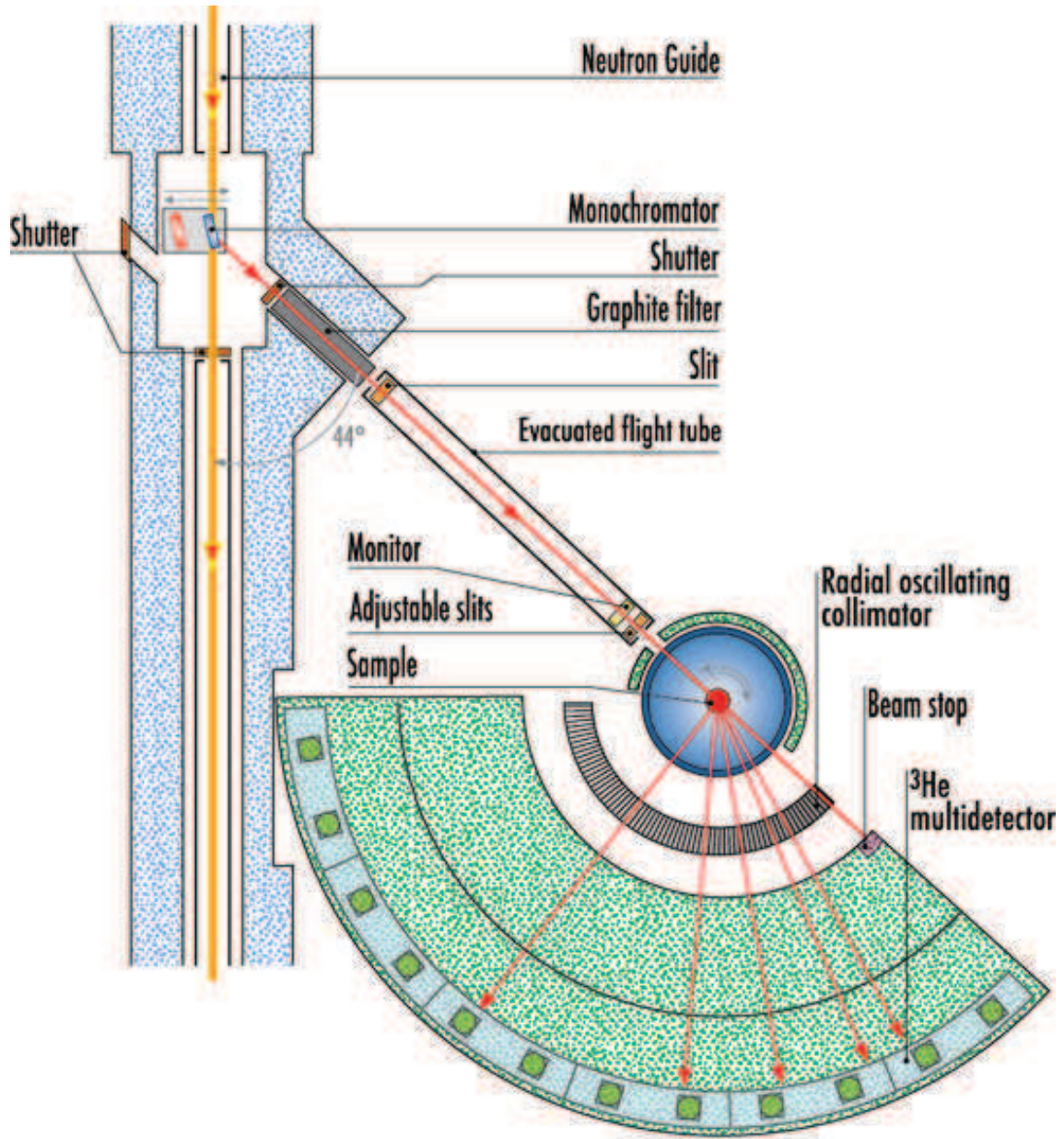


Figure 2.2: Schéma du diffractomètre de poudre D1B (ILL) [3]

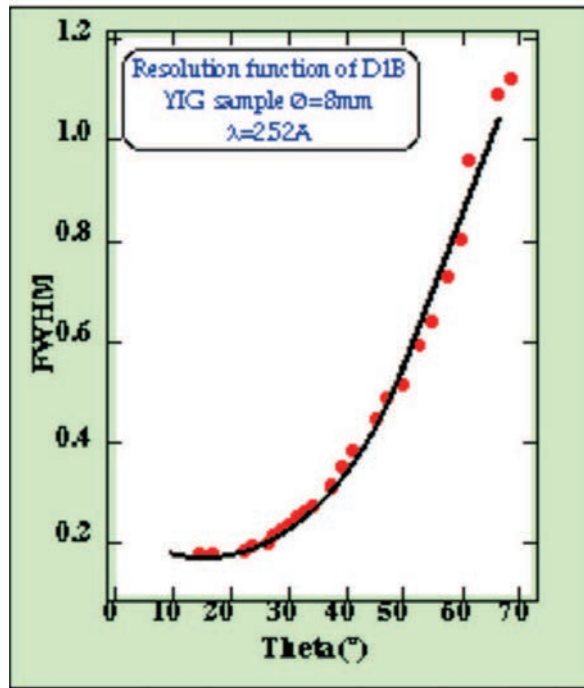


Figure 2.3: Fonction de résolution de D1B (ILL - CRG) - courbe de résolution instrumentale du diffractomètre D1B mesurée pour  $\lambda = 2.52\text{\AA}$  sur un échantillon de YIG de 8 mm de diamètre. [3]

Au cours de cette thèse, les mesures de diffraction sur monocristaux ont eu lieu sur les spectromètres 6T2 (LLB-Orphée) et D23 (ILL-CRG). Ces deux spectromètres disposent d'un détecteur à bras-levant, permettant de mesurer les pics de Bragg légèrement hors du plan de diffusion. Les caractéristiques des principaux spectromètres 3-axes utilisés au cours de cette thèse sont les suivantes :

- **6T2**: longueur d'onde incidente  $\lambda = 0.9, 1.55$  ou  $2.35\text{\AA}$  [4]  
environnements utilisés : cryostat à dilution, bobine 7T, neutrons polarisés.
- **D23** longueur d'onde incidente  $\lambda = 1\text{ à }3\text{\AA}$  [3]  
environnement utilisé : cryostat à dilution, bobine 12T.

### 2.2.1.3 Diffraction de neutrons polarisés

Les mesures de diffraction sur monocristaux peuvent aussi se faire avec des neutrons polarisés. Le principe est alors le même sauf que l'on sépare les composantes *Spin-Flip* et *Non-Spin-Flip* du signal au moyen des matériels décrits à la fin de ce paragraphe (polariseur / flipper de Mezei / analyseur).

Pour ces mesures nous avons utilisé le spectromètre D7 de l'ILL (voir figure 2.5). Ce spectromètre possède 3 banques de 44 détecteurs chacun, chaque mesure est effectuée pour deux positions des banques de détecteurs afin de couvrir une gamme d'angle en  $2\theta$  de 4 à 145°. Lors de nos mesures, la polarisation des neutrons était uniaxiale, dans la direction  $z$ . Ce spectromètre, en plus du dispositif de neutrons polarisés, a la particularité de mesurer la diffusion diffuse dans un plan de

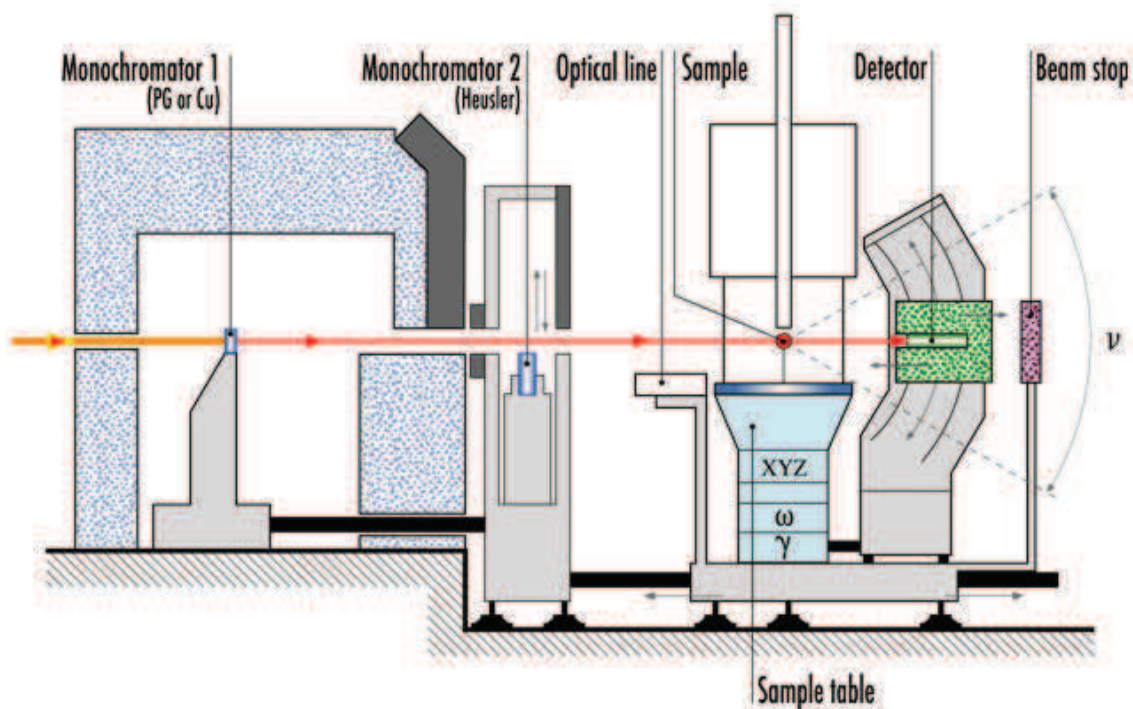


Figure 2.4: Schéma du diffractomètre monocristaux (D23 - CRG) [3]

l'espace réciproque, alors que les mesures précédentes de diffraction sur monocristaux à mono-compteur bras-levant on ne s'intéresse qu'à l'intensité mesurée sur les pics de Bragg.

Les mesures sur D7 impliquent un certain nombre de calibrations. Ainsi, avant de mesurer l'échantillon à proprement parler, il existe un certain nombre de mesures préliminaires :

- la mesure d'un échantillon de Cadmium, qui permet de mesurer le bruit de fond dû au set-up expérimental,
- la mesure d'un échantillon de Vanadium, qui permet de comparer (et de corriger ultérieurement) l'efficacité relative des 132 détecteurs,
- la mesure d'un échantillon de Quartz, qui permet de mesurer les fuites de polarisation entre les canaux SF et NSF,
- et la mesure du porte échantillon vide, pour pouvoir extraire le signal dû seulement à l'échantillon.

Ensuite, des mesures rapides de l'échantillon permettent d'estimer le temps de comptage nécessaire pour chacun des canaux SF et NSF : pour les cartes présentées au chapitre 4 le canal SF est compté quatre fois plus longtemps que le canal NSF.

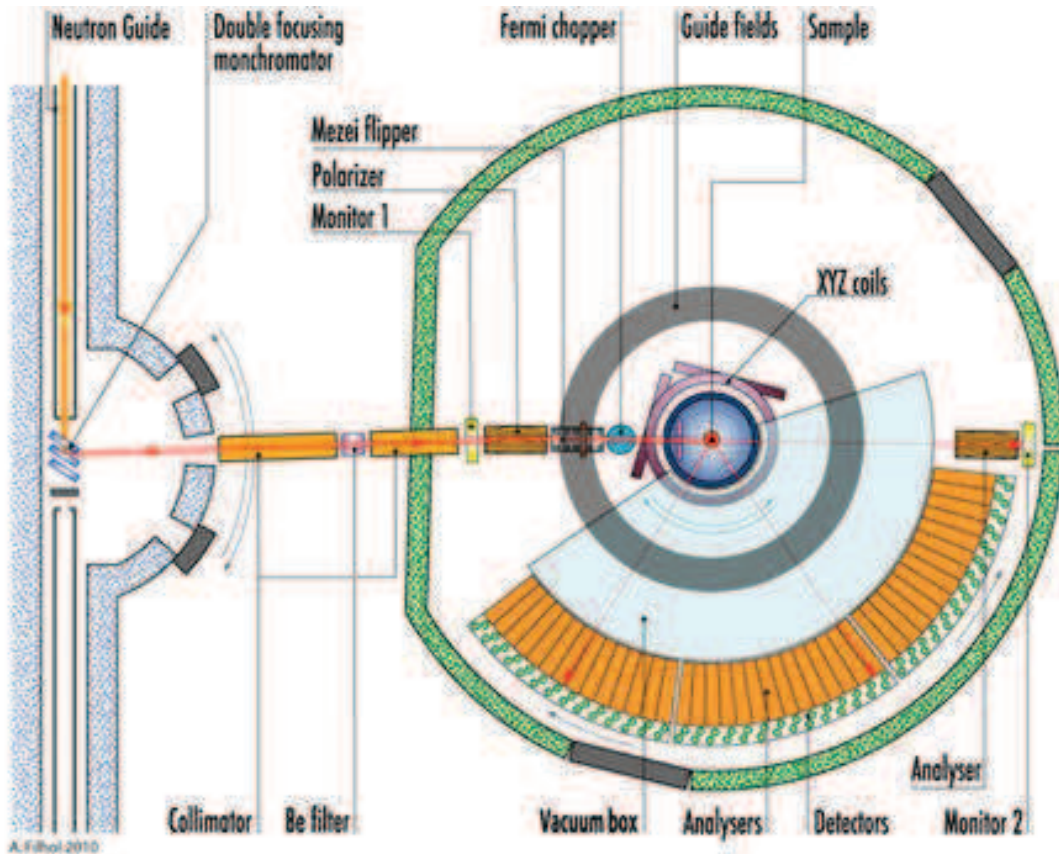


Figure 2.5: Schéma du diffractomètre D7 (ILL) [3]

#### 2.2.1.4 Mesure de susceptibilité locale

Certaines mesures présentées dans ce manuscrit sont appelées mesure de susceptibilité locale. Il s'agit en fait de mesures de diffraction de neutrons polarisés sur monocristaux à certaines valeurs de température et de champ. Ces mesures ont eut lieu sur le spectromètre 6T2 (LLB-Orphée). Les particularités dans le choix des conditions de mesures et les hypothèses d'affinements correspondantes sont décrites lors de la présentation des résultats, au chapitre 4.

### 2.2.2 Mesure de signaux analysés en énergie

Il est parfois nécessaire, par exemple pour étudier les excitations, de pouvoir analyser l'énergie finale des neutrons. Les spectromètres 2-axes décrits précédemment ne permettent pas de connaître le transfert d'énergie entre le neutron et l'échantillon : on construit donc les spectromètres 3-axes en ajoutant un analyseur entre l'échantillon et le détecteur.

Cet analyseur est l'équivalent sur le faisceau diffusé du monochromateur sur le faisceau incident : on sélectionne le  $\mathbf{k}_f$  que l'on souhaite mesurer de la même manière que l'on a sélectionné le  $\mathbf{k}_i$  du neutron avant son interaction avec l'échantillon. Ainsi, sur certains spectromètres, monochromateur et analyseur sont tous deux constitués de graphite pyrolytique.

On peut donc mesurer point par point l'espace  $(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$  en jouant sur les vecteurs d'onde incident et final  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_f$ . Les trois axes du spectromètre permettent en effet d'atteindre tous les vecteurs  $\mathbf{Q}$  du



plan de diffusion choisi pour l'expérience pour tous les transferts d'énergie. Les limites de l'espace accessible sont posées par les conditions cinématiques ( $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  et  $\omega = k_i^2 - k_f^2$ ) et la géométrie de l'aire expérimentale.

On peut ajouter sur les spectromètres 3-axes un grand nombre d'environnements : les cryostats à dilution, comme pour les diffractomètres décrits précédemment, ainsi que les dispositifs de neutrons polarisés permettant d'extraire de la mesure tous les signaux détaillés au paragraphe 2.1.3.4. Par ailleurs, l'intensité diffusée étant liée à la fonction de résolution dépendant du facteur  $k_f^3$ , la plupart des mesures sur spectromètres 3-axes se font à  $k_f$  constant : on ajuste alors la valeur du transfert d'énergie en modifiant  $k_i$  pour des comptages à moniteur constant.

Parmi les résultats présentés dans cette thèse, certains ont été obtenus sur des spectromètres 3-axes. Parmi ceux-ci, on compte les spectromètres 1T et 2T au LLB, qui fonctionnent avec des neutrons thermiques et les spectromètres 4F1 et 4F2 (dont le schéma est présenté figure 2.6 [4]) du LLB et IN14 de l'ILL, sur neutrons froids.

Les caractéristiques des principaux spectromètres 3-axes utilisés au cours de cette thèse sont les suivantes :

- **2T**: résolution de l'ordre de 1 meV pour  $k_f = 2.662 \text{ \AA}$  et 3.5 meV pour 4.1  $\text{\AA}$ . [4]  
environnements utilisés : cryostat à dilution, filtre G.
- **4F2** : résolution de l'ordre de 0.25 meV pour  $k_f = 1.55 \text{ \AA}$  et 1.2 meV pour 2.662  $\text{\AA}$ . [4]  
environnements utilisés : cryostat à dilution, bobine 10T et filtre Be ou G.
- **IN14** résolution de l'ordre de 0.07 meV pour  $k_f = 1.2 \text{ \AA}$ . [3]  
environnement utilisé : cryostat à dilution, neutrons polarisés, filtre Be.

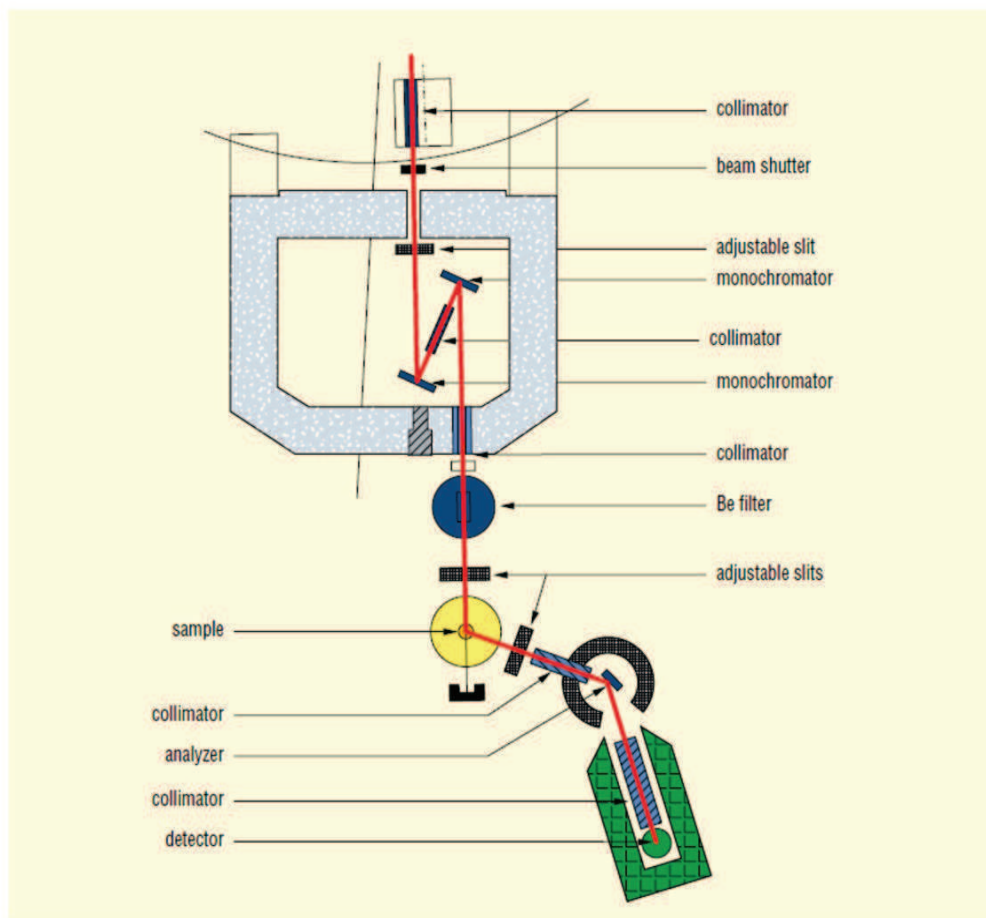
### 2.2.3 L'environnement expérimental pour la diffusion de neutrons polarisés

Nous avons vu que l'utilisation des neutrons polarisés permettait une mesure précise des différentes fonctions de corrélation de spin, notamment  $M_y = \langle S_y \cdot S_y \rangle$  et  $M_z = \langle S_z \cdot S_z \rangle$ , auxquelles nous allons nous intéresser plusieurs fois au cours de l'étude des pyrochlores  $Tb_2Ti_2O_7$  et  $Pr_2Zr_2O_7$ . L'utilisation des neutrons polarisés conduit à d'importantes modifications des spectromètres.

Dans un premier temps, il faut préparer le faisceau afin que tous les neutrons incidents soient dans le même état de spin. Pour cela, une solution relativement simple est d'utiliser un monochromateur en alliage d'Heussler qui ne réfléchit que les neutrons dans un état de spin donné. En effet, pour l'autre état de spin, les longueurs de diffusion magnétique et nucléaire se compensent exactement. Une autre possibilité est d'utiliser un *bender* c'est-à-dire un super-miroir polarisant composé de couches non-magnétiques et ferromagnétiques d'épaisseur variable, permettant de réaliser un continuum de pics de Bragg. Il n'y a alors aussi de réflexion possible que pour un état

Cold Neutron Three Axis Spectrometer

4 F 2



General layout of the diffractometer 4F2

Figure 2.6: Schéma du spectromètre 3-axes 4F2 (LLB-Orphée) [4]



de spin. Afin de préserver la polarisation du faisceau incident, un champ guide est appliqué sur le trajet des neutrons jusqu'à l'échantillon. La présence d'un flipper de Mezei permet de changer l'état de spin du faisceau incident : en remplaçant localement le champ de guide par un champ horizontal, on peut faire précesser le spin et en ajustant correctement le champ, on peut le faire précesser de  $180^\circ$  afin qu'il passe de l'état  $|\uparrow\rangle$  à  $|\downarrow\rangle$  le long de son axe de quantification. Ce réglage dépend de la longueur d'onde.

Le même montage composé d'un flipper et d'un alliage d'Heussler est placé après l'échantillon pour pouvoir analyser la polarisation des neutrons après interaction avec l'échantillon.

## 2.3 Les spectromètres à temps de vol

### 2.3.1 Le principe d'une mesure par temps de vol

Le principe de la mesure par temps-de-vol est de mesurer l'énergie des neutrons par l'évaluation du temps qui leur est nécessaire pour parcourir une distance connue. En effet, on peut écrire :

$$v = \frac{L}{t} \quad (2.25)$$

où  $v$  est la vitesse du neutron,  $t$  son temps de vol et  $L$  la distance à parcourir. Le spectre en temps de vol est alors la mesure, par unité d'angle solide, de la fonction de distribution du temps d'arrivée des neutrons sur le détecteur. Elle peut s'écrire [5] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \frac{k_f}{k_i} \frac{\sigma}{4\pi} S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.26)$$

Sachant que :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} = \frac{d\omega}{dt} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \quad (2.27)$$

Et que :

$$E_f = \frac{1}{2} m_n v_f^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad (2.28)$$

On finit par obtenir :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} = \frac{N\sigma}{h\sqrt{E_i}} \left(\frac{m_n}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{L^3}{t^4} S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.29)$$

Le spectre de temps de vol apparait donc comme directement lié au facteur de structure dynamique mais modifié par un facteur  $t^4$ . Celui-ci peut prendre de l'importance rapidement et nécessite donc une bonne correction de bruit de fond et une position exacte du pic élastique de référence.

### 2.3.2 Le spectromètre temps de vol - temps de vol

Le nom de spectromètre "temps-de-vol / temps-de-vol" signifie que le temps-de-vol est utilisé pour sélectionner l'énergie incidente, et qu'il est aussi utilisé pour analyser l'énergie finale. Il existe par ailleurs des spectromètres hybrides pour lesquels le principe de la mesure en temps de vol n'est utilisé que pour sélectionner l'énergie initiale ou finale.

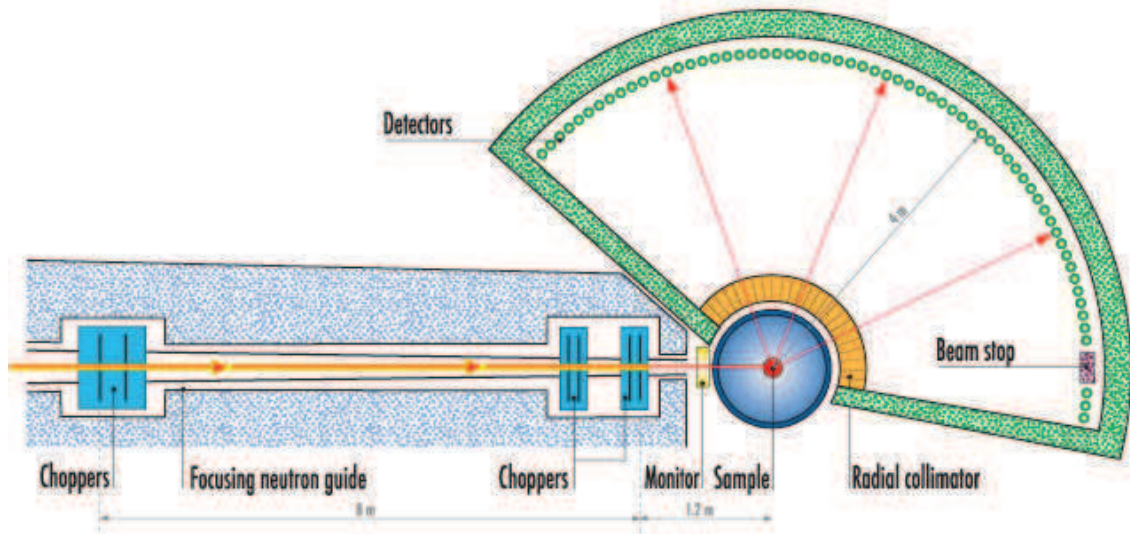


Figure 2.7: Schéma du spectromètre à temps de vol IN5 (ILL) [3]

#### 2.3.2.1 La sélection en énergie incidente

Pour sélectionner une certaine longueur d'onde incidente, on utilise un système composé de *choppers*. Ce sont des disques en aluminium percés de trous et recouverts de gadolinium (un absorbeur de neutrons). Ils sont répartis en paires de disques identiques placés le plus près possible l'un de l'autre. Au sein d'une paire de *choppers*, les deux disques tournent dans des sens opposés. On obtient ainsi des pulses courts, symétriques et n'ayant pas d'"ailes" ce qui améliore la capacité de détection de signaux peu intenses.

Ces paires de *choppers* sont réparties en trois groupes :

- La première paire de disques *pulse* crée un pulse "blanc" pour laquelle la distribution de vitesse est approximativement maxwellienne. Sur le trajet entre la première et la deuxième paire de disques, ce pulse s'étale dans le temps.

- Le pulse arrive alors à la deuxième paire de disques *monochromateur*, dont le rôle est de monochromatiser le faisceau. Le choix de la longueur d'onde de travail se fait par le déphasage entre les deux paires de *choppers* :

$$\lambda_i = \frac{h}{m_n} \frac{1}{L} \frac{\Phi}{2\pi\nu} \quad (2.30)$$

où  $\nu$  est la fréquence des pulses fixée par la première paire de disques,  $L$  la distance entre les *choppers* et  $\Phi$  le déphasage entre les deux paires de disques.

- Si l'étalement dans le temps du pulse est supérieur à la période du signal pulsé, on risque un recouvrement entre les neutrons lents du pulse considéré et les neutrons rapides du pulse suivant. Pour cette raison, une paire de chopper *anti-recouvrement* est placée avant la paire *monochromateur*.

Le ratio  $R$  des vitesses entre le chopper d'*anti-recouvrement* et les autres est un paramètre important pour optimiser le flux pour une longueur d'onde et une vitesse des *choppers* données. Le choix de ces paramètres est aussi conditionné par la résolution expérimentale souhaitée. La figure 2.8 résume les flux, longueur d'onde et résolution obtenus pour chaque vitesse de chopper et ratio choisi. Ainsi, pour une vitesse de 10000 rpm pour les *choppers pulse* et *monochromateur* et un ratio  $R = 3$ , on mesure avec une longueur d'onde incidente de 5Å et une résolution de l'ordre de 100  $\mu\text{eV}$ .

### 2.3.2.2 L'analyse en énergie finale

L'instant de passage des neutrons au niveau de la paire *monochromateur* déclenche l'horloge interne de la détection. Les neutrons diffusés par l'échantillon sont enregistrés en fonction de leur temps d'arrivée sur le détecteur. C'est l'échange d'énergie entre le neutron et l'échantillon, décrite par le facteur de structure dynamique qui induit cet étalement temporel des neutrons sur la distance échantillon - détecteur. Les neutrons ayant gagné de l'énergie arrivent les premiers au niveau du détecteur, suivis des neutrons diffusés élastiquement. Enfin, les neutrons ayant cédé de l'énergie au système arrivent en dernier.

### 2.3.2.3 Le spectromètre IN5

Le spectromètre IN5 est un spectromètre temps-de-vol/temps-de-vol situé dans le hall des guides de l'ILL.

Le spectromètre IN5 (voir figure 2.7) permet de travailler sur des gammes d'énergie de 0.2 à 20 meV d'énergie incidente et entre  $-\infty$  et  $0.6E_i$  pour l'énergie finale. La gamme de résolution est de l'ordre de 1 à 3 % pour  $\Delta E/E_i$  en fonction des caractéristiques (vitesse des *choppers*, ratio, longueur d'onde...) discutées au paragraphe précédent.

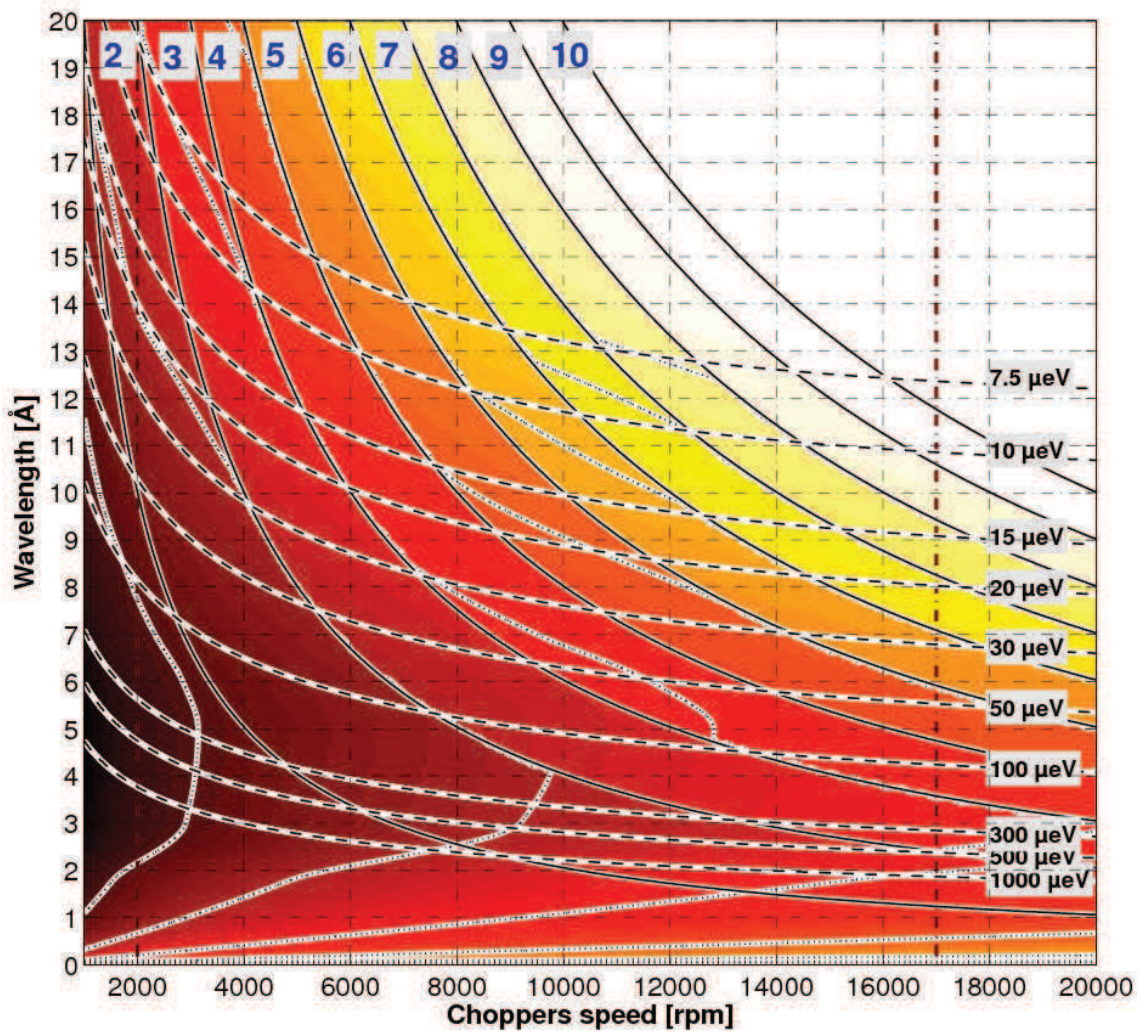


Figure 2.8: Diagramme multi-paramètres (vitesse des choppers, longueur d'onde incidente, intensité, ratio  $\frac{1}{R}$ , résolution) pour le spectromètre temps-de-vol à disques IN5. L'intensité est représentée par la charte colorée. Les gammes de ratio  $\frac{1}{R}$ , indiquées en haut du schéma, sont représentées en ligne continues. Les lignes pointillées représentent les courbes *iso-résolution* dont les valeurs sont notées en bout de ligne. [3]

## 2.4 Références

- [1] *Neutron Data Booklet - ILL*. 45, 47
- [2] *FullProf Manual 2003 (FullProf Suite)*. 54
- [3] Site de l'ILL, "<https://www.ill.eu/fr/instruments-support/instruments-groups/>," 2015. 54, 55, 56, 57, 58, 59, 62, 64
- [4] Site du LLB, "<http://www-llb.cea.fr/fr-en/spectrosp.php>," 2002. 54, 56, 59, 60
- [5] G.L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Cambridge, London, UK, 1978. 61

# Chapitre 3

## Le composé Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

### Sommaire

---

<b>3.1 Echantillons</b> . . . . .	<b>67</b>
3.1.1 Synthèse . . . . .	67
3.1.2 Description des échantillons . . . . .	68
<b>3.2 Position du problème</b> . . . . .	<b>68</b>
<b>3.3 Carte de diffus élastique</b> . . . . .	<b>71</b>
<b>3.4 Inélastique de basse énergie</b> . . . . .	<b>75</b>
3.4.1 Fluctuations Quasi-élastiques en Mz . . . . .	75
3.4.2 Dispersion d'un signal de basse énergie en My . . . . .	77
<b>3.5 Le premier niveau de champ cristallin et le mode magnéto-élastique</b> . . . . .	<b>79</b>
3.5.1 Etude du champ cristallin . . . . .	79
3.5.2 Le mode magnéto-élastique . . . . .	84
<b>3.6 Structure magnétique</b> . . . . .	<b>89</b>
3.6.1 Résolution de la structure magnétique du composé . . . . .	90
3.6.2 Contrôle de la stoechiométrie . . . . .	103
3.6.3 Conclusion . . . . .	109
<b>3.7 Résumé - Discussion</b> . . . . .	<b>112</b>
<b>3.8 Références</b> . . . . .	<b>114</b>

---



## 3.1 Echantillons

### 3.1.1 Synthèse

Les échantillons de  $Tb_2Ti_2O_7$  étudiés dans ce paragraphe ont été synthétisés par Guy Dhalenne et Claudia Decorse selon la méthode décrite par Gardner & al. [1, 2] et reprise par d'autres équipes travaillant sur  $Tb_2Ti_2O_7$  [3].

Les cristaux de  $Tb_2Ti_2O_7$  sont obtenus à partir de  $TiO_2$  et de  $Tb_4O_7$  de grande pureté (la pureté des poudres de départ est de minimum 99.9% et peut aller jusqu'à 99.999%), broyés ensemble pendant plusieurs jours pour permettre une réaction totale. Pour les composés non-stoechiométriques  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  les proportions sont ajustées sur une grande quantité de poudre afin d'être le plus précis possible sur la valeur de  $x$ , de plus un effort particulier a été fait pour que les conditions de synthèse soient reproductibles. Les synthèses de poudres effectuées en 2013 ont été par exemple faites simultanément. On a alors exactement les mêmes temps de broyage, durées des traitements thermiques, température et humidité ambiantes, de façon à ne faire varier que la stoechiométrie des réactifs d'un échantillon à l'autre.

Les échantillons monocristallins ont été synthétisés par la méthode de la zone fondue verticale (zone flottante ou fusion de zone). Cette technique permet d'obtenir des monocristaux exempts d'impuretés, de taille centimétrique et de très bonne qualité cristalline. La méthode de la zone flottante consiste à déplacer verticalement, le long d'un barreau polycristallin, une zone fondue étroite, tout en contrôlant la solidification du matériau résultat de façon à le rendre et le maintenir monocristallin. Les croissances ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de croissance cristalline appelé "four à image". Le système optique du four à image est constitué, selon le modèle, de 2 à 4 miroirs ellipsoïdaux. Des lampes (halogène ou xénon) sont placées aux foyers objets des miroirs et l'intensité lumineuse est focalisée au foyer image qui est commun à tous les miroirs, permettant ainsi d'obtenir le "point" chaud. Afin de protéger les lampes et les miroirs de toute projection, les croissances sont effectuées à l'intérieur d'un tube en quartz. Ce tube permet également de travailler sous atmosphère contrôlée et éventuellement sous pression. La zone fondue est établie en amenant au point chaud du four à image les extrémités du barreau d'alimentation et du barreau de support (ou germe), qui sont tous les deux disposés verticalement de part et d'autre du foyer du four à image. Après fusion des deux extrémités, les barreaux sont rapprochés de façon à former la zone fondue. Le chauffage n'étant pas totalement isotrope, les deux barreaux sont soumis à des mouvements de rotation en sens opposé ce qui permet l'homogénéisation de la zone liquide. Le déplacement de la zone fondue le long du barreau d'alimentation s'effectue à l'aide d'un système de translation verticale permettant de travailler avec des vitesses de croissance variant de 0.1 à 100 mm/h. Tout au long de la croissance cristalline une caméra filme la zone chaude ce qui permet une surveillance en continu de la zone fondue.

Avec ce type de dispositif de croissance il est possible actuellement d'atteindre de températures de l'ordre de 2800-3000°C, c'est-à-dire fondre la plupart des oxydes. Pour  $Tb_2Ti_2O_7$ , la température de fusion étant inférieure à 2000°C, les monocristaux ont pu être synthétisés à Orsay, dans le groupe SP2M (Synthèse, Propriétés & Modélisation des Matériaux) de l'ICMMO à l'Université

Paris-Sud en utilisant un four à image à deux-miroirs (2x1.5kW), modèle NEC SC-N15HD. Les croissances sont conduites sous air statique, à des vitesses d'environ 1 mm/h.

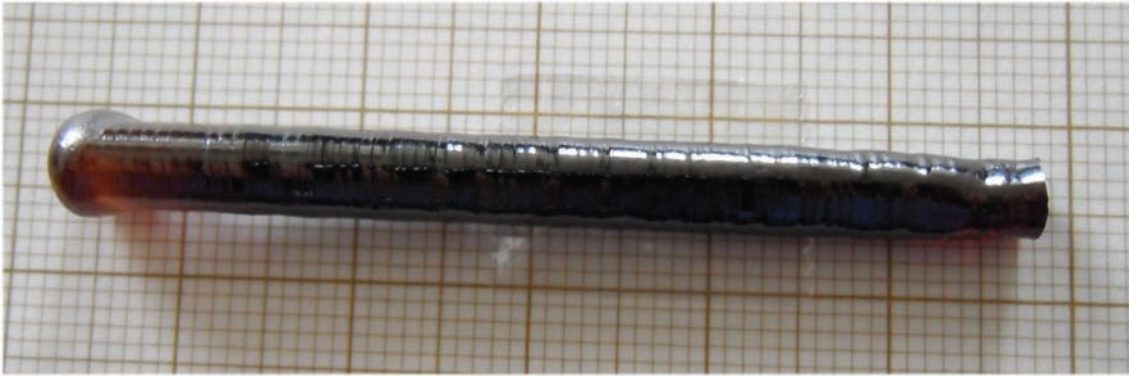


Figure 3.1: Photographie du barreau monocristallin de  $Tb_2Ti_2O_7$  sur lequel nous avons fait les mesures.

### 3.1.2 Description des échantillons

Au total, nous avons travaillé sur 5 échantillons : un monocristal (voir figure 3.1) et quatre poudres de  $Tb_2Ti_2O_7$ . L'échantillon dit monocristal est composé de deux barreaux co-alignés, il a été utilisé pour les mesures décrites dans les premiers paragraphes de cette section. Les mesures de diffraction montrent qu'il est monocristallin, de structure pyrochlore et de paramètre de maille  $a = 10.1528(5)\text{\AA}$ . Parmi les échantillons de poudre, il existe deux composés synthétisés dans les proportions stoechiométriques et deux poudres de  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  avec  $x = 0.01$  et  $x = -0.01$ . L'une des poudres a été synthétisée en 2004. Les trois autres ont été synthétisées en 2013. L'étude de ces poudres est présentée à la dernière section de ce chapitre.

## 3.2 Position du problème

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail de thèse, on rappelle quelques caractéristiques des ions  $Tb^{3+}$ . Cet ion est un ion de configuration électronique  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$  ( $S = 3, L = 3, J = 6$ , soit une configuration  ${}^7F_6$ ); c'est un ion non-Kramers de 62 électrons. Cette caractéristique, particulièrement importante pour la diffusion neutronique, et ses conséquences seront discutées précisément au chapitre 5. En particulier,  $g_{\perp} = 0$ , ce qui implique qu'un terme d'échange dipolaire couplant les moments cinétiques  $\mathbf{J}$  ne permet pas la fluctuation entre les deux états du doublet fondamental : l'élément de matrice  $\langle 1|\mathbf{J}|2\rangle$ , où  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  sont les deux états du doublet fondamental, est nul. Par contre, si l'on remplace  $\mathbf{J}$  par un terme quadrupolaire (faisant intervenir des termes en  $J^2$ ) cet élément de matrice prend une valeur finie.

Dans les ions de terres rares, le terme de couplage spin-orbite est en général grand devant les termes du champ cristallin qui peut donc être traité comme une perturbation. Ceci justifie le fait de calculer les éléments de matrice de l'Hamiltonien dans la base  $|J, J_z\rangle$ . La méthode des

opérateurs équivalents proposé par Stevens permet de simplifier considérablement ce calcul [4, 5]. L'Hamiltonien obtenu est le suivant :

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{n,m} \theta^n D_m^n O_m^n \quad (3.1)$$

Où les  $O_m^n$  sont les opérateurs de Stevens. Les  $D_m^n$  s'écrivent comme  $\lambda_m^n \cdot B_m^n$ . Pour  $Tb^{3+}$ , les valeurs de  $\theta^n$  sont :

- $\theta^2 = -\frac{1}{99}$
- $\theta^4 = \frac{2}{16335}$
- $\theta^6 = -\frac{1}{891891}$

et les  $\lambda_m^n$  sont :

- $\lambda_0^2 = \frac{1}{2}$
- $\lambda_0^4 = \frac{1}{8}$
- $\lambda_3^4 = \frac{\sqrt{35}}{2}$
- $\lambda_0^6 = \frac{1}{16}$
- $\lambda_3^6 = \frac{\sqrt{105}}{8}$
- $\lambda_6^6 = \frac{\sqrt{231}}{16}$

Les  $B_m^n$  sont déterminés expérimentalement, les symétries locales du site de l'ion magnétique conduisent à annuler certaines valeurs des  $B_m^n$  tel  $B_2^2$ . La donnée de ces constantes permet alors de caractériser l'anisotropie du composé.

Des mesures de champ cristallin aux neutrons ont permis de retrouver les valeurs des  $B_m^n$  pour  $Tb_2Ti_2O_7$  (voir tableau 3.1), le schéma de champ cristallin correspondant est présenté figure 3.2. Il existe plusieurs propositions pour ces jeux de paramètres mais tous conduisent à des écarts entre les niveaux de CEF équivalents et une anisotropie semblable.

Ces valeurs et le schéma de CEF associé font consensus [7–12]. Le schéma de CEF de  $Tb_2Ti_2O_7$ , tout comme celui de  $Ho_2Ti_2O_7$ , contient un doublet fondamental dont l'anisotropie est de type Ising (ou uniaxiale) et un premier état excité qui est lui aussi un doublet. La différence importante entre les CEF de ces deux composés est dans l'écart en énergie entre ces deux doublets. Alors que dans le cas de  $Ho_2Ti_2O_7$ , l'écart en énergie entre ceux-ci est de l'ordre de 300K ( $\approx 26meV$ ), pour  $Tb_2Ti_2O_7$  cet écart est réduit à 18K (soit  $1.5meV$ ).

Ceci a des conséquences importantes pour l'étude de l'état fondamental de  $Tb_2Ti_2O_7$  par rapport à celui de  $Ho_2Ti_2O_7$ . En effet, le fort écart en énergie entre état fondamental et premier état excité dans  $Ho_2Ti_2O_7$  permet de considérer le premier comme bien isolé du reste du schéma de CEF et justifie les approximations de pseudo-spin  $\frac{1}{2}$  utilisées pour reproduire les résultats expérimentaux

Table 3.1: Paramètres de champ cristallin rapportés pour  $Tb_2Ti_2O_7$  (en meV) - pour la ref [6] les paramètres sont déduits de ceux de  $Ho_2Ti_2O_7$  par une loi d'échelle

Ref	$B_0^2$	$B_0^4$	$B_3^4$	$B_0^6$	$B_3^6$	$B_6^6$
[7]	53.6	318	146	149	-143	67.6
[8]	60.9	291	103	96.6	-59.9	97.5
[9]	56.0	329	95	107	-77.4	109
[10]	67.3	320	119	113	-90.5	101
[11]	144	268	-162	161	-349	299
[6]*	75.3	329	100	111	-79.6	130
[12]	55.3	370	128	114	-114	120

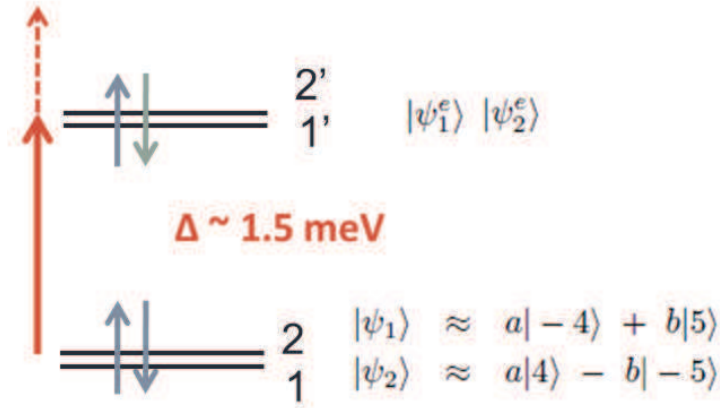


Figure 3.2: Schéma de champ cristallin présentant les deux doublets de plus basse énergie dans  $Tb_2Ti_2O_7$ . L'écart en énergie entre ces deux doublets est de 18K soit 1.5meV environ.

sur ce composé. Pour  $Tb_2Ti_2O_7$ , cette approximation est plus difficile à justifier. La proximité de cet état excité conduit à l'apparition de composantes transverses du moment magnétique pour des champs relativement faibles comme observé en mesure de susceptibilité locale. Cette mesure directe de l'anisotropie des moments magnétiques des ions  $Tb^{3+}$  dans le réseau pyrochlore montrent un caractère Ising faible : les paramètres rapportés pour l'ellipsoïde de susceptibilité locale sont  $\frac{\chi_{\parallel <111>}}{\chi_{\perp <111>}} \approx 10$  à 1.7K [13]. A titre de comparaison, on rappelle que la valeur du même rapport pour  $Ho_2Ti_2O_7$  est dix fois plus importante [13].

Enfin, des mesures macroscopiques d'aimantation rapportent une température de Curie-Weiss  $\Theta_{CW} = -18.9K$  qui révèle l'existence d'interactions effectives antiferromagnétique [7]. D'autres techniques révèlent aussi l'existence d'une dynamique complexe sur différentes échelles de temps [3, 8, 14–26].

Le composé  $Tb_2Ti_2O_7$  réunit un certain nombre de résultats expérimentaux a priori incompatibles. Des interactions antiferromagnétiques sur un réseau pyrochlore associés à une anisotropie

Ising devraient donner lieu à un ordre à longue portée de type "All-In All-Out" [27, 28]. Or l'absence d'ordre a été constatée jusqu'à 20 mK [2, 29] et les mesures de diffus neutronique intégré en énergie laissent deviner la présence de points de pincement [30], traduisant la présence de corrélations dipolaires, signature des phases de Coulomb.

Nous avons cherché à caractériser au mieux l'état fondamental de ce composé grâce à l'analyse en énergie du diffus. Nous avons ensuite observé et tenté de comprendre les excitations qui en émanent. Nos résultats nous permettent ainsi de conclure que  $Tb_2Ti_2O_7$  possède tous les attributs d'une phase de Coulomb. Nous nous sommes ensuite penchés sur l'étude des excitations à des énergies de l'ordre du premier doublet excité de champ cristallin. La présence de ce doublet excité séparé par un gap en énergie de 1.5 meV seulement (contre 20 à 30 meV dans les glaces de spin dipolaires) du doublet fondamental suggère que ce mode va perturber de façon significative l'état de plus basse énergie de  $Tb_2Ti_2O_7$ . Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence de l'hybridation entre ce niveau et un phonon acoustique, signature de couplage magnéto-cristallin compatibles avec de précédentes études [31–34].

Enfin, dans la lignée des travaux de Taniguchi & al [3] et à partir des observations de diffus des échantillons stoechiométriques, nous avons voulu étudier l'ordre à courte portée visible dans ce composé et sa sensibilité aux substitutions autour de la transition de phase en mesurant les composés  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  avec  $x = -0.01$  et  $x = 0.01$ .

Ces résultats expérimentaux et leurs conséquences seront discutés au chapitre 5 en regard des mesures effectuées sur une autre potentielle glace de spin quantique,  $Pr_2Zr_2O_7$ .

### 3.3 Carte de diffus élastique

Les corrélations magnétiques dans  $Tb_2Ti_2O_7$  ont été mesurées par diffraction de neutrons polarisés [30]. Fennell & al ont à partir de ces mesures pu rapporter les diffus  $M_y$  et  $M_z$  de  $Tb_2Ti_2O_7$ . Selon ces auteurs, ces deux types de signaux peuvent être interprétés chacun de manière différente.

- Le signal  $M_y$  est vu comme la signature des corrélations entre les composantes longitudinales (c'est-à-dire le long des axes locaux  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ ) des moments magnétiques des ions  $Tb^{3+}$ . C'est donc dans ce signal  $M_y$  que l'on devrait observer - si elle existait - la signature des corrélations glace de spin de type "two-in-two-out".
- La mesure du signal  $M_z$  dans le plan  $(hhl)$  pour les composés pyrochlores peut s'interpréter comme la mesure des corrélations dites "transverses". Celles-ci couplent les composantes du moments magnétiques des ions  $Tb^{3+}$  non nulles dans les plans locaux XY. L'existence de telles corrélations serait permise par le faible écart en énergie entre le doublet fondamental de CEF et le premier état excité qui rend l'anisotropie Ising du composé moins forte. Ces corrélations antiferromagnétiques suivraient une règle locale de type "two-up-two-down" et entraînent l'existence de points de pincements aux mêmes positions de l'espace réciproque



(voir figure 3.3) que les corrélations longitudinales de type "two-in-two-out" dans les mesures par neutrons.

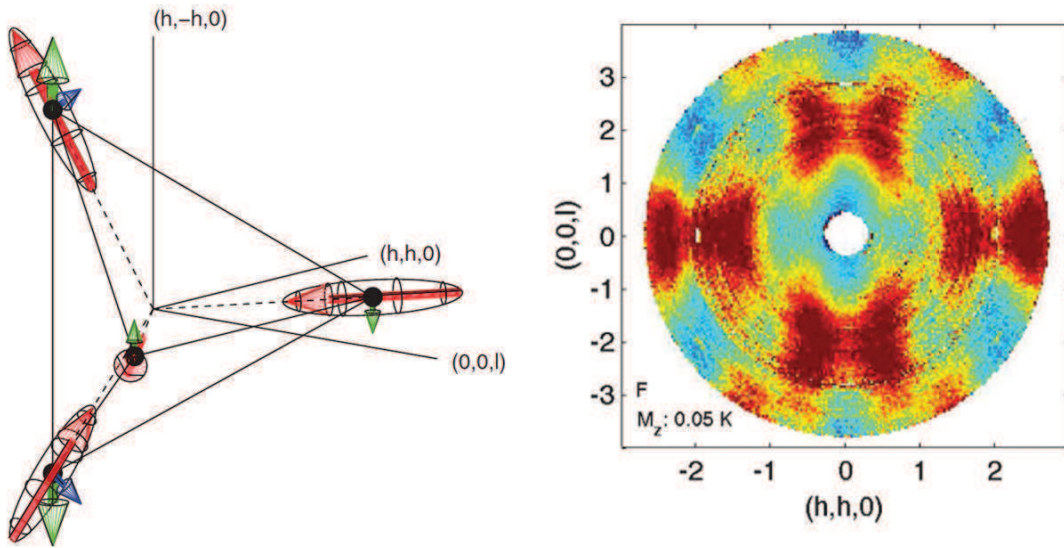


Figure 3.3: Les corrélations transverses dans  $Tb_2Ti_2O_7$  sont proposées comme étant de type "two-up two-down" (en vert sur le schéma de gauche) et à l'origine du diffus magnétique élastique présenté sur la droite. Carte de diffus magnétique  $M_z$  mesuré sur  $Tb_2Ti_2O_7$  à 50mK [30]

On observe des points de pincement dans les deux canaux mais d'orientation et de poids relatifs différents : l'intensité en  $\mathbf{Q} = (2, 2, 0)$  correspond ainsi majoritairement à de l'intensité en  $M_z$  (corrélations transverses) alors qu'en  $\mathbf{Q} = (1, 1, 1)$  on mesure majoritairement du signal  $M_y$  (corrélations longitudinales).

Pour approfondir ces mesures de diffraction, nous avons mesuré le diffus élastique de  $Tb_2Ti_2O_7$ . L'analyse en énergie est ici importante pour s'affranchir du signal quasi-élastique et inélastique de basse énergie qui sont intégrés dans le signal obtenu par diffraction et rapporté dans la Ref [30]. Ces mesures ont été faites sur les spectromètres trois-axes 4F1 et 4F2 (LLB - Orphée) sans analyse de polarisation. La carte mesurée à 50 mK est présentée figure 3.4 (a). Elle est reconstruite par symétrie à partir des mesures effectués dans le carré noir (en haut à droite). Les lignes grises dessinent les bords des zones de Brillouin.

Tout d'abord, on remarque l'absence de pics de Bragg magnétiques visibles en  $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Ceci avait aussi été observé dans  $Tb_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$  [35] et  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  [3]. Ces résultats sont cohérents car le paramètre de maille du monocristal utilisé pour cette mesure et obtenu par affinement des données de rayons X est de 10.1528(5) Å et place notre échantillon dans la phase liquide de spin du diagramme de phase proposé par Taniguchi & al [3].

Le diffus ainsi mesuré peut être comparé à celui de la glace de spin dipolaire  $Ho_2Ti_2O_7$  (présentée au paragraphe 1.2.1.3). On observe alors que, malgré l'absence de pics de Bragg magnétiques bien définis, il existe de l'intensité autour des positions en  $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  (ce signal sera étudié plus en dé-

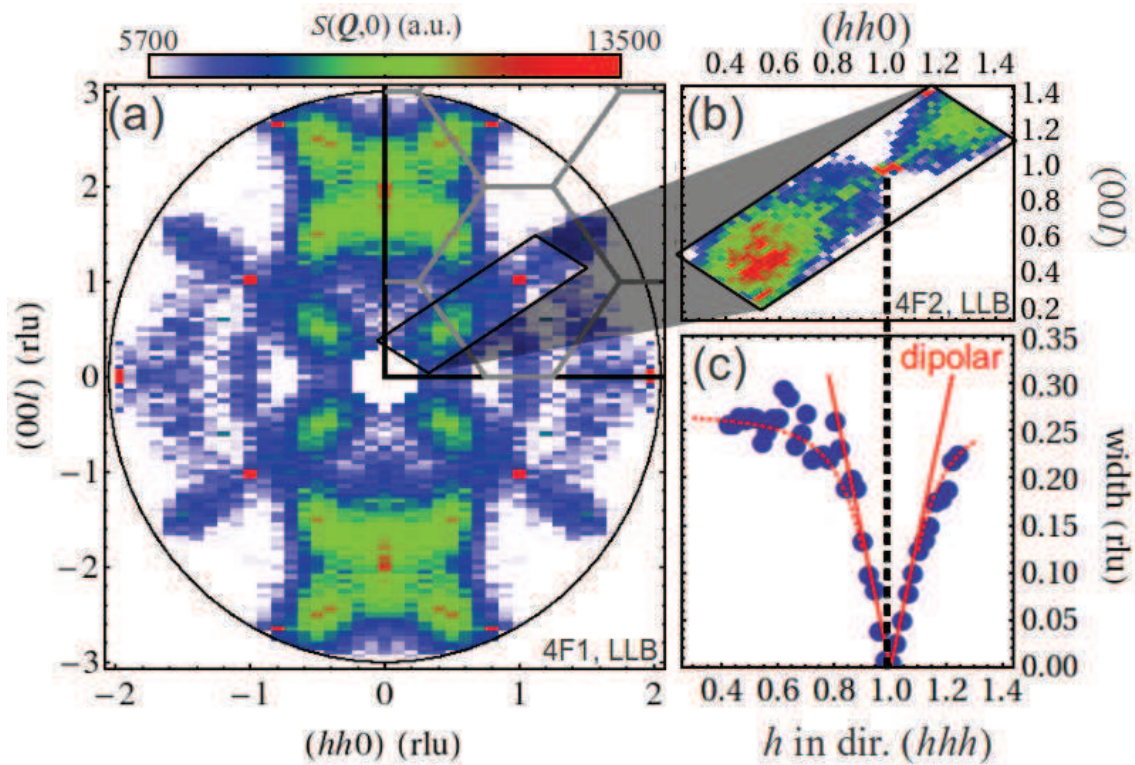


Figure 3.4: (a) Carte élastique de  $Tb_2Ti_2O_7$  à 50mK mesurée sur le spectromètre trois-axes 4F1 (LLB). Le quart haut-droite a été mesuré et le reste de la carte obtenu par symétrie. Les lignes grises représentent les bords de zone de Brillouin. (b) Agrandissement de la zone autour du point de pincement en  $Q = (1,1,1)$ , les courbes ont alors été mesurées avec de plus petits pas en  $Q$ . (c) Ajustement de la largeur en  $q$  selon  $(h h 2-h)$  pour différents  $q$  choisi le long de la direction  $(h h h)$ .



tail au paragraphe 3.6). Par contre, l'absence de signal en  $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$  peut être interprétée comme un signe d'antiferromagnétisme. De plus, on observe autour de la position  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  un motif très intense en forme de papillon. Ce motif avait aussi été vu dans les mesures de diffraction de neutrons polarisés dans le canal Mz [30]. Il traduit des corrélations à courte portée et est associé au large pic mesuré en diffraction de poudre par Gardner & al [2] qui a été interprété comme traduisant des corrélations sur 5 à 10 Å soit un tétraèdre.

Par ailleurs, on observe des points de pincement en  $\mathbf{Q} = (1, 1, 1)$ ,  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  et  $\mathbf{Q} = (2, 2, 0)$ . On remarque que les points de pincement observés dans la glace de spin dipolaire  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sont situés aux mêmes positions et ont la même orientation. Comme expliqué au paragraphe 1.2.2.2, l'existence de ces points de pincement dans le diffus de systèmes frustrés vus comme des phases de Coulomb traduit la présence de corrélations algébriques anisotropes. On s'intéresse au signal au voisinage de  $\mathbf{Q} = (1, 1, 1)$ . Celui-ci est ajusté par un profil Lorentzien comme indiqué dans la Ref [36]. La fonction correspondante est donc  $\frac{q_{\parallel}^2}{q_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2 + 1/\xi^2}$  où  $q_{\parallel}$  est pris selon  $\langle hhh \rangle$  et  $q_{\perp}$  dans la direction transverse.  $\xi$  est la longueur de corrélation statique. Le résultat de cet ajustement est présenté figure 3.20 (c). Pour cet ajustement, les données utilisées (figure 3.20 (b)) ont été re-comptées avec un pas en  $q$  plus petit que celui utilisé pour le reste de la carte ( $0.02\sqrt{2}$  rlu dans la direction  $\langle hh0 \rangle$  au lieu de  $0.1\sqrt{2}$  rlu). On constate que la largeur expérimentale du signal au niveau des points de pincement est limitée par la résolution instrumentale, ce qui signifie que la portée de ces corrélations entre les composantes longitudinales des moments magnétiques est supérieure à 80 Å, soit un ordre de grandeur de plus que la longueur de corrélation obtenue à partir des données de diffraction (à  $8 \pm 2$  Å). On applique le même traitement au signal autour de  $\mathbf{Q} = (2, 2, 0)$  en choisissant  $q_{\parallel}$  selon  $\langle hh0 \rangle$  et  $q_{\perp}$  selon  $\langle 00l \rangle$ . On obtient une longueur de corrélation de  $5 \pm 1$  Å du même ordre de grandeur que celle obtenue à l'aide des données intégrées en énergie ( $\xi = 2 \pm 0.2$  Å) pour les corrélations transverses.

En conclusion, l'existence de corrélations à énergie nulle montre que l'état fondamental de ce composé est magnétique. De plus, nous avons pu constater l'absence de pic de Bragg magnétiques indiquant que cette phase ne présente pas d'ordre à longue portée.

L'ajustement de l'intensité du signal autour des points de pincement, qui traduisent la présence de corrélations dipolaires, nous a permis d'évaluer la portée de ces corrélations. Nos résultats indiquent que celle-ci est dix fois supérieure à celle déduite des expériences sans analyse de l'énergie finale des neutrons. Ainsi, même si cette phase est désordonnée, il existe tout de même une structure sous-jacente que l'on attribue à une règle locale (telle la règle de la glace) encore inconnue. Fennell & al ont proposé pour cette règle une superposition d'une contrainte ferromagnétique "2-In 2-Out" entre les composantes longitudinales du moment (le long des axes  $\langle 111 \rangle$ ) et d'une contrainte antiferromagnétique "2-Up 2-Down" entre les composantes transverses (dans les plans locaux XY) décrite dans la Ref [30] et qui sera discutée à la fin de ce manuscrit.

### 3.4 Inélastique de basse énergie

De nombreux travaux sur Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> montrent l'absence d'ordre jusqu'aux plus basses températures [2, 29]. L'inélastique de basse énergie peut fournir des informations supplémentaires afin de mieux comprendre l'état fondamental. Le caractère Non-Kramers des ions Tb<sup>3+</sup> implique a priori l'absence de signal quasi-élastique ou inélastique sous le premier mode de champ cristallin (à environ 1.5meV). Jusque très récemment, l'observation expérimentale de ces signaux ne faisait pas consensus [15, 23, 37, 38]. Nous avons voulu faire la lumière sur cette question grâce à l'utilisation de neutrons polarisés.

#### 3.4.1 Fluctuations Quasi-élastiques en Mz

Cette expérience s'est déroulée sur le 3-axes IN14 à l'Institut Laue Langevin à 50 mK en neutrons polarisés et en champ nul, à  $k_f$  fixé à 1.2 Å<sup>-1</sup> soit une énergie finale de 3 meV . Ceci correspond à une résolution expérimentale en énergie de 0.07 meV. Nous avons ainsi pu mesurer l'intensité neutron en fonction de l'énergie de transfert pour un  $\mathbf{Q}$  (position dans l'espace réciproque) donné dans différents canaux de polarisation. Ceci nous permet alors d'extraire les signaux Mx et My (voir chapitre 2).

Ces mesures ont été faites le long de trois directions de l'espace réciproque : [h h h], [h h 0] et [h h 2-h]. Pour chaque courbe  $I = f(E_{transférée})$ , l'intensité mesurée est ajustée par une lorentzienne et prend en compte le facteur de Bose et la fonction de résolution du spectromètre utilisé.

$$I(E) = I_{\text{Bruitdefond}} + I_{\text{élastique}} + I_{\text{inélastique}} \quad (3.2)$$

$$I(E) = B + A_0 e^{-4 \cdot \log(2) \cdot (\frac{E}{\sigma_0})^2} + \sum_n f_{res} * (1 + \frac{1}{e^{E \cdot 11,604/T} - 1}) \cdot (\frac{A_n \cdot \sigma_n^2}{(E - E_n)^2 + \sigma_n^2} - \frac{A_n \cdot \sigma_n^2}{(E + E_n)^2 + \sigma_n^2}) \quad (3.3)$$

où :

- le bruit de fond est une constante, B,
- $A_0$  et  $\sigma_0$  sont les paramètres (intensité et largeur) définissant la gaussienne utilisée pour ajuster le signal élastique,
- $f_{res}$  est la fonction de résolution du spectromètre, T est la température en Kelvin,
- et  $E_n$ ,  $A_n$  et  $\sigma_n$  sont les paramètres (position, intensité et largeur) définissant les lorentziennes utilisées pour ajuster les n signaux inélastiques.

Les valeurs chiffrées de cette formule correspondent à une température en K et des énergies en meV.

La figure 3.5 présente les données brutes mesurées en  $\mathbf{Q} = (2, 2, 0)$  ainsi que les signaux My et Mz le long de certaines directions de haute symétrie.

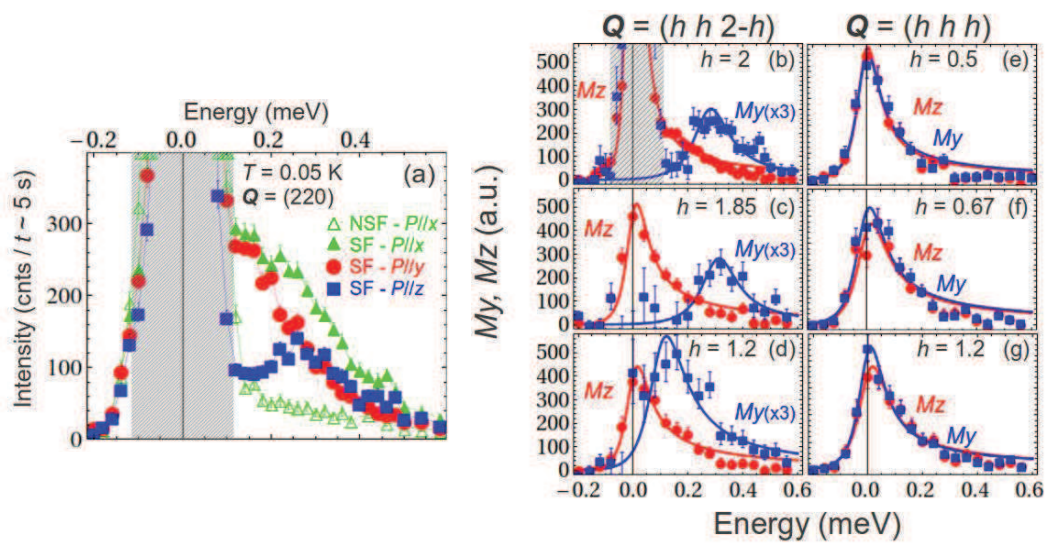


Figure 3.5: Mesure inélastique de basse énergie dans  $Tb_2Ti_2O_7$  (a) Données brutes mesurées en  $Q=(2\ 2\ 0)$  à 50 mK pour différentes polarisations (SF Px,Py,Pz et NSF Px). On définit les directions x et y dans le plan de diffusion (x est parallèle au vecteur  $Q$ , y lui est perpendiculaire). La direction z est la direction perpendiculaire au plan de diffusion (ici  $[1\bar{1}0]$ ). (b)-(d) et (e)-(g) Les signaux My (carrés bleus) et Mz (points rouges) obtenus à partir des données brutes selon la méthode décrite au chapitre 2 dans les directions  $[h\ 2-h]$  et  $[h\ h\ h]$ . Les lignes continues résultent d'un ajustement lorentzien. La partie grisée correspond à une zone où l'analyse de polarisation n'a pas permis de supprimer complètement le signal nucléaire car on est alors sur un pic de Bragg très intense.

On s'intéresse tout d'abord au signal  $M_z$ , représenté par des points rouges. En  $\mathbf{Q} = (2,2,0)$  l'ajustement du signal est perturbé par le pic de Bragg nucléaire au niveau de la zone grisée sur la figure 3.5 (b). On constate que quelque soit la position de l'espace réciproque, l'ajustement des données révèle l'existence d'un signal quasi-élastique d'une largeur d'environ 0.15 meV. Cette observation traduit la présence de fluctuations dans le système.

En ce qui concerne l'évolution en fonction de  $\mathbf{Q}$  de l'intensité de ces fluctuations, on constate que, dans la direction  $[h h 2-h]$ , le signal évolue peu, exception faite de l'intensité dont le calcul est perturbé par le pic de Bragg nucléaire en  $\mathbf{Q} = (2,2,0)$ . Dans la direction  $[h h 0]$ , l'intensité intégrée de ce signal croît légèrement quand on va de  $\mathbf{Q} = (1,1,0)$  à  $\mathbf{Q} = (2,2,0)$ .

Par ailleurs, on rappelle que le signal  $M_z$  peut s'interpréter comme la signature des corrélations transverses. Dans ce contexte, la présence de ce signal quasi-élastique dans le canal  $M_z$  est cohérente avec la très courte portée de ces corrélations qui ne permet pas la propagation d'excitations collectives.

### 3.4.2 Dispersion d'un signal de basse énergie en $M_y$

De la même manière, on extrait le signal  $M_y$ . Les courbes correspondantes sont représentées figure 3.5 par les symboles carrés bleus. Les données expérimentales ont été ajustées suivant la même procédure que celle décrite au paragraphe précédent.

Contrairement aux mesures dans le canal  $M_z$ , le comportement du signal  $M_y$  dépend fortement de la direction dans l'espace réciproque étudiée. Si l'on s'intéresse aux mesures dans la direction  $[h h h]$ , on observe un signal quasi-élastique dont l'intensité reste constante (contrairement à ce qui est observé dans le cas du signal  $M_z$ ). La largeur du pic lorentzien de l'ajustement est alors d'environ 0.15 meV ce qui correspond à un temps de relaxation de 5 ps pour les fluctuations.

Dans les directions  $[h h 2-h]$  et  $[h h 0]$ , l'ajustement du signal par la même formule révèle l'existence d'une composante inélastique. On peut ainsi tracer la courbe de dispersion de cette excitation dans les trois directions mesurées ainsi que l'évolution de l'intensité intégrée du signal en fonction de l'énergie de transfert auquel il est mesuré dans la direction  $[h h 2-h]$ . Ces courbes sont présentés figure 3.6.

Alors que dans la direction  $[h h h]$  le signal est quasi-élastique, il disperse le long de la direction  $[h h 2-h]$  de 0 meV au niveau du point de pincement en  $\mathbf{Q} = (1,1,1)$  à presque 0.3 meV en  $\mathbf{Q} = (2,2,0)$  puis il redescend le long de la direction  $[h h 0]$ . Les résultats de cette mesure indiquent que cette excitation est non gappée. Le gap, s'il existe, est d'une largeur en énergie inférieure à la résolution expérimentale (soit 0.07 meV dans ces conditions). Quand on se penche sur l'évolution de l'intensité du signal en fonction de l'énergie transférée, on voit que l'intensité du mode décroît en  $1/\omega$  dans la direction  $[h h 2-h]$ . Ceci est le comportement habituel d'une onde de spin. On remarque par contre que ce n'est pas l'évolution proportionnelle à  $\omega$  attendue pour le photon émergent décrit comme l'excitation typique des glaces de spin quantiques [39].

Dans le plan  $(hhl)$ , le signal  $M_y$  correspondant à la mesure des corrélations longitudinales [30],

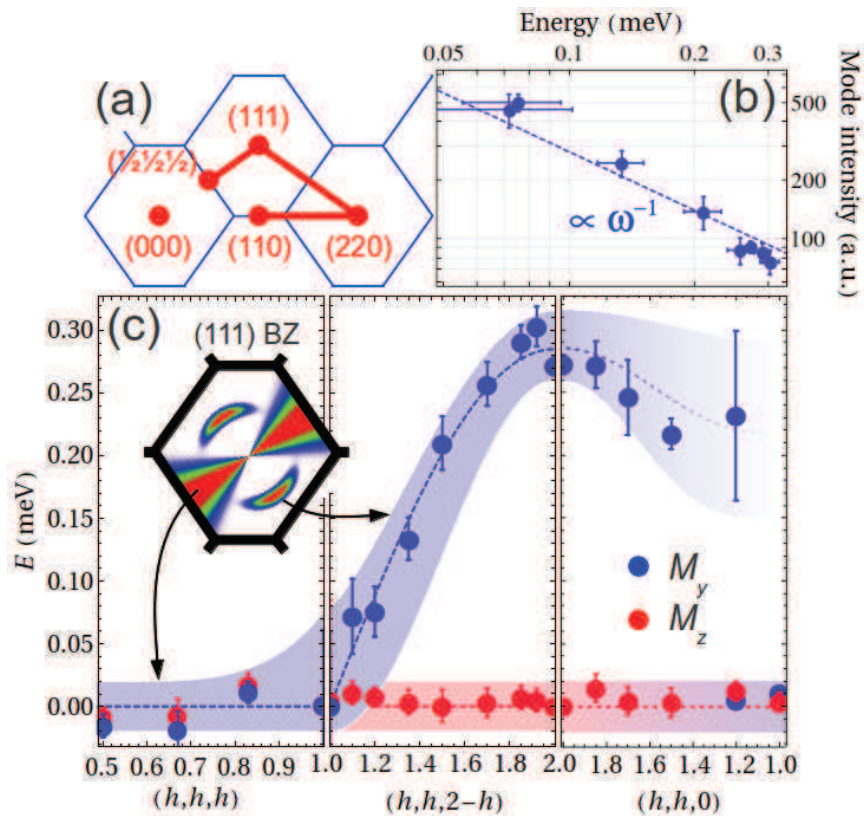


Figure 3.6: Caractéristiques du signal de basse énergie (a) Les directions mesurées dans l'espace réciproque (b) Évolution de l'intensité mesurée en fonction de l'énergie de transfert du mode de basse énergie dans la direction  $[h h 2-h]$  (c) Dispersion des signaux  $M_y$  (bleu) et  $M_z$  (rouge) le long des trois directions de haute symétrie  $[hhh]$ ,  $[hh2-h]$  et  $[hh0]$ . En insert, schéma de l'intensité mesurée dans la zone de Brillouin autour du centre de zone (111) où l'on voit le signal quasi-élastique  $M_z$  le long de la direction  $\langle 111 \rangle$  et la dispersion en demi-lune de l'excitation mesurée en  $M_y$ .

l'observation d'un signal dispersif dans ce canal montre que malgré l'absence d'ordre magnétique (pas de pics de Bragg magnétiques - voir l'étude des corrélations à courte portée au paragraphe 3.6), les corrélations algébriques longitudinales sont suffisamment robustes pour permettre la propagation d'une excitation.

Sur la figure 3.4, on observe un point de pincement en  $\mathbf{Q}=(1,1,1)$  autour de la direction  $[h h h]$  caractéristique des corrélations de type glace de spin. Ce motif est reproduit dans l'insert de la figure 3.6 qui représente une coupe à énergie constante de la zone de Brillouin autour du nœud du réseau réciproque  $\mathbf{Q}=(1,1,1)$ . De ce point de pincement émerge une excitation dont le facteur de structure est en forme de croissant de lune et qui se propage dans la direction  $[h h 2-h]$ . Ce facteur de structure particulier conduit alors à l'apparition de signal par diffusion neutronique seulement aux positions de l'espace réciproque pour lesquels l'intensité élastique (correspondant aux corrélations quasi-statiques) est nulle.

Cette excitation peut alors être comprise comme la propagation de défauts ne respectant pas la règle de contrainte locale qui créent du signal dans ces "zones interdites".

Des simulations numériques de modèles classiques possédant des règles locales conduisent à l'apparition de points de pincement dans l'espace réciproque, c'est ainsi le cas pour les pyrochlores ferromagnétiques de type glace de spin [40], ou antiferromagnétiques [41]. De plus, ces simulations ont été faites sur d'autres réseaux cristallins de dimension différente parmi lesquels les réseaux kagomé et damier [41, 42]. Les calculs prédisent alors le même type d'excitation "autour" des points de pincement. Ainsi, mais cela reste à confirmer (notamment par les simulations de systèmes prenant en compte l'anisotropie magnétique et les niveaux de CEF), cette excitation pourrait être considérée comme une autre signature expérimentale des phases de Coulomb (voir la description des phases de Coulomb au paragraphe 1.2.2).

## 3.5 Le premier niveau de champ cristallin et le mode magnéto-élastique

Dans un deuxième temps, nous avons exploré les plus hautes énergies. On s'attend à mesurer principalement des niveaux de champ cristallin. Ces excitations sont très riches en informations car elles décrivent l'environnement des ions magnétiques et sont influencées par l'échange. Dans le cas de  $Tb_2Ti_2O_7$  particulièrement, un soin particulier doit être apporté à ces niveaux, et plus particulièrement le plus bas niveau excité (situé à 1.5meV environ du doublet fondamental) car sa proximité en énergie avec l'état de plus basse énergie suggère une implication possible de ce niveau dans le comportement du doublet fondamental.

### 3.5.1 Etude du champ cristallin

Pour caractériser le comportement des ions  $Tb^{3+}$  dans  $Tb_2Ti_2O_7$ , on commence par décrire au mieux l'environnement local de ces ions, et donc leur schéma de champ cristallin.



Une bonne connaissance de ce premier état excité de CEF semble donc indispensable pour pouvoir comprendre la physique en jeu dans l'état fondamental de Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### 3.5.1.1 La dispersion du premier mode de champ cristallin

Nous avons étudié la dispersion de ce premier mode de champ cristallin. Les résultats présentés figure 3.7 ont été mesurés sur le spectromètre à temps-de-vol IN5 (ILL) à 50mK et sans champ magnétique extérieur appliqué. La longueur d'onde incidente utilisée lors de cette expérience est de 4Å ce qui correspond à une résolution en énergie de 0.2 meV.

A première vue, il semble que le premier niveau excité de CEF corresponde à un mode très dispersif. En effet, on mesure de l'intensité pour ce mode à une énergie transférée de 1.7 meV environ en  $\mathbf{Q}=(2,2,0)$  et  $\mathbf{Q}=(2,2,2)$  et à 0.7 meV en  $\mathbf{Q}=(1,1,0)$  et  $\mathbf{Q}=(1,1,1)$ , soit une amplitude de 1 meV pour un mode centré en 1.2 meV.

En fait, une analyse systématique des coupes en énergie prises en différents points de l'espace réciproque à partir des données de cette expérience conduit à une interprétation différente des intensités mesurées. On extrait ces courbes tous les  $(n*0.1, n*0.1, l*0.1)$  avec n et l compris entre 0 et 20. Ces coupes sont ajustées par un pic gaussien centré en zéro prenant en compte l'incohérent élastique auquel on somme une ou plusieurs lorentziennes dont on ajuste les positions en énergie, largeur et intensité afin de rendre compte des signaux inélastiques. Parmi ces pics lorentziens, un traduit l'existence d'un signal inélastique de basse énergie dont le comportement est discuté au paragraphe 3.4.2. La prise en compte de la température se fait par l'inclusion du facteur de Bose dans les fonctions d'ajustement (voir la formule donnée à la section précédente). On contraint lors de ces ajustements les largeurs de tous les pics lorentziens associés aux modes de CEF à être identiques. Comme on peut le voir sur les courbes présentées en bas de la figure 3.7, l'ajustement de ces coupes à l'aide d'un pic lorentzien n'est pas satisfaisant en tous points de l'espace réciproque. L'ajout d'un autre pic n'est pas suffisant (voir 3.7 c)) et il faut finalement 3 pics lorentziens pour pouvoir ajuster les courbes à q-constant mesurées ce qui est flagrant à la position  $\mathbf{Q}=(1.3,1.3,0)$  par exemple (voir 3.7 d)).

Une étude plus précise de ce niveau de champ cristallin a été menée ensuite sur IN14 en collaboration avec M. Ruminy, T. Fennell et M. Kenzelmann. Après avoir comparé les cristaux de Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> des deux groupes et constaté que leurs comportements étaient identiques (notamment à partir des mesures obtenue sur le temps-de-vol IN5), c'est notre échantillon qui a été mesuré lors de cette expérience.

Le cristal a été refroidi jusqu'à 50 mK. Les données ont été recueillies en champ nul dans cryopad à  $k_f$  constant. La résolution de l'appareil est de 70  $\mu\text{eV}$  à  $k_f = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Les calibrations montrent un rapport de flipping de  $R = \frac{\text{NSF}}{\text{SF}} \approx 30$ .

On mesure alors plusieurs courbes en énergie à différents  $\mathbf{Q}$  choisis le long de la direction  $(h h 0)$  en SF Pz et NSF dans les canaux Px, Py et Pz. A partir de ces mesures et en suivant les instructions données au paragraphe 2.1.3.4, on extrait les composantes My, Mz et Nu (nucléaire). Ces composantes extraites pour la position  $\mathbf{Q}=(1.6,1.6,0)$  sont présentées à la figure 3.8. On remarque



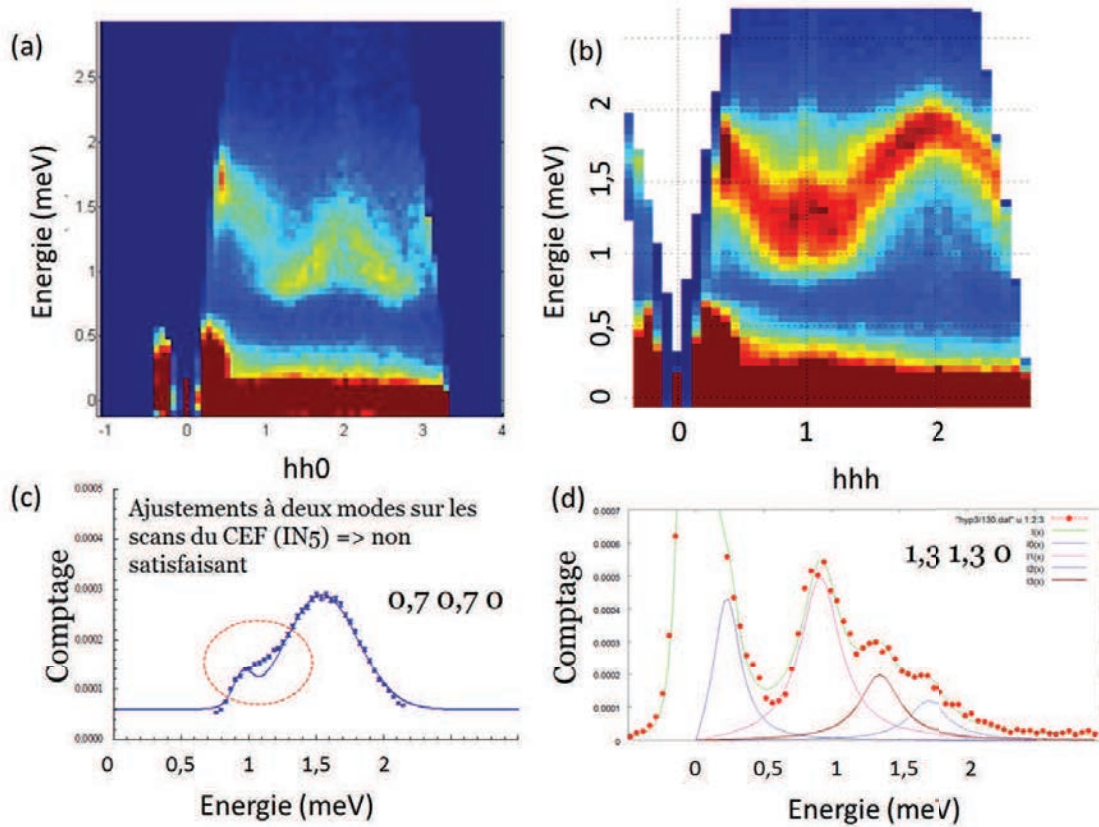


Figure 3.7: Dispersion du premier mode de CEF de Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mesurée sur le spectromètre à temps-de-vol IN5

En haut, les cartes en couleurs mesurées dans les directions ( h h 0 ) autour de  $\mathbf{Q}=(2,2,0)$  (a) et ( h h h ) autour de  $\mathbf{Q}=(1,1,1)$  (b). En bas, les ajustements en  $\mathbf{Q}=(0,7,0,7,0)$  (c) et  $\mathbf{Q}=(1,3,1,3,0)$  (d) mettant en évidence l'existence de 3 niveaux de CEF au moins autour de 1 meV d'énergie de transfert en plus du mode lorentzien à basse énergie ( $\hbar\omega < 0.5\text{meV}$ ) traduisant les fluctuations au sein du doublet fondamental.

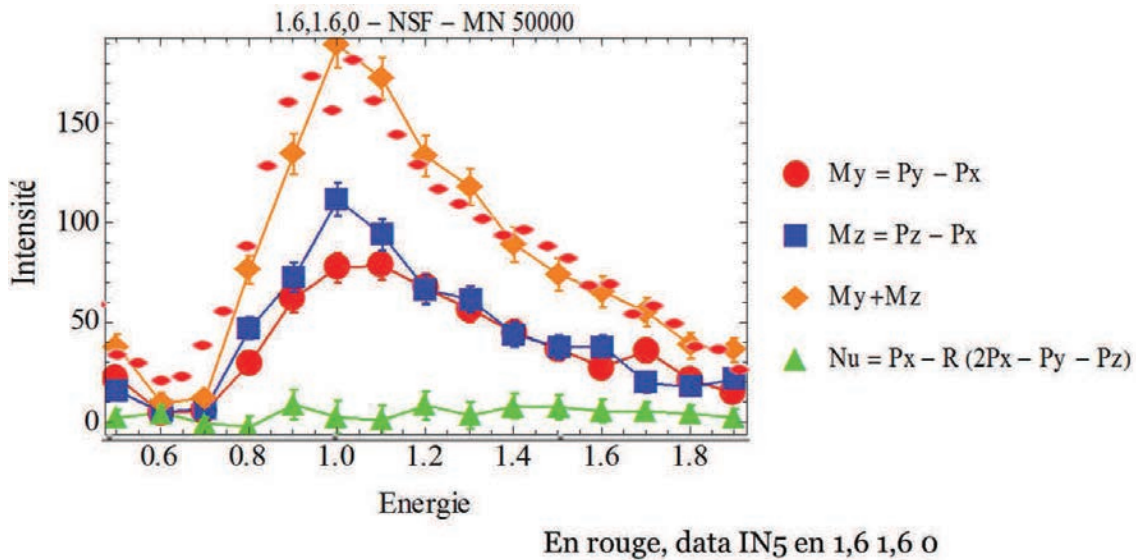


Figure 3.8: Coupe à  $q$ -constant mesurée en  $\mathbf{Q}=(1.6,1.6,0)$  mesurée sur IN5 (orange) superposée aux courbes des signaux  $M_y$ ,  $M_z$ ,  $M_y + M_z$  et  $N_u$  (nucléaire) extraites des données obtenues sur IN14.

que le signal nucléaire étant très faible, les deux expériences donnent le même résultat : le signal  $M_y + M_z$  (orange) et l'intensité mesurée sur IN5 (points rouges) étant superposables.

L'ajustement en tous les points de l'espace réciproque prenant en compte 3 pics lorentziens justifié par la figure 3.7 conduit à la reconstruction de la dispersion de 3 modes que l'on peut superposer aux données mesurées. C'est ce qui est reporté à la figure 3.9 pour la direction  $(h\ h\ 0)$ ; dans ce cas, on montre à gauche les données obtenues sur IN5, au centre les données mesurées sur IN14 en NSF canal  $P_z$  (qui contient majoritairement le signal  $M_z$ , le signal nucléaire étant très faible) et à droite les données mesurées sur IN14 en NSF canal  $P_y$  (contenant majoritairement le signal  $M_y$  pour les mêmes raisons). Pour la direction  $(h\ h\ h)$ , on a fait la même chose avec les données obtenues sur IN5 à la figure 3.10.

On voit alors qu'au lieu d'un mode très dispersif comme on pourrait le croire au premier abord, ce niveau de CEF contient trois modes. On les représente sur les figures 3.9 et 3.10. L'évolution de l'intensité de chaque mode le long de la direction considérée est reportée en insert dans les figures. Les points colorés représentent pour chaque position en  $Q$  la position des pics les plus hauts en énergie (rouge), les plus bas en énergie (bleu) et intermédiaires (jaune). Les ajustements ont été fait "par continuité" c'est-à-dire que le jeu de paramètres de départ pour la position  $Q$  est le jeu de paramètres trouvé par l'affinement à la position  $Q - s_Q$  où  $s_Q$  est le pas en  $Q$ . Cette façon de faire biaise un peu le résultat et semble indiquer que le niveau de champ cristallin est en fait constitué de trois modes très peu dispersifs mais présentant de fortes modulations d'intensité en fonction de la position dans l'espace réciproque. Néanmoins, en regardant la figure 3.10, on pourrait penser que les courbes bleue et rouge décrivent en fait deux modes très dispersifs qui se croiseraient en  $\mathbf{Q}=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et  $\mathbf{Q}=(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ .

La présence de ces trois modes pourrait s'expliquer par l'existence d'une levée de dégénéres-

Table 3.2: Symétrie des coefficients pour les fonctions d'onde des doublets fondamental et premier excité de champ cristallin en fonction des  $|J_z\rangle$ . On lit alors  $|\phi_1\rangle = a|-5\rangle + b|-2\rangle + c|1\rangle + d|4\rangle$ 

$ J_z\rangle$	$ -6\rangle$	$ -5\rangle$	$ -4\rangle$	$ -3\rangle$	$ -2\rangle$	$ -1\rangle$	$ 0\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$	$ 6\rangle$
$ 1\rangle =  \phi_1\rangle$		a			b			c			d		
$ 2\rangle =  \phi_2\rangle$			-d			c			-b			a	
$ 1'\rangle =  \phi_1^e\rangle$		A			B			C			D		
$ 2'\rangle =  \phi_2^e\rangle$			D			-C			B			-A	

cence du doublet fondamental et du premier doublet excité. En effet, si l'on considère que les deux doublets  $|GS\rangle$  et  $|FE\rangle$  deviennent 4 singulets  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ ,  $|1'\rangle$  et  $|2'\rangle$ , ces trois niveaux peuvent alors correspondre aux transitions  $1 \rightarrow 2'$ ,  $2 \rightarrow 1'$  et  $1 \rightarrow 1'/2 \rightarrow 2'$  (voir figure 3.2 et tableau 3.2). Dans ce cas, il est normal de mesurer ces modes dans différents canaux par diffusion de neutrons polarisés. En effet, on peut calculer pour chaque transition un vecteur associé et obtenu, pour la transition  $1 \rightarrow 1'$  par exemple, comme suit :

$$\langle 1|J|1'\rangle = (\langle 1|J_x|1'\rangle, \langle 1|J_y|1'\rangle, \langle 1|J_z|1'\rangle) \quad (3.4)$$

où  $J_x$  et  $J_y$  sont liés à  $J_+$  et  $J_-$  par :

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad (3.5)$$

$$J_- = J_x - iJ_y \quad (3.6)$$

Si on regarde le vecteur associé à chacune de ces transitions, on obtient :

- d'un côté, un vecteur selon l'axe Z local pour les transitions  $1 \rightarrow 1'$  et  $2 \rightarrow 2'$ . En effet, on voit (cf tableau 3.2) que les fonctions d'onde de ces niveaux s'écrivent deux à deux en fonction des mêmes  $|J_z\rangle$ . L'élément de matrice  $\langle 1|J_z|1'\rangle$  par exemple est non nul. Alors qu'on a  $\langle 1|J_\pm|1'\rangle = 0$ . Les projections par Fennell & al [30] montrent que cette direction du repère local est associée principalement au signal mesuré dans le canal My.
- de l'autre côté, un vecteur contenu dans le plan XY local et obtenu pour les transitions  $1 \rightarrow 2'$  et  $2 \rightarrow 1'$ . Cette fois  $\langle 1|J_z|2'\rangle = 0$ , alors que  $\langle 1|J_\pm|2'\rangle$  est non nul, les opérateurs  $J_\pm$  étant des combinaisons linéaires des  $J_{x/y}$ . Les corrélations entre composantes transverses du moment sont quant à elles visibles dans le canal Mz.

Etant données les directions des vecteurs associés à chacune des transitions et en considérant les projections des axes locaux du réseau pyrochlore dans les différents canaux des neutrons polarisés détaillées dans la Ref [30], il semble justifié de faire l'hypothèse que chacune des transitions donne lieu à un mode qui apparaît soit en My soit en Mz. Ainsi il n'existe que deux façons de répartir trois modes dans deux canaux :

- 3 modes dans un canal - 0 dans l'autre. Dans ce cas, on ne devrait rien mesurer dans l'un des canaux, ce qui n'est pas le cas. De plus, le fait que les vecteurs correspondant aux différentes

transitions soient orthogonaux ne faisait pas pencher a priori pour cette option : il semble en effet assez intuitif, étant données les projections proposées par Fennell & al [30] qu'un vecteur colinéaire à (1, 1, 1) et un autre, perpendiculaire à ce même vecteur ne soient pas mesurés simultanément par les neutrons polarisés.

- 2 modes dans un canal - 1 dans l'autre. Dans ce cas, un canal au moins mesure préférentiellement un seul mode. Si les trois modes de champ cristallin sont peu dispersifs, alors l'une des cartes (My ou Mz) devrait présenter un mode plat. Ce n'est pas le cas. Une interprétation plus plausible de la répartition et de la dispersion de ces modes est présentée figure 3.11. Dans ce cas, on mesure deux modes dans le canal My - tracés en vert et bleu - et un mode dans le canal Mz - en rouge. Au vu de l'intensité du mode Mz, on trace aussi en My la dispersion du mode Mz qui pourrait être visible à cause des fuites de polarisation d'un canal à l'autre. Cette interprétation pour laquelle on aurait un mode en Mz et deux modes en My est justifiée par le fait que, quand on regarde la carte en My présentée figure 3.11, on observe en  $\mathbf{Q}=(1,1,0)$  de l'intensité vers 0.9 meV et 1.6 meV ce qui va dans le sens de la présence de deux modes dans ce canal.

Nos résultats semblent donc indiquer que le premier mode de champ cristallin se compose en fait de trois niveaux. De plus ces niveaux sont probablement très dispersifs, comme proposé figure 3.11.

De plus, quand on reporte le mode en Mz sur la même carte que les modes My met en évidence que les dispersion de ces modes sont différentes, ce qui pourrait traduire des comportements indépendants. Le fait d'observer des dispersions légèrement différentes dans les deux canaux NSF Pz (contenant le signal Mz) et NSF Py (contenant le signal My) peut alors être expliqué dans ce cas par une anisotropie de l'échange qui serait sensible à cette différence de direction du vecteur de la transition  $1/2 \rightarrow 1'/2'$ .

### 3.5.2 Le mode magnéto-élastique

Par ailleurs, ces mesures ont aussi permis d'étudier un mode magnéto-élastique. On associe à ce mode les anomalies dans la dispersion du premier niveau de CEF en  $\mathbf{Q}=(1,1,1)$  et  $\mathbf{Q}=(2,2,0)$  et visibles sur les figures 3.7 et 3.9.

Dès l'expérience sur le temps de vol IN5, nous avons pu observer la dispersion du premier niveau de CEF dans une grande partie de l'espace réciproque. Au niveau des centres de zones  $\mathbf{Q}=(1,1,1)$  et  $\mathbf{Q}=(2,2,0)$ , on remarque une anomalie dans cette dispersion des modes de CEF comme indiqué figure 3.12. Cette anomalie est visible aux endroits de l'espace réciproque où le phonon acoustique est censé croiser le niveau de CEF. A la place, on observe les signes d'un mode suivant la dispersion du phonon acoustique mais dont l'intensité suivrait un schéma différent. En effet, les coupes en énergie effectuées sur les centres de zone concernés à partir des données de la mesure temps de vol montrent une extinction totale de l'intensité sous le niveau de CEF. Pour des énergies supérieures à celle de ce niveau par contre, on retrouve l'évolution en  $\frac{1}{\omega}$  attendue pour les

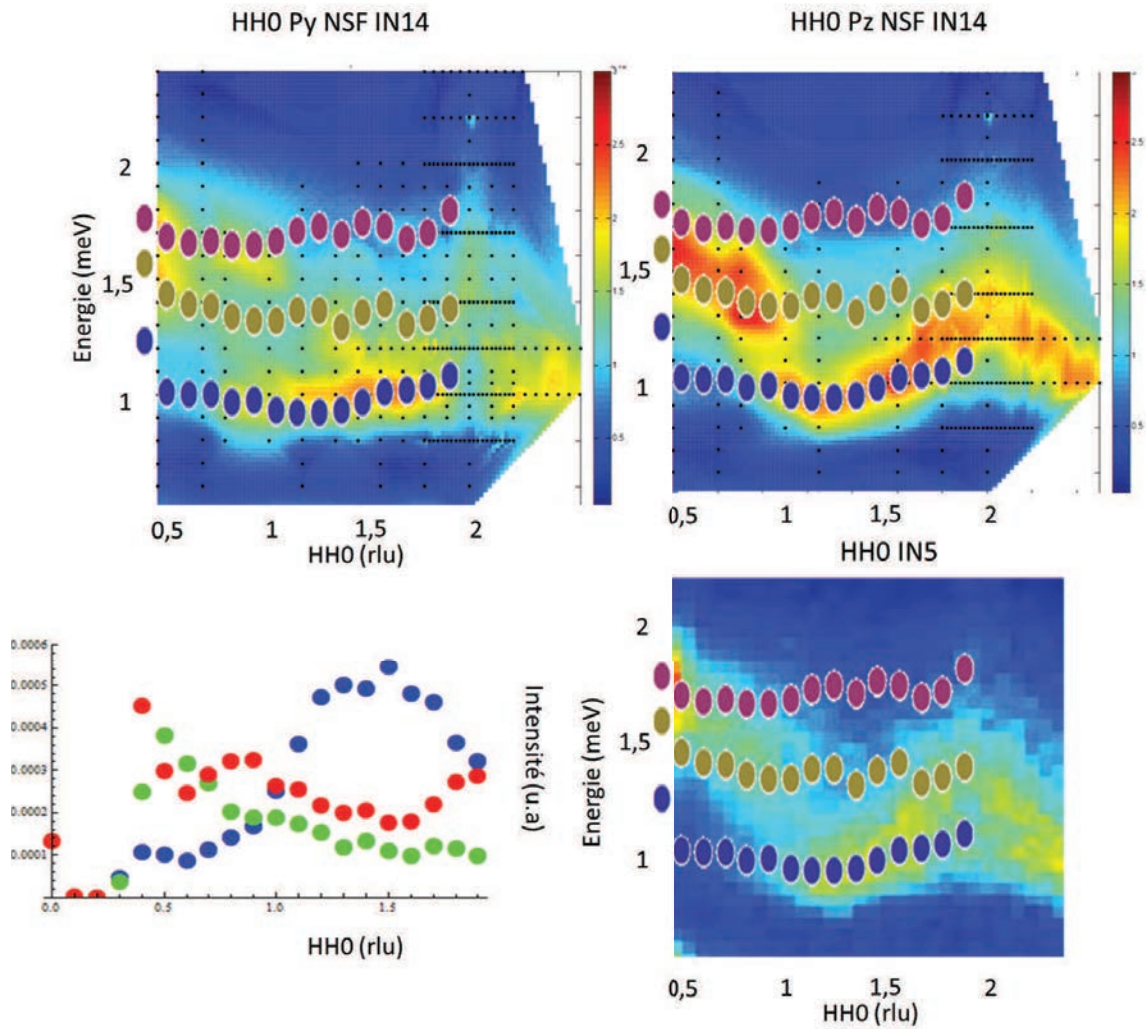


Figure 3.9: Dispersion du premier mode de CEF de  $Tb_2Ti_2O_7$  mesurée sur le spectromètre trois-axes IN14 à l'aide des neutrons polarisés.

De gauche à droite, en haut, dispersion du mode de CEF de  $Tb_2Ti_2O_7$  dans la direction  $(h h 0)$  mesurée sur IN14 NSF canal Py et IN14 NSF canal Pz et superposée aux dispersions issues des ajustements de coupes à  $q$  constant. En bas à droite, dispersion du mode de CEF de  $Tb_2Ti_2O_7$  dans la direction  $(h h 0)$  mesurée sur IN5 et superposée aux dispersions issues des ajustements de coupes à  $q$  constant.

En bas, à gauche, évolution des intensités mesurées pour chacun des trois modes : on trace en bleu l'intensité mesurée aux positions  $(Q, \hbar\omega)$  correspondant aux points bleus, en rouge les intensités correspondant aux positions des points rouges et en vert, celles des points verts.



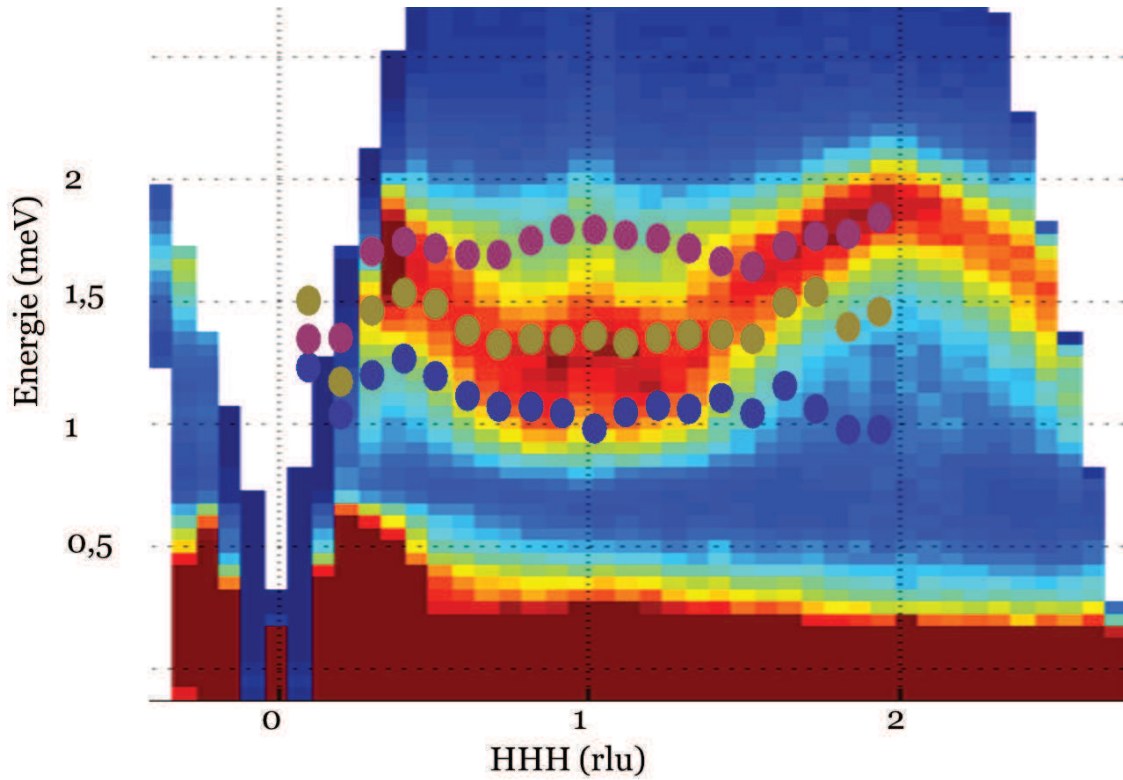


Figure 3.10: Dispersion du mode de CEF de  $Tb_2Ti_2O_7$  dans la direction  $(h h h)$  mesurée sur IN5 et superposée aux dispersions issues des ajustements de coupes à  $q$  constant.

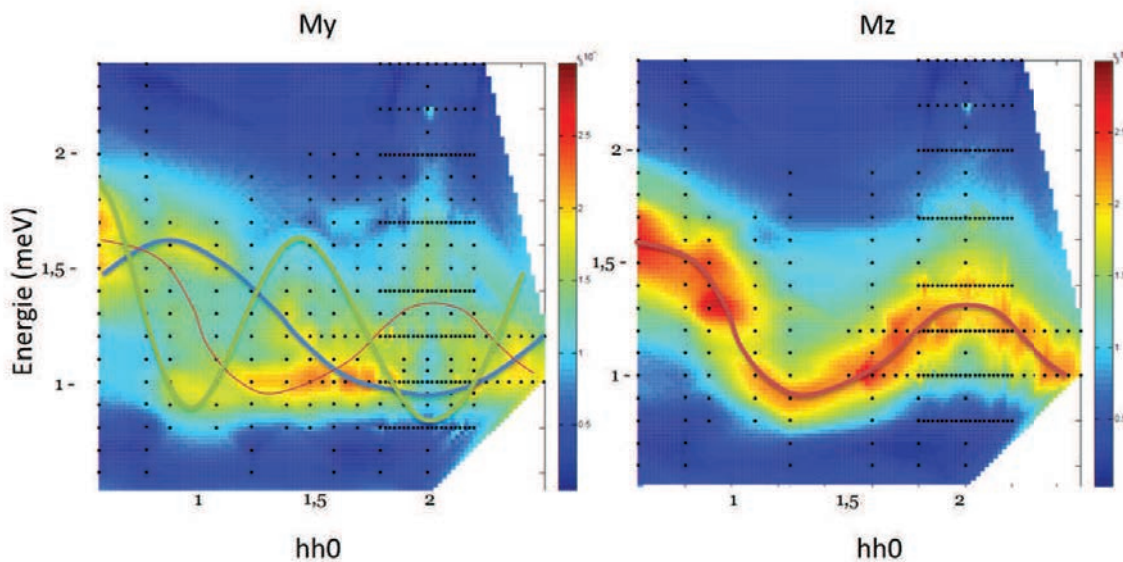


Figure 3.11: Proposition d'interprétation de la dispersion du CEF dans  $Tb_2Ti_2O_7$ . Les trois modes se répartissent en 2 modes dans le canal My (à gauche) (les deux modes sont tracés en bleu et vert) et 1 dans le canal Mz (à droite) (le mode est tracé en rouge). Afin de comparer les dispersions, on trace en trait fin rouge dans le canal My la dispersion correspondant au mode mesuré en Mz.



phonons acoustiques.

On peut comparer la dispersion de ce mode vu en  $\mathbf{Q} = (1,1,1)$  et  $\mathbf{Q} = (2,2,0)$  à celle d'un véritable

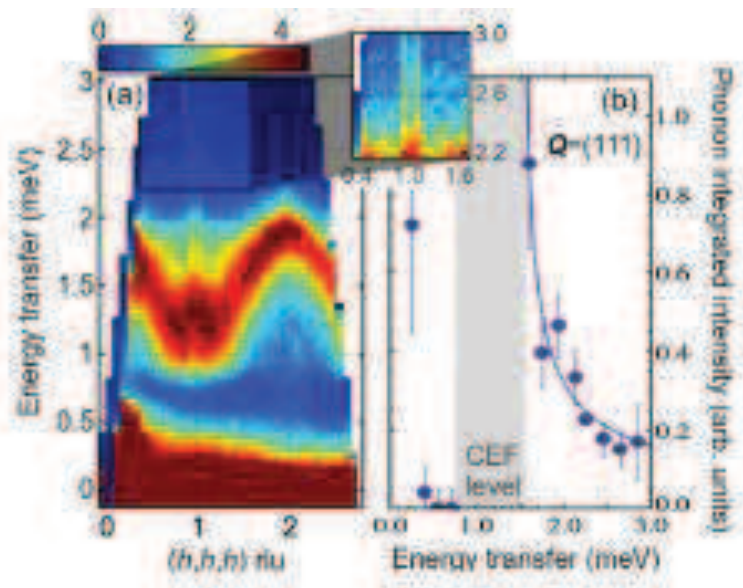


Figure 3.12: Mode magnéto-élastique a) Anomalie dans la dispersion des modes de CEF traduisant la présence du mode magnéto-élastique, l'insert montre l'intensité du mode au dessus des niveaux de CEF tracée avec une autre échelle de couleur. b) Coupes en énergie réalisée au centre de zone  $\mathbf{Q} = (1,1,1)$  : l'intensité du mode est nulle sous le niveau de CEF et retrouve le comportement attendu pour un phonon acoustique pour des énergies supérieures à celle du niveau de CEF

phonon acoustique. Ceci a été mesuré par Fennell & al [43] en  $\mathbf{Q} = (0,0,8)$ . En effet, le facteur de structure magnétique de l'ion  $Tb^{3+}$  décroît lorsque  $Q$  augmente : la diffusion neutronique pour de forte valeur de  $Q$  permet de mettre en évidence les excitations nucléaires par rapport aux signaux magnétiques. Il en résulte que la dispersion du mode-magnéto élastique et du phonon acoustique sont semblables.

Pour pouvoir conclure sur le caractère magnétique de cette excitation, il semble ensuite naturel de se tourner vers les neutrons polarisés. Dans la même publication, Fennell & al ont montré que l'intensité de ce mode magnéto-élastique mesurée dans la direction  $[h h 0]$  autour de  $\mathbf{Q} = (2,2,0)$  est exclusivement mesurée dans le canal Spin-Flip. Ceci est caractéristique d'une excitation magnétique. Et c'est pour étudier plus précisément ce comportement magnétique, que nous avons procédé, en collaboration avec T. Fennell, M.Kenzelmann et M.Ruminy, à une analyse de polarisation plus poussée de ce mode sur le spectromètre trois-axes IN14 de l'ILL.

Nous avons effectué plusieurs coupes à énergie constante et  $q$  constant le long de la direction  $[2 2 0]$  autour du centre de zone  $\mathbf{Q} = (2,2,0)$  pour les polarisations NSF Pz et SF Px, Py et Pz. L'analyse de polarisation présentée au paragraphe 2.1.3.4 permet alors d'extraire les signaux nucléaires (Nu) et magnétiques (My et Mz).

Les coupes à énergie constante au dessus du niveau de CEF indiquent que le signal correspondant au mode magnéto-élastique comporte bien deux pics qui correspondent exclusivement à un signal My (voir figure 3.13). On trace sur la même figure le signal "Nucléaire" obtenu par analyse de polarisation et dans lequel on observerait un phonon conventionnel. On ne mesure aucune excitation, ce qui est cohérent avec le caractère magnétique de ce mode rapporté dans la Ref [43]. Comme indiqué précédemment, le premier niveau de CEF se situe à 1.5 meV et est composé de 3 modes magnétiques qui donnent des comportements (dispersion et intensité) différents pour les signaux Mz et My. La reconstruction à deux dimensions du signal en fonction de l'énergie transférée et de la position dans l'espace réciproque le long de la direction [2 2 0] présentée figure 3.13 (b) permet de voir que l'anomalie du CEF apparaît principalement pour le mode associé au signal My. Les signaux Mz ne semblent pas ou peu affectés. En effet, quand on regarde la figure ??, on constate qu'une anomalie est clairement visible dans la dispersion autour de  $\mathbf{Q} = (2,2,0)$  dans le signal My (à gauche). A cette position de l'espace réciproque, l'intensité est mesurée pour de plus grandes énergies qu'aux positions proches (en  $\mathbf{Q} = (1.9,1.9,0)$  et  $\mathbf{Q} = (2.1,2.1,0)$  par exemple). Pour le signal Mz, par contre, on n'observe pas le même type d'anomalie, le signal est continu. En reprenant l'interprétation proposée par Fennell & al [30] il semble donc que ce mode magnéto-

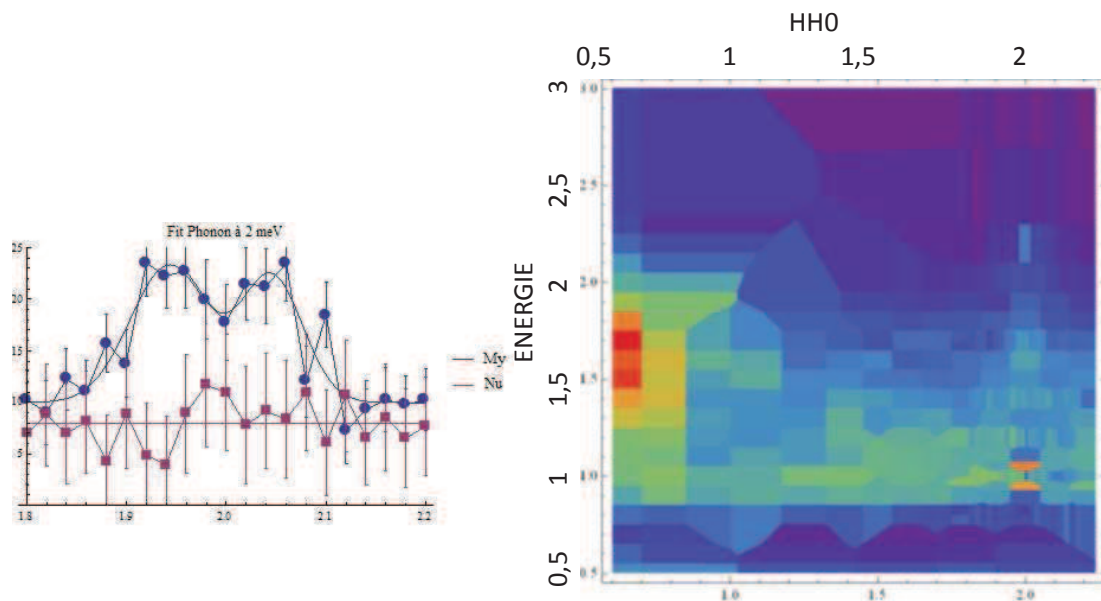


Figure 3.13: Mode magnéto-élastique a) Mesure du mode au dessus des niveaux de CEF, coupe à énergie constante. Le mode sort exclusivement dans le canal My. b) Reconstruction de l'anomalie du niveau de CEF autour de  $\mathbf{Q} = (2,2,0)$  à partir de coupe à  $q$  constant et énergie constante dans la direction [2 2 0] du signal Pz SF

élastique soit associé à une excitation des composantes longitudinales des moments magnétiques exclusivement. Par ailleurs, la dispersion des modes de CEF à l'endroit où ils rencontrent cette excitation laisse penser que les composantes transverses et longitudinales des moments magnétiques des ions  $Tb^{3+}$  ont des comportements indépendants.

L'existence de ce mode magnétique traduit un fort couplage magnéto-cristallin. Néanmoins, ce motif est différent de ceux résultant d'un mécanisme d'hybridation conventionnel.

### 3.6 Structure magnétique

Les ions  $Tb^{3+}$  de  $Tb_2Ti_2O_7$  sont des ions non-Kramers. Nous avons vu que ceci comportait un nombre considérable d'implications pour les mesures par diffusion neutronique du magnétisme de ces systèmes. Une autre conséquence primordiale de cette propriété dans l'étude de l'état fondamental de  $Tb_2Ti_2O_7$  est la forte sensibilité de cet état à toutes les éventuelles perturbations. Celui-ci n'est en effet pas protégé par la dégénérescence décrite par le théorème de Kramers.

Cette sensibilité motive une étude par variation de la stoechiométrie des composés de type  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ . En effet, celle-ci peut mener à l'établissement de différentes phases magnétiques [3]. Cette démarche a d'ailleurs été appliquée dans d'autres pyrochlores []. Nous avons donc étudié par diffraction de neutrons et mesure de chaleur spécifique quatre échantillons de  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  correspondant à des substitutions  $x = -0.01, 0$  et  $0.01$ .

Pour les composés stoechiométriques, sans champ extérieur appliqué, le signal magnétique élastique de  $Tb_2Ti_2O_7$  semble essentiellement diffus (voir paragraphe 3.3). Pourtant, on peut voir émerger une faible intensité magnétique autour de la position  $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ( $Q \approx 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ ) traduisant des corrélations s'étendant sur une plus grande échelle que les 5 ou 10  $\text{\AA}$  correspondant aux bosses autour de  $Q = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$  [2]. Nous avons donc mesuré et analysé ce signal afin de remonter à des structures donnant des affinements satisfaisants. Deux structures ont donné un résultat identique, et meilleur que pour toutes les autres configurations simulées : la première construite avec des tétraèdres de type "2-in 2-out" et la seconde possédant en plus des tétraèdres de type "3-in 1-out". Ces deux structures, non colinéaires, présentent un caractère antiferromagnétique qui existe aussi dans la structure sous champ de  $Tb_2Ti_2O_7$  [45]. Ensuite, à l'aide des mesures effectuées auparavant sur monocristaux, nous avons tenté de les discriminer en calculant les diffus élastiques dans le plan ( $hhl$ ) associés à chacune des solutions trouvées. Nos calculs n'ont pas permis de trancher clairement mais semblent pencher en faveur de la première structure que nous avons étudiée (ne comprenant que des tétraèdres de type "2-in 2-out"). Enfin, nous nous sommes intéressés à l'évolution de ce signal en fonction de la stoechiométrie du composé afin de pouvoir mieux discuter son importance dans la physique de  $Tb_2Ti_2O_7$ .

### 3.6.1 Résolution de la structure magnétique du composé

#### 3.6.1.1 Diffraction de poudre sur les échantillons stoechiométriques $x = 0$ de 2004 et 2013

Les mesures de diffraction magnétique sur poudre ont eu lieu sur le spectromètre D1B de l'ILL. Il existe deux échantillons stoechiométriques : une poudre synthétisée en 2002 et mesurée en 2004 et une poudre synthétisée et mesurée en 2013. Les deux campagnes de mesures ont été réalisées sur le même spectromètre et dans les mêmes conditions expérimentales. Ces deux échantillons ont été réalisés par Claudia Decorse (ICMMO - Université Paris Sud) selon le protocole décrit par Taniguchi & al [3]. Les mesures de diffraction aux rayons X et par diffraction de neutrons à haute résolution (3T2 au LLB) montrent que ces échantillons possèdent bien la structure nucléaire pyrochlore (SG  $Fd\bar{3}m$ ) avec le même paramètre de maille  $a = 10.1503(5)\text{\AA}$ .

Les mesures ont été faites à une longueur d'onde incidente de  $2.52\text{\AA}$ . Le signal magnétique n'est identifiable et analysable qu'après soustraction d'une courbe mesurée à  $1,2\text{ K}$  (haute température) au signal obtenu à  $70\text{ mK}$  (basse température). Chacun de ces signaux est mesurés huit heures. Les courbes obtenues sont présentées figure 3.15 (a). Dans un premier temps, on observe que les deux échantillons ont des comportements proches. En se concentrant sur la zone de faible  $2\theta$ , où l'on observe le signal magnétique (voir facteur de forme magnétique de l'ion  $Tb^{3+}$ ), on identifie principalement 2 pics, en  $2\theta = 12.3^\circ$  et  $2\theta = 23.7^\circ$ . On note aussi l'existence d'un pic beaucoup plus fin vers  $2\theta = 24.9^\circ$ . L'existence d'un pic très intense à cette position dans l'ajustement du signal nucléaire et la différence de largeur entre ce pic et les deux précédents nous a conduit à interpréter ce pic fin dans le diffractogramme magnétique comme un artefact dû à la soustraction des signaux à haute et basse températures et à l'écart de l'ajustement du signal magnétique.

Les positions des pics -et particulièrement la présence d'intensité dans le diffractogramme à  $2\theta = 12.38^\circ$  - conduisent à l'identification d'un vecteur de propagation de type  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  pour la structure magnétique de  $Tb_2Ti_2O_7$ . Les pics pré-cités sont alors indexés comme suit :  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  pour le pic en  $2\theta = 12.3^\circ$  et  $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  pour le pic en  $2\theta = 23.7^\circ$ .

#### 3.6.1.2 Evolution du diffractogramme en fonction de la température

Au cours de l'expérience de 2004 sur une poudre de  $Tb_2Ti_2O_7$  stoechiométrique, des diffractogrammes ont été mesurés pour différentes températures entre  $70\text{ mK}$  et  $1.1\text{ K}$ . De la même manière qu'à la section précédente, on s'intéresse à la courbe différence entre le signal à la température considérée et la référence "haute température" mesurée à  $1.1\text{ K}$ . Ces courbes sont présentées à la figure 3.14.

On observe ainsi que les deux pics magnétiques en  $2\theta = 12.3^\circ$  et  $2\theta = 23.7^\circ$  diminuent à mesure que la température augmente et disparaissent complètement entre  $300$  et  $500\text{ mK}$ . L'ordre mésoscopique observé dans  $Tb_2Ti_2O_7$  apparait donc vers  $0.4\text{ K}$ . Ceci justifie donc l'étude des signaux magnétiques par soustraction des courbes mesurées à  $1\text{ K}$ .

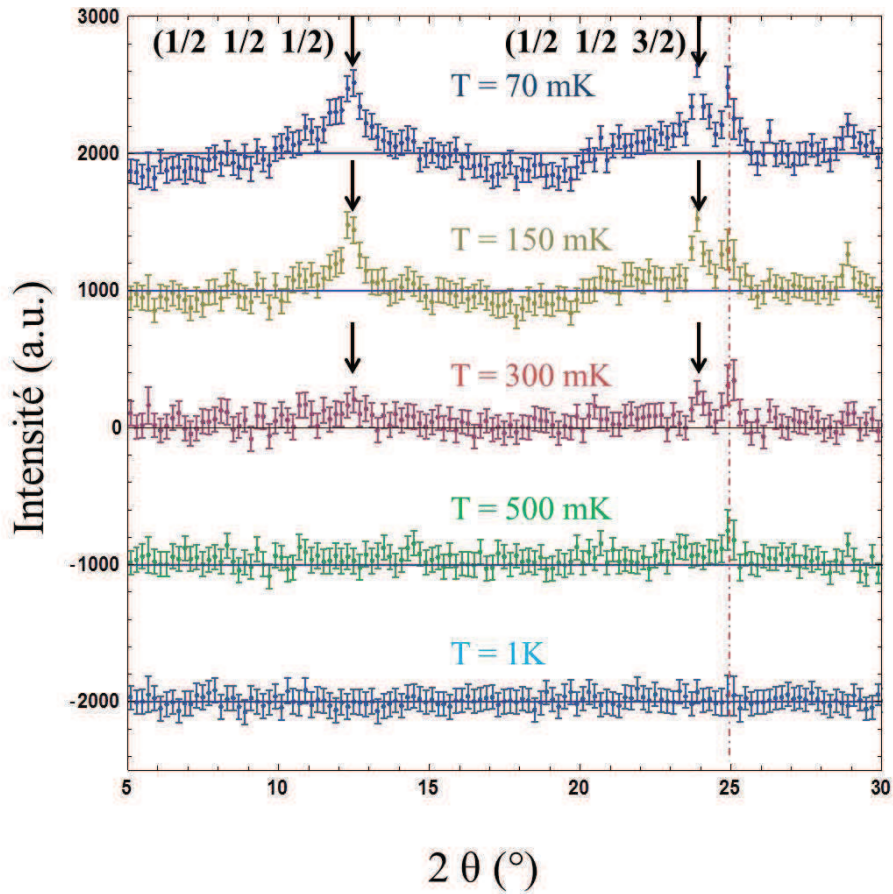


Figure 3.14: Evolution du diffractogramme de  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$   $x=0(2004)$  en fonction de la température. Les diffractogrammes sont des différences  $T_{indiquée} - 1,2$  K. On indexe les pics  $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et  $\mathbf{Q} = (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Le trait pointillé rouge correspond à un défaut de correction d'un pic de Bragg nucléaire. On observe une apparition de l'ordre à courte portée vers 0.4 K



### 3.6.1.3 Mesures de chaleur spécifique sur ces échantillons

Des mesures de chaleur spécifique ont été conduites par Pierre Dalmas de Réotier (SPSMS - CEA Grenoble) sur ces deux échantillons au moyen d'un PPMS (mesure pendant la relaxation de la température après un pulse de chauffage). Les contributions nucléaires (phonons) peuvent être calculées [16] et soustraites au signal total pour obtenir la chaleur spécifique magnétique. Aux températures considérées, ces contributions sont négligeables.

Ces résultats sont présentés figure 3.15 (b). On observe que, au contraire des courbes de diffraction de neutrons, les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température ne sont pas semblables pour les deux composés. En effet, alors qu'elles sont superposables à haute température, on voit qu'en descendant en température, sur l'échantillon de 2013, la courbe remonte à partir de 2 K et, à 0.4 K, on observe un petit pic traduisant une transition de phase. Pour l'échantillon de 2004, au contraire, la chaleur spécifique décroît avec la température jusqu'à 400 mK. Les raisons de la différence entre ces deux composés pourtant synthétisés tous deux dans les proportions stoechiométriques sont discutées au paragraphe 3.6.2. Ceci justifie l'utilisation des notations  $x = 0(2004)$  et  $x = 0(2013)$ . Cette différence de comportement pour la même concentration nominale est cohérente avec le diagramme de phase proposé par Taniguchi & al [3] qui place la frontière entre une phase liquide de spin et une phase ordonnée à longue portée autour des proportions stoechiométriques pour  $Tb_2Ti_2O_7$  ( $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  avec  $x \approx -0.0025$ ) au vu des précisions de synthèse. La présence de ce petit pic de chaleur spécifique à 0.4K dans la poudre  $x = 0(2013)$  traduit l'existence d'une transition de phase et justifie dans les ajustements de structure la prise en compte d'une deuxième phase, ordonnée à plus longue portée (et représentée en bleu dans l'ajustement de la figure 3.15), pour ce composé.

### 3.6.1.4 Résultats des ajustements des diffractogrammes de poudre

Le programme k-search (FullProf) ayant identifié le vecteur de propagation des structures correspondant au diffractogramme de poudre comme étant  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , plusieurs configurations sont testées. L'analyse de symétrie de la structure avec le programme BasIreps (FullProf) permet d'obtenir les représentations irréductibles et les vecteurs de base associés pour le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  et au vecteur de propagation  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Ceux-ci sont semblables à une phase près à ceux obtenus dans les échantillons de  $Gd_2Ti_2O_7$  [46, 47]. Ces représentations irréductibles séparent les moments magnétiques dont l'axe local est colinéaire au vecteur de propagation (orbite 1) et les 3 autres moments magnétiques du tétraèdre (orbite 2), liés par une symétrie de rotation d'ordre 3 autour de l'axe défini par le vecteur de propagation. Les essais préliminaires à partir de ces représentations irréductibles n'ont pas permis de trouver une structure conduisant à un ajustement satisfaisant.

Dans un second temps, nous avons essayé d'ajuster le diffractogramme au moyen de la structure précédemment proposée pour  $Tb_2Ti_2O_7$  [26] et obtenue à partir de la structure publiée pour



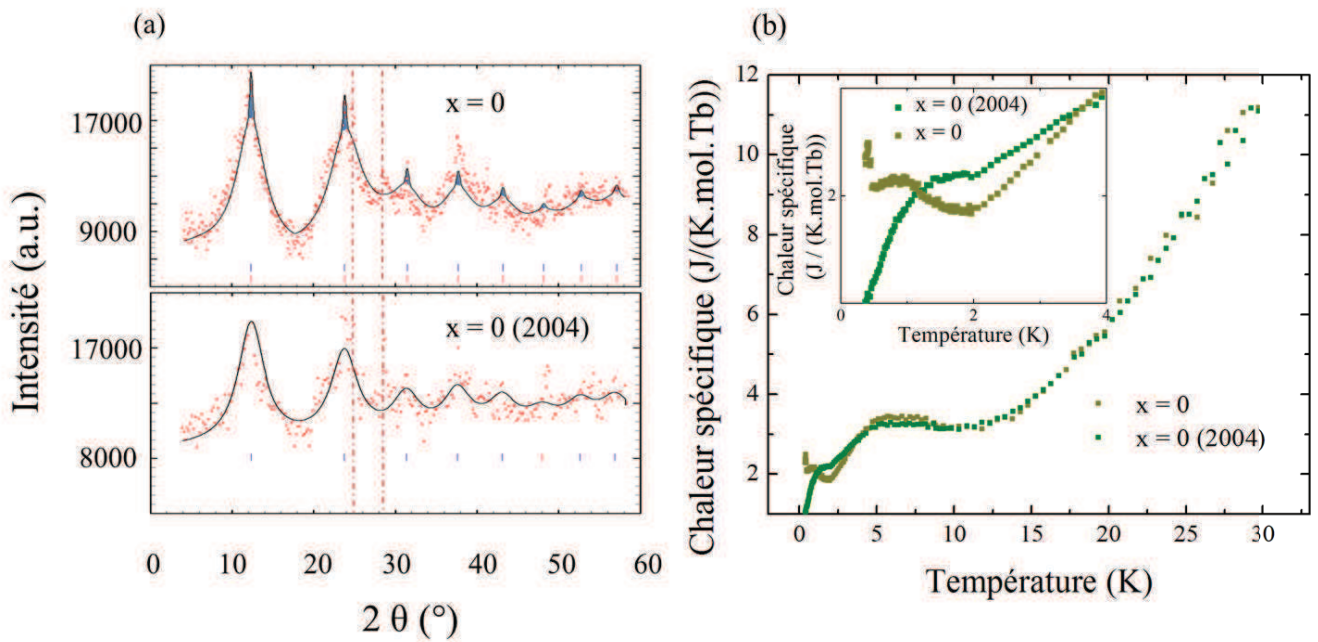


Figure 3.15: Mesures sur poudre pour les échantillons de  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$   $x = 0$  (a) Diffractogrammes de poudre avec le meilleur ajustement (structures A et B). En haut : échantillon stoechiométrique synthétisé en 2013, la partie en bleu correspond à l'ajout dans l'ajustement d'une phase ordonnée à longue portée. En bas : échantillon stoechiométrique synthétisé en 2004 (b) Mesures de chaleur spécifique en fonction de la température pour les deux échantillons  $x = 0$ . En insert, un agrandissement de ces mesures à basse température : le composé de 2013 présente un pic à 400 mK qu'on n'observe pas sur le composé de 2004.

Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sous champ [48]. Cette structure telle quelle ne convient pas du fait de l'angle que forment les moments avec leur axe local d'une valeur de 12°. Nous avons ajusté le diffractogramme avec cette structure impliquant des moments cantés : le ratio des intensités des pics en  $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et en  $\mathbf{Q} = (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  n'est pas cohérent avec les données mesurées, le pic en  $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  est en effet moins intense que celui en  $\mathbf{Q} = (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  d'après ce modèle. Par contre, la même structure avec les moments magnétiques contraints le long des axes locaux conduit à l'un des meilleurs ajustements obtenus. Cette structure (structure A) est présentée figure 3.16. Le programme ISOCIF (Bilbao Crystallographic server) permet de remonter aux caractéristiques de la maille magnétique élémentaire de cette structure. La maille magnétique de cette structure est tétragonale de paramètres de maille  $a_M = b_M = \sqrt{2} a$  et  $c_M = 2 a$  ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). Elle contient 64 ions magnétiques. Le groupe d'espace magnétique est  $I_c - 4c2$  en notation BNS (OG :  $P_1 - 4'2m'$ , Litvin : 111.11.921) dérivé du groupe d'espace de Fedorov  $I - 4c2$  (No. 120).

Si l'on regarde cette structure en terme de tétraèdres, on voit qu'elle consiste en un empilement de paquets de 4 tétraèdres indépendants de type glace de spin (SI) (suivant la règle locale "2-in 2-out") identiques de moments résultants dirigés selon l'axe cubique [0 0 1] (orange sur la figure) et de paquets de 4 tétraèdres SI identiques de moments résultants dirigés selon l'axe cubique [0 0 -1] (verts). Cet empilement conduit à l'apparition de 6 tétraèdres "à la frontière" entre ces paquets de 4 tétraèdres (1 par face de la maille cubique nucléaire) : 2 tétraèdres SI avec une résultante  $[\pm 1 0 0]$ , 2 tétraèdres SI de résultantes  $[0 \pm 1 0]$  et 2 tétraèdres de type "All-in All-out", sans moment résultant sur le tétraèdre.

Nous avons enfin trouvé, par des tests successifs, une autre configuration possédant exactement le même diffractogramme de poudre que la structure A. La maille magnétique élémentaire de cette structure (appelée structure B) est monoclinique ( $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 125.26^\circ$  et  $a_M = a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 12.39 \text{ \AA}$ ,  $b_M = a \frac{\sqrt{2}}{2} = 7.15 \text{ \AA}$  et  $c_M = a \sqrt{2} = 14.31 \text{ \AA}$ ) et contient 16 ions Tb<sup>3+</sup>. Cette structure appartient au groupe d'espace magnétique  $C_c c$  en notation BNS (OG :  $C_{2c} m'$ , Litvin : 8.6.43) dérivé du groupe de Fedorov  $C_c$  (No. 9). Pour construire cette structure, on part d'un tétraèdre de type "3-in 1-out" et on remplit la maille cubique nucléaire en ajoutant 3 tétraèdres retournés (donc "3-out 1-in") ce qui conduit à l'apparition d'un tétraèdre central de type "2-in 2-out". On construit l'ensemble de la structure en appliquant le vecteur de propagation  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . La structure à plus grande échelle peut alors être vue comme un empilement de plans de tétraèdres "2-in 2-out" (orange) / "3-in 1-out" (rouges) / "2-out 2-in" (verts) / "3-out 1-in" (bleus) perpendiculaires à l'axe du vecteur de propagation.

On génère la structure B à partir de la structure A en retournant simultanément les 4 moments magnétiques d'un des 4 tétraèdres de la maille cubique à 16 atomes. On retombe alors sur la maille élémentaire de la structure B à partir de celle de la structure A en appliquant au réseau une rotation de  $\frac{\pi}{2}$  et une translation de vecteur  $\mathbf{t} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

Cette recherche n'étant pas une analyse systématique de toutes les configurations possibles, il n'existe a priori aucun argument permettant de penser que seules ces deux configurations ont le même diffractogramme de poudre. En effet, nous n'avons testé qu'un nombre limité de configura-

tions générées à partir d'un ou 4 tétraèdre(s) (maille cubique nucléaire) en ne prenant en compte que des tétraèdres SI ou de type "3-in 1-out" / "1-in 3-out".

Les ajustements à partir de ces structures sont faits en ne laissant varier que la valeur des moments sur les ions magnétiques. Ces moments sont contraints le long des axes locaux  $\langle 111 \rangle$  et tous de même valeur. Les autres paramètres d'ajustement (paramètre de maille notamment et facteur d'échelle) ont été obtenus par ajustement préalable du signal nucléaire sur les diffractogrammes à 1 K. Pour les deux structures, les ajustements sont exactement les mêmes et donnent la même valeur de moment ordonné. Comme indiqué au paragraphe 3.6.1.3, on ajuste les diffractogrammes des deux échantillons en prenant en compte une phase ordonnée à courte portée et en ajoutant, pour l'échantillon  $x = 0(2013)$ , une phase ordonnée à plus longue portée. On trouve un moment de  $2.17(3)\mu_B$  ordonné sur  $\approx 24 \text{ \AA}$  pour l'échantillon  $x = 0(2004)$  et  $1.89(1)\mu_B(+0.2(1)\mu_B)$  ordonné sur  $22 \text{ \AA}$  (et à plus longue portée, soit environ  $500 \text{ \AA}$ , ce qui est proche de la résolution de la mesure) pour l'échantillon  $x = 0(2013)$ . Les diffractogrammes correspondants sont présentés figure 3.15 (b). On appelle alors "ordre mésoscopique" l'ordre correspondant aux longueurs de corrélations de  $20 \text{ \AA}$  qui se traduit par l'existence de larges pics lorentziens et on appelle "ordre à longue portée" celui correspondant aux longueurs de corrélations supérieures à  $500 \text{ \AA}$  qui se traduit par l'existence de pics très fins aux sommets des larges pics lorentzien de l'ordre mésoscopique (en bleu sur la figure 3.15 (a)).

On remarque sur la figure qu'il existe un pic qui n'est pas pris en compte par l'ajustement vers  $28^\circ$  en  $2\theta$ . Ce pic ne peut pas être indexé par une structure en  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et correspond à une phase en  $\mathbf{K} = (0, 0, 0)$ .

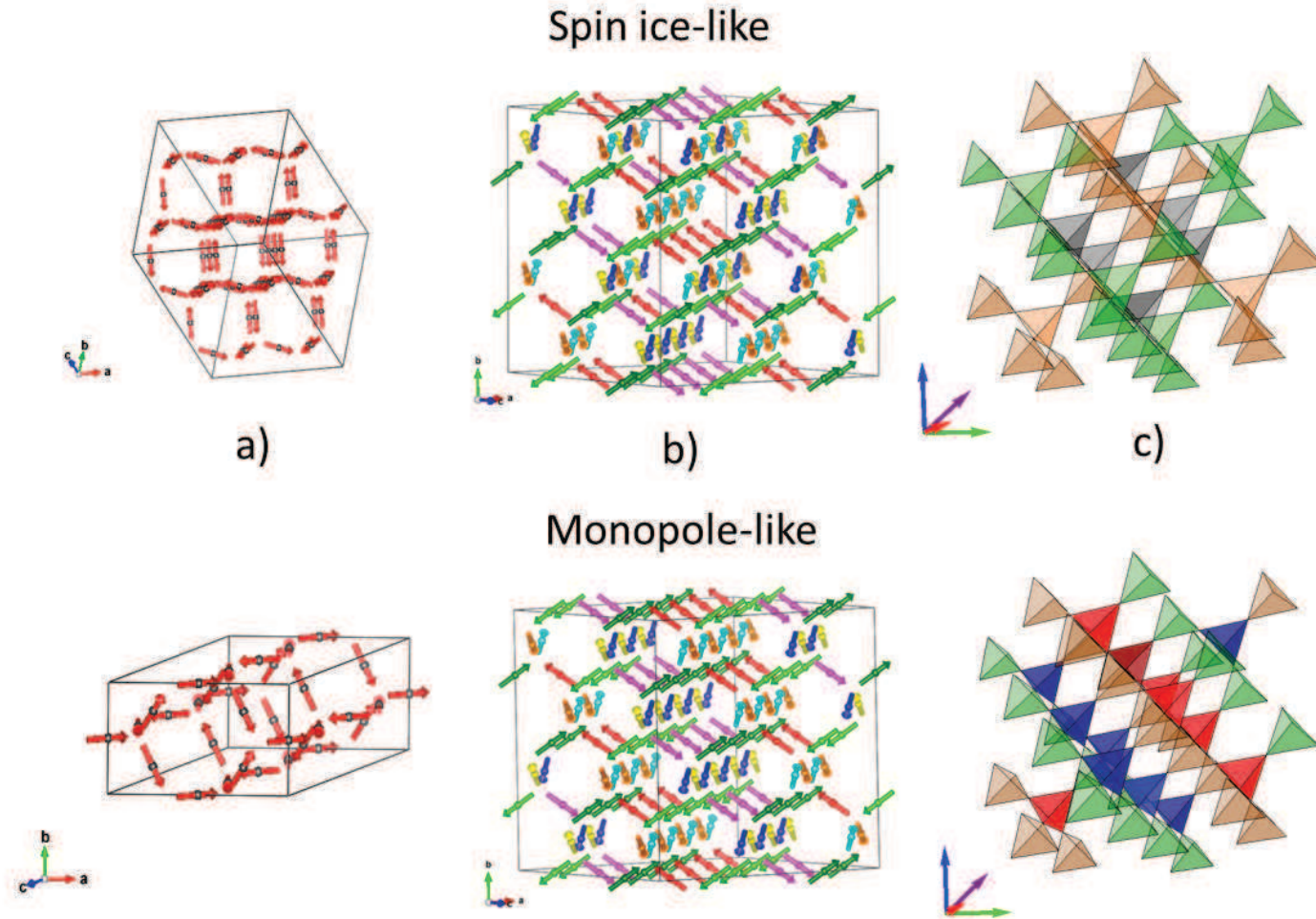


Figure 3.16: En haut : structure A. De gauche à droite : la maille magnétique élémentaire tétragonale à 64 ions  $Tb^{3+}$ , la maille magnétique cubique contenant 128 moments magnétiques, la maille magnétique cubique représentée avec les tétraèdres. Les tétraèdres orange et verts correspondent à des configurations de type "glace de spin" avec un moment résultant par tétraèdre orienté respectivement selon  $[0\ 0\ 1]$  et  $[0\ 0\ \bar{1}]$ . Les 6 tétraèdres gris se répartissent comme suit : 2 avec un moment résultant selon  $[0\ \pm 1\ 0]$ , 2 avec un moment  $[\pm 1\ 0\ 0]$ , 1 "All-in" et 1 "All-out". En violet, le vecteur de propagation  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

En bas : structure B. De gauche à droite : la maille magnétique élémentaire monoclinique à 16 ions  $Tb^{3+}$ , la maille magnétique cubique à 128 ions, la maille magnétique représentée avec les tétraèdres. Les mêmes conventions s'appliquent pour les tétraèdres orange et verts, les tétraèdres rouges et bleus représentent des configurations "3-in 1-out" et "1-in 3-out".



## 3.6.1.5 Limite de ce type d'ajustement

La soustraction du signal à 1 K permet de ne s'intéresser qu'à la fraction du moment qui entre dans cet ordre mésoscopique mais ne prend pas en compte tout le magnétisme. En effet, à 1 K, le signal contient déjà une composante magnétique très large traduisant un comportement liquide de spin. Ce signal correspond aux corrélations à très courte portée rapportées par Gardner & al et interprétées comme s'étendant sur un tétraèdre seulement [2]. Dans le diffus élastique de Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ces corrélations correspondent au signal très intense en forme de papillon autour des centres de zone  $Q=(2,2,0)$  ( $Q \approx 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $Q=(0,0,2)$  ( $Q \approx 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) comme indiqué figure 3.17.

L'ordre mésoscopique que nous étudions se superpose à cette bosse "liquide" magnétique. Sous-

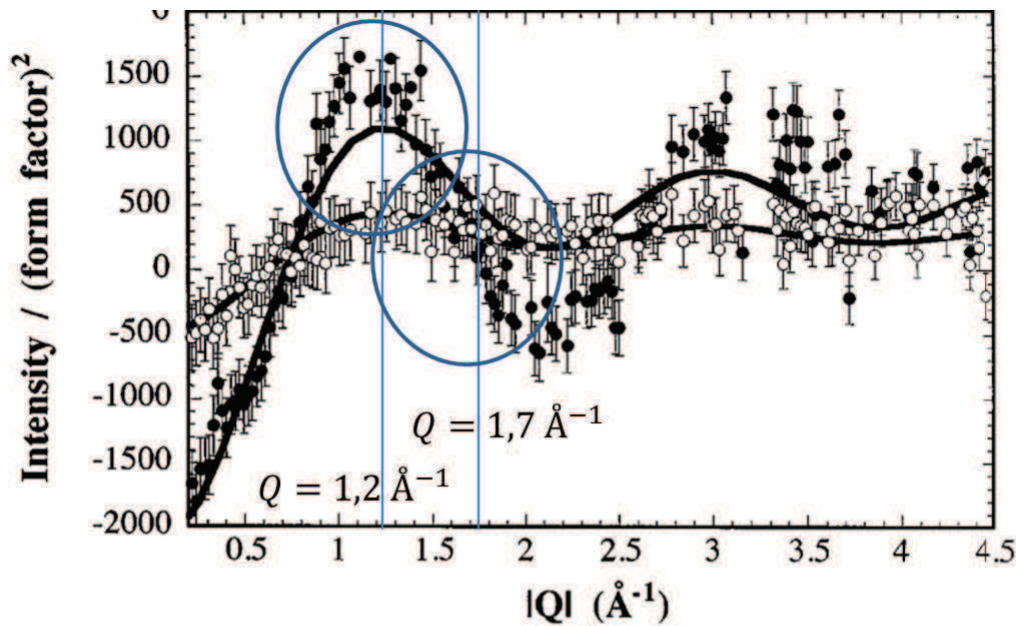


FIG. 3. Top panel: A neutron diffraction pattern from Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at 2.5 K is shown. Bottom panel: The difference between diffraction patterns taken at (i) 2.5 K (closed symbols) and (ii) 50 K (open symbols) and that taken at 100 K. The solid lines are fits of the net intensity to the scattering expected from spins correlated over a single tetrahedron only (see text).

Figure 3.17: Figure extraite de la Ref [2], on indique les normes correspondant aux positions (0,0,2) et (2,2,0). Cette répartition de l'intensité est interprétée comme "paramagnétique" et due aux fluctuations entre des états de CEF [28]

traire le signal à 1K pour isoler l'intensité due à l'ordre mésoscopique c'est faire l'hypothèse que la bosse "liquide" magnétique n'évolue plus à basse température (entre 50 mK et 1K). Cette hypothèse repose sur l'étude de l'évolution en température de ces corrélations "liquides" qui montre que l'intensité de ce signal n'évolue pas entre 100 mK et 2 K [30].

De même, il faut garder à l'esprit que le fait de considérer des pics aussi larges dans des diffractogrammes de poudre fait prendre le risque de surestimer la part du moment magnétique ordon-

née. En effet, en intégrant sur une gamme aussi large en  $2\Theta$  (quelques  $^\circ$ ), la moyenne de poudre risque de compter "dans le pic" un signal diffus non négligeable. Or, l'estimation du moment magnétique impliqué dans des corrélations dépendant de l'aire sous le pic, intégrer ce diffus supplémentaire à cause de la moyenne de poudre risque de biaiser les résultats d'affinement.

### 3.6.1.6 Reconstruction du diffus mono-cristal

L'ajustement des données obtenues sur D1B (ILL) conduit à l'obtention de deux structures différentes qui donnent exactement le même diffractogramme de poudres. On cherche donc un moyen de les discriminer. On calcule alors le diffus dans le plan  $(h, h, l)$  associé à chacune de ces structures afin de voir s'il est possible de sélectionner parmi ces deux structures laquelle permettrait de reproduire au mieux les mesures expérimentales sur monocristaux [30, 49].

On calcule le diffus monocristal dans le plan  $(hhl)$ . Ceci est facilement obtenu en calculant la section efficace de diffusion élastique des neutrons connaissant les positions et moments magnétiques de la structure comme indiqué au chapitre 2. Le signal mesuré étant directement proportionnel à  $|\sum_i S_{i,\perp} e^{i\vec{Q}\vec{R}_i}|^2$ .

Dans ce cas précis, le calcul est fait en fixant la taille des domaines à  $\approx 20$  Å pour reproduire les données expérimentales. On calcule alors le signal élastique dû à un cristal de  $2a \times 2a \times 2a$  où  $a$  est le paramètre de maille de la maille cubique nucléaire ( $2a \approx 20.3$  Å). Ceci induit entre autres un biais de part la forme des domaines considérés. De plus, le facteur de forme magnétique, qui varie peu sur la gamme de  $Q$  considérée, n'est pas pris en compte dans les simulations.

Pour obtenir un diffus monocristal comparable avec les résultats expérimentaux, il est par ailleurs nécessaire de prendre en compte différents domaines pouvant exister dans le cristal. En effet, le fait de fixer une structure brise dans le système certaines des symétries présentes dans l'Hamiltonien. Pour rétablir ces symétries dans le système, il faut donc prendre en compte différentes orientations équivalentes dans les calculs.

Pour obtenir ces structures magnétiques équivalentes, on part du réseau nucléaire (ici  $Fd\bar{3}m$ ) et on travaille dans la maille cubique à 16 atomes. Les différents opérateurs de symétrie associés à ce groupe d'espace sont listés [50] et reportés dans le tableau 3.3. On travaille seulement avec les 24 premiers opérateurs, les 24 suivants étant déduits des premiers par l'opérateur d'inversion.

Dans un premier temps, on applique ces opérateurs de symétrie au vecteur de propagation  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  identique pour les deux structures. Le vecteur  $\mathbf{K}$  étant un vecteur polaire, on transforme ses coordonnées en appliquant directement les opérateurs aux coordonnées (sans prendre en compte les translations). On peut alors regrouper les 24 opérateurs en 4 groupes selon la façon dont le vecteur de propagation est transformé:

- les opérateurs (1), (5), (9), (14), (19) et (24) qui laissent le vecteur  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  invariant et forment le groupe K1
- les opérateurs (4), (6), (11), (16), (18) et (23) qui transforment  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  en  $\mathbf{K} = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et



Table 3.3: Les opérateurs de symétrie du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . Chaque colonne représente les opérateurs associés à un domaine K. On obtient 24 autres opérateurs de symétrie par ajout de l'inversion [50].

K1 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$		K2 $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$		K3 $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$		K4 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	
(1)	$x, y, z$	(4)	$x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{3}{4}, \bar{z} + \frac{1}{4}$	(3)	$\bar{x} + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{4}$	(2)	$\bar{x} + \frac{3}{4}, \bar{y} + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{2}$
(5)	$z, x, y$	(6)	$z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{3}{4}, \bar{y} + \frac{1}{4}$	(8)	$\bar{z} + \frac{1}{4}, x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{3}{4}$	(7)	$\bar{z} + \frac{3}{4}, \bar{x} + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}$
(9)	$y, z, x$	(11)	$y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{4}, \bar{x} + \frac{1}{4}$	(10)	$\bar{y} + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{3}{4}$	(12)	$\bar{y} + \frac{3}{4}, \bar{z} + \frac{1}{4}, x + \frac{1}{2}$
(14)	$\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$	(16)	$\bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{3}{4}, z + \frac{1}{4}$	(15)	$y + \frac{1}{4}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4}$	(13)	$y + \frac{3}{4}, x + \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
(19)	$\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}$	(18)	$\bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4}, y + \frac{1}{4}$	(20)	$x + \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2}, y + \frac{3}{4}$	(17)	$x + \frac{3}{4}, z + \frac{1}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}$
(24)	$\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$	(23)	$\bar{z} + \frac{1}{2}, y + \frac{3}{4}, x + \frac{1}{4}$	(22)	$z + \frac{1}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{3}{4}$	(21)	$z + \frac{3}{4}, y + \frac{1}{4}, \bar{x} + \frac{1}{2}$

forment le groupe K2

- les opérateurs (3), (8), (10), (15), (20) et (22) qui transforment  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  en  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et forment le groupe K3
- et les opérateurs (2), (7), (12), (13), (17) et (21) qui transforment  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  en  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$  et forment le groupe K4.

Ces 4 sous groupes qui laissent  $\mathbf{K}$  invariant ou le transforment dans l'étoile des  $\{\bar{k}\}$  sont les sous-groupes  $G_{\bar{k}}$  du groupe paramagnétique  $G_p$  et sont à l'origine des domaines K. Dans le cas de nos deux structures, deux opérateurs de symétrie d'un même  $G_{\bar{k}}$  ne transforment pas la structure totale de la même manière. Il faut donc considérer les domaines S. Pour générer les structures de ces domaines S, on applique les opérateurs de symétrie du sous-groupe  $G_{\bar{k}}$  considéré à la structure initiale comme suit :

- On applique les rotations et translations des opérateurs aux positions atomiques de la structure (reportées au tableau 3.4).
- On applique les rotations des opérateurs aux moments magnétiques.
- Si l'application de l'opérateur de symétrie sur une position atomique fait sortir l'atome de la maille cubique à 16 atomes, on applique le vecteur de propagation sur le moment magnétique correspondant et on ramène l'atome dans la maille par une translation du réseau nucléaire.
- On compare la structure ainsi obtenue à la structure initiale.

Les moments magnétiques étant des vecteurs axiaux, il faut prendre des précautions lors de leur transformations par les opérateurs de symétrie du groupe d'espace : quand le déterminant de la matrice représentant un opérateur est égal à -1 (symétrie d'inversion, miroirs...), il faut inverser le

sens du vecteur axial après lui avoir appliqué les transformations comme sur un vecteur polaire. Ici, les vecteurs polaires et axiaux se transforment de la même manière car on ne s'intéresse qu'aux 24 premiers opérateurs représentés par des matrices de déterminant égal à 1. Prendre en compte les 24 autres opérateurs, qui se déduisent des précédents par application de l'inversion, conduit à l'obtention des domaines à 180° correspondants aux  $K_i S_j$  ( $i = 1..4, j = 1..6$ ) dont la contribution à l'intensité mesurée aux neutrons est identique à celle des domaines dont ils découlent.

On trouve alors 6 structures différentes par groupe  $G_{\bar{k}}$  qui correspondent aux domaines S soit 24

Table 3.4: Liste des positions et axes locaux pour chaque ion  $Tb^{3+}$  de la maille cubique de  $Tb_2Ti_2O_7$  (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ) comprenant 16 atomes

	Position (x,y,z)			Axe local
1	0.25	0.75	0	$[\bar{1} \bar{1} 1]$
2	0	0.5	0	$[1 1 1]$
3	0	0.75	0.25	$[1 \bar{1} \bar{1}]$
4	0.25	0.5	0.25	$[\bar{1} 1 \bar{1}]$
5	0.75	0.25	0	$[\bar{1} \bar{1} 1]$
6	0.5	0	0	$[1 1 1]$
7	0.5	0.25	0.25	$[1 \bar{1} \bar{1}]$
8	0.75	0	0.25	$[\bar{1} 1 \bar{1}]$
9	0.25	0.25	0.5	$[\bar{1} \bar{1} 1]$
10	0	0	0.5	$[1 1 1]$
11	0	0.25	0.75	$[1 \bar{1} \bar{1}]$
12	0.25	0	0.75	$[\bar{1} 1 \bar{1}]$
13	0.75	0.75	0.5	$[\bar{1} \bar{1} 1]$
14	0.5	0.5	0.5	$[1 1 1]$
15	0.5	0.75	0.75	$[1 \bar{1} \bar{1}]$
16	0.75	0.5	0.75	$[\bar{1} 1 \bar{1}]$

structures différentes en tout. Le passage d'une structure à l'autre au sein de chaque groupe  $K_i$  ( $i = 1..4$ ) est donné directement par les opérateurs du groupe  $K1$  à partir de la structure de départ  $KiS1$  trouvée par l'affinement :

- 2 structures sont créées à partir de la première par des rotations d'angles  $\pi/3$  et  $2\pi/3$  (les opérateurs (5) et (9) correspondent à ces rotations autour de l'axe  $[111]$ )
- les 3 autres sont obtenues par des rotations de  $\pi$  (autour de l'axe  $[1\bar{1}0]$  pour l'opérateur (14), de l'axe  $[01\bar{1}]$  pour l'opérateur (19) et de l'axe  $[\bar{1}01]$  pour l'opérateur (24))

Concrètement, pour la structure B par exemple, on retrouve les différents domaines S d'un même domaine K en retournant simultanément les moments magnétiques ayant les mêmes axes locaux. On génère les structures  $K2S1$ ,  $K3S1$  et  $K4S1$  par application des opérateurs (4), (3) et (2), axes

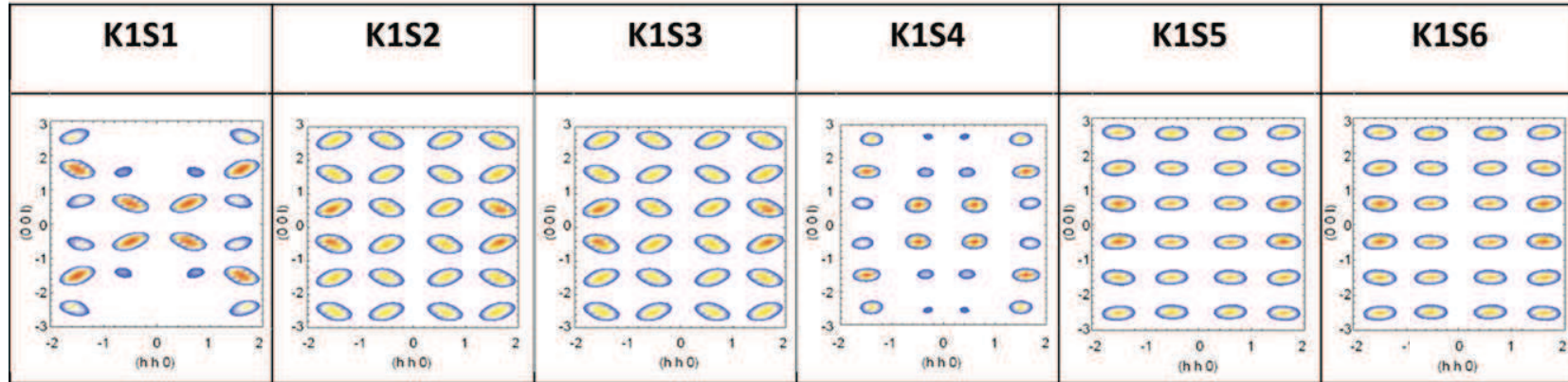
hélicoïdaux  $2_1$  parallèle à  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  respectivement. Le passage d'une structure à l'autre au sein de chaque groupe  $S_j$  ( $j = 1..6$ ) est donné directement par les opérateurs opérateurs (4), (3) et (2) à partir de la structure de départ  $K1S_j$ .

La prise en compte de ces domaines est très importante car les contributions de ces domaines aux pics de Bragg sont différentes. Alors que le fait de générer une structure avec le vecteur  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , ou avec le vecteur  $\mathbf{K} = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  par exemple, ne change pas le diffractogramme obtenu, les domaines  $S$  contribuent aux pics du diffractogramme avec des intensités différentes. Les différents diffus monocristal des domaines  $S$  du domaine  $K1$  des deux structures ainsi obtenus sont présentés figure 3.18.

Les modifications entre les domaines  $S$  et les domaines  $K$  étant de nature différentes et les passages d'un domaine  $S$  à l'autre étant tous différents pour les deux structures, on a bien dans les cas A et B 24 domaines différents par ce calcul. Ceci ne signifie pas par contre que les projections de ces 24 configurations dans le plan  $(hhl)$ , qui est celui dans lequel nous avons fait nos mesures, et donc nos calculs, soient toutes différentes les unes des autres. Ce n'est d'ailleurs pas le cas (cf figure 3.18), les diffus élastiques de  $K1S2$  et  $K1S3$  étant identiques pour les deux structures par exemple.

Par ailleurs, on remarque que cette notion de projection dans un plan de l'espace réciproque est très importante et permet de faciliter beaucoup de calcul. En effet, le calcul de diffus aux neutrons contenant un terme en  $e^{i.\vec{Q}.\vec{R}}$ , calculer le diffus dans le plan  $(hhl)$  pour des structures pour lesquelles les positions sont modifiées comme  $M_{sym}.\mathbf{R}$  (où  $M_{sym}$  est la matrice représentant l'opérateur de symétrie considéré) revient à calculer le diffus de la structure initiale pour des vecteurs de diffusion  $(hhl).M_{sym}$ .

## a) Spin ice structure



## b) Monopole structure

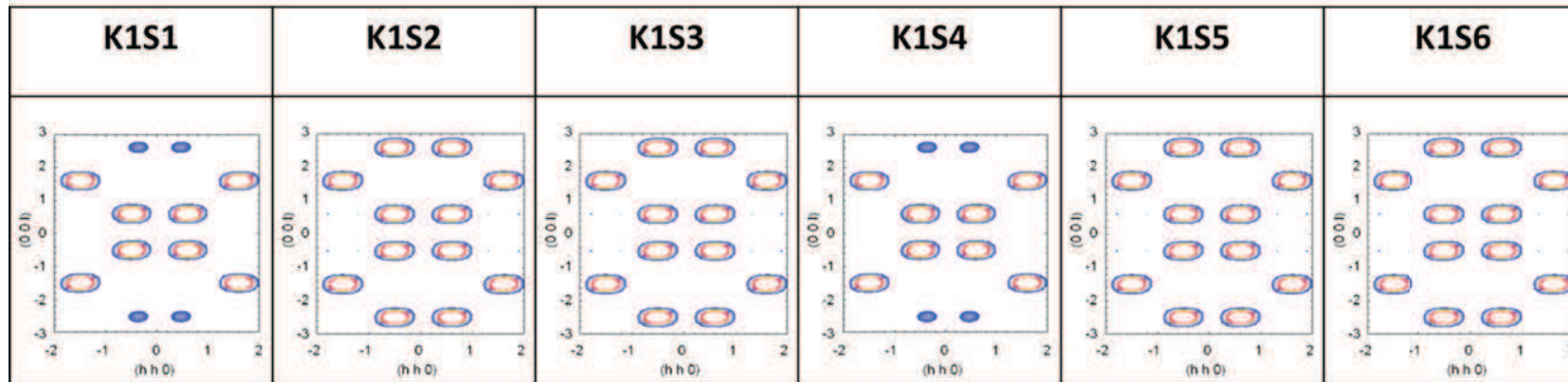


Figure 3.18: Diffus monocristal associé aux domaines S du domaine K1 pour les structures A (en haut) & B (en bas). Les différents domaines S d'un même domaine K contribuent de manière très différente les uns des autres à l'intensité mesurée.

En comparant les différents domaines pour chaque structure (et dont certains sont présentés figure 3.18), on observe qu'ils ne donnent pas tous le même diffus dans le plan  $(h, h, l)$ . Si l'on compare le "meilleur" de ces calculs, c'est-à-dire celui qui reproduit le mieux la forme et l'intensité du diffus (soit les domaines K1S2 et K1S3), pour chaque structure à la carte mesurées sur 4F (LLB) (voir figure 3.19), il semble que la structure sélectionnée par cette comparaison soit la structure A. En effet, des calculs de diffus monocristal associés à cette structure présentent des taches allongées dans la direction  $[hhh]$  qui ne sont pas sans rappeler les mesures expérimentales. Les calculs de Fritsch & al [26] sur une structure proche de la structure A donnent des résultats similaires.

On calcule aussi un diffus monocristal moyenné sur tous les domaines équiprobés, en sommant simplement les intensités. Les diffus moyennés sur les 24 domaines sont identiques pour les structures A et B. Ceci peut se comprendre en considérant que, étant donné la haute symétrie du réseau considéré, cette moyenne revient à faire une moyenne de poudre. On remarque ainsi que le diffus moyenné ne ressemble en rien au diffus monocristal de  $Tb_2Ti_2O_7$  mesuré expérimentalement (figure 3.19 (d)). Ce résultat tend à faire penser que, si l'une des structures proposées au moins est correcte, certains domaines S sont privilégiés, ce qui revient à particulariser certaines directions du cristal.

### 3.6.1.7 Les limites du calcul de diffus monocristal

Il paraît important ici de préciser que les comparaisons du paragraphe précédent sont à prendre avec un certain recul. On rappelle notamment que le type de calcul effectué ne peut pas, par définition, reproduire les points de pincement caractéristiques du diffus élastique de  $Tb_2Ti_2O_7$ . En effet, ces calculs sont faits à partir d'un état ordonné sur une très courte distance. L'existence des points de pincement traduirait au contraire, entre autres, l'existence de corrélations sur une beaucoup plus longue portée ( $\geq 80 \text{ \AA}$  [49]). De plus ceux-ci n'apparaîtraient que lorsque le système est autorisé à parcourir toutes les configurations dégénérées de son état fondamental [51], ce qui n'est évidemment pas pris en compte quand on calcule le diffus dans un plan de l'espace réciproque associé à une configuration donnée.

Néanmoins, la part des moments magnétiques impliquée dans cet ordre à courte portée n'est pas négligeable. En conséquence, le diffus associé doit sans doute suivre les tendances observées sur les cartes expérimentales.

## 3.6.2 Contrôle de la stoechiométrie

Comme évoqué précédemment, les deux composés stoechiométriques comportent des similitudes mais aussi de notables différences, ce qui a été interprété comme un défaut de précision sur la stoechiométrie des poudres étudiées. En effet, de faibles variations de la stoechiométrie dans le composé  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  peuvent mener à l'établissement de différentes phases magnétiques



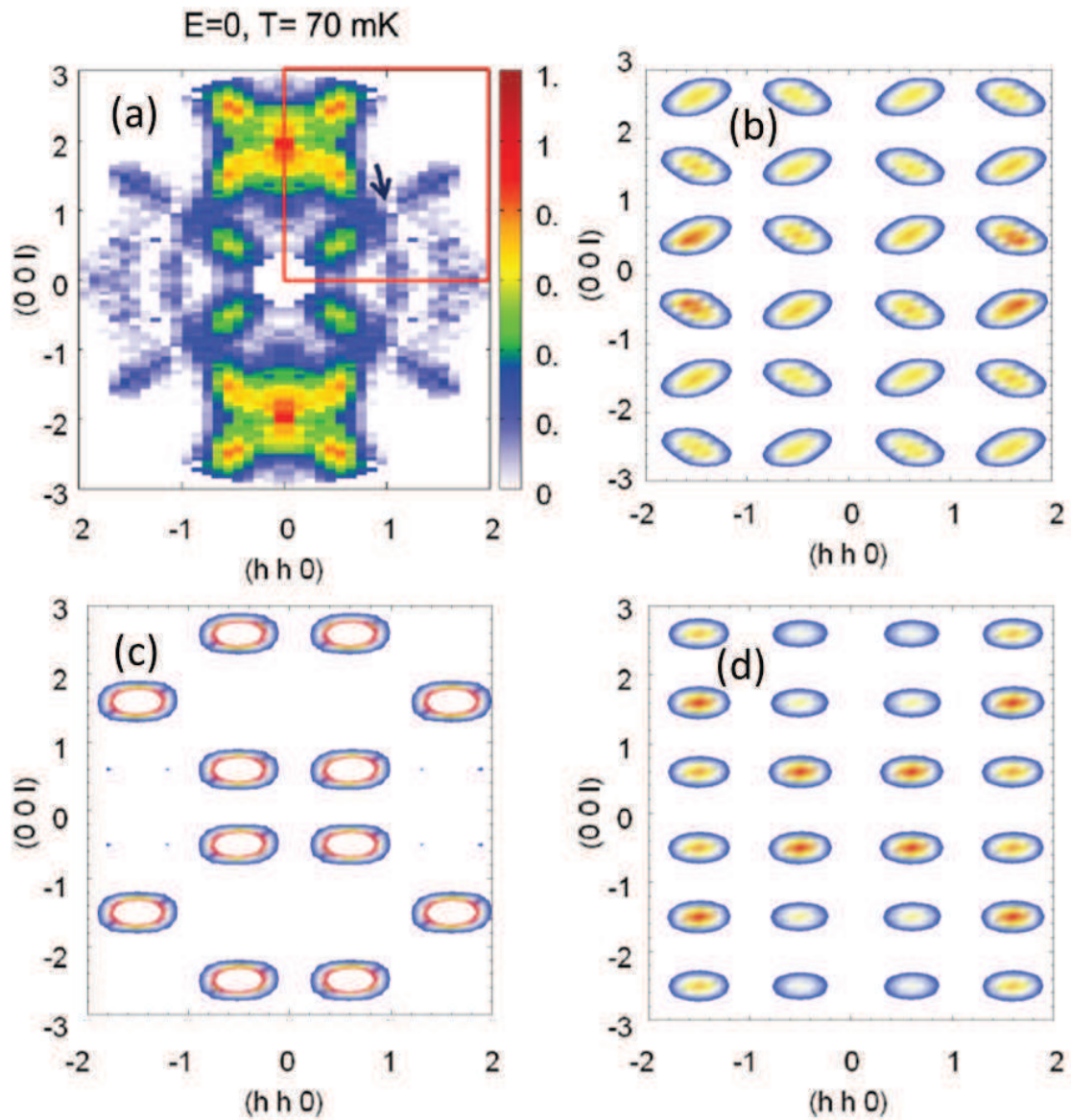


Figure 3.19: Comparaison du diffus monocrystal dans  $Tb_2Ti_2O_7$ . (a) Carte de diffus élastique monocrystal mesurée à 0.07 K [49]. Seul le quart supérieur droit a été mesuré et le reste de la carte est obtenu par symétrie. (b) "Meilleur" calcul de diffus pour la structure A et (c) pour la structure B. Seule la structure A permet de reproduire les lobes allongés dans la direction  $[hhh]$  observés sur la carte expérimentale. (d) Diffus moyenné sans pondération sur les 24 domaines de chaque structure : les deux structures mènent au même résultat.



[3]. Dans ce contexte, nous avons mené la même étude que décrite pour les deux précédentes poudres sur des échantillons de Tb<sub>2+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7+y</sub> pour  $x = +0.01$  et  $x = -0.01$ . Ces poudres ont été synthétisées selon le protocole des Refs. [2, 3] et décrit au paragraphe 3.1.1. Elles présentent des couleurs allant du beige ( $x = -0.01$ ) au marron ( $x = +0.01$ ) alors que la poudre stoechiométrique ( $x = 0$  (2013)) est blanche. Ces variations sont interprétées comme des conséquences de différences dans les concentrations des constituants et notamment des ions O. Lors de la synthèse, on contrôle  $x$  mais la valeur de  $y$  lui est liée, notamment par la balance des charges. La valeur de  $y$  est ainsi liée à un certain nombre de conditions expérimentales (tout comme le paramètre de maille, qui sera discuté ultérieurement) qui ont des effets sur le degré d'oxydation des ions du cristal et reste inconnu.

### 3.6.2.1 Evolution du paramètre de maille

Les mesures de diffraction aux rayons X permettent de déduire le paramètre de maille par affinement de la structure nucléaire. Les paramètres correspondants aux 3 valeurs de  $x$  sont présentés dans l'insert de la figure 3.20 (a). On les compare aux résultats rapportés par Taniguchi & al [3]. L'évolution du paramètre de maille de Tb<sub>2+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7+y</sub> reste quasi-linéaire (avec trois points de mesure) et suit donc la loi de Vegard (selon laquelle, dans une solution solide continue entre deux composés de structure identique  $\alpha$  et  $\beta$ , on doit observer une variation linéaire du paramètre de maille entre celui du composé  $\alpha$  et celui du composé  $\beta$ ; en général cette loi est respectée dans le cas des solutions solides de substitution). Les coefficients directeurs des deux droites sont semblables, avec un léger décalage inférieur à  $5 \cdot 10^{-4} \text{Å}$  entre les courbes.

Parmi les facteurs qui peuvent faire varier la valeur du paramètre de maille on peut retenir :

- les caractéristiques des poudres de départ (pureté mais aussi granulométrie par exemple)
- la manière dont ces poudres sont mises en contact (mélange, broyage ...)
- les caractéristiques des rampes de température lors de la synthèse (vitesse, paliers, valeurs extrêmes)

Concernant la synthèse de nos échantillons, pour réduire au maximum les différences pouvant être causées par ces facteurs, la synthèse des 3 compositions a été effectuée en même temps, et dans des conditions exactement identiques. Mais les seuls paramètres dont on est sûr qu'ils sont identiques avec les synthèses des articles [2, 3] sont les températures de traitement explicitement mentionnées. Ainsi, de nombreux paramètres qui semblent non-significatifs le sont et peuvent expliquer cette différence de paramètre de maille.

### 3.6.2.2 Evolution des courbes de chaleur spécifique

Des mesures de chaleur spécifique identiques à celles des composés stoechiométriques ont été menées sur les poudres  $x = +0.01$  et  $x = -0.01$ . On voit sur la figure 3.20 (a) les points obtenus dès 25 K et en (b) un agrandissement de la zone à basse température. Il apparaît que l'une des poudres

non stoechiométriques ( $x = +0.01$ ) suit le comportement de l'échantillon stoechiométrique de 2013 avec une remontée de la chaleur spécifique sous 2 K et un fin pic à 400 mK plus intense que pour l'échantillon de 2013. L'autre poudre ( $x = -0.01$ ) au contraire, est qualitativement semblable à l'échantillon stoechiométrique de 2004. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés et permettent de placer nos échantillons sur le diagramme de phase proposé précédemment [3].

### 3.6.2.3 Evolution des diffractogrammes de poudre aux neutrons

Les mesures de diffraction de neutron à basse température sur D1B ont aussi été reproduites. Les diffractogrammes sont présentés figure 3.21. On constate pour les deux poudres non stoechiométriques l'existence de pics magnétiques aux mêmes positions en  $2\Theta$  qu'auparavant, ils sont donc indexés de la même manière. Les intensités relatives des pics sont aussi semblables aux courbes des échantillons stoechiométriques. On ajuste donc les diffractogrammes de poudre non stoechiométrique avec les mêmes structures que celles présentées section 3.6.1. On obtient ainsi les paramètres présentés dans le tableau 3.5. Pour deux des échantillons ( $x = 0$ (2013) et  $x = +0.01$ ), la présence d'un pic vers 0.4 K dans les courbes de chaleur spécifique conduit à l'ajout d'une deuxième phase, ordonnée à plus longue portée. Lors de l'ajustement des données pour ces deux échantillons, les deux phases sont contraintes par les mêmes paramètres exceptés la portée de l'ordre ( $D$  et  $D_{\text{LRO}}$ ) et la valeur des moments ordonnés ( $M$  et  $M_{\text{LRO}}$ ).

Table 3.5: Tableau récapitulatif des résultats d'ajustements pour  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  : moment ordonné à courte portée  $M$  sur une longueur de corrélation  $D$  et moment ordonné à longue portée  $M_{\text{LRO}}$  sur une longueur de corrélation  $D_{\text{LRO}} \geq 500 \text{ \AA}$ .

Valeur de $x$	-0.01	0(2004)	0	+0.01
$M$ ( $\mu_B$ )	0.86(1)	2.17(3)	1.89(1)	0.65(1)
$D$ ( $\text{\AA}$ )	21	24	22	22
$M_{\text{LRO}}$ ( $\mu_B$ )	0	0	0.2(1)	0.15(3)
Pic en chaleur spécifique	Non	Non	Oui	Oui

On observe que l'ordre à courte portée s'établit sur une distance de  $\approx 20 \text{ \AA}$  quelle que soit la substitution considérée et qu'il y ait ou non une phase ordonnée à plus longue portée. Par ailleurs, dans tous les cas, cette phase ne concerne pas la totalité du moment. Il est intéressant de remarquer que la partie du moment magnétique des ions  $Tb^{3+}$  impliquée dans ces phases ordonnées (courte et longue portée) ne croit pas avec  $x$ . En effet, les moments "ordonnés" des poudres  $x = -0.01$  et  $x = +0.01$  sont tous deux inférieurs à ceux des composés stoechiométriques ( $0.86(1)\mu_B$  et  $0.65(1)+0.15(3) \approx 0.8\mu_B$  contre  $2.17(3)\mu_B$  et  $1.89(1)+0.2(1) \approx 2.09\mu_B$ ). L'ordre magnétique étudié ne parvient pas à s'établir dans tout le cristal : une partie des moments magnétiques donne lieu à d'autres signaux élastiques (diffus en papillon autour de la position en  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  ou point de

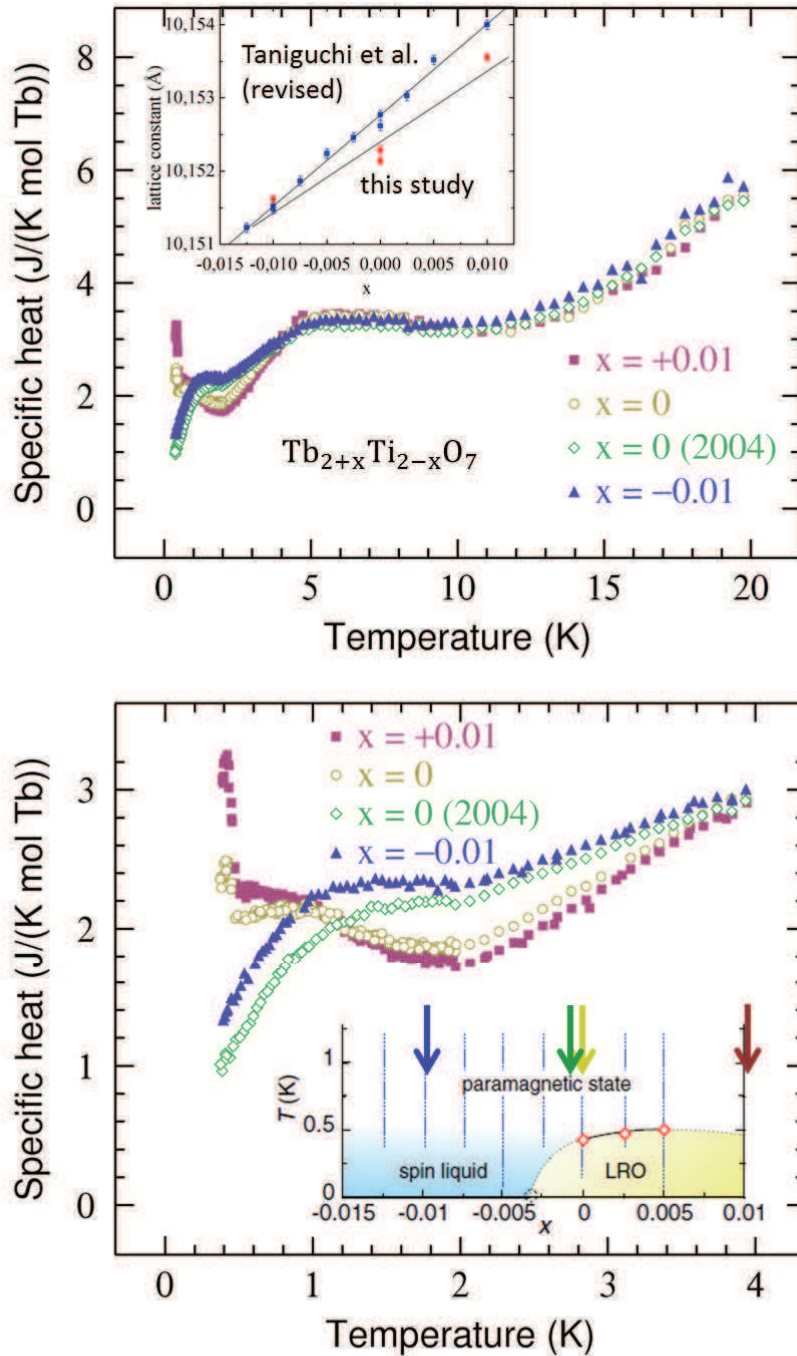


Figure 3.20: En haut : Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température pour les composés  $x = -0.01, 0, 0(2004), +0.01$ . Au dessus de 5 K, les courbes de chaleur spécifique de tous les composés sont superposables. En insert : Evolution du paramètre de maille de  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  en fonction de  $x$  pour nos poudres et les échantillons de Taniguchi & al [3] (révisé). Les coefficients directeurs des deux droites sont semblables, et le décalage entre les deux courbes est inférieur à  $5.10^{-4}\text{\AA}$ .

En bas : Agrandissement des courbes de chaleur spécifique sous 5 K. On distingue là deux types de comportement. Les composés  $x = 0$  et  $x = +0.01$  descendent jusqu'à 2 K puis réaugmentent et présentent un pic à 400 mK. Les composés  $x = 0(2004)$  et  $x = -0.01$  voient leur chaleur spécifique descendre jusqu'aux plus basses températures mesurées (400 mK). En insert : position des échantillons dans le diagramme de phase de la Ref [3]

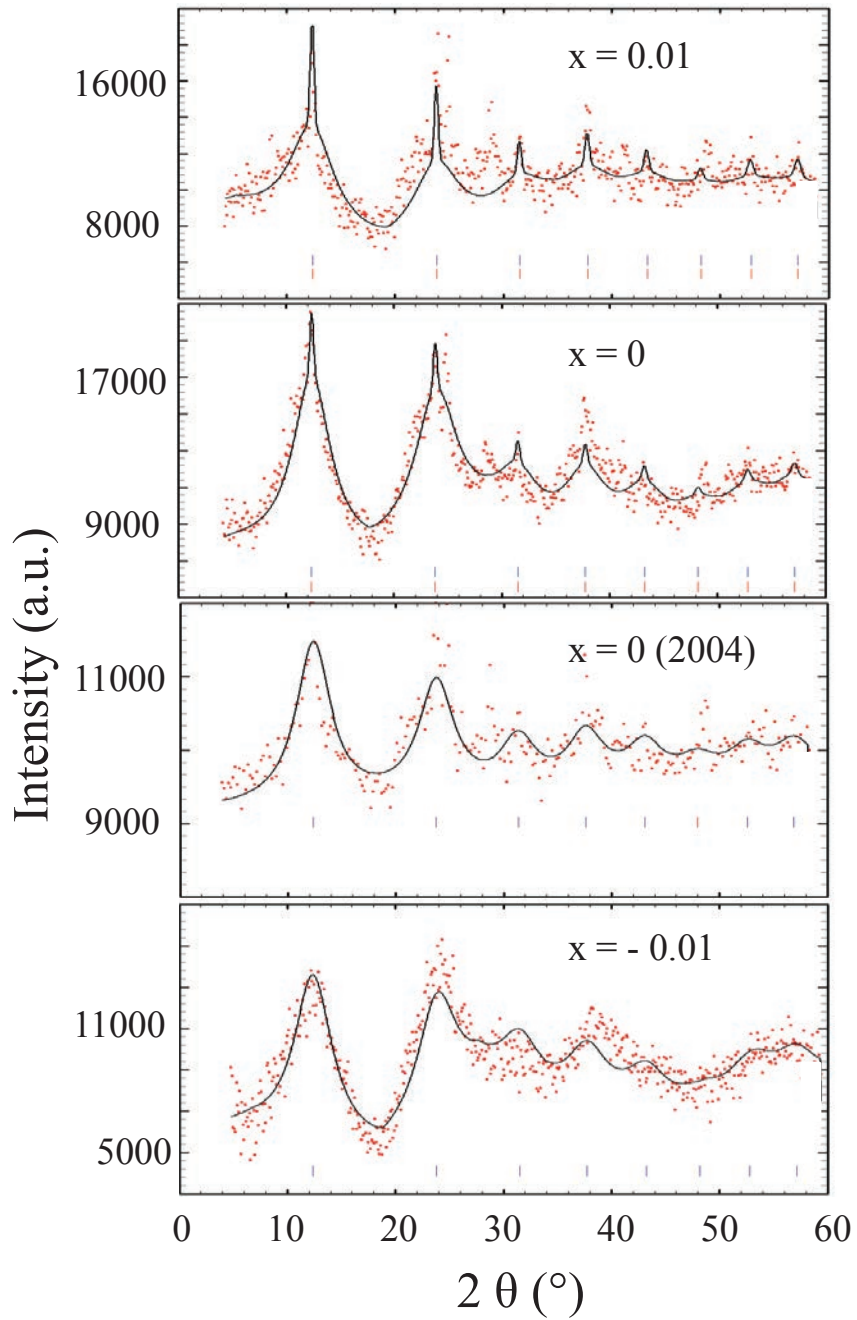


Figure 3.21: Les différents diffractogrammes de poudre ajustés par les structures présentées figure 3.16. De haut en bas,  $x = +0.01$  et  $x = 0$  (2013), dont l'ajustement comporte une phase ordonnée à longue portée supplémentaire, puis  $x = 0$  (2004) et  $x = -0.01$ . Les pointillés rouges repèrent les pics qui sont indexés par une structure en  $\mathbf{K} = (0,0,0)$

pincement autour des positions  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  et  $\mathbf{Q} = (1, 1, 1)$ .

Par ailleurs, jusqu'à présent, nous n'avons pas pu mettre en évidence de branche de dispersion associée à une excitation émergeant de ces structures à  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  soit parce que la part du moment impliquée dans cet ordre à courte portée est trop faible, soit parce qu'il n'est pas assez robuste pour permettre à ces excitations de se propager. En effet, les seules excitations mesurées dans Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> émergent des centres de zone  $\mathbf{Q}=(1, 1, 1)$  et  $\mathbf{Q}=(2, 2, 0)$  et non des points antiferromagnétiques  $\mathbf{Q}=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et  $\mathbf{Q}=(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

### 3.6.3 Conclusion

A partir des diffractogrammes de poudres mesurés sur Tb<sub>2+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7+y</sub> ( $x = -0.1, 0, +0.1$ ) desquels furent soustraites les corrélations dites liquides à très courte portée [2], nous avons pu mesurer un signal correspondant à un ordre mésoscopique (de longueur de corrélation de l'ordre de 20 Å). Dans certains échantillons ( $x = 0(2013)$  et  $x = +0.01$ ), nous avons aussi pu mesurer un fin pic traduisant des corrélations à beaucoup plus longue portée.

Les affinements de ces diffractogrammes ont conduit à l'obtention de deux structures antiferromagnétiques non colinéaires complexes possédant exactement le même facteur de structure pour un moment ordonné de l'ordre de  $2\mu_B$  dans les composés stoechiométriques (et  $\approx 0.8\mu_B$  pour  $x = \pm 0.01$ ). La donnée de ces structures nous a permis de calculer le diffus monocristal associé, ceci afin de discriminer ces deux structures par comparaison aux mesures élastiques sur monocristaux. Il ressort de ces calculs que certains domaines magnétiques de l'une des structures (appelée ici "Spin-ice like structure" car elle n'est composée que de tétraèdres de type "2-in 2-out") semblent mieux reproduire les données expérimentales que les autres. Tout en gardant le recul nécessaire à l'interprétation de ce type de comparaison, ceci semble indiquer que cet ordre mésoscopique sélectionne l'une de ces structures (A) et privilégie certaines orientations dans le cristal, comme c'est le cas pour les domaines nucléaires quand on observe des macles.

L'état fondamental des pyrochlores géométriquement frustrés possède plusieurs configurations dégénérées. Dans le cas des composés dits "phases de Coulomb", on montre qu'il est possible de décrire l'ensemble de ces états à l'aide d'une règle locale [51] c'est-à-dire que la connaissance d'une contrainte sur l'organisation des moments magnétiques proche voisins, qui conduit à l'apparition d'une dégénérescence extensive du système, permet de décrire tous les états fondamentaux du système. Cette règle doit décrire toutes les configurations accessibles par le système, et toutes les configurations décrites par cette règle doivent être accessibles par le système. Mathématiquement, elle prend la forme d'une condition de divergence nulle d'un champ  $\mathbf{B}$  sur un volume élémentaire du réseau. Ces prémisses entraînent l'apparition des points de pincements dans le calcul des corrélations  $\langle S_i \cdot S_j \rangle$  mesurées directement par diffusion neutronique et vues dans le diffus de Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ([30, 49] et 3.3).

Il existe ainsi des composés modèles qui correspondent à des phases de Coulomb aux règles locales simples. Si on considère des moments magnétiques uniaxiaux contraints le long des axes



$\langle 111 \rangle$  sur le réseau pyrochlore et soumis à un échange effectif ferromagnétique entre premiers voisins (comme c'est le cas dans  $Ho_2Ti_2O_7$  et  $Dy_2Ti_2O_7$ ), la règle locale, appelée "règle de la glace", impose que sur chaque tétraèdre, deux spins pointent vers le centre et deux spins pointent vers l'extérieur. Ceci entraîne l'existence de 6 configurations dégénérées par tétraèdre, la dégénérescence du système est extensive : la donnée de la configuration d'un tétraèdre ne fixe pas la configuration des tétraèdres voisins. Cette règle peut s'écrire  $\nabla \cdot \mathbf{S} = 0$  sur un tétraèdre et le champ  $\mathbf{B}$  est directement lié aux moments des ions magnétiques sur le réseau. De la même manière, dans le cas d'un échange effectif entre premiers voisins anti-ferromagnétique couplant des spins Heisenberg sur un réseau pyrochlore, la règle locale impose  $\sum_{\Delta} \mathbf{S} = 0$ . La somme des moments magnétique par tétraèdre est nulle. Le champ  $\mathbf{B}$  est alors défini par  $\nabla \cdot \mathbf{B} = \sum_{\Delta} \mathbf{S}$ . Il existe alors une dégénérescence continue entre les états fondamentaux d'un tétraèdre. Les calculs associés montrent l'apparition de points de pincement dans l'espace réciproque [36, 52, 53]. Les mesures du diffus élastique de  $Tb_2Ti_2O_7$  considérées dans ce contexte laissent à penser que le champ  $\mathbf{B}$  considéré dans ce cas est sans doute plus complexe. Fennell & al [30] ont proposé une règle locale prenant en compte des corrélations ferromagnétiques "two-in two-out" couplant les composantes longitudinales des moments magnétiques et des corrélations antiferromagnétiques "two-up -down" pour les composantes transverses. Les structures étudiées ici mènent aussi à des corrélations ferromagnétiques et antiferromagnétiques mais diffèrent de cette approche car elles ne prennent pas en compte l'existence de terme transverse. Les tests effectués montrent en effet que les structures pour lesquelles les moments magnétiques présentent un angle important avec l'axe local (de l'ordre de  $12^\circ$  par rapport à l'axe local pour la structure proposée par Fritsch & al [26] obtenue à partir de celle mesurée dans  $Tb_2Sn_2O_7$  [48]) ont un accord bien moindre avec nos diffractogrammes.

Dans ce contexte, l'observation de cet ordre mésoscopique à basse température soulève des questions sur le comportement de phase de Coulomb de  $Tb_2Ti_2O_7$ . De deux choses l'une, ou ces deux phénomènes sont indépendants, ou ils sont liés. L'apparition des points de pincement (signature des phases de Coulomb) à la même température (0.4 K) que l'émergence de cet ordre mésoscopique est un premier argument en faveur d'un lien entre ces deux phénomènes. Par ailleurs, la coexistence de ces deux observations pour toutes les stoechiométries étudiées (On voit que la part du moment magnétique total impliquée dans l'ordre mésoscopique est faible en  $x = -0.1$ , atteint un maximum en  $x = 0$  mais ne parvient pas à s'établir totalement dans le cristal puisqu'elle retombe à une plus faible valeur pour  $x = +0.01$ ) pourrait aussi être le signe que l'ordre mésoscopique ne peut survivre quand le cristal ne se comporte pas majoritairement comme une phase de Coulomb.

Si l'ordre mésoscopique et le comportement de phase de Coulomb de  $Tb_2Ti_2O_7$  ne sont pas complètement indépendants, alors le premier pourrait s'interpréter comme la stabilisation de certaines configurations particulières du second. Dans ce cas, les petites variations de contraintes internes dues à la variation de la stoechiométrie pourraient être à l'origine de cette levée de dégénérescence : en modifiant les distances entre atomes magnétiques, les substitutions pourraient per-



turber la compétition entre les interactions d'échange et favoriser certaines configurations parmi toutes celles accessibles par le système frustré. En effet, des calculs de DFT dans d'autres systèmes ont montré que la présence de lacunes dans un réseau pouvait être ressentie sur plusieurs Å de distance. Dans  $Tb_2Ti_2O_7$ , il existe plusieurs possibilités pour créer ces défauts : on peut citer d'abord les substitutions  $Tb^{3+} / Ti^{4+}$  et  $Ti^{4+} / Tb^{3+}$ , mais aussi éventuellement l'existence de  $Tb^{4+}$  sur les sites  $Ti^{4+}$ . Dans  $Tb_2Ti_2O_7$ , les ions  $Tb^{3+}$  doivent se trouver sur des sites de coordinence 8 et les ions  $Ti^{4+}$  sur des sites de coordinence 6. Les rayons ioniques de ces ions dans des sites de différentes coordinences sont reportés au tableau 3.6. La présence d'un ions  $Tb^{3+}$  sur un site  $Ti^{4+}$ , de coordinence 6, correspond à une différence de plus de 30% entre les rayons ioniques correspondants (0.92 Å au lieu de 0.605 Å) et pourrait donc a priori être à l'origine de déformations dues aux substitutions. Par ailleurs, on peut aussi envisager la présence de lacune en O. Le fait que l'évolution du paramètre de maille suive la loi de Vegard permet de penser qu'il s'agit bien de solutions solides et que la présence d'agrégats ne peut pas quant à elle être invoquée pour expliquer une quelconque déformation du réseau (une étude sur une gamme de substitutions plus grande est en cours pour s'en assurer).

Si l'on considère une concentration de défauts correspondant à la valeur nominale des substitutions ( $x = 0.01$  pour 2 ions  $Tb^{3+}$  dans la formule brute) soit 0.5%, et que chacun de ces défauts est ressenti sur une *20aine* d'Å, soit une centaine d'atomes magnétiques dans le cas de  $Tb_2Ti_2O_7$ , cela signifie que la moitié des moments magnétiques est impactée par ces défauts. Ceci est cohérent avec les  $2.1\mu_B$  (comparé au moment magnétique total de  $5\mu_B$  calculé à partir du CEF [29]) impliqué dans cet ordre mésoscopique.

La frustration magnétique dans  $Tb_2Ti_2O_7$  en ferait alors un matériau très susceptible dans lequel une infime quantité de défauts magnétiques donnerait lieu à des conséquences mesurables. Les modifications induites localement par la substitution lèveraient la dégénérescence entre toutes les configurations respectant la règle locale. L'intérêt de cette hypothèse serait qu'alors, les structures obtenues par affinement des diffractogrammes de poudre correspondraient à des configurations respectant la contrainte locale de la phase de Coulomb  $Tb_2Ti_2O_7$ . Avoir déterminé ces configurations pourrait alors être d'une certaine aide pour déterminer cette règle locale encore inconnue.

Table 3.6: Tableau récapitulant les rayons ioniques des différents ions à base de Tb et de Ti en fonction de leur degré d'ionisation et de leur coordinence [54]. Dans  $Tb_2Ti_2O_7$ , la situation stoechiométrique correspond à  $Ti^{4+}$  (C6) et  $Tb^{3+}$  (C8).

Ion (coordinence)	Rayon ionique (Å)
$Ti^{4+}$ (C6)	0.605
$Ti^{4+}$ (C8)	0.74
$Ti^{3+}$ (C6)	0.67
$Tb^{3+}$ (C8)	1.04
$Tb^{3+}$ (C6)	0.92
$Tb^{4+}$ (C8)	0.88
$Tb^{4+}$ (C6)	0.76

### 3.7 Résumé - Discussion

Ainsi, nos mesures révèlent l'existence d'un état fondamental non ordonné de type liquide de spin d'où émerge une excitation de basse énergie dont on peut mesurer la dispersion. La distribution du poids spectral de cette excitation pourrait être la signature de la propagation de défauts à une règle locale. Ainsi, la contrainte de divergence nulle sur un volume élémentaire du réseau caractéristique des phases de Coulomb ne serait plus respectée.

Nous avons aussi mis en évidence des anomalies dans le premier niveau de CEF révélant l'existence d'un mode magnéto-élastique [43] ayant la même dispersion qu'un phonon acoustique. Cette excitation est un indice d'un fort couplage entre les moments magnétiques et le réseau cristallin. Il existe par ailleurs de nombreux autres indices de ce couplage dans  $Tb_2Ti_2O_7$  : les mesures de diffraction X à haute résolution ont permis de mettre en évidence l'existence d'une distorsion structurale sous 15 K [31], on a aussi pu observer des effets de magnéto-striction géante [32]. De plus, Mirebeau & al ont rapporté des preuves de l'instabilité de l'état liquide de spin sous pression [33]. Malgré tout, jusqu'à présent, il n'a pas été mesuré de distorsion statique [34].

Ce couplage magnéto-cristallin pourrait être une explication au comportement exotique de  $Tb_2Ti_2O_7$ .

En effet,  $Tb_2Ti_2O_7$  reste un composé particulier dans la famille des pyrochlores. Il présente notamment :

- un diffus magnétique structuré mais un état fondamental non ordonné (absence de pics de Bragg magnétiques),
- un ordre mésoscopique en champ nul impliquant une fraction des moments magnétiques,
- des fluctuations quasi-élastiques mesurables par diffusion de neutrons,
- un signal dispersif de basse énergie sous le premier niveau de champ cristallin,
- une anisotropie Ising relativement faible,

- un doublet fondamental de champ cristallin peu isolé du premier niveau excité,
- un doublet excité qui semble en réalité contenir trois niveaux peu dispersifs,
- un mode magnétique ayant la dispersion d'un phonon acoustique,
- et un comportement en aimantation difficile à interpréter, avec une  $\Theta_{CW}$  négative.

Certains de ces résultats, mesurés par diffusion neutronique, sont a priori incompatibles avec le caractère Non-Kramers des ions  $Tb^{3+}$ .

Par ailleurs, ce caractère Non-Kramers des ions magnétiques conduit à une forte sensibilité de l'état fondamental aux perturbations. Notre étude de l'ordre mésoscopique en fonction de la stoechiométrie dans  $Tb_2Ti_2O_7$  nous a permis de mettre en évidence que certaines structures particulières semblent pouvoir être stabilisées parmi les configurations équivalentes de cette phase de Coulomb.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer le comportement de  $Tb_2Ti_2O_7$  et la plupart d'entre eux semblent indiquer qu'il est nécessaire de considérer un Hamiltonien faisant intervenir des interactions entre quadripoles au lieu d'un Hamiltonien dipolaire comme celui décrivant le comportement de la glace de spin dipolaire  $Ho_2Ti_2O_7$ . Or, de nombreuses études sur les terres rares ont montré que des phénomènes de couplage au réseau cristallin pouvaient conduire à l'apparition de termes quadripolaires [55].

De plus, la physique des phases de Coulomb nécessitant une dégénérescence des différentes configurations, il semblerait aussi très intéressant de pouvoir aborder ces structures d'un point de vue énergétique. L'échange de  $Tb_2Ti_2O_7$  étant visiblement plus complexe que de l'échange isotrope premier voisin ferromagnétique ou antiferromagnétique, les travaux prenant en compte un échange anisotrope [56] et/ou plus longue portée (MJP Gingras & Zhihao Hao) semblent du plus grand intérêt dans la recherche de la règle locale de  $Tb_2Ti_2O_7$ .

Les différents modèles et leurs accords avec les données expérimentales de  $Tb_2Ti_2O_7$  seront discutées plus précisément au chapitre 5 en regard des résultats d'une autre potentielle glace de spin quantique :  $Pr_2Zr_2O_7$ .

### 3.8 Références

- [1] J. Gardner, B. Gaulin, and D. Paul, “Single crystal growth by the floating-zone method of a geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet,  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, vol. 191, pp. 740–745, AUG 1998. [67](#)
- [2] J. Gardner, S. Dunsiger, B. Gaulin, M. Gingras, J. Greedan, R. Kiefl, M. Lumsden, W. MacFarlane, N. Raju, J. Sonier, I. Swainson, and Z. Tun, “Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 82, pp. 1012–1015, FEB 1 1999. [67](#), [71](#), [74](#), [75](#), [89](#), [97](#), [105](#), [109](#)
- [3] T. Taniguchi, H. Kadowaki, H. Takatsu, B. Fak, J. Ollivier, T. Yamazaki, T. J. Sato, H. Yoshizawa, Y. Shimura, T. Sakakibara, T. Hong, K. Goto, L. R. Yaraskavitch, and J. B. Kycia, “Long-range order and spin-liquid states of polycrystalline  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 87, FEB 25 2013. [67](#), [70](#), [71](#), [72](#), [89](#), [90](#), [92](#), [105](#), [106](#), [107](#)
- [4] M. Hutchings, “Point-charge calculation of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields,” *SOLID STATE PHYSICS-ADVANCES IN RESEARCH AND APPLICATIONS*, vol. 16, pp. 227–273, 1964. [69](#)
- [5] K. Stevens, “Matrix elements and operators equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions,” *PROCEEDINGS OF THE PHYSICAL SOCIETY OF LONDON SECTION A*, vol. 65, no. 387, pp. 209–215, 1952. [69](#)
- [6] S. Rosenkranz, A. Ramirez, A. Hayashi, R. Cava, R. Siddharthan, and B. Shastry, “Crystal-field interaction in the pyrochlore magnet  $Ho_2Ti_2O_7$ ,” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 87, pp. 5914–5916, MAY 1 2000. 44th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, SAN JOSE, CALIFORNIA, NOV 15-18, 1999. [9](#), [70](#)
- [7] M. Gingras, B. den Hertog, M. Faucher, J. Gardner, S. Dunsiger, L. Chang, B. Gaulin, N. Raju, and J. Greedan, “Thermodynamic and single-ion properties of  $Tb^{3+}$  within the collective paramagnetic-spin liquid state of the frustrated pyrochlore antiferromagnet  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 62, pp. 6496–6511, SEP 1 2000. [69](#), [70](#)
- [8] I. Mirebeau, P. Bonville, and M. Hennion, “Magnetic excitations in  $Tb_2Sn_2O_7$  and  $Tb_2Ti_2O_7$  as measured by inelastic neutron scattering,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 76, NOV 2007. [70](#)
- [9] V. V. Klekovkina and B. Z. Malkin, “Crystal Field and Magnetoelastic Interactions in  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *OPTICS AND SPECTROSCOPY*, vol. 116, pp. 849–857, JUN 2014. [70](#)
- [10] A. Bertin, Y. Chapuis, P. D. de Reotier, and A. Yaouanc, “Crystal electric field in the  $R_2Ti_2O_7$  pyrochlore compounds,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 24, JUN 27 2012. [70](#)

- [11] J. Zhang, K. Fritsch, Z. Hao, B. V. Bagheri, M. J. P. Gingras, G. E. Granroth, P. Jiramongkolchai, R. J. Cava, and B. D. Gaulin, “Neutron spectroscopic study of crystal field excitations in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 89, APR 14 2014. [70](#)
- [12] A. J. Princep, H. Walker, D. Adroja, D. Prabhakaran, and A. Boothroyd, “Crystal field states of Tb<sup>3+</sup> in the pyrochlore Spin Liquid Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> from neutron spectroscopy,” *arXiv 1501.04927*, 2015. [69](#), [70](#)
- [13] H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, C. Decorse, and G. Dhalenne, “Ising versus XY Anisotropy in Frustrated R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Compounds as “Seen” by Polarized Neutrons,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 103, JUL 31 2009. [70](#)
- [14] J. Gardner, A. Keren, G. Ehlers, C. Stock, E. Segal, J. Roper, B. Fak, M. Stone, P. Hammar, D. Reich, and B. Gaulin, “Dynamic frustrated magnetism in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at 50 mK,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 68, NOV 2003. [70](#)
- [15] Y. Chapuis, A. Yaouanc, P. D. de Reotier, C. Marin, S. Vanishri, S. H. Curnoe, C. Vaju, and A. Forget, “Evidence from thermodynamic measurements for a singlet crystal-field ground state in pyrochlore Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 82, SEP 2 2010. [75](#)
- [16] A. Yaouanc, P. D. de Reotier, Y. Chapuis, C. Marin, S. Vanishri, D. Aoki, B. Fak, L. P. Regnault, C. Buisson, A. Amato, C. Baines, and A. D. Hillier, “Exotic transition in the three-dimensional spin-liquid candidate Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 84, NOV 4 2011. [92](#)
- [17] E. Lhotel, C. Paulsen, P. D. de Reotier, A. Yaouanc, C. Marin, and S. Vanishri, “Low-temperature magnetization in geometrically frustrated Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 86, JUL 27 2012.
- [18] S. Legl, C. Krey, S. R. Dunsiger, H. A. Dabkowska, J. A. Rodriguez, G. M. Luke, and C. Pfleiderer, “Vibrating-Coil Magnetometry of the Spin Liquid Properties of Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 109, JUL 23 2012.
- [19] Y. Yasui, M. Kanada, M. Ito, H. Harashina, M. Sato, H. Okumura, K. Kakurai, and H. Kadowaki, “Static correlation and dynamical properties of Tb<sup>3+</sup>-moments in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - Neutron scattering study,” *JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN*, vol. 71, pp. 599–606, FEB 2002.
- [20] K. C. Rule, G. Ehlers, J. R. Stewart, A. L. Cornelius, P. P. Deen, Y. Qiu, C. R. Wiebe, J. A. Janik, H. D. Zhou, D. Antonio, B. W. Woytko, J. P. Ruff, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin, and J. S. Gardner, “Polarized inelastic neutron scattering of the partially ordered Tb(2)Sn(2)O(7),” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 76, DEC 2007.
- [21] K. C. Rule, G. Ehlers, J. S. Gardner, Y. Qiu, E. Moskvin, K. Kiefer, and S. Gerischer, “Neutron scattering investigations of the partially ordered pyrochlore Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 21, DEC 2 2009.

- [22] S. Petit, P. Bonville, I. Mirebeau, H. Mutka, and J. Robert, “Spin dynamics in the ordered spin ice Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 85, FEB 27 2012.
- [23] B. D. Gaulin, J. S. Gardner, P. A. McClarty, and M. J. P. Gingras, “Lack of evidence for a singlet crystal-field ground state in the magnetic pyrochlore Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 84, OCT 3 2011. [75](#)
- [24] H. Takatsu, H. Kadowaki, T. J. Sato, J. W. Lynn, Y. Tabata, T. Yamazaki, and K. Matsuhira, “Quantum spin fluctuations in the spin-liquid state of Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 24, FEB 8 2012.
- [25] L. Yin, J. S. Xia, Y. Takano, N. S. Sullivan, Q. J. Li, and X. F. Sun, “Low-Temperature Low-Field Phases of the Pyrochlore Quantum Magnet Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 110, MAR 25 2013.
- [26] K. Fritsch, K. A. Ross, Y. Qiu, J. R. D. Copley, T. Guidi, R. I. Bewley, H. A. Dabkowska, and B. D. Gaulin, “Antiferromagnetic spin ice correlations at (1/2,1/2,1/2) in the ground state of the pyrochlore magnet Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 87, MAR 11 2013. [70](#), [92](#), [103](#), [110](#)
- [27] B. den Hertog and M. Gingras, “Dipolar interactions and origin of spin ice in Ising pyrochlore magnets,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 84, pp. 3430–3433, APR 10 2000. [71](#)
- [28] Y. Kao, M. Enjalran, A. Del Maestro, H. Molavian, and M. Gingras, “Understanding paramagnetic spin correlations in the spin-liquid pyrochlore Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 68, NOV 2003. [71](#), [97](#)
- [29] J. Gardner, B. Gaulin, A. Berlinsky, P. Waldron, S. Dunsiger, N. Raju, and J. Greedan, “Neutron scattering studies of the cooperative paramagnet pyrochlore Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 64, DEC 1 2001. [71](#), [75](#), [111](#)
- [30] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, M. K. Haas, and R. J. Cava, “Power-Law Spin Correlations in the Pyrochlore Antiferromagnet Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 109, JUL 3 2012. [71](#), [72](#), [74](#), [77](#), [83](#), [84](#), [88](#), [97](#), [98](#), [109](#), [110](#)
- [31] J. P. C. Ruff, B. D. Gaulin, J. P. Castellán, K. C. Rule, J. P. Clancy, J. Rodriguez, and H. A. Dabkowska, “Structural fluctuations in the spin-liquid state of Tb(2)Ti(2)O(7),” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 99, DEC 7 2007. [71](#), [112](#)
- [32] J. P. C. Ruff, Z. Islam, J. P. Clancy, K. A. Ross, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. A. Dabkowska, A. D. Dabkowski, and B. D. Gaulin, “Magnetoelastics of a Spin Liquid: X-Ray Diffraction Studies of Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Pulsed Magnetic Fields,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 105, AUG 13 2010. [112](#)



- [33] I. Mirebeau and I. Goncharenko, “Spin ice and spin liquid under pressure up to 8.6 GPa: A powder neutron diffraction study of R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R = Tb, Ho),” *PHYSICA B-CONDENSED MATTER*, vol. 350, pp. 250–253, JUL 15 2004. 3rd European Conference on Neutron Scattering (ECNS 2003), Montpellier, FRANCE, SEP 03-06, 2003. [112](#)
- [34] O. Ofer, A. Keren, and C. Baines, “Lack of static lattice distortion in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 19, APR 11 2007. International Conference on Highly Frustrated Magnetism, Osaka Univ, Ichon Kaikan, Osaka, JAPAN, AUG 15-19, 2006. [71](#), [112](#)
- [35] B. G. Ueland, J. S. Gardner, A. J. Williams, M. L. Dahlberg, J. G. Kim, Y. Qiu, J. R. D. Copley, P. Schiffer, and R. J. Cava, “Coexisting magnetic order and cooperative paramagnetism in the stuffed pyrochlore Tb<sub>2+x</sub>Ti<sub>2-2x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 81, FEB 2010. [72](#)
- [36] C. Henley, “Power-law spin correlations in pyrochlore antiferromagnets,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 71, JAN 2005. [74](#), [110](#)
- [37] P. Bonville, I. Mirebeau, A. Gukasov, S. Petit, and J. Robert, “Tetragonal distortion yielding a two-singlet spin liquid in pyrochlore Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 84, NOV 10 2011. [75](#)
- [38] S. H. Curnoe, “Structural distortion and the spin liquid state in Tb(2)Ti(2)O(7),” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 78, SEP 2008. [75](#)
- [39] O. Benton, O. Sikora, and N. Shannon, “Seeing the light: Experimental signatures of emergent electromagnetism in a quantum spin ice,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 86, AUG 30 2012. [77](#)
- [40] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, and S. T. Bramwell, “Magnetic Coulomb Phase in the Spin Ice Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *SCIENCE*, vol. 326, pp. 415–417, OCT 16 2009. [79](#)
- [41] J. Robert, B. Canals, V. Simonet, and R. Ballou, “Propagation and ghosts in the classical kagome antiferromagnet,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 101, SEP 12 2008. [79](#)
- [42] P. H. Conlon and J. T. Chalker, “Spin Dynamics in Pyrochlore Heisenberg Antiferromagnets,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 102, JUN 12 2009. [79](#)
- [43] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, H. Mutka, J. Ollivier, M. Ruminy, U. Stuhr, O. Zakharko, L. Bovo, A. Cervellino, M. K. Haas, and R. J. Cava, “Magnetoelastic Excitations in the Pyrochlore Spin Liquid Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 112, JAN 8 2014. [87](#), [88](#), [112](#)
- [44]
- [45] H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, and G. Dhalle, “Field-Induced Spin-Ice-Like Orders in Spin Liquid Tb(2)Ti(2)O(7),” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 101, NOV 7 2008. [89](#)

- [46] J. Champion, A. Wills, T. Fennell, S. Bramwell, J. Gardner, and M. Green, “Order in the Heisenberg pyrochlore: The magnetic structure of Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 64, OCT 1 2001. [92](#)
- [47] J. Stewart, G. Ehlers, A. Wills, S. Bramwell, and J. Gardner, “Phase transitions, partial disorder and multi-k structures in Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 16, pp. L321–L326, JUL 21 2004. [92](#)
- [48] I. Mirebeau, A. Apetrei, J. Rodriguez-Carvajal, P. Bonville, A. Forget, D. Colson, V. Glazkov, J. Sanchez, O. Isnard, and E. Suard, “Ordered spin ice state and magnetic fluctuations in Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 94, JUN 24 2005. [94](#), [110](#)
- [49] S. Guitteny, J. Robert, P. Bonville, J. Ollivier, C. Decorse, P. Steffens, M. Boehm, H. Mutka, I. Mirebeau, and S. Petit, “Anisotropic Propagating Excitations and Quadrupolar Effects in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 111, AUG 20 2013. [98](#), [103](#), [104](#), [109](#)
- [50] “International tables for crystallography,” *IUCR*, vol. A, no. 7.1, pp. 112–717, 2006. [98](#), [99](#)
- [51] C. L. Henley, “The “Coulomb Phase” in Frustrated Systems,” in *ANNUAL REVIEW OF CONDENSED MATTER PHYSICS, VOL 1* (Langer, JS, ed.), vol. 1 of *Annual Review of Condensed Matter Physics*, pp. 179–210, 4139 EL CAMINO WAY, PO BOX 10139, PALO ALTO, CA 94303-0897 USA: ANNUAL REVIEWS, 2010. [103](#), [109](#)
- [52] D. Garanin and B. Canals, “Classical spin liquid: Exact solution for the infinite-component antiferromagnetic model on the kagome lattice,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 59, pp. 443–456, JAN 1 1999. [110](#)
- [53] M. Taillefumier, J. Robert, C. L. Henley, R. Moessner, and B. Canals, “Semiclassical spin dynamics of the antiferromagnetic Heisenberg model on the kagome lattice,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 90, AUG 19 2014. [110](#)
- [54] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, “Effective ionic radii in oxides and fluorides,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 25, pp. 925–946, May 1969. [112](#)
- [55] G. Gehring and K. Gehring, “Cooperative Jahn-Teller Effects,” *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, vol. 38, no. 1, pp. 1+, 1975. [113](#)
- [56] S. Petit, P. Bonville, J. Robert, C. Decorse, and I. Mirebeau, “Spin liquid correlations, anisotropic exchange, and symmetry breaking in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 86, NOV 5 2012. [113](#)

# Chapitre 4

## Le composé Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Echantillons</b> . . . . .	<b>120</b>
<b>4.2</b>	<b>Anisotropie</b> . . . . .	<b>121</b>
4.2.1	Mesures de susceptibilité locale . . . . .	121
4.2.2	Etude du champ cristallin . . . . .	124
<b>4.3</b>	<b>Mesures macroscopiques : Aimantation et Susceptibilité</b> . . . . .	<b>127</b>
<b>4.4</b>	<b>Mesures sous champ - dans la direction 1-10</b> . . . . .	<b>133</b>
4.4.1	Structure induite sous champ . . . . .	133
4.4.2	Le diffus . . . . .	141
4.4.3	Le mode inélastique à 1meV . . . . .	144
<b>4.5</b>	<b>Mesures sous champ - dans la direction 111</b> . . . . .	<b>148</b>
4.5.1	Structure induite sous champ . . . . .	148
<b>4.6</b>	<b>Mesures en champ nul</b> . . . . .	<b>151</b>
4.6.1	Le diffus inélastique . . . . .	151
4.6.2	Le diffus intégré en énergie . . . . .	153
4.6.3	Les fluctuations de basse énergie . . . . .	156
4.6.4	Le mode inélastique à 5meV . . . . .	158
<b>4.7</b>	<b>Résumé - discussion</b> . . . . .	<b>159</b>
<b>4.8</b>	<b>Références</b> . . . . .	<b>161</b>

---

## 4.1 Echantillons

Les échantillons polycristallins ont été synthétisés par réaction à l'état solide à partir des oxydes simples. Des quantités stoechiométriques de  $Pr_6O_{11}$  et  $ZrO_2$  ont été soigneusement mélangées et broyées ensemble. La pureté des poudres de départ est de minimum 99.9 % et peut aller jusqu'à 99.999 %. Le mélange des poudres de départ est compacté sous forme de pastilles et plusieurs traitements thermiques sont réalisés sous air, à des températures comprises entre 1200°C et 1500°C, sur des durées de 48 à 96 h. Entre chaque traitement thermique les pastilles sont de nouveau soigneusement broyées et recomptées. L'avancement de la synthèse est suivi par diffraction de rayons X. Comme dans le cas de  $Tb_2Ti_2O_7$ , les échantillons monocristallins ont été synthétisés par la méthode de la "zone fondue verticale" (zone flottante ou fusion de zone).  $Pr_2Zr_2O_7$  a une température de fusion supérieure à 2000 °C ce qui requiert un matériel particulier : il a été synthétisé à Warwick par Monica Ciomaga-Hatnean, dans le groupe Supraconductivité et Magnétisme du Département de Physique de l'Université de Warwick en utilisant un four à quatre-miroirs (4x3kW), avec des lampes en xénon, modèle CSI FZ-T-12000-X-VI-VP.

Des études récentes ont montré que, dans les composés contenant du praséodyme, il existe un mélange des ions  $Pr^{4+}$  et  $Pr^{3+}$  et que, en jouant sur l'atmosphère et la température de synthèse, il est possible de favoriser un certain état d'oxydation. Le changement de l'état d'oxydation des ions de praséodyme peut être généralement corrélé avec un changement de la couleur du composé. Les composés contenant des ions  $Pr^{3+}$  ont, en général, une couleur verte, alors que la présence des ions  $Pr^{4+}$ , même en très faible quantité, entraîne un changement de couleur (du vert au marron).

Ainsi pour le composé  $Pr_2Zr_2O_7$  les croissances sont conduites soit sous une atmosphère oxydante (sous air - à la pression atmosphérique - ou sous oxygène - à une pression de 1 à 4 bars), soit sous une atmosphère réductrice (argon de très haute pureté sous une pression d'environ 2 bars), et à des vitesses d'environ 10-15mm/h. Dans le premier cas, les cristaux obtenus ont une couleur marron, associée avec la présence des ions  $Pr^{4+}$ , tandis que le choix d'une atmosphère réductrice favorise la réduction des ions  $Pr^{4+}$  en ions  $Pr^{3+}$ . Le même changement de couleur est observé lorsque l'on recuit sous une atmosphère réductrice les cristaux bruts obtenus lors des croissances cristallines effectuées sous air ou oxygène [1] (voir figure 4.1). De la même manière, nous avons aussi travaillé avec une poudre verte et une poudre marron.

Comme pour  $Tb_2Ti_2O_7$ , avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail de thèse, on rappelle quelques caractéristiques des ions  $Pr^{3+}$  dont on étudie le magnétisme dans  $Pr_2Zr_2O_7$ . Cet ion est un ion de configuration électronique  $[Xe] 5d0 6s0 4f2$  ( $S = 1$ ,  $L = 5$ ,  $J = 4$ , soit une configuration  $^3H_4$ ); c'est un ion non-Kramers ( $g_{\perp} = 0$ ) de 56 électrons. Le facteur de Landé correspondant est  $g_J = \frac{4}{5}$ .

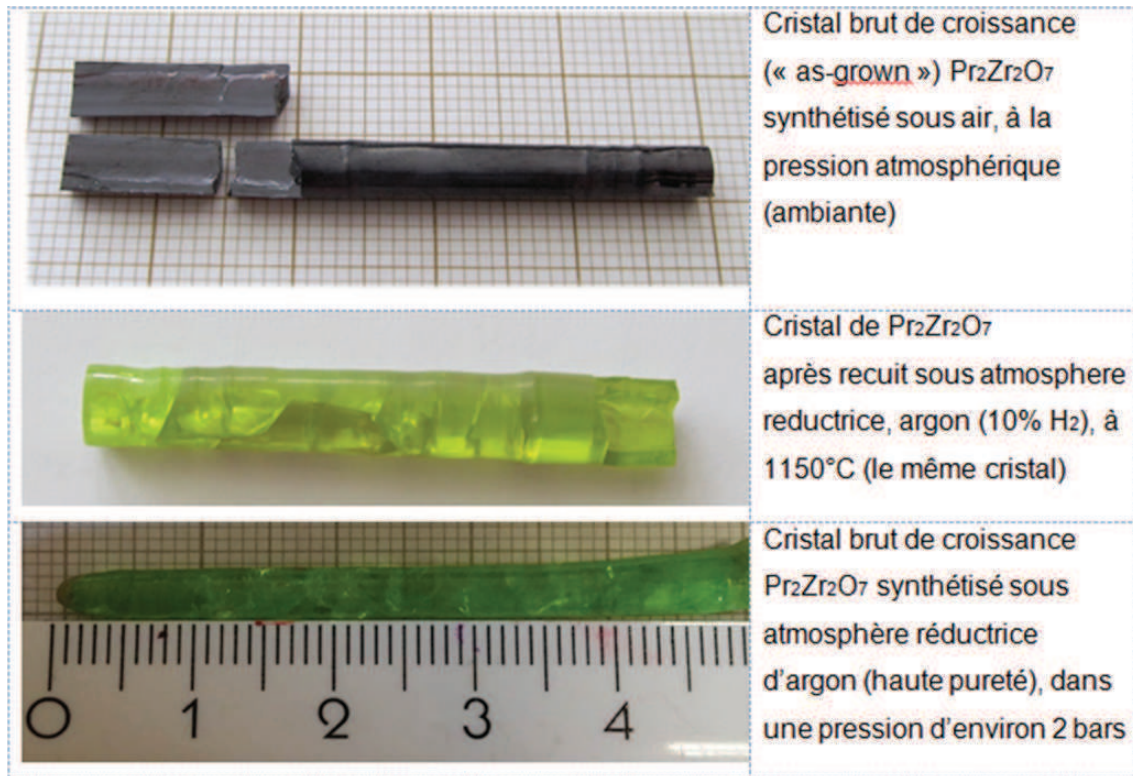


Figure 4.1: Photographies des différents cristaux de  $Pr_2Zr_2O_7$  mesurés

## 4.2 Anisotropie

La frustration magnétique résulte de la rencontre au sein d'un composé d'un réseau, d'une anisotropie des moments magnétiques et d'un jeu d'interactions conduisant à une situation où toutes ces interactions ne peuvent être satisfaites en même temps. Connaissant le réseau sur lequel sont situés les moments magnétiques, il est nécessaire d'étudier en premier lieu l'anisotropie des moments magnétiques pour ensuite pouvoir comprendre la compétition entre les différentes interactions et la dynamique qui en résulte. Nous allons donc dans un premier temps tenter de caractériser au mieux cette anisotropie par des mesures de susceptibilité locale et l'étude du champ cristallin des ions  $Pr^{3+}$  dans  $Pr_2Zr_2O_7$ .

### 4.2.1 Mesures de susceptibilité locale

Les mesures de susceptibilité locale ont été faites sur le spectromètre 6T2 (LLB) pour une gamme de champ allant de 0.5 à 6 T à des températures de 2 à 250 K. Il s'agit de mesures de diffraction en neutrons polarisés. L'intensité des pics mesurés est ajustée au moyen du programme CHILSQ.

Du fait de l'existence de 4 repères locaux non colinéaires dans le réseau pyrochlore, il est impossible d'obtenir directement la susceptibilité magnétique de chaque site par des mesures macroscopiques. L'utilisation de la diffraction par neutrons polarisés permet quant à elle de remon-

ter à ces informations en faisant deux hypothèses. La première, donnée par le réseau, est que la symétrie sur chaque site est uniaxiale. Le tenseur de susceptibilité magnétique peut alors s'écrire dans le repère local, défini par l'axe reliant le centre du tétraèdre au sommet sur lequel se trouve l'ion considéré (composante //) et le plan perpendiculaire à cet axe (composantes  $\perp$ ), on a :

$$\chi_{ij} = \begin{pmatrix} \chi_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\perp} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

On considère ici que la susceptibilité du moment magnétique est la même dans toutes les directions du plan XY.

Par ailleurs, une deuxième hypothèse à prendre en compte est que l'aimantation du matériau varie linéairement avec le champ :

$$M_i = \chi_{ij} H_j \quad \text{où } i, j = x, y, z \quad (4.2)$$

Pour ce faire, on adapte la température de mesure au champ auquel on travaille afin de rester toujours dans la partie linéaire de l'aimantation. Par exemple, à 2K, on peut travailler avec un champ magnétique appliqué de 1 T ou moins (voir figure 4.2). On voit que si on reconstruit l'aimantation totale à partir des mesures de diffraction aux neutrons, ces résultats sont cohérents avec les mesures macroscopiques d'aimantation.

Les courbes de  $\chi_{\perp}$  et  $\chi_{//}$  obtenues sont présentées figure 4.2. Ces mesures ont été faites sur plusieurs des échantillons de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> étudiés (provenant de différentes synthèses) et sont reproduites d'un échantillon à l'autre. Ces résultats sont donc robustes à la présence de faibles concentrations d'impuretés et ne dépendent pas du cristal étudié.

On trace sur le même graphique la réponse le long des axes locaux et dans le plan XY en échelle logarithmique. On voit sur la figure de gauche que la réponse magnétique des ions dans le matériau selon les axes locaux est plusieurs centaines de fois plus grande que celle dans les plans XY ( $\frac{\chi_{//}}{\chi_{\perp}} > 100$  (les valeurs obtenues par l'ajustement donnent  $\approx 1000$ ). Cette mesure, qui est une observation directe de l'anisotropie des moments magnétiques dans Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, permet de conclure que ceux-ci sont fortement uniaxiaux (Ising) et contraints le long des axes locaux  $\langle 111 \rangle$ .

Il est intéressant de comparer le comportement de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> avec celui d'une autre potentielle glace de spin quantique, Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, et de leur homologue classique Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [2]. On rassemble les courbes de susceptibilité locale des trois échantillons figure 4.3.

On voit alors que le rapport entre la susceptibilité magnétique le long des axes locaux et celle dans le plan XY est du même ordre de grandeur pour Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ces deux composés sont donc fortement Ising, au contraire de Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pour lequel les moments magnétiques sont moins contraints à rester le long des axes  $\langle 111 \rangle$ . Ceci est une caractéristique qui est aussi visible dans le schéma de CEF.



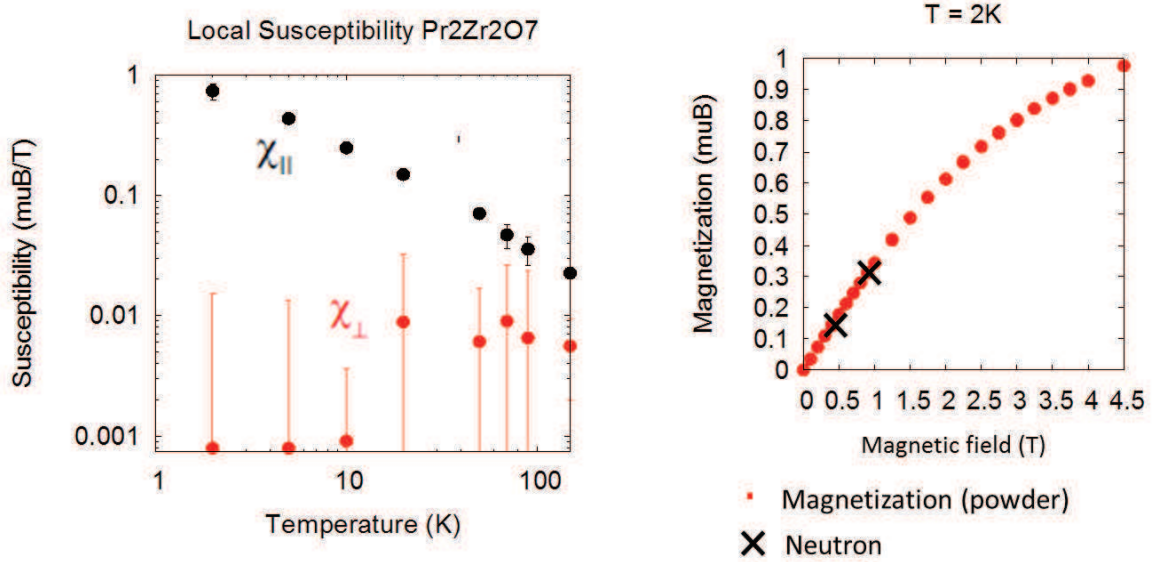


Figure 4.2: a) Susceptibilité locale des ions  $Pr^{3+}$  dans  $Pr_2Zr_2O_7$  b) Mesure d'aimantation de  $Pr_2Zr_2O_7$ .

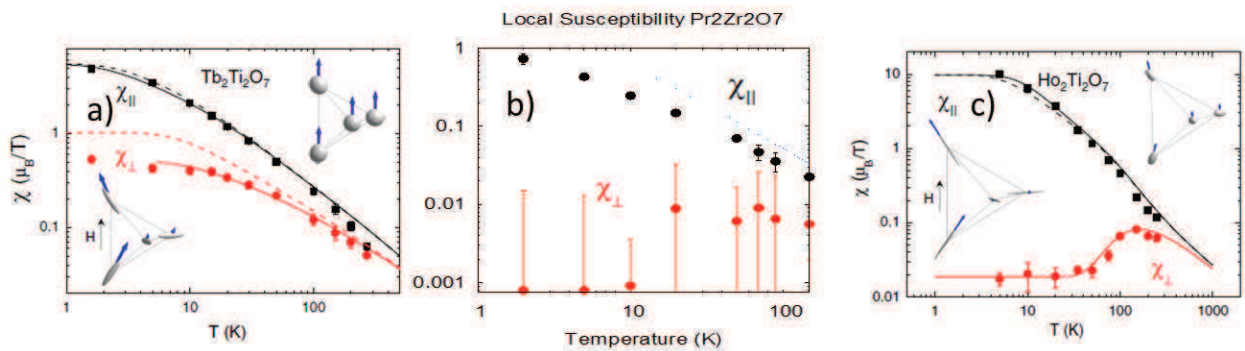


Figure 4.3: a) Susceptibilité locale des ions  $Tb^{3+}$  dans  $Tb_2Ti_2O_7$  [2] b) des ions  $Pr^{3+}$  dans  $Pr_2Zr_2O_7$  et c) des ions  $Ho^{3+}$  dans  $Ho_2Ti_2O_7$  [2].

### 4.2.2 Etude du champ cristallin

Les coefficients de CEF de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ont été calculés par Kimura & al [3]. Ils ont été déduits de l'ajustement simultané de mesures inélastiques de neutrons sur monocristaux dans le plan (h -h 0, 11 -2l) et de la courbe de susceptibilité magnétique à haute température. Ces données expérimentales sont reproduites figure 4.4 (a). Les B<sub>m</sub><sup>n</sup> associés sont reportés au tableau 4.1.

Table 4.1: Paramètres de champ cristallin rapportés pour Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [3](meV)

B <sub>0</sub> <sup>2</sup>	B <sub>0</sub> <sup>4</sup>	B <sub>0</sub> <sup>6</sup>	B <sub>3</sub> <sup>4</sup>	B <sub>3</sub> <sup>6</sup>	B <sub>6</sub> <sup>6</sup>
-0.928	-0.0362	0.000664	0.295	-0.00228	0.00435

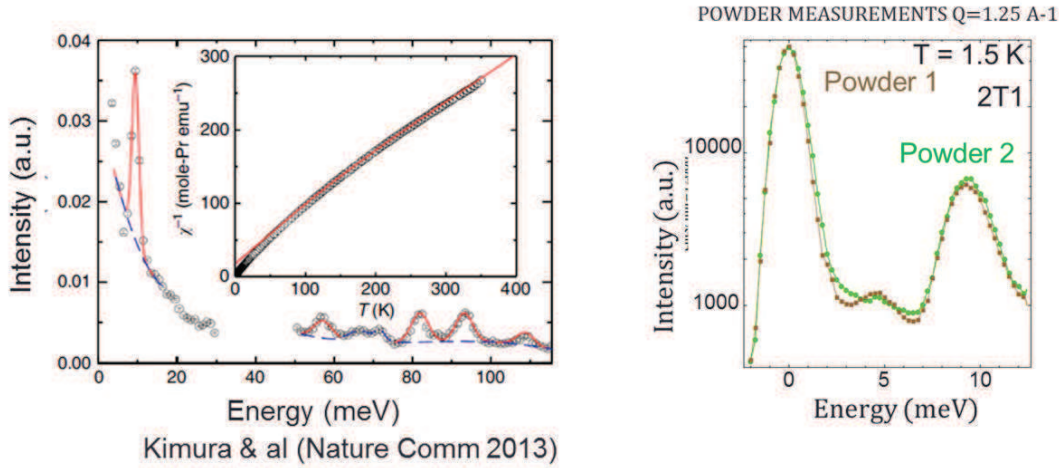


Figure 4.4: a) Mesure inélastique de neutron : les modes de CEF sont ajustés par des gaussiennes rouges (les modes bleus sont associés à des phonons) [3]. En insert, la courbe de susceptibilité magnétique et son ajustement au moyen des paramètres de CEF indiqués au tableau 4.1 b) Mesure de diffusion inélastique de neutrons : étude des plus basses énergies sur poudres.

Les mesures publiées par Kimura & al. couvrent une grande gamme en énergie, néanmoins, l'observation d'un bruit de fond quasi-élastique très intense de quelques dizaines de meV de largeur nous a conduit à reproduire cette mesure en se concentrant sur le signal inélastique de basse énergie, les premiers niveaux de champ cristallin étant primordiaux pour étudier l'état fondamental du système. Nous avons effectué ces mesures sur nos deux poudres de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (verte et marron) sur le spectromètre 2T à 1.5 K. Les courbes obtenues sont présentées figure 4.4 (b). Nous obtenons bien un niveau à 9.5 meV mais pas d'autre pic pouvant clairement être associé à un mode de CEF dans la gamme d'énergie 0-12 meV. On note la présence d'un léger signal vers 5 meV dont les propriétés sont discutées à la fin de ce chapitre (paragraphe 4.6.4).

La diagonalisation de l'Hamiltonien de CEF avec les B<sub>m</sub><sup>n</sup> présentés au tableau 4.1 conduit à l'obtention

des fonctions d'onde des états propres de cet Hamiltonien et des valeurs propres associées et donc au schéma énergétique de CEF de  $Pr_2Zr_2O_7$ . Celui-ci est reporté figure 4.5 en regard des schémas de  $Tb_2Ti_2O_7$  et  $Ho_2Ti_2O_7$ . On voit que le niveau fondamental de  $Pr_2Zr_2O_7$  est un doublet magnétique, comme c'est le cas dans les deux autres composés. Le moment de ce doublet est de  $2.5\mu_B$ . Par contre le premier niveau excité à 9.5 meV est un état singulet (comme cela a été observé dans d'autres composés à base de praseodyme REF). La valeur élevée du gap en énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau excité est bien supérieure à celle du gap dans  $Tb_2Ti_2O_7$  et permet de considérer le doublet fondamental comme bien isolé. Ceci justifie l'utilisation de l'approximation de pseudo-spin  $\frac{1}{2}$  dans l'étude de  $Pr_2Zr_2O_7$ , comme c'est le cas aussi pour  $Ho_2Ti_2O_7$ . Ceci est cohérent avec l'anisotropie mesurée en susceptibilité locale. En effet, l'anisotropie des trois doublets fondamentaux est uniaxiale, et on voit que les deux composés très anisotropes sont ceux pour lesquels le niveau fondamental est le mieux protégé du reste du schéma de CEF.

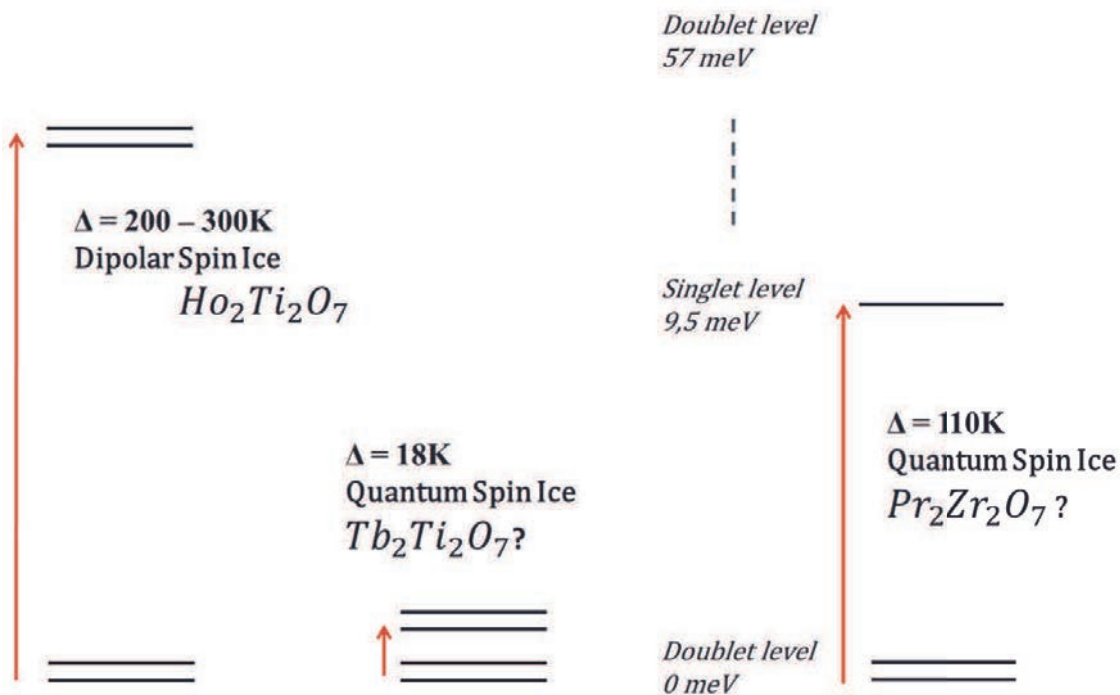


Figure 4.5: Schémas énergétiques de CEF de trois composés pyrochlores aux ions magnétiques Non Kramers. De gauche à droite,  $Ho_2Ti_2O_7$ ,  $Tb_2Ti_2O_7$  et  $Pr_2Zr_2O_7$ .

Par ailleurs, les mesures de susceptibilité magnétique locale, tout comme les mesures macroscopiques d'aimantation peuvent servir de point de comparaison pour valider des propositions de schéma de champ cristallin.

Le principe du calcul est simple. Dans le cas d'une simulation ne prenant pas en compte l'échange,

on diagonalise un Hamiltonien de type :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = \sum_{k,q} B_q^k O_q^k + g_J \mu_B \vec{h} \cdot \vec{J} \quad (4.3)$$

Une fois les fonctions d'onde de l'état fondamental déterminées, il suffit de calculer le moment à une température donnée au site  $j$  :

$$\langle \vec{J} \rangle = \sum_i \frac{\langle \psi_i | \vec{J} e^{-\beta H} | \psi_i \rangle}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (4.4)$$

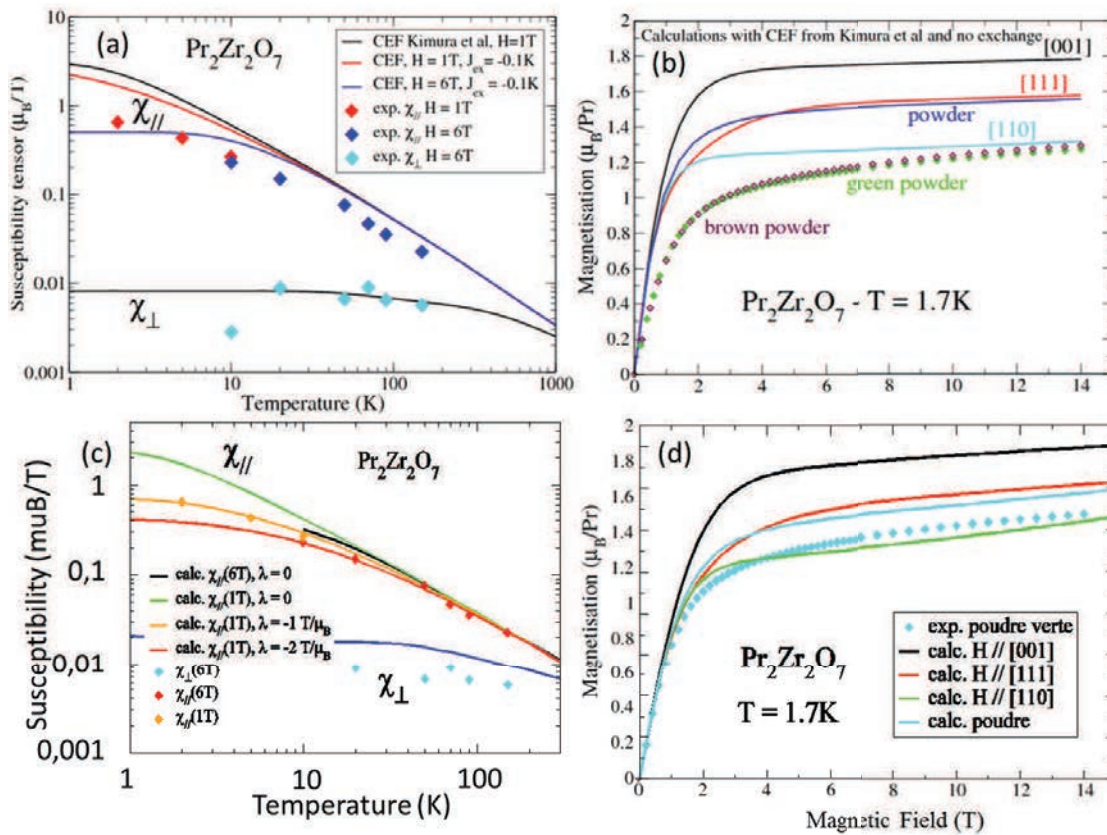


Figure 4.6: Comparaison des courbes expérimentales et calculées dans Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a) Courbes de susceptibilité locale et calcul correspondant obtenu avec un modèle prenant en compte les paramètres de CEF de la Ref [3] sans interaction d'échange b) Calcul de l'aimantation dans les directions [1 1 0], [1 1 1] et [1 0 0] et moyenne de poudre comparées aux mesures d'aimantation sur poudre à 1.7K. (c) et (d) Même comparaison mais en prenant les états de spin-orbite excités dans les simulations P. Bonville.

L'aimantation est alors la projection de ce moment dans la direction du champ :  $M = \sum_n \frac{\vec{m}_n \cdot \vec{h}}{|\vec{h}|}$  où  $\vec{h}$  est le champ magnétique extérieur,  $\vec{m}_n$  le moment magnétique au site  $n$  et  $M$  l'aimantation. Les calculs d'aimantation et de susceptibilité locale à partir des coefficients de champ cristallin proposé par Kimura & al [3] sont présentés figure 4.6 (a) et (b). Ces calculs ne prennent en compte

que l'état de spin-orbite fondamental  $^3H_4$  et sont obtenus sans introduire d'échange. Ils montrent une tendance semblable à celle observée dans les courbes expérimentales d'aimantation et de susceptibilité mais surestime énormément le moment à saturation (de plus de 20 %). Pour mieux reproduire les données, il semble qu'il faille diminuer le moment du doublet fondamental. Ceci est possible en prenant en compte les états excités de spin-orbite de  $Pr^{3+}$  dans le multiplet fondamental. Pierre Bonville a effectué des calculs prenant en compte ces états dans le cas des pyrochlores grâce au programme SPECTRE de Boothroyd [4]. Ce programme permet d'ajuster les paramètres de champ cristallin et de calculer ensuite certaines grandeurs associées au système. Avec ces paramètres, les niveaux de plus haute énergie (93 et 109 meV) changent de multiplicité : on passe d'une combinaison *singulet–doublet* à *doublet–singulet*. Les calculs d'aimantation et de susceptibilité locale ainsi obtenus sont présentés à la figure 4.6 (c) et (d). On constate un bien meilleur accord avec l'expérience et, en particulier, l'aimantation et le terme prépondérant de la susceptibilité locale ( $\chi_{ll}$ ) sont mieux pris en compte.

A ce niveau, nous avons donc pu mettre en évidence de manière directe une forte anisotropie uniaxiale des moments magnétiques des ions  $Pr^{3+}$  dans  $Pr_2Zr_2O_7$ . Nos mesures de champ cristallin à basse énergie (moins de 15 meV d'énergie transférée) sont en accord avec celles publiées par Kimura & al. [3] et ne nous ont pas permis de proposer de nouveaux paramètres de champ cristallin. Les simulations confrontant nos mesures aux paramètres publiés montrent que l'étude du CEF dans  $Pr_2Zr_2O_7$  semble nécessiter la prise en compte de termes excités de spin-orbite tel que le permet le programme SPECTRE.

Les mesures de susceptibilité locale ayant permis d'observer le caractère très Ising des moments magnétiques dans  $Pr_2Zr_2O_7$ , nous allons nous concentrer sur les interactions liant les moments magnétiques dans ce pyrochlore. Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur les mesures macroscopiques d'aimantation que nous avons déjà rapidement abordées. Ensuite, nous tenterons de mieux caractériser le type d'échange en jeu dans nos échantillons par l'étude des structures, diffus et excitations induits par l'application d'un champ magnétique extérieur. Celles-ci devraient nous permettre de mieux comprendre les données mesurées en champ nul et présentées dans la dernière section de ce chapitre.

### 4.3 Mesures macroscopiques : Aimantation et Susceptibilité

Pour les mesures d'aimantation, nous remercions Elsa Lhotel (Institut Néel, CNRS) et Pierre Bonville (SPEC, CEA Saclay). Elsa Lhotel nous a fourni des mesures (SQUID) sur les deux poudres (verte et marron) et les deux types de mono-cristaux (synthèse 3 sans traitement et synthèse 3 2ème traitement  $Ar + H_2$ ) pour des champs magnétiques appliqués allant de 0 à 9T et des températures descendant jusqu'à 60 mK. Pierre Bonville nous a fourni des mesures (VSM) sur les poudres et mono-cristaux pour des champs magnétiques appliqués allant de 0 à 12T et des températures pouvant descendre jusqu'à 1.7K.



L'ajustement de la courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  (figure 4.7 (b)) conduit à l'obtention d'une température de Curie - Weiss  $\Theta_{CW}$  légèrement anti-ferromagnétique de l'ordre de -0.25 K (autour de -1.4 K pour Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> selon Ref.[3]). Néanmoins, l'observation de ces courbes montre que les interactions à basse température tendent à restaurer du ferromagnétisme. En effet, à basse température, on note l'existence d'une légère inflexion dans la pente de la courbe qui passe sous la droite de l'ajustement linéaire permettant d'obtenir  $\Theta_{CW}$ . La détermination de cette température de Curie-Weiss nécessite d'être dans le régime de Curie, c'est-à-dire dans une gamme de température où la susceptibilité est inversement proportionnelle à la température. Les mesures de  $M = f(H/T)$  (figure 4.7 (a)) de 95 mK à 4K montrent que cela n'est pas vrai jusqu'à 4K (les courbes mesurées à différentes températures ne sont pas superposables) et font donc s'interroger sur l'exactitude de la  $\Theta_{CW}$  ainsi déterminée.

La figure 4.7 (c) présente les courbes  $M = f(H)$  mesurées sur un monocristal vert dans les directions [111], [110] et [1 0 0]. L'observation de ces courbes ne permet pas de déceler la présence d'un plateau d'aimantation à haut champ mais mène à constater un ralentissement de la montée de l'aimantation avec le champ par rapport aux prédictions théoriques calculées sans échange, même en appliquant un facteur d'échelle pour ajuster la valeur du moment à saturation. Par ailleurs, pour les valeurs mesurées au plus fort champ et donc les plus proches du moment à saturation, on n'obtient pas les valeurs attendues dans une configuration glace de spin pour les rapports entre les moments à saturation pour les différentes directions mesurées. En effet, pour un pyrochlore aux moments magnétiques Ising, on attend, dans la direction [100]:

$$M[1,0,0] = \frac{1}{\sqrt{3}} m[(1,0,0).(1,1,1) + (1,0,0).(1,-1,-1) + (1,0,0).(1,-1,1) + (1,0,0).(1,1,-1)] \frac{1}{4} \quad (4.5)$$

$$M[1,0,0] = \frac{m}{\sqrt{3}} \quad (4.6)$$

dans la direction [1, 1, 0]:

$$M[1,1,0] = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2}} m[(1,1,0).(1,1,1) + (1,1,0).(1,1,-1) + (1,1,0).(1,-1,1) + (1,1,0).(1,-1,-1)] \frac{1}{4} \quad (4.7)$$

$$M[1,1,0] = \frac{m}{\sqrt{6}} \quad (4.8)$$

dans la direction [1, 1, 1]:

$$M[1,1,1] = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{3}} m[(1,1,1).(1,1,1) + (1,1,1).(1,1,-1) + (1,1,1).(1,-1,1) + (1,1,1).(-1,1,1)] \frac{1}{4} \quad (4.9)$$

$$M[1,1,1] = \frac{m}{2} \quad (4.10)$$

où  $M$  est l'aimantation par ions magnétique (en  $\mu_B$ ) et  $m$  le moment magnétique sur chaque ion magnétique (en  $\mu_B$ ). Ainsi  $\frac{I_{[100]}}{I_{[111]}} = 1.1$  au lieu de  $\frac{2}{\sqrt{3}} \approx 1.15$  et  $\frac{I_{[100]}}{I_{[110]}} = 1.2$  au lieu de  $\sqrt{2} \approx 1.4$ .



La même observation du ralentissement de la montée de l'aimantation avec le champ se fait sur les mesures de poudres (verte et marron) - voir figure 4.6 (b). On observe sur cette figure que d'une part la courbe bleue (correspondant à l'aimantation calculée pour une poudre) atteint un plateau pour une valeur de l'aimantation plus élevée que les mesures expérimentales sur poudre (en points marron, pour la poudre marron, et verts, pour la courbe verte) :  $\approx 1.6 \mu_B/Pr$  à 14 T pour le calcul contre 1.3 pour l'expérience. D'autre part, si on compare les pentes à l'origine, le calcul montre une montée plus "rapide" de l'aimantation :  $1 \mu_B/Pr/T$  contre 0.7 pour  $T = 1.7K$ . Bien évidemment, les mêmes observations se lisent dans les courbes de susceptibilité (voir figure 4.6 (a)). Les courbes calculées montrent que l'ajout d'un terme d'échange isotrope antiferromagnétique (courbes rouge -calcul à  $H = 1T$  - et bleue -calcul à  $H = 6T$ ) permet un meilleur accord du modèle avec les données expérimentales à basse température sans toutefois parvenir à un très bon ajustement. Pour comprendre cette figure, on rappelle que pour que les mesures de susceptibilité aient un sens, on doit rester dans la gamme "champ-température" pour laquelle l'aimantation est linéaire. Quand on regarde la figure 4.6 (b), on voit que pour une température de 1.7 K, une mesure à 1T correspond à cette "zone linéaire". A 6T par contre, on est dans la zone "saturée". Le calcul de la susceptibilité à 6T ne peut donc être comparé aux points à basse température. Ainsi pour des valeurs de température inférieure à 10K, on comparera préférentiellement les données au calcul effectué pour un champ appliqué de 1T et on prendra le calcul à 6T pour les températures supérieures.

Nous avons donc vu que les mesures d'aimantations signalent un comportement légèrement antiferromagnétique du composé de par la température de Curie-Weiss et le ralentissement dans la montée de l'aimantation par rapport aux calculs ne prenant pas de terme d'interaction d'échange en compte. Dans les mesures de susceptibilité locale, l'ajout d'un terme d'échange antiferromagnétique isotrope permet d'améliorer l'accord aux données sans être complètement satisfaisant. Il faut sans doute alors d'une part améliorer les ajustements des paramètres de champ cristallin et d'autre part s'intéresser à des modèles faisant intervenir un échange anisotrope.

Par ailleurs, une autre façon de "ralentir" la montée de l'aimantation est de faire intervenir un terme de mélange des fonctions d'onde du doublet de champ cristallin. Un rapide calcul d'ajustement de l'aimantation au moyen d'un modèle ne couplant que les états du doublet fondamental de CEF entre eux permet de montrer que ce mélange intervient bien sur la valeur à laquelle l'aimantation atteint la saturation sans changer la valeur du moment à saturation.

En effet, les trois états de plus basse énergie de CEF dans  $Pr_2Zr_2O_7$  s'écrivent dans la base des  $|J\rangle$

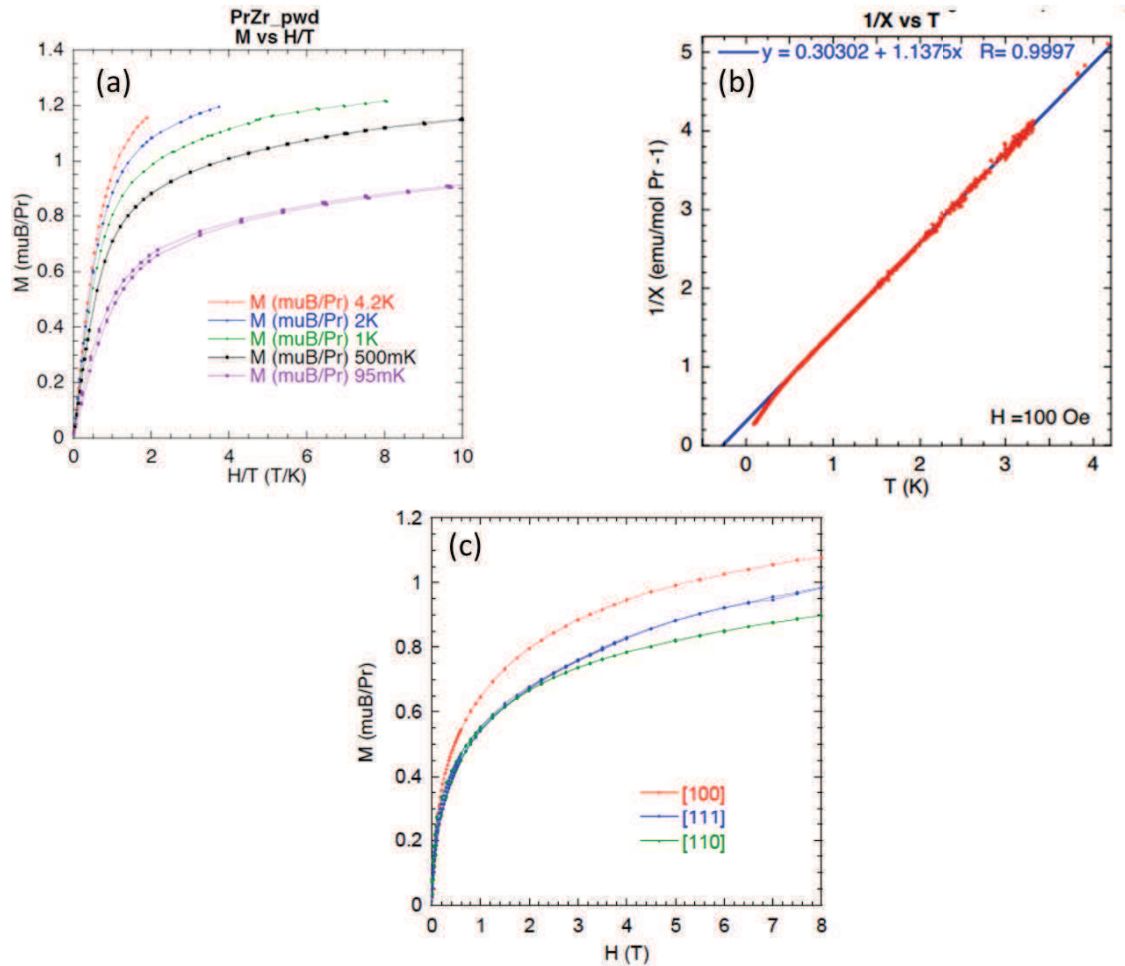


Figure 4.7: Mesures macroscopiques dans  $Pr_2Zr_2O_7$  (a) Courbes  $M = f(H/T)$  pour des températures allant de 95 mK à 4.2K effectuées sur la poudre verte. Le comportement attendu pour ce type de courbes est qu'elles doivent se superposer à partir de la température à laquelle les interactions d'échange ne sont plus dominante dans le système. On voit ici qu'a priori on ne peut pas négliger l'échange jusqu'à 4.2K. (b) Courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  obtenue sur poudre pour un champ magnétique appliqué de 100 Oe (0.01 T) et ajustement linéaire conduisant à l'obtention d'une température de Curie Weiss légèrement antiferromagnétique ( $\Theta_{CW} \approx -0.26K$ ) (c) Aimantation mesurée sur le monocristal vert dans les directions [1 1 0], [1 1 1] et [1 0 0] par E.Lhotel.

=  $|-4\rangle \dots |4\rangle$ :

$$\phi_1 = (a, 0, 0, b, 0, 0, c, 0, 0) \quad (4.11)$$

$$\phi_2 = (0, 0, c, 0, 0, -b, 0, 0, a) \quad (4.12)$$

$$\phi_3 = (0, -d, 0, 0, e, 0, 0, d, 0) \quad (4.13)$$

$$\text{avec} \quad (4.14)$$

$$\langle \phi_1 | \mathbb{J} | \phi_1 \rangle = -\langle \phi_2 | \mathbb{J} | \phi_2 \rangle = -(4a^2 + b^2 - 2c^2) \vec{e}_z \quad (4.15)$$

$$\langle \phi_3 | \mathbb{J} | \phi_3 \rangle = 0 \quad (4.16)$$

$$(4.17)$$

où  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont les deux états purs du doublet fondamental de CEF et  $\phi_3$  le singulet excité à 9.5 meV du doublet fondamental. Pour calculer la réponse à un champ magnétique appliqué, on doit aussi calculer les termes croisés :

$$\hbar \cdot \langle \phi_1 | \mathbb{J} | \phi_3 \rangle = -\frac{\hbar}{2} (2\sqrt{2}ad - \sqrt{14}cd - 2\sqrt{5}be) \sin(t) e^{ip} \quad (4.18)$$

$$\hbar \cdot \langle \phi_2 | \mathbb{J} | \phi_3 \rangle = \frac{\hbar}{2} (2\sqrt{2}ad - \sqrt{14}cd - 2\sqrt{5}be) \sin(t) e^{-ip} \quad (4.19)$$

$$\hbar \cdot \langle \phi_1 | \mathbb{J} | \phi_2 \rangle = 0 \text{ car } \langle \phi_1 | \mathbb{J} | \phi_2 \rangle = 0 \quad (4.20)$$

$$(4.21)$$

où  $t$  et  $p$  définissent l'orientation relative du champ appliqué par rapport au repère local ( $t$  est l'angle par rapport à l'axe local  $\langle 111 \rangle$  et  $p$  l'angle dans le plan XY local). On peut ainsi écrire la matrice d'un Hamiltonien réduit à ces trois états et comprenant, en plus d'un terme de champ  $h$ , un terme de couplage entre les deux états du doublet fondamental  $v$  tel que  $\mathcal{H} = g \cdot \mu_B \cdot \hbar \mathbb{J} + \phi_2 v \phi_1$ :

$$\begin{pmatrix} -mh \cos(t) & iv & -hu \sin(t) e^{ip} \\ -iv & mh \cos(t) & hu \sin(t) e^{-ip} \\ -hu \sin(t) e^{-ip} & hu \sin(t) e^{ip} & D \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

où  $m = (4a^2 + b^2 - 2c^2)$  et  $u = \frac{1}{2}(2\sqrt{2}ad - \sqrt{14}cd - 2\sqrt{5}be)$ . On note  $D$  l'écart en énergie entre les états  $\phi_1$  et  $\phi_2$  d'une part et  $\phi_3$  d'autre part. Pour  $t = 0$ , c'est-à-dire pour  $\hbar$  appliqué selon  $z$ , on obtient l'équation aux valeurs propres simple :

$$-E^3 + DE^2 + E(v^2 + h^2 m^2) - D(v^2 + h^2 m^2) = 0 \quad (4.23)$$

$$d'où \quad (4.24)$$

$$E = 0, \pm \sqrt{v^2 + h^2 m^2} \quad (4.25)$$

On déduit alors  $\langle J_z \rangle$ :

$$-\frac{-1 + e^{\frac{2\sqrt{v^2+h^2m^2}}{T}}}{1 + e^{\frac{2\sqrt{v^2+h^2m^2}}{T}} + e^{\frac{\sqrt{v^2+h^2m^2}-D}{T}}} \frac{hm^2}{\sqrt{v^2 + h^2 m^2}} \quad (4.26)$$

En supposant que  $D \gg 1$  (ce qui se justifie dans le cas de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> car on rappelle que le niveau excité de CEF se trouve à 9.5 meV du doublet fondamental), on obtient finalement :

$$\langle J_z \rangle \approx m \tanh\left(\frac{\sqrt{v^2 + h^2 m^2}}{T}\right) \frac{hm}{\sqrt{v^2 + h^2 m^2}} \quad (4.27)$$

Sous ces hypothèses, on a donc  $M \propto \frac{X}{\sqrt{X^2 + v^2}} \cdot \tanh\left(\frac{\sqrt{X^2 + v^2}}{T}\right)$  où  $X \propto h$ . La figure 4.8 montre le tracé de cette fonction normalisée pour différentes valeurs de  $v$  à une température donnée. On voit alors que plus  $v$  est grand, c'est-à-dire plus le mélange entre les fonctions d'onde du doublet fondamental est important, plus cette la montée de l'aimantation est "ralentie".

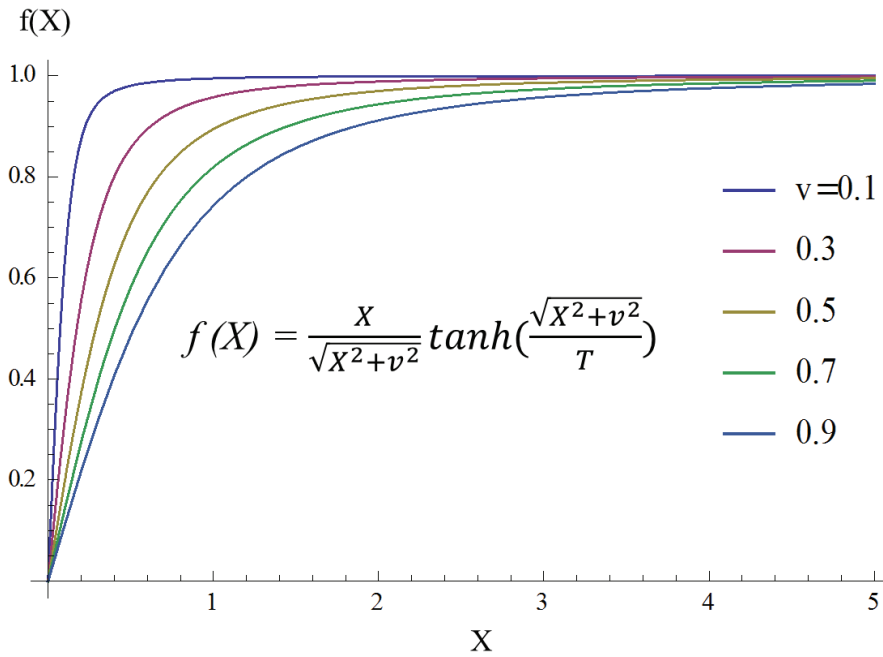


Figure 4.8: La fonction  $\frac{x}{\sqrt{x^2 + v^2}} * \tanh\left(\frac{\sqrt{x^2 + v^2}}{T}\right)$  pour différentes valeurs de  $v$ , on voit que plus ce terme de mélange est élevé plus la montée de l'aimantation "ralentit" : la pente à l'origine est de plus en plus faible. La valeur de l'aimantation à saturation par contre n'est pas modifiée.

Ainsi, une étude classique de l'aimantation de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> conduirait à l'interpréter comme la signature d'un échange antiferromagnétique dans le composé comme l'a montré l'utilisation du programme SPECTRE par P. Bonville. Il convient toutefois de garder à l'esprit que d'autres possibilités existent pour expliquer les observations faites dans l'aimantation de ce composé telle que l'ajout d'un terme de mélange des fonctions d'ondes du doublet fondamental de CEF qui explique la montée "lente" de l'aimantation avec le champ par rapport à un système ferromagnétique classique sans avoir besoin de supposer l'existence d'une interaction d'échange antiferromagnétique. Il convient alors de rechercher dans d'autres mesures les caractéristiques des interactions d'échange de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. C'est pourquoi nous allons continuer notre étude de ce composé par l'observation du magnétisme induit sous champ extérieur par diffraction et diffusion de neutrons.

## 4.4 Mesures sous champ - dans la direction 1-10

### 4.4.1 Structure induite sous champ

Les mesures de structure induite sous champ ont eu lieu sur le diffractomètre à monocristaux D23 (ILL). Nous avons utilisé un monocristal vert. Les collectes ont eu lieu à 50 mK pour des champs appliqués dans la direction [1 – 10] de 0 à 12T.

#### 4.4.1.1 Structure cristalline

On commence par ajuster le signal nucléaire avec les données recueillies en champ nul. L'affinement est fait grâce au programme FullProf pour les monocristaux. Les paramètres laissés libres sont :

- le facteur d'échelle,
- le paramètre  $x$  laissé libre par les symétries du groupe  $Fd\bar{3}m$  pour la position des oxygènes aux sites 48f,
- les coefficients  $B_{iso}$  de tous les ions du cristal,
- et les coefficients d'extinction.

Ces paramètres servent ensuite de référence pour estimer correctement la valeur des moments ordonnés dans les structures magnétiques. Les résultats de l'affinement sont présentés à la figure 4.9 et au tableau 4.2.

Table 4.2: Résultats de l'ajustement du signal nucléaire sur D23 - direction (1 – 10)

<i>facteur d'échelle</i>	$x(O48f)$	$B_{isoPr}$	$B_{isoZr}$	$B_{isoO48f}$	$B_{isoO8a}$	$Ext_1$	$Ext_2$	$Ext_3$
6.35	0.337	0.133	0.262	0.690	0.183	0.00368	-0.00159	0.00066

#### 4.4.1.2 Structure magnétique

Les mesures sous champ ont été obtenues à 0, 0.75, 1.5, 2.5, 4, 6, 8, 10 et 12T. Les affinements sont faits à partir des fichiers différence entre les valeurs obtenues à basse température pour un champ donné et la référence mesurée à haute température en champ nul afin de n'extraire que le signal magnétique.

Pour déterminer quelles structures vont être testées, on s'intéresse aux structures mesurées pour des composés ayant des points communs avec  $Pr_2Zr_2O_7$  : les pyrochlores à base d'ions Ising non-Kramers  $Ho_2Ti_2O_7$  et  $Tb_2Ti_2O_7$ . Les structures sous champ appliqué dans la direction [1 -1 0] ont été étudiées par Sazonov & al. [5]. On reporte à la figure 4.10 les structures obtenues pour  $T = 1.6K$

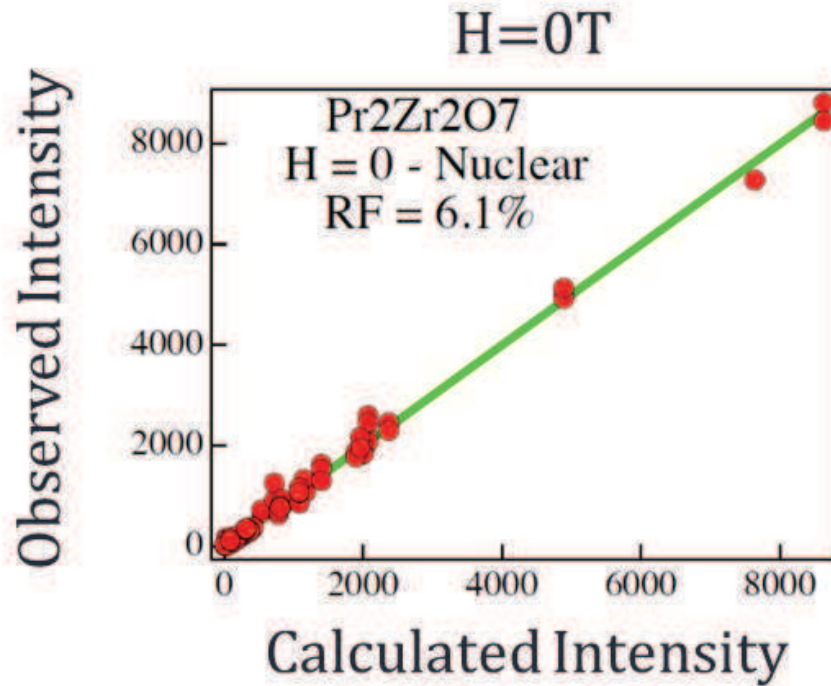


Figure 4.9: Ajustement du signal nucléaire mesuré sur le spectromètre D23.

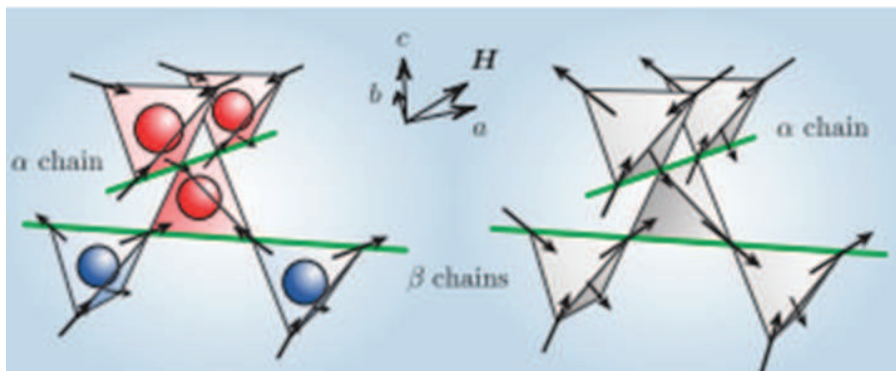


Figure 4.10: Structure induite sous champ appliqué dans la direction  $[1-10]$  dans les composés  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (à droite) et  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (à gauche) [5]. Ces structures correspondent aux mesures à  $T = 1.6\text{K}$  et  $H = 7\text{T}$ . Ce sont des structures  $\mathbf{k} = (000)$  et  $(0, 0, 1)$ . Pour les chaînes  $\alpha$ , les corrélations sont ferromagnétiques inter chaîne ; au sein de ces chaînes, les moments s'alignent de manière à maximiser le moment résultant le long de la chaîne. Dans  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , pour les chaînes  $\beta$ , les corrélations entre chaînes sont antiferromagnétiques dans la direction  $c$  ; au sein de ces chaînes, les moments s'alignent de manière à maximiser le moment résultant le long de la chaîne. Dans  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , pour les chaînes  $\beta$ , les corrélations entre chaînes sont antiferromagnétiques dans la direction  $c$  ; au sein de ces chaînes, les moments s'alignent de manière à maximiser le moment résultant perpendiculairement à la chaîne.



et  $H = 7T$ .

Lorsque le champ est appliqué dans la direction  $[1\bar{1}0]$ , les moments magnétiques du réseau pyrochlore se séparent en deux groupes pour former des chaînes dites  $\alpha$  et des chaînes dites  $\beta$ . Les moments des ions magnétique  $Ho^{3+}$  ayant une forte anisotropie uniaxiale, ils restent alignés le long des axes locaux  $\langle 111 \rangle$ . Les moments des ions  $Tb^{3+}$  quant à eux peuvent sortir légèrement des axes locaux. Pour  $H$  selon  $[1\bar{1}0]$  les chaînes  $\alpha$  impliquent les moments selon  $(1, -1, 1)$  et  $(1, -1, -1)$  (de composante non nulle dans la direction du champ) et les chaînes  $\beta$  impliquent les moments selon  $(1, 1, 1)$  et  $(1, 1, -1)$  (perpendiculaires au champ). Ainsi, les moments des chaînes  $\alpha$  ont tendance à s'aligner dans le champ de façon à maximiser l'aimantation résultante dans la direction  $[1\bar{1}0]$ .

La structure induite dans  $Ho_2Ti_2O_7$  contient des tétraèdres de type glace de spin avec les moments des chaînes  $\alpha$  alignés dans la direction du champ extérieur. Les moments des chaînes  $\beta$  sont alors alignés de manière à maximiser le moment résultant le long de la chaîne. De plus, les chaînes  $\beta$  sont alignés antiferromagnétiquement entre elles dans la direction  $c$ . Pour  $Tb_2Ti_2O_7$ , au contraire, la structure magnétique induite sous champ peut se représenter comme un empilement de double couche de tétraèdre de type "3-in 1-out" et "3-out 1-in" (qui correspondent à des défauts par rapport à la règle de la glace) dans cette direction. Dans ce cas aussi, les chaînes  $\beta$  sont alignés antiferromagnétiquement entre elles dans la direction  $c$ .

Pour ces deux structures, on remarque l'existence de deux vecteurs de propagation :  $\mathbf{K} = 0$  et  $(0, 0, 1)$ . L'observation de l'évolution de l'intensité des pics de Bragg magnétiques en fonction du champ à basse température indique que la structure magnétique induite sous champ dans  $Pr_2Zr_2O_7$  est de type  $\mathbf{K} = (0, 0, 0)$ . On n'observe en particulier pas de signal aux positions  $\mathbf{Q} = (0, 0, 1)$  et  $\mathbf{Q} = (0, 1, 1)$ . Cette extinction due aux modes de réseaux associés au réseau cfc indique que les quatre tétraèdres indépendants de la maille cubique (contenant  $16 Pr^{3+}$ ) sont identiques.

Ainsi les modèles testés doivent correspondre à un vecteur de propagation  $\mathbf{K} = 0$ , donc pour lequel les quatre tétraèdres de la maille cubique doivent être identiques. Les chaînes  $\beta$  sont alors, au contraire des modèles évoqués précédemment, alignées ferromagnétiquement dans la direction  $c$ . Ceci correspond, en considérant que l'on contraint les chaînes  $\alpha$  à s'aligner dans le champ, à trois cas possibles pour les composantes des moments des chaînes  $\beta$  le long des axes locaux:

- soit les chaînes  $\beta$  ne sont pas corrélées (modèle 1)
- soit l'alignement des moments *au sein* des chaînes  $\beta$  est ferromagnétique : le système maximise le moment résultant le long de la chaîne (modèle 2),
- soit l'alignement des moments *au sein* des chaînes  $\beta$  est antiferromagnétique : le système maximise le moment résultant perpendiculairement à la chaîne (modèle 3).

Ces trois modèles sont représentés figure 4.11. Dans chacun des cas, il peut exister en plus une composante dans la direction du champ pour les moments magnétiques des chaînes  $\beta$ .

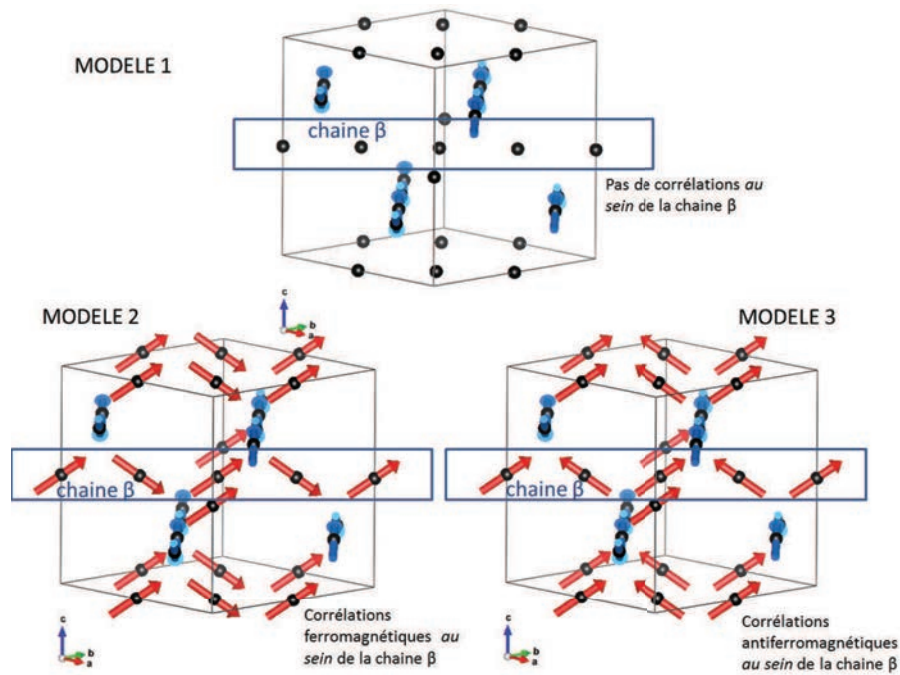


Figure 4.11: Modèles d'ajustement pour la structure induite sous champ extérieur appliqué dans la direction (1 – 10) dans le cas "anisotropie forte". Les moments des chaînes  $\alpha$  sont représentées en bleu et ceux des chaînes  $\beta$  en rouge. L'encadré signale cinq moments appartenant à la même chaîne  $\beta$ . Le modèle 1 est la cas sans corrélations entre les moments de la chaîne  $\beta$  qui conduit donc à un moment ordonné nul sur ces sites. Le modèle 2 correspond à des corrélations ferromagnétiques au sein de la chaîne et le modèle 3 à des corrélations antiferromagnétiques. Ces trois modèles correspondent à des structures à  $\mathbf{K} = 0$ .

Les différentes structures testées sont résumées dans le tableau 4.3. Pour toutes les structures simulées nous avons considéré que les moments des chaînes  $\alpha$  pouvaient se décomposer en une composante le long de leur axe local et une composante alignée dans le champ. Les repères associés aux deux sites étant exactement équivalents par rapport à la direction du champ, la norme du moment magnétique est contrainte à être semblable sur ces deux sites. Pour les moments des chaînes  $\beta$ , on teste les situations sans corrélation entre les chaînes (où les moments sont nuls en moyenne - modèle 1), de corrélation ferromagnétique (modèle 2) et antiferromagnétique (modèle 3) le long des chaînes. Ces trois modèles sont étudiés dans le cas où ces moments sont contraints le long de leur axe local (situation "Anisotropie Forte") et dans le cas où une composante alignée dans le champ est autorisée (situation "Champ Fort"). Là encore, les normes des moments magnétiques aux sites 1 et 2 sont contraints à être égaux.

Table 4.3: Les différents modèles de structures testés sur les données mesurées sur D23 : le modèle 1 (chaînes non corrélées) annule les moments le long des axes locaux sur les chaînes  $\beta$ , le modèle 2 (corrélations ferromagnétiques) lie ferromagnétiquement les composantes des moments *au sein des chaînes*  $\beta$  le long des axes locaux et le modèle 3 (corrélations antiferromagnétiques) lie ces composantes antiferromagnétiquement. Les ions 1 et 2 forment les chaînes  $\beta$  (leurs axes locaux sont respectivement (11 - 1) et (111)), les ions 3 et 4 forment les chaînes  $\alpha$  (leurs axes locaux sont respectivement (1 - 11) et (1 - 1 - 1)).

Anisotropie forte											
Modèle 1				Modèle 2				Modèle 3			
1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )	1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )	1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )
0	0	u	u	a	a	u	u	a	-a	u	u
0	0	-u	-u	a	a	-u	-u	a	-a	-u	-u
0	0	u	-u	-a	a	u	-u	-a	-a	u	-u
Champ fort											
1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )	1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )	1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )
a	a	u	u	a'	a'	u	u	a'	-b'	u	u
-a	-a	-u	-u	b'	b'	-u	-u	b'	-a'	-u	-u
0	0	w	-w	-a	a	w	-w	-a	-a	w	-w
avec $a + b = a'$ et $a - b = b'$											

On teste ces modèles sur les données obtenues au champ le plus fort, pour lequel le système a le plus de probabilité d'être ordonné. Les résultats des ajustements des données à 12 T sont résumés au tableau 4.4. En regardant les différents R-factor, on voit que les meilleurs ajustements sont obtenus en laissant les moments magnétiques des chaînes  $\beta$  sortir de leur axe local entraînant l'apparition d'une composante du moment alignée dans le champ magnétique non nulle. Ces contributions restent néanmoins très faibles : de l'ordre de  $0.1\mu_B$  pour les deux cas concernés

(Champ fort Sans Interaction et Champ fort Ferromagnétique) ; le modèle Champ fort Antiferromagnétique ne convergeant pas vers une solution pour tous les jeux de paramètres de départ testés.

On observe ensuite que le modèle sans interaction et le modèle ferromagnétique conduisent à des accords aux données similaires. D'ailleurs l'ajustement du modèle ferromagnétique sans prendre en compte la moyenne de domaines magnétiques conduit à annuler les composantes longitudinales (le long des axes  $\langle 111 \rangle$ ) des moments des chaînes  $\beta$ . Il est donc nécessaire de prendre en compte les domaines magnétiques pour faire pousser du moment sur ces ions : peupler équitablement les 4 domaines obtenus pour un réseau de symétrie  $Fd\bar{3}m$  sous un champ appliqué dans la direction  $[1-10]$  conduit à passer de  $0.1\mu_B$  ordonnés sur les chaînes  $\beta$  à plus de  $0.6\mu_B$  par ion  $Pr^{3+}$ . Ceci reste toujours très loin des  $2.5\mu_B$  déduits des mesures de susceptibilité [3].

La prise en compte des domaines magnétiques est faite pour chaque affinement directement par le programme FullProf à l'aide de la commande magdomt. Les paramètres d'entrée sont alors simplement l'opérateur servant à générer chaque domaine et les populations relatives de chacun des domaines que nous avons fixées égales n'ayant pas *a priori* de raison de favoriser un domaine plutôt qu'un autre (il est possible grâce à FullProf d'affiner les populations de domaines dans le cas où ceux-ci ne sont que deux, ce qui n'était pas notre cas). Le principe de l'existence des domaines magnétiques sous champ est le même que celui décrit pour les affinements en champ nul au chapitre 3. Il s'agit de restaurer dans le système les symétries de l'Hamiltonien. La présence d'un champ extérieur appliqué lève un certain nombre des symétries du cristal, on cherche alors parmi les opérateurs de symétrie du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  ceux qui laissent le champ magnétique invariant (norme, direction et sens). Sur les 48 opérateurs du groupe d'espace, seuls quatre satisfont à cette condition : l'opérateur  $1(x, y, z)$ ,  $14(\bar{y}, \bar{x}, \bar{z})$ ,  $26(x + \frac{1}{4}, y + \frac{3}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2})$  et  $37(\bar{y} + \frac{1}{4}, \bar{x} + \frac{3}{4}, z + \frac{1}{2})$ .

On veut ensuite comparer l'aimantation recalculée à partir de ces affinements à celle mesurée directement dans la direction  $[1\bar{1}0]$  et présentée au paragraphe précédent. On remarque que les aimantations recalculées à partir du modèle Champ fort Sans Interactions et du modèle Champ fort Ferromagnétique sont identiques à 12T. On ajuste donc les données mesurées à tous les champs avec ces modèles. Le calcul de l'aimantation en  $\mu_B/Pr$  comparé aux mesures expérimentales est reporté à la figure 4.12. On voit que les deux courbes ne se superposent pas : il manque un tiers de l'aimantation dans la courbe obtenue à partir des mesures de structure induite sous champ.

Il apparaît ainsi qu'un ajustement à partir de la différence entre le signal à fort champ et le signal sans champ ne permet pas de différencier de manière convaincante les modèles entre eux, donne des facteurs d'accord peu satisfaisants et ne semble pas cohérent avec les mesures directes d'aimantation sous champ dans la direction  $(1\bar{1}0)$ . On peut essayer d'expliquer ces problèmes. Le fait d'appliquer un champ magnétique au cristal peut être à l'origine d'une modification des différents domaines au sein de celui-ci. Ceci peut alors jouer sur les paramètres d'extinction de l'ajustement et modifier les intensités des pics nucléaires. On peut ainsi modifier les valeurs relatives des différents pics et les valeurs des moments de l'ajustement de structure magnétique.

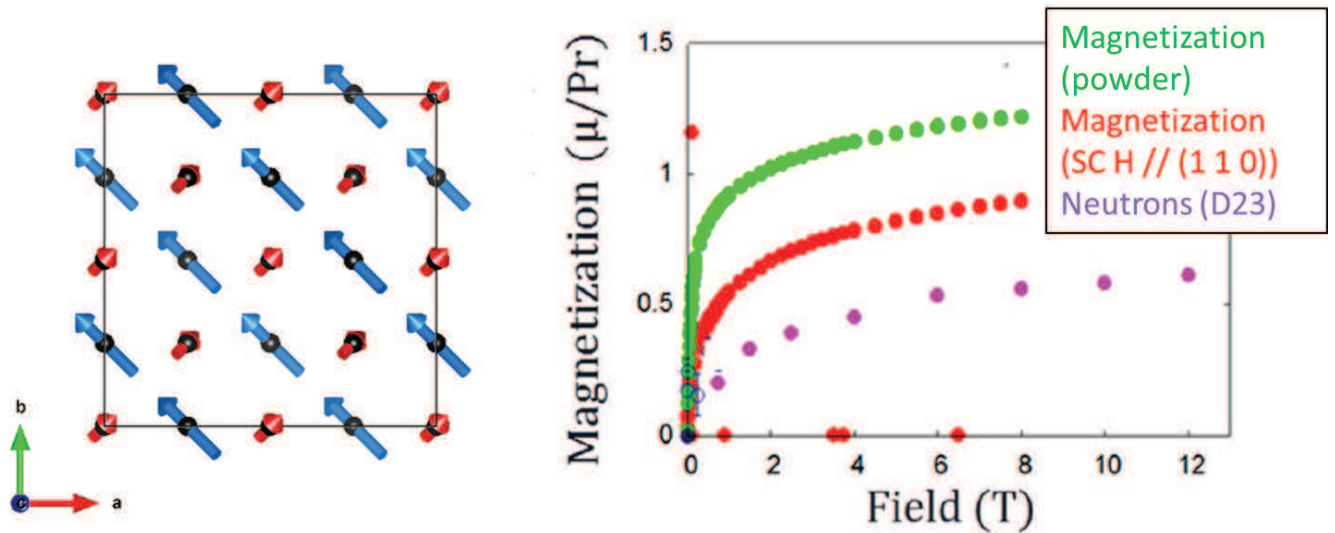


Figure 4.12: Comparaison de l'aimantation dans la direction  $(1\bar{1}0)$  mesurée directement avec l'aimantation reconstruite à partir des mesures de structure magnétique induite sous champ selon le modèle champ fort ferromagnétique (structure correspondante à gauche).

On recommence donc l'ajustement de la structure de  $Pr_2Zr_2O_7$  sous champ mais cette fois, on prend en compte ensemble le signal magnétique et le signal nucléaire. Le signal magnétique étant très faible par rapport au signal nucléaire, on peut alors prendre en compte la variation des coefficients d'extinction pour chaque valeur de champ dans l'ajustement. Les résultats de l'ajustement correspondant sont présentés figure 4.13.

Pour cette structure on obtient un *R-factor* de 9 à 12T (ce *R-factor* prend en compte à la fois les signaux nucléaire et magnétique, il n'est donc pas comparable aux précédents). Le résultat de l'affinement est bien meilleur et on observe que les coefficients d'extinction entre 0T et 12T ont évolué. Ce changement est attribué à la disparition de domaines magnétiques sous application du champ magnétique extérieur.

On constate que l'on surestime légèrement l'aimantation à haut champ. A bas champ, les résultats d'affinement sont moins bons et s'écartent de plus en plus de l'aimantation. On attribue ce phénomène au fait que pour de faible valeur de champ, la proportion des moments qui s'ordonnent est plus faible et le signal magnétique est donc aussi plus faible par rapport au signal nucléaire. L'ajustement simultanée des phases magnétiques et nucléaires est donc plus biaisé.

L'ajustement de ces structures sous champ appliqué dans la direction  $(1, 1, 1)$  montre qu'il ne semble pas y avoir de corrélations suffisamment fortes entre les composantes longitudinales des moments des chaînes  $\beta$  pour faire pousser un moment ordonné selon un ordre ferromagnétique (Modèle 2) ou antiferromagnétique (Modèle 3).

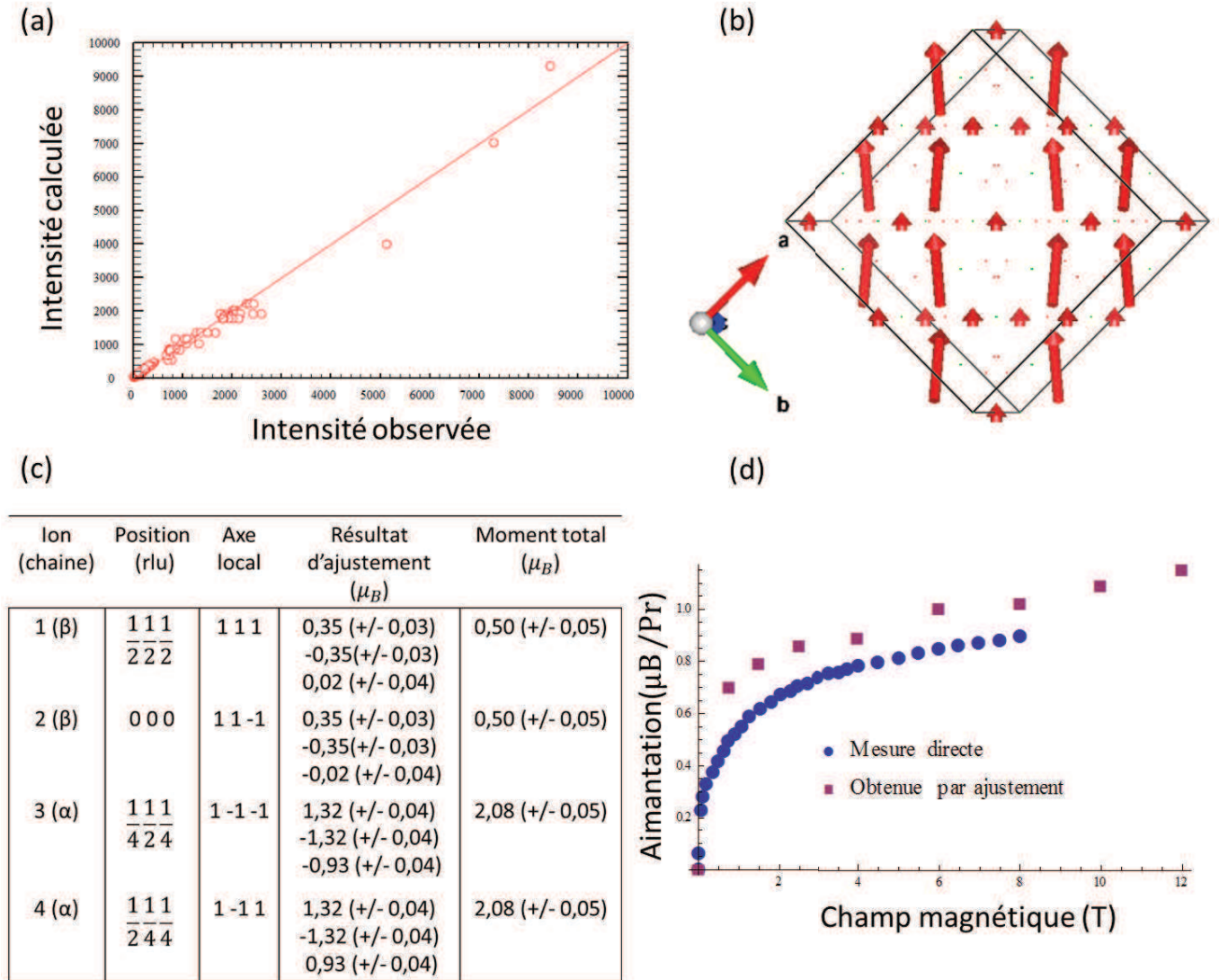


Figure 4.13: Ajustement de la structure magnétique sous champ de  $Pr_2Zr_2O_7$  (a) Résultat de l'ajustement sous champ  $H = 12T$  dans la direction  $(1\bar{1}0)$  (b) Représentation de la structure correspondante (c) Valeur des moments ainsi ajustés par le programme FullProf (d) Reconstruction de l'aimantation par ajustement de la même structure à plus bas champs.



#### 4.4.2 Le diffus

Après avoir étudié la structure ordonnée sous champ dans la partie précédente et en faisant la constatation que la totalité du moment n'est pas ordonné à champ nul ou à faible champ, nous nous sommes penchés sur l'étude du diffus dans  $Pr_2Zr_2O_7$ .

Ces mesures ont été faites sur le spectromètre IN5 dans les mêmes conditions expérimentales que les mesures en champ nul ( $\lambda = 4.9\text{\AA} = 60\text{mK}$ ) décrites ultérieurement (voir paragraphe 4.6.1). L'évolution du signal diffus est reportée en figure 4.14, où l'on voit à droite la carte élastique (intégrée en énergie entre  $-0.06\text{ meV}$  et  $+0.06\text{ meV}$ ) obtenue sous un champ extérieur appliquée  $H = 2.5\text{T}$  dans la direction  $[1\bar{1}0]$  perpendiculaire au plan de diffusion ( $h h l$ ).

On voit sur cette figure que, alors que le signal en champ nul présentait de l'intensité dans les

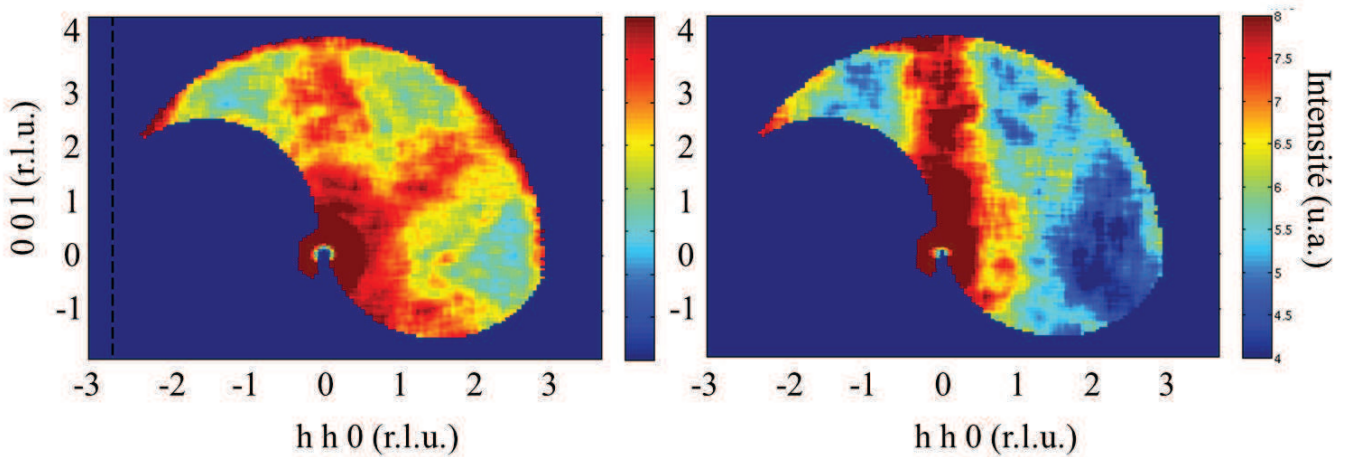


Figure 4.14: Evolution du signal diffus dans le plan  $(hhl)$  pour le composé  $Pr_2Zr_2O_7$  (a) Carte intégrée en énergie entre  $0.2$  et  $0.4\text{ meV}$  mesurée à  $\lambda = 4.9\text{\AA}$  et  $T = 60\text{mK}$  (b) Carte de diffus dans les mêmes conditions expérimentales et sous champ extérieur  $H = 2.5\text{T}$  appliqué dans la direction  $[1\bar{1}0]$  verticale.

directions  $[00l]$ ,  $[hhh]$  et  $[hh - h]$ , deux branches sur les trois disparaissent. La carte mesurée sous champ ne présente du signal que dans la direction  $[00l]$ . La gamme en  $\mathbf{Q}$  accessible à cette longueur d'onde ne permet pas d'observer d'autre intensité caractéristique. Néanmoins, on constate l'absence claire de signal autour de la position  $\mathbf{Q} = (2, 2, 0)$ . Par ailleurs, l'environnement échantillon - et particulièrement la bobine - sont à l'origine d'un bruit de fond important en  $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$  qui déforme la ligne de signal mesurée autour de cette position. En effet, la diffusion aux petits angles due à l'environnement échantillon (aluminium de la bobine notamment) donne un signal en "croix de Malte" élastique et peut conduire, par diffusion multiple à un ralentissement effectif des neutrons (neutrons élastiques mais qui parcourent un trajet plus long donc comptés en inélastique) qui peut être visible jusqu'à  $0.1\text{ \AA}^{-1}$  soit avec nos paramètres  $\mathbf{Q} = (0.2, 0, 0)$  r.l.u.

On cherche à reproduire ce signal spécifique. Pour cela, nous faisons l'hypothèse qu'il traduit un certain arrangement des moments magnétiques dans le cristal.

Notre calcul visant à reproduire le diffus repose sur trois hypothèses :

- Les moments magnétiques considérés sont strictement uniaxiaux et de même norme (ils ne sont d'ailleurs repérés que par leur sens par rapport à leur axe local).
- Les moments magnétiques considérés sont soumis à un échange isotrope effectif ferromagnétique entre premiers voisins (On fait ainsi l'approximation que l'interaction dipolaire participe à un échange effectif entre premiers voisins et, dans ce modèle très simple, on ne la prend pas en compte par ailleurs).
- Les moments magnétiques considérés sont soumis à un champ magnétique extérieur dans la direction  $[1\bar{1}0]$ .

Ainsi, on génère aléatoirement des orientations (+ ou -) pour chaque moment magnétique et on les associe à des positions dans le réseau (et donc aux axes locaux correspondants). Dans un deuxième temps, on liste les premiers voisins de chaque moment. Puis on effectue un certain nombre de pas pour lesquels on retourne ou non chaque moment magnétique du réseau en fonction du champ moléculaire généré par ses voisins et du champ magnétique extérieur. Après un certain nombre de pas, on vérifie que la structure vérifie bien la règle locale de la glace (correspondant à un échange ferromagnétique premier voisin et selon laquelle on rappelle que deux moments magnétiques par tétraèdre pointent vers l'intérieur dudit tétraèdre et les deux autres pointent vers l'extérieur) et on calcule le facteur de structure magnétique de la configuration. Enfin, on effectue une moyenne sur plusieurs configurations. Les résultats présentés à la figure 4.15 ont été obtenus pour un réseau de  $5 * 5 * 5$  mailles soit 2000 moments magnétiques, après 100 pas permettant la convergence vers une configuration de type "glace de spin" et en moyennant le facteur de structure magnétique sur 100 configurations différentes.

Le calcul pour un champ extérieur nul reproduit bien le diffus caractéristique d'un composé aux moments magnétiques d'anisotropie Ising soumis à un échange premier voisin ferromagnétique tel la glace de spin  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . On voit notamment les points de pincements aux centres de zone  $\mathbf{Q}=(1, 1, 1)$  et  $\mathbf{Q}=(0, 0, 2)$ . On s'assure de cette manière que notre programme ne comporte pas de biais.

On s'intéresse alors à la carte simulée pour un champ extérieur dans la direction  $[1\bar{1}0]$ . Elle présente un très bon accord aux résultats expérimentaux. En effet, on observe :

- une très forte intensité le long de la direction  $[00l]$  - bien supérieure à tout autre endroit simulé de l'espace réciproque,
- et l'absence de signal en  $\mathbf{Q}=(2, 2, 0)$ .

Cette configuration signifie, si l'on considère la structure en terme de chaînes, que les moments des chaînes  $\alpha$  s'alignent dans le champ tandis que les moments des chaînes  $\beta$  s'alignent ferromagnétiquement *au sein de la chaîne* : ils se placent de manière à maximiser le moment résultant le long de la chaîne. Par contre, la limitation de la portée de l'échange ferromagnétique entre moments magnétiques aux premiers voisins n'implique aucune interaction entre les chaînes  $\beta$ . Il n'existe aucune corrélation ferromagnétique ou antiferromagnétique entre elles. Ceci est compatible avec les mesures de diffraction obtenues sur D23 et présentées au paragraphe précédent. On

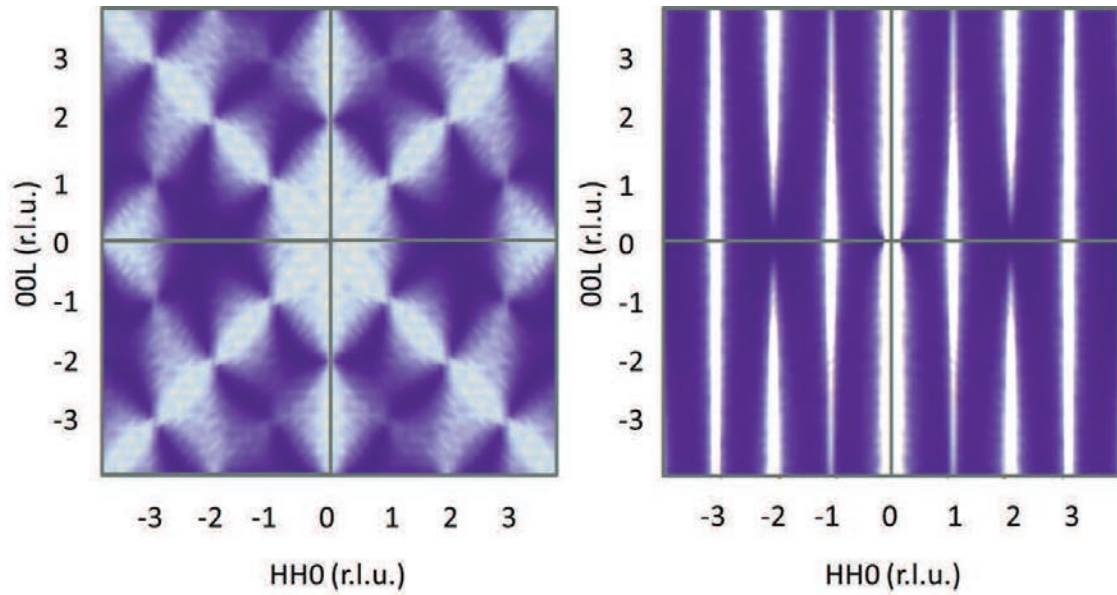


Figure 4.15: Simulation du signal diffus dans le plan  $(hhl)$  pour le composé  $Pr_2Zr_2O_7$  (a) en champ nul (b) sous champ extérieur appliqué dans la direction  $[1\bar{1}0]$ . Ces simulations reposent sur les hypothèses de moments magnétiques uniaxiaux identiques et couplés ferromagnétiquement à courte portée dans un champ extérieur.

rappelle que dans le meilleur ajustement les composantes des moments magnétiques des chaînes  $\beta$  le long de leurs axes locaux sont nulles ( $0.02 \pm 0.04$  d'après l'ajustement obtenu avec le programme FullProf).

Par ailleurs, ces taches allongées dans la direction  $(00l)$  ont aussi été observées au cours des mesures sous champ extérieur appliqué dans la direction  $[1\bar{1}0]$  dans d'autres pyrochlores. Comme décrit au chapitre précédent, si l'on intègre en énergie le signal inélastique de  $Tb_2Ti_2O_7$  entre 0.1 et 0.3 meV, on voit apparaître le même genre de motifs.

Les mesures de diffusion de neutrons sous champ par Clancy & al. [6] du composé  $Ho_2Ti_2O_7$  conduisent à l'obtention de taches intenses allongées dans la direction  $(00l)$  en  $Q=(001)$  et  $Q=(003)$  à 0.2 K pour des champs de 0.4 à 2.5 T.

Pour  $Dy_2Ti_2O_7$ , Fennell & al ont rapporté des mesures à 0.05 K sous un champ appliqué de 1.5 T [7]. On observe à nouveau ces grandes taches allongées dans la direction  $(00l)$  particulièrement intenses le long de  $(00l)$  et placées vers  $Q=(110)$ ,  $Q=(223)$  et  $Q=(330)$  notamment qui sont donc aussi bien reproduites par notre calcul et interprétées de la même manière (corrélations ferromagnétiques longues portée *au sein* des chaînes  $\beta$  qui découlent ici du respect de la règle de la glace). Néanmoins, il s'agit ici de pics très intense possédant une largeur de l'ordre de 0.5 (r.l.u) dans cette direction à 1.9T (pour  $Ho_2Ti_2O_7$ ) et pour lesquels les mesures de diffraction montrent l'apparition de structure  $K=(001)$ , signe de forte corrélation antiferromagnétique entre les chaînes  $\beta$  dans la direction  $c$ .

Ces signaux diffus allongés dans la direction  $(00l)$  semblent donc caractéristiques des pyrochlores avec une forte anisotropie Ising et des corrélations ferromagnétiques entre premiers voisins sous champ appliqué dans la direction  $(110)$ . L'absence d'ordre magnétique observé dans  $Pr_2Zr_2O_7$  traduirait

alors la faiblesse dans ce composé des corrélations entre les chaînes  $\beta$  dans la direction  $c$ .

### 4.4.3 Le mode inélastique à 1 meV

On peut également extraire de cette mesure sur IN5 des cartes de dispersion des excitations sous champ. On présente figure 4.16 l'intensité mesurée à 2.5T en fonction de l'énergie dans la direction  $[1\ 1\ L]$ . Malgré le manque de statistique, le premier signal inélastique semble être un mode pas ou peu dispersif autour de 1 meV.

Nous avons cherché à caractériser ce mode sur le spectromètre 3-axes 4F2 (LLB). L'échantillon a

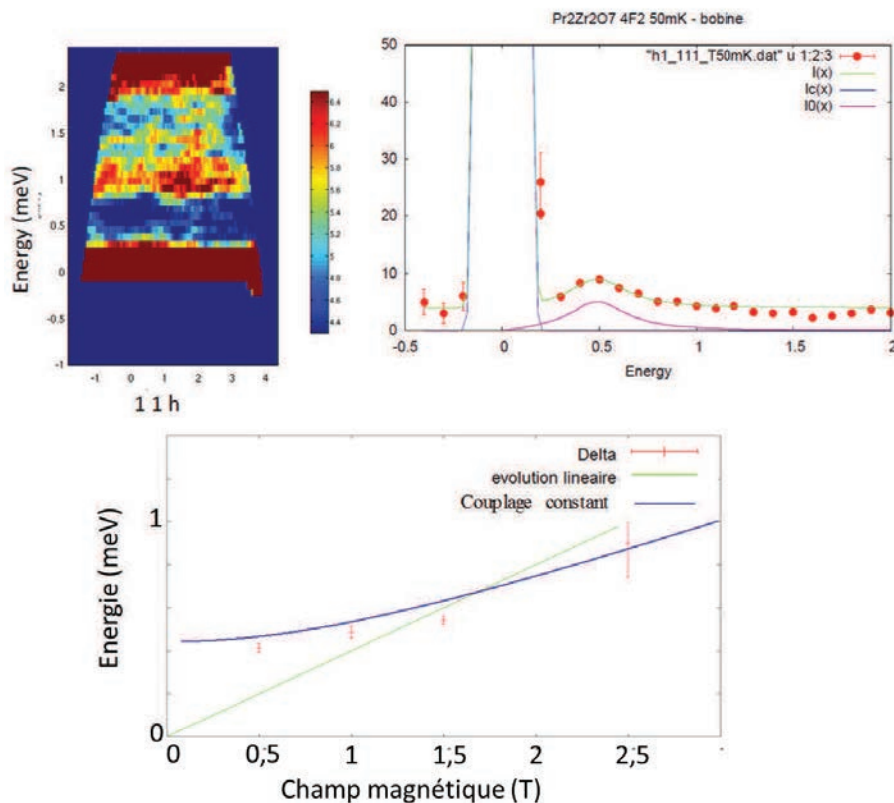


Figure 4.16: (a) Carte de l'intensité mesurée en fonction de l'énergie dans la direction  $[1\ 1\ L]$  obtenue sur IN5 où on semble voir un mode peu dispersif autour de 1 meV - (b) Courbe  $I=f(E)$  en  $\mathbf{Q} = (1,1,1)$  (c) Evolution de la position en énergie du signal inélastique en fonction du champ - la courbe verte est un guide indiquant une évolution de  $\Delta$  linéaire et passant par l'origine comme attendu pour une levée de dégénérescence Zeeman classique.

été aligné pour faire coïncider le plan  $(hh0,00l)$  avec le plan de diffusion et placé dans un insert à dilution au sein de la bobine. La mesure s'est déroulée à 50 mK sous champ appliqué de 0 à 2.5T. Les courbes présentées à la figure 4.16 ont été obtenues à  $k_f = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ , soit une résolution en énergie de 0.1 meV. On observe en  $\mathbf{Q} = (1,1,1)$  entre 0 et 2 meV l'évolution de la position en énergie de ce mode en fonction du champ vue lors de l'expérience précédente. Le tracé des positions de ce niveau en fonction du champ appliqué en  $\mathbf{Q} = (1,1,1)$  et  $\mathbf{Q} = (1,1,1.5)$  ne peut pas être ajusté

par une droite passant par l'origine comme attendu *a priori* pour une levée de dégénérescence Zeeman classique (l'effet Zeeman consistant en la levée de dégénérescence d'un doublet par un champ magnétique, à champ nul le doublet est donc supposé dégénéré). De plus on remarque que les coupes obtenues à ces deux positions sont superposables. Cette excitation se traduit donc par un mode plat dont la position en énergie varie avec le champ appliqué, il est alors naturel d'attribuer ce signal à la levée de dégénérescence du doublet fondamental de CEF due à l'effet Zeeman. On peut ainsi remonter à la valeur effective du  $g_J$ . En effet, on écrit le terme de levée de dégénérescence Zeeman comme la différence entre les éléments de matrice  $\langle 1 | g_J \mu_B \mathbf{h} | 1 \rangle$  et  $\langle 2 | g_J \mu_B \mathbf{h} | 2 \rangle$ .

Il suffit alors de diagonaliser l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + g_J \mu_B \hbar \Gamma \quad (4.28)$$

$$(4.29)$$

Le fait que l'évolution de la position en énergie de ce mode ne soit pas linéaire peut s'expliquer par un mélange des fonctions d'onde du doublet de champ cristallin dont la force évoluerait avec le champ magnétique extérieur appliqué. On introduit donc un paramètre de mélange supplémentaire pour estimer la valeur de  $g_J$ .

En se restreignant au doublet fondamental, la matrice de l'Hamiltonien  $\mathcal{H} = g_J \mu_B \cdot \hbar \Gamma + \phi_2 \nu \phi_1$  correspondant à l'action d'un champ magnétique extérieur, avec un couplage entre les deux états du doublet donne :

$$\begin{pmatrix} -g_J \mu_B m h \cos(t) & i\nu \\ -i\nu & g_J \mu_B m h \cos(t) \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

avec  $m = (4a^2 + b^2 - 2c^2)$  (voir calcul au paragraphe 4.3). L'équation aux valeurs propres correspondantes est :

$$E^2 - (g_J \mu_B m h \cos(t))^2 - \nu^2 = 0 \quad (4.31)$$

Pour un champ appliqué dans la direction  $(1\bar{1}0)$ , la moitié des moments correspond à  $\cos(t) = 0$ , pour l'autre moitié  $\cos(t) = \frac{2}{\sqrt{6}}$ . On obtient alors :

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{(g_J \mu_B m h \frac{2}{\sqrt{6}})^2 + \nu^2} \quad (4.32)$$

$$\Delta = 2 \sqrt{(g_J \mu_B m h \frac{2}{\sqrt{6}})^2 + \nu^2} \quad (4.33)$$

où  $E_{\pm}$  est l'énergie des états  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$ , vecteurs propres de l'Hamiltonien décrit ci-dessus et  $\Delta$  est l'écart entre ces deux niveaux d'énergie  $E_+ - E_-$  correspondans au gap mesuré par diffusion inélastique de neutrons. Si le terme de couplage  $\nu$  dépend linéairement du champ  $h$ , alors cet ajout modifie le  $g_J$  effectif mais ne change pas le comportement du  $\Delta$ . En effet, si  $\nu = a \cdot h$  alors

$$\Delta = 2 \sqrt{(g_J \mu_B m h \frac{2}{\sqrt{6}})^2 + (a.h)^2} \text{ et donc } \Delta = 2 \sqrt{((g_J \mu_B m \frac{2}{\sqrt{6}})^2 + a^2).h^2}. \text{ On a alors } g_{\text{effectif}}^2 = g_J^2 + \frac{a^2}{\mu_B m \frac{2}{\sqrt{6}}}$$

L'écriture de  $\nu$  comme une fonction du champ pourrait permettre d'expliquer le comportement de  $\Delta$  présenté figure 4.16 (c). La courbe verte correspond à un comportement linéaire et la courbe en bleu à une fonction  $2\sqrt{(A.h)^2 + B^2}$ , cette dernière présente un accord correct avec les données. Dans ce cas A vaut 0.15 meV/T et B vaut 0.3 meV, ce qui conduit, pour  $m = 2.5\mu_B$  à  $g_J \approx 1.2$  à comparer avec la valeur théorique attendue de  $\frac{4}{5}$  : ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur. On obtient alors également  $\nu \approx 0.5$  meV.

Cette mesure de l'évolution de la position en énergie du premier niveau excité en fonction du champ est donc différente d'un effet Zeeman classique et semble cohérente avec l'existence d'un terme de mélange entre les fonctions d'onde du doublet fondamental de champ cristallin. L'ordre de grandeur de ce paramètre de couplage serait alors le dixième de meV.



Table 4.4: Résultats d'affinements des structures présentées au tableau 4.3 pour les données obtenues sous un champ magnétique appliqué de 12T. Pour chaque cas on donne le  $R_f$  et les composantes des 4 moments d'un tétraèdre. Les barres d'erreur  $\delta M_x$ ,  $\delta M_y$ ,  $\delta M_z$  et  $\delta M$  sont données par le programme d'ajustement FullProf.

Anisotropie forte : 1&2 restent le long de leurs axes locaux												
	Modèle 1				Modèle 2				Modèle 3			
$R_f$ (%)	23.23				23.29				23.19			
site	1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )	1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )	1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )
$M_x$	0	0	0.914	0.914	0.18	0.18	0.908	0.908	0.15	-0.15	0.912	0.912
$\delta M_x$	/	/	0.002	0.002	0.03	0.03	0.003	0.003	0.05	0.05	0.003	0.003
$M_y$	0	0	-0.914	-0.914	0.18	0.18	-0.908	-0.908	0.15	-0.15	-0.912	-0.912
$\delta M_y$	/	/	0.002	0.002	0.03	0.03	0.003	0.003	0.05	0.05	0.003	0.003
$M_z$	0	0	0.74	-0.74	0.18	-0.18	0.72	-0.72	0.15	-0.15	0.73	-0.73
$\delta M_z$	/	/	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.05	0.05	0.01	0.01
$M$	0	0	1.489	1.489	0.31	0.31	1.47	1.47	0.25	0.25	1.48	1.48
$\delta M$	/	/	0.005	0.005	0.05	0.05	0.01	0.01	0.08	0.08	0.01	0.01
Champ fort : 1&2 ont une composante non nulle dans le champ												
	20.40				20.70				Pas de convergence			
$R_f$ (%)	20.40				20.70				Pas de convergence			
site	1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )	1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )	1 ( $\beta$ )	2 ( $\beta$ )	3 ( $\alpha$ )	4 ( $\alpha$ )
$M_x$	0.062	0.062	0.931	0.931	0.44	0.44	0.907	0.907	/	/	/	/
$\delta M_x$	0.003	0.003	0.002	0.002	0.02	0.02	0.002	0.002	/	/	/	/
$M_y$	-0.062	-0.062	-0.931	-0.931	0.28	0.28	-0.907	-0.907	/	/	/	/
$\delta M_y$	0.003	0.003	0.002	0.002	0.02	0.02	0.002	0.002	/	/	/	/
$M_z$	0	0	0.739	-0.739	0.36	-0.36	0.66	-0.66	/	/	/	/
$\delta M_z$	/	/	0.007	0.007	0.01	0.01	0.01	0.01	/	/	/	/
$M$	0.086	0.086	1.507	1.507	0.63	0.63	1.444	1.444	/	/	/	/
$\delta M$	0.004	0.004	0.004	0.004	0.03	0.03	0.006	0.006	/	/	/	/

## 4.5 Mesures sous champ - dans la direction 111

### 4.5.1 Structure induite sous champ

Nous avons aussi procédé à des mesures de diffraction sous champ appliqué dans la direction (111). Les données ont été recueillies sur le diffractomètre de monocristaux D23 pour des champs de 0, 2 et 8T à 50 mK. La méthodologie est la même que celle décrite pour la résolution de structure magnétique induite sous champ dans la direction  $[1\bar{1}0]$ .

Les résultats de l'affinement nucléaire sont reportés au tableau 4.5. Pour cet ajustement, on obtient un R-factor de 10 %.

Table 4.5: Résultats de l'ajustement du signal nucléaire sur D23 - direction (111)

<i>facteur d'échelle</i>	$x(O48f)$	$B_{isoPr}$	$B_{isoZr}$	$B_{isoO48f}$	$B_{isoO8a}$	$Ext_1$	$Ext_2$	$Ext_3$
9.154	0.335	0.133	0.377	0.623	0.527	$0.607 \cdot 10^{-6}$	$0.855 \cdot 10^{-6}$	$0.843 \cdot 10^{-6}$

Les données mesurées sous champ sont ajustées suivant deux types de modèle : un modèle de type "défaut à la règle de la glace" (Modèle A) et un modèle qui suit cette règle (Modèle B). Dans le premier cas, le moment d'axe local  $\langle 111 \rangle$  pointe dans le sens du champ et les trois autres moments restent dans leur axe local dans le sens leur permettant de maximiser leur projection dans le sens du champ. Ceci conduit à l'obtention de tétraèdres  $3-in\ 1-out$  ou  $1-in\ 3-out$  qui sont des défauts par rapport à la règle de la glace (aussi appelés monopoles statiques). Dans le second cas, les trois autres moments se répartissent de manière à respecter la règle de la glace sur chaque tétraèdre (cette règle "2-in 1-out" / "2-out 1-in" est celle de la glace Kagomé). Ces deux modèles sont représentés figure 4.17. Comme nous l'avons fait pour les modèles testés avec le champ extérieur appliqué dans la direction  $[1\bar{1}0]$ , les mêmes structures sont simulées en autorisant les moments 1, 3 et 4 à sortir de leur axe de facile aimantation en ajoutant une composante du moment dans la direction du champ (voir tableau 4.6).

On rétablit la symétrie d'ordre 3 autour de l'axe  $[111]$  du réseau  $Fd\bar{3}m$  et du champ extérieur appliqué par la prise en compte de domaines équi-peuplés à l'aide de la commande magdomt. Les opérateurs générant les domaines (qui appartiennent au groupe d'opérateurs de symétrie de  $Fd\bar{3}m$ ) et qui laissent le vecteur  $(1, 1, 1)$  invariant) sont les opérateurs  $1(x, y, z)$ ,  $5(z, x, y)$ ,  $9(y, z, x)$ ,  $38(y, x, z)$ ,  $43(x, z, y)$  et  $48(z, y, x)$ .

Les résultats obtenus sont listés au tableau 4.7. On voit que malgré un faible accord aux données, les affinements semblent plutôt pencher en faveur du modèle "Défauts". Pour cette direction de champ, l'écart entre les deux structures est si important qu'il ressort même en ajustant les différences. Le résultat en prenant en compte les signaux nucléaire et magnétique

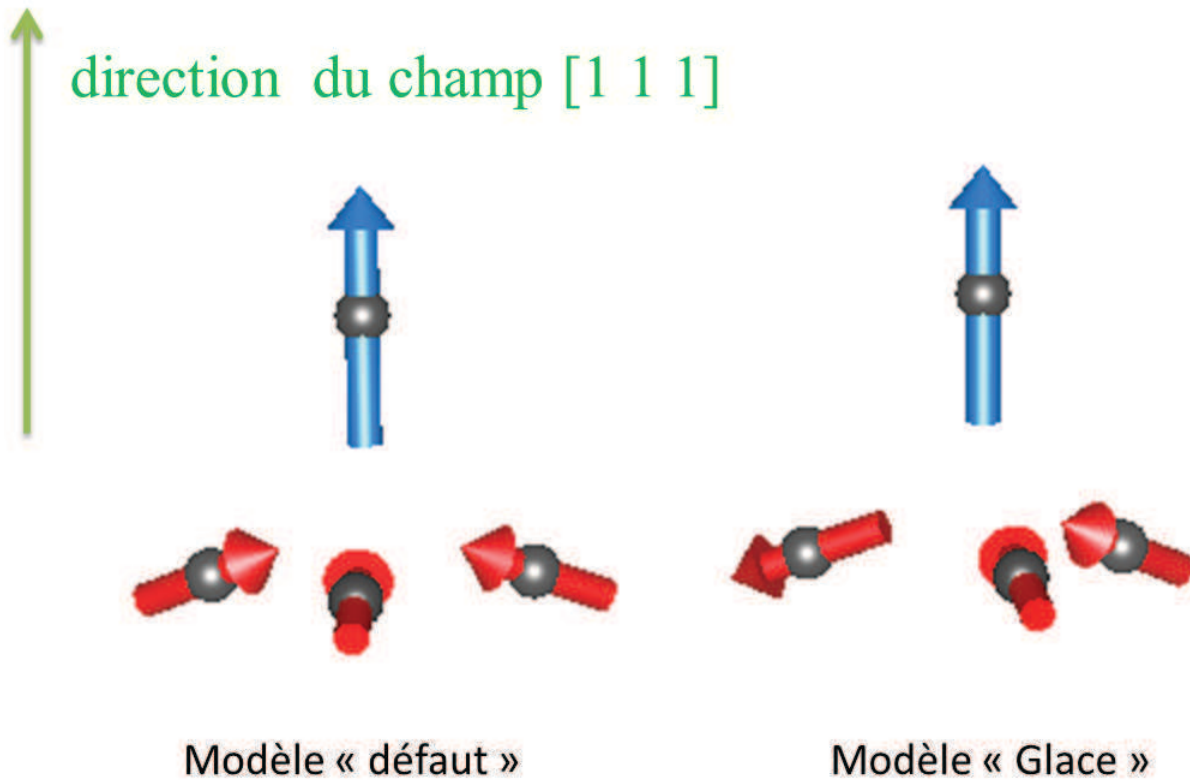


Figure 4.17: Les modèles de structure magnétique sous champ - direction (111) : à gauche, le modèle 3 – *in* 1 – *out* (Modèle A) et à gauche le modèle 2 – *in* 2 – *out* (Modèle B). Les moments 2 (d'axe local <111>), représentés en bleu, sont toujours alignés dans le champ.

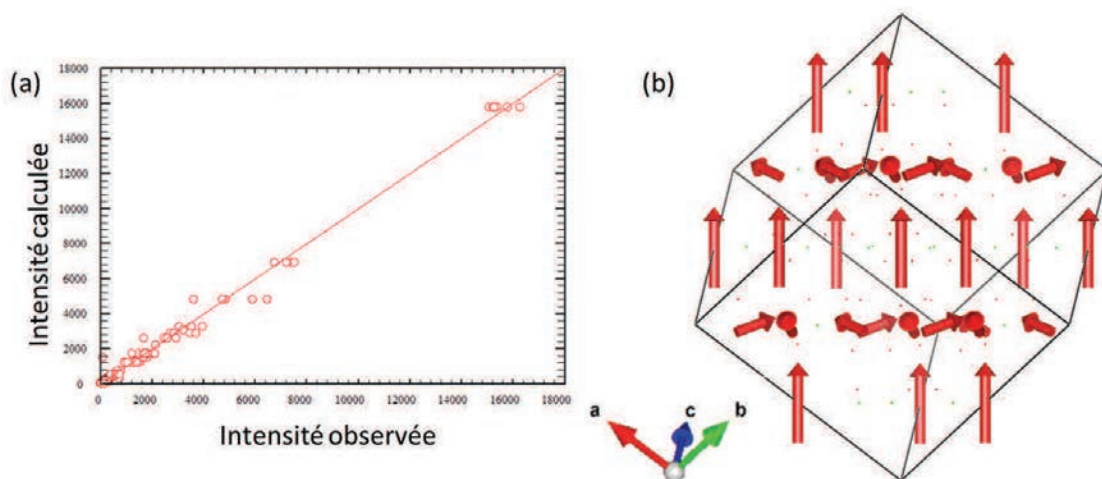


Figure 4.18: Résultat de l'ajustement des données sous champ parallèle à (111) de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (a) Résultat de l'ajustement sous champ H = 8T dans la direction (111)(b) Représentation de la structure correspondante

Table 4.6: Les différents modèles de structures testés sur les données mesurées sur D23. Les ions 2 s’alignent dans le champ qui est dirigé selon leur axe local, les ions 1, 3 et 4 s’organisent en 3 in pour maximiser leur composante dans le sens du champ ou en 2 – in 1 – out pour former des tétraèdres respectant la règle de la glace.

Anisotropie forte							
Modèle A				Modèle B			
1	2	3	4	1	2	3	4
b	a	b	-b	b	a	b	b
b	a	-b	b	b	a	-b	-b
-b	a	b	b	-b	a	b	-b
Champ fort							
1	2	3	4	1	2	3	4
c	a	c	d	c	a	c	c
c	a	d	c	c	a	d	d
d	a	c	c	d	a	c	d

en même temps montre les mêmes tendances. Le résultat d’ajustement et la structure correspondante sont présentés figure 4.18. Pour cet affinement, le facteur d’accord (RF2-factor) est de 12.3 %. Les valeurs données par l’ajustement, pour les moments selon l’axe (1,1,1), sont de  $2.7 \pm 0.2 \mu_B$  et, pour les trois autres, de  $1 \pm 0.3 \mu_B$ .

La structure induite sous champ à  $T = 1.6K$  et  $H = 7T$  pour  $Tb_2Ti_2O_7$  rapportée dans la littérature est aussi une structure de type 3 – in 1 – out [8] (voir figure 4.10). On note l’existence du cas 2 – in 2 – out, aussi appelé “Kagomé ice” dans le composé  $Dy_2Ti_2O_7$  pour un champ appliqué dans la direction [111] de l’ordre de 0.5 T. On retrouve une structure alignée dans le champ de type 3 – in 1 – out au dessus de 1T [9].

L’étude du comportement sous champ extérieur appliqué dans les directions  $[1\bar{1}0]$  et  $[111]$  semble mener à des conclusions apparemment contraires à celles issues de l’étude de l’aimantation présentées précédemment. Les affinements des structures induites sous champ semblent indiquer que les corrélations entre les moments magnétiques des ions  $Pr^{3+}$  sont faibles. Notre étude du diffus va dans le sens d’un échange effectif entre premiers voisins ferromagnétiques. De plus, il avait été envisagé que l’une des signatures de l’antiferromagnétisme de l’aimantation soit en fait la trace d’un mélange du doublet fondamental de CEF. L’évolution non linéaire de l’amplitude du gap dû à l’effet Zeeman pourrait aussi être interprété de cette manière et nous allons voir que l’observation des données acquises en champ nul penche aussi en faveur d’un mélange des fonctions d’ondes du doublet fondamental.

Table 4.7: Résultats d'affinements des structures présentées au tableau 4.6 pour les données obtenues sous un champ magnétique appliqué de 8T. Pour chaque cas on donne le  $R_f$  et les composantes des 4 moments d'un tétraèdre.

Anisotropie forte								
	Modèle A				Modèle B			
$R_f$ (%)	37.87				65.98			
Site	1	2	3	4	1	2	3	4
Mx	0.631	0.93	0.631	-0.631	0.41	1.18	0.41	0.41
$\delta$ Mx	0.005	0.01	0.005	0.005	0.02	0.01	0.02	0.02
My	0.631	0.93	-0.631	0.631	0.41	1.18	-0.41	-0.41
$\delta$ My	0.005	0.01	0.005	0.005	0.02	0.01	0.02	0.02
Mz	-0.631	0.93	0.631	0.631	-0.41	1.18	0.41	-0.41
$\delta$ Mz	0.005	0.01	0.005	0.005	0.02	0.01	0.02	0.02
M	1.09	1.61	1.09	1.09	0.71	2.04	0.71	0.71
$\delta$ M	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Champ fort								
$R_f$ (%)	37.52				62.64			
Site	1	2	3	4	1	2	3	4
Mx	0.77	0.78	0.77	0.49	0.49	1.08	0.49	0.10
$\delta$ Mx	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.03
My	0.77	0.78	0.49	0.77	0.49	1.08	0.10	0.49
$\delta$ My	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.03
Mz	0.49	0.78	0.77	0.77	0.10	1.08	0.49	0.49
$\delta$ Mz	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.03
M	1.13	1.35	1.13	1.13	0.70	1.87	0.70	0.70
$\delta$ M	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.05	0.05

## 4.6 Mesures en champ nul

### 4.6.1 Le diffus inélastique

Nous avons tout d'abord tenté de reproduire les mesures rapportées par Kimura & al. [3] qui présentent un signal diffus élastique très large qui serait mesurable jusqu'à 0.25 meV. Pour obtenir ce signal nous nous sommes placés à une longueur d'onde incidente de  $\lambda = 4.9 \text{ \AA}$  en champ nul sur le spectromètre IN5 (ILL Grenoble). L'échantillon était placé dans un insert à dilution au sein d'une

bobine permettant de descendre à 60 mK pendant toute la mesure. La résolution de l'appareil est de 0.1 meV pour une longueur d'onde de  $\lambda = 5 \text{ \AA}$  à 8500 rpm.

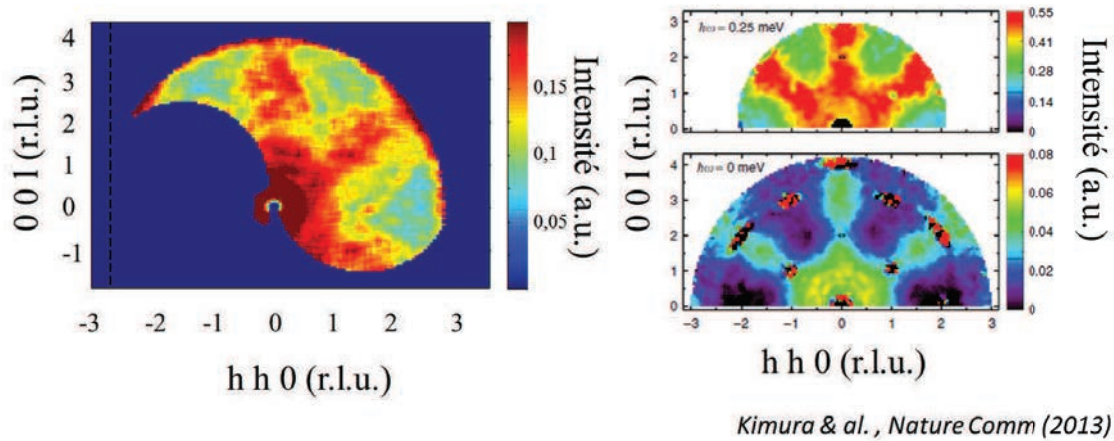


Figure 4.19: (à gauche) Coupe intégrée entre 0.2 et 0.4 meV du plan  $h, h, l$  de  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en champ nul obtenue sur le spectre à temps de vol IN5 de l'ILL, (à droite) pour comparaison, cartes à  $\hbar\omega = 0$  meV et  $\hbar\omega = 0.25$  meV publiées par Kimura & al. [3].

L'observation du signal élastique n'a pas donné de résultat concluant. La figure 4.19 présente une coupe à énergie constante intégrée entre 0.2 et 0.4 meV dans le plan  $(h, h, l)$ . Ce signal peut être comparé à celui de Kimura & al. Le motif du signal observé est semblable avec un rétrécissement au niveau des positions  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$ ,  $\mathbf{Q} = (1, 1, 1)$  et  $\mathbf{Q} = (1, 1, -1)$  et des lobes de forte intensité autour des positions  $\mathbf{Q} = (0, 0, 3)$  et  $\mathbf{Q} = (2, 2, 2)$  ce qui n'est pas sans rappeler le motif des cartes élastiques observé dans les glaces de spin [10] et reproduite par les simulations Monte-Carlo partant d'un Hamiltonien d'échange ferromagnétique [11]. L'intensité mesurée en  $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$  et la répartition du diffus qui n'est pas sans rappeler le motif "glace de spin" sont autant d'indications de la présence d'un échange ferromagnétique dans  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Il est important de mentionner néanmoins que notre mesure ayant été effectuée avec l'échantillon dans une bobine, le signal autour de  $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$  est au moins en partie dû au bruit de fond causé par cet environnement (diffusion aux petits angles de la bobine en "croix de Malte" et ralentissement de neutrons élastiques visible jusqu'en  $\mathbf{Q} = (0.2, 0, 0)$  r.l.u.).

Par ailleurs, alors que les cartes publiées précédemment à 0 meV et 0.25 meV ont été interprétées comme signalant la présence d'un signal physique élastique et inélastique malgré une résolution de 0.38 meV, les mesures que nous avons effectuées (sur IN5, à  $\lambda = 4.9 \text{ \AA}$  la résolution en énergie pour nos conditions d'expérience est de l'ordre de 0.1 meV - voir Chapitre 2) laissent à penser qu'il n'existe qu'un signal physique inélastique.

Nous discuterons à la fin de ce chapitre de l'origine de ce type de signal pour des composés à base d'ions non-Kramers.



### 4.6.2 Le diffus intégré en énergie

Après avoir mesuré le diffus sur IN5, nous avons voulu suivre l'évolution du diffus intégré en énergie de  $Pr_2Zr_2O_7$  en fonction de la température à l'aide de neutrons polarisés sur le diffractomètre D7 de l'ILL. Nous avons mesuré un cristal de  $Pr_2Zr_2O_7$  après traitement chimique "H2 + Ar" en SF et en NSF (polarisation verticale de 10 Gauss). Le rapport de flipping mesuré lors des calibrations est de l'ordre de 25. La figure 4.20 montre les cartes obtenues dans les canaux NSF et SF à 50 mK (a) et b)) ainsi que les cartes obtenues par soustraction des mesures à 10K aux mesures à 50mK. Pour obtenir ces cartes, le signal dans le canal SF est compté quatre fois plus que le signal en NSF. Dans cette configuration, le canal SF correspond au signal My (dans lequel on été mesurées les corrélations glace de spin dans  $Ho_2Ti_2O_7$ ). Le canal NSF quant à lui contient la somme des signaux nucléaires et Mz.

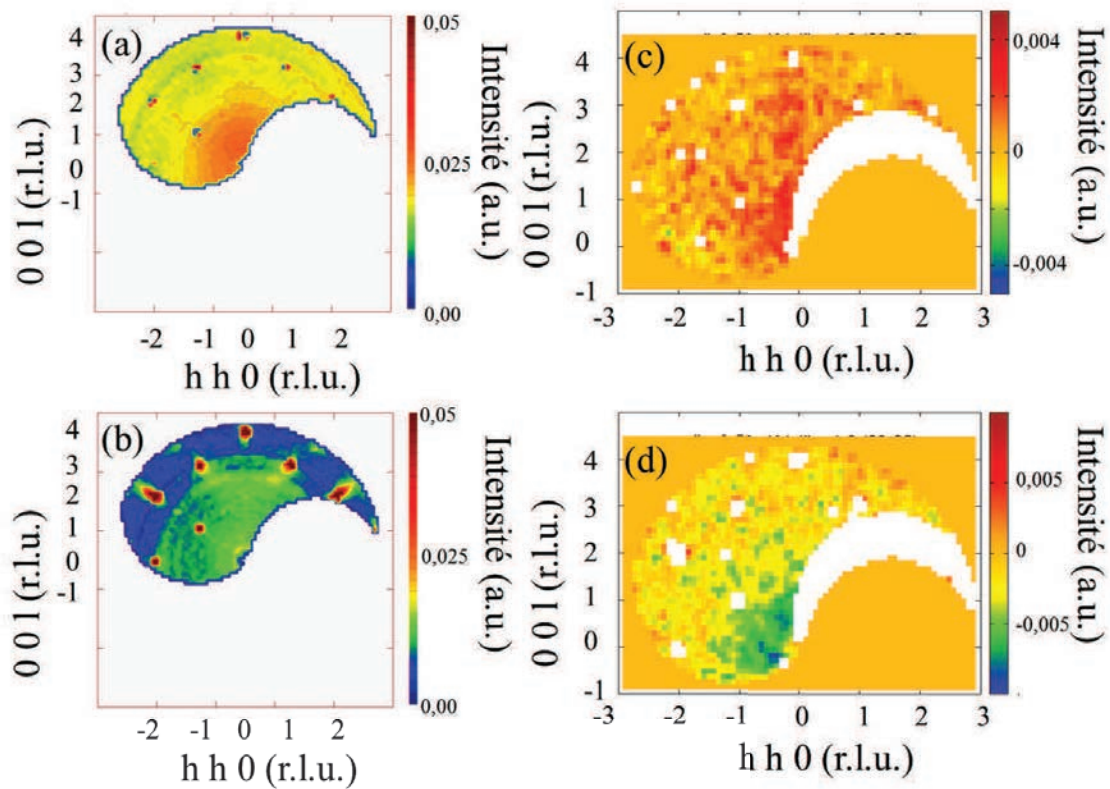


Figure 4.20: Cartes  $Pr_2Zr_2O_7$  mesurée sur D7 a) Carte intégrée en énergie mesurée dans le canal SF à 50mK, b) dans le canal NSF à 50mK. c) Carte différence 50mK - 10 K mesurée dans le canal SF d) et dans le canal NSF

Quand on regarde ces résultats, et plus particulièrement la carte 4.20 (b) du signal NSF à 50mK, une des observations intéressantes quand on s'intéresse aux effets de réseau se situe au niveau des pic de Bragg  $\mathbf{Q} = (2, 2, 2)$ . En effet, à ces positions, les pics mesurés en NSF correspondent aux pics de Bragg nucléaires. On peut observer alors une élongation du signal dans la direction  $[h h h]$ . Les pic nucléaires en  $\mathbf{Q} = (1, 1, 1)$  et  $\mathbf{Q} = (2, 2, 0)$ , quant à eux, ne présentent pas du tout les mêmes caractéristiques. Ils sont au contraire parfaitement isotropes et de taille inférieure à la limite de résolution en  $\mathbf{Q}$  de l'appareil. Le tableau 4.8 résume les contributions relatives des sous

réseaux formés par chaque type d'ion de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à différents pics de Bragg nucléaire apparaissant dans la zone de l'espace réciproque mesurée sur D7. Les valeurs reportées correspondent à  $|\sum_{\text{sousréseau}} b_{\text{ion}} e^{-2\pi i \vec{Q}_{\text{Bragg}} \cdot \vec{R}_{\text{ion}}}|$ . On voit dans ce tableau que les ions Pr<sup>3+</sup> et Zr<sup>4+</sup> ne contribuent pas du tout au pic de Bragg en  $\mathbf{Q} = (2, 2, 0)$  mais qu'au contraire, ils participent en majorité au pic  $\mathbf{Q} = (2, 2, 2)$ . La déformation de ce dernier semble donc être due à l'un ou l'autre de ces sous-réseaux ioniques. Ces deux ions étant sur des positions de Wickoff équivalentes (16c et 16d), ils contribuent au facteur de structure de façon identique et dans le rapport de leurs longueurs de diffusion. Pour l'intensité, leur importance relative est donc fonction du rapport de leur longueur de diffusion au carré. Les Zr<sup>4+</sup> sont donc  $(\frac{b_{Zr}}{b_{Pr}})^2 = (\frac{7.16}{4.58})^2 \approx 2.5$  fois plus importants dans ce signal que les Pr<sup>3+</sup>. On peut essayer de distinguer leurs effets par une étude quantitative de la proportion de l'intensité dans la queue du pic par rapport au signal total mesuré autour d'un pic de Bragg mais les données recueillies sur D7 n'ont pas la précision nécessaire pour extraire une information fiable. Une autre possibilité pour discriminer ces deux sous-réseaux serait le recours à une autre technique possédant un contraste différent pour les ions Pr<sup>3+</sup> et Zr<sup>4+</sup> telle que les Rayons X ( $Z_{Pr} = 59$  et  $Z_{Zr} = 40$ ).

Dans tous les cas, un élargissement des pics de Bragg dans la direction  $[hhh]$  de l'espace réciproque correspond à une distribution aléatoire des positions de ces ions autour de leur position de Wickoff dans la direction  $[111]$  de l'espace réel. Ces directions sont des directions particulières des sous-réseaux associés aux positions 16c et 16d (axes locaux). Par ailleurs, n'ayant pas de données dans la direction  $[h-h0]$  de l'espace réciproque, il n'est pas possible à ce stade de déterminer si cet élargissement est uniaxial ou planaire. Cette déformation du pic de Bragg  $\mathbf{Q}=(2, 2, 2)$  est visible à toutes les températures mesurées.

L'observation du reste de la carte NSF mesurée à 50 mK (figure 4.20 (b)) met en évidence la présence d'un signal proche de  $\mathbf{Q}=(0, 0, 0)$  ainsi que d'une tache particulièrement intense autour de la position  $\mathbf{Q}=(0, 0, 2)$ . La carte (d) obtenue par différence entre les mesures à 50 mK et 10 K permet de voir que la forte intensité près de  $\mathbf{Q}=(0, 0, 2)$  n'évolue pas entre ces deux températures. Par contre, signal proche de  $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$  diminue dans la température décroît entre 10K et 50mK. Les mêmes mesures faites à la température intermédiaire de 1K montrent que ce phénomène se produit au dessus de 1K. Les mesures obtenues sur D7 ne permettent pas de voir une évolution du signal NSF entre 50 mK et 1 K.

Par ailleurs, les cartes mesurées à basse température dans le canal SF ne permettent pas de mettre clairement en évidence le motif vu sur IN5 et rapporté par Kimura & al [3] pour les mesures de temps de vol en élastique. Un fort signal autour de  $\mathbf{Q}=(0, 0, 0)$  est clairement identifiable, son intensité à 50 mK est plus élevée qu'à 10 K. Les cartes à 50 mK (a) et de différence entre 50 mK et 10K (d) montre qu'on peut aussi mesurer un peu d'intensité à basse température le long des directions  $[0 0 l]$  et  $[h h h]$  mais que celle ci est vraiment ténue. La carte de différence indique que ce signal apparait quand on descend en température. Les mesures à 1K montrent que le phénomène est déjà engagé à cette température Sachant que le diffractomètre intègre en énergie jusque 3 meV,

Table 4.8: Contributions des ions de  $Pr_2Zr_2O_7$  au signal nucléaire. Contribution relative (unité arbitraire) des ions de  $Pr_2Zr_2O_7$  à l'intensité nucléaire mesurée en  $\mathbf{Q}=(1, 1, 1)$ ,  $\mathbf{Q}=(3, 3, 1)$ ,  $\mathbf{Q}=(2, 2, 2)$  et  $\mathbf{Q}=(2, 2, 0)$ . Les ions  $Pr^{3+}$  et  $Zr^{4+}$  étant sur des positions équivalentes, ils contribuent à chaque pic de Bragg dans le rapport de leurs longueurs de diffusion  $b$ .

Ion (position de Wickoff)	$b$ (fm)	(1,1,1)	(3,3,1)	(2,2,2)	(2,2,0)
Pr (16 d)	4.58	43	43	87	0
Zr (16 c)	7.16	57	57	114	0
O1 (48 f)	5.805	32	32	0	46
O2 (8 a)	5.805	73	73	32	64

un signal aussi faible pourrait n'être dû qu'au signal inélastique à 0.25 meV vu sur IN5 4.6.1.

Les mesures sur D7 nous ont donc permis de mettre en évidence un désordre structural dans  $Pr_2Zr_2O_7$  concernant les ions  $Pr^{3+}$  (magnétiques) et/ou  $Zr^{4+}$ . Ceux-ci s'écartent de leur position le long des axes locaux du réseau de tétraèdres sur lequel ils reposent. De plus, nous avons pu observer la disparition en température d'un signal en  $\mathbf{Q}=(0, 0, 0)$  dans le canal NSF (correspondant aux signaux Mz et nucléaire) alors même que de l'intensité apparaît à cette même position dans le canal SF (signal My). On remarque que ce signal est généralement associé à l'existence de corrélations ferromagnétiques. Dans l'article [12], Fennell & al. montrent que les projections dues aux mesures de neutrons dans le plan ( $hhl$ ) conduisent à associer majoritairement le signal My aux corrélations liant les composantes des moments magnétiques le long des axes locaux et le signal Mz aux composantes transverses. Sachant que le signal nucléaire n'est pas diffus et ne possède a priori aucune raison de varier sur la gamme de température considérée, il semble que les corrélations entre les composantes transverses des moments magnétiques soient de moins en moins ferromagnétiques, alors que celles entre les composantes longitudinales ont un comportement contraire. Enfin, le fait de ne pas arriver à bien distinguer le motif rapporté par Kimura & al. [3] comme élastique et vu sur IN5 en inélastique (0.25 meV) lors d'une mesure intégrée en énergie plaide plutôt en faveur du caractère inélastique de cette observation.

Comme nous l'avons fait pour les mesures sous champ magnétique extérieur, nous allons à présent nous intéresser à la dynamique de  $Pr_2Zr_2O_7$ . A ce stade, on rappelle que, les ions  $Pr^{3+}$  étant des ions non-Kramers, aucun signal magnétique mesuré aux neutrons n'est a priori attendu sous le premier niveau de CEF (à 9.5 meV). Pourtant, nous allons voir que nous avons pu observer plusieurs types de signaux. Leur origine sera discutée à la fin de ce chapitre.

### 4.6.3 Les fluctuations de basse énergie

Plusieurs expériences montrent la présence de fluctuations quasi élastiques dans Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Tout d'abord, si l'on regarde brièvement les mesures de CEF sur poudre à 1.5K (cf figure 4.21 (a)), on voit qu'en  $Q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$  un signal quasi-élastique s'ajoute aux niveaux de CEF à 0 et 9.5 meV. Ce signal varie en fonction des poudres étudiées : même s'il est déjà présent dans la poudre marron, on voit que son intensité est nettement plus importante sur la courbe correspondant à la poudre verte.

Pour cette dernière, la largeur en énergie de ce signal est de l'ordre du meV ce qui correspond à une dynamique beaucoup plus rapide que dans Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ceci est à comparer avec les résultats publiés par Kimura & al ( $\Gamma = 0.25 \text{ meV}$  à  $T = 1.5\text{K}$ ) [3].

Nous avons ensuite effectué des mesures plus spécifiques de ce signal quasi-élastique sur un mono-cristal. Nous avons utilisé le mono-cristal correspondant à la troisième synthèse avant le traitement Ar+H<sub>2</sub>. Les mesures ont été faites sur le trois-axes 4F2 en champ nul. L'échantillon était placé dans un cryostat permettant de descendre à 1.5 K. Les courbes présentées ont été mesurées à  $k_f = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$  fixe soit une énergie finale fixée et à 5 meV, le filtre au béryllium étant placé avant l'analyseur. Ceci correspond à une résolution expérimentale en énergie de 0.2 meV. Le signal quasi-élastique a été mesuré entre -1 et 3.5 meV transférés autour de la position  $\mathbf{Q} = (1.8, 1.8, 0)$  à des températures allant de 1.5 à 100K. On se place à cette position dans l'espace réciproque de façon à être assez éloigné du signal très intense au niveau du pic de Bragg nucléaire en  $\mathbf{Q} = (2, 2, 0)$ . La figure 4.21 contient les scans obtenus à 1.5, 50 et 100 mK ainsi que les évolutions des largeurs et intensités intégrées du signal quasi-élastique ajusté selon la même méthode que celle présentée dans la section précédente.

Il est très net dès que l'on regarde les données brutes que le signal quasi-élastique décroît entre 100K et 50K puis ré-augmente à 1.5K. On peut suivre plus précisément cette évolution grâce à l'ajustement des données mesurées à des températures intermédiaires. On voit sur les courbes b et c de la figure 4.21 que l'évolution de ce signal quasi-élastique semble suivre 3 régimes différents en fonction de la température. Tout d'abord, au dessus de 50K, l'intensité intégrée et la largeur en énergie de la courbe d'ajustement augmentent tous les deux avec la température - ce qui correspond à des fluctuations de plus en plus fortes et dont le temps de relaxation diminue avec la température. Par exemple,  $\tau = 1.3 \text{ ps}$  à  $T = 100\text{K}$  et  $\tau = 3.3 \text{ ps}$  à  $T = 50\text{mK}$ . On remarque qu'à 100K ce signal quasi-élastique s'étend jusqu'à 3 meV de largeur. Entre 10 et 50 K, l'intensité intégrée et la largeur en énergie semblent alors ne plus dépendre de la température. Enfin, en dessous de 10 K, alors que la largeur en énergie du signal quasi-élastique diminue pour atteindre 0.9 meV à 1.5K, son intensité intégrée elle ré-augmente fortement jusqu'à atteindre aux plus basses températures des valeurs égales à celles mesurées à 100K.

Nous avons donc mesuré sur poudres et monocristaux la présence de fluctuations quasi-élastiques amplifiées à basse température. On peut remarquer que ce comportement est différent de celui d'un gel classique pour lequel le système devient statique et où les fluctuations disparaissent à basse température.

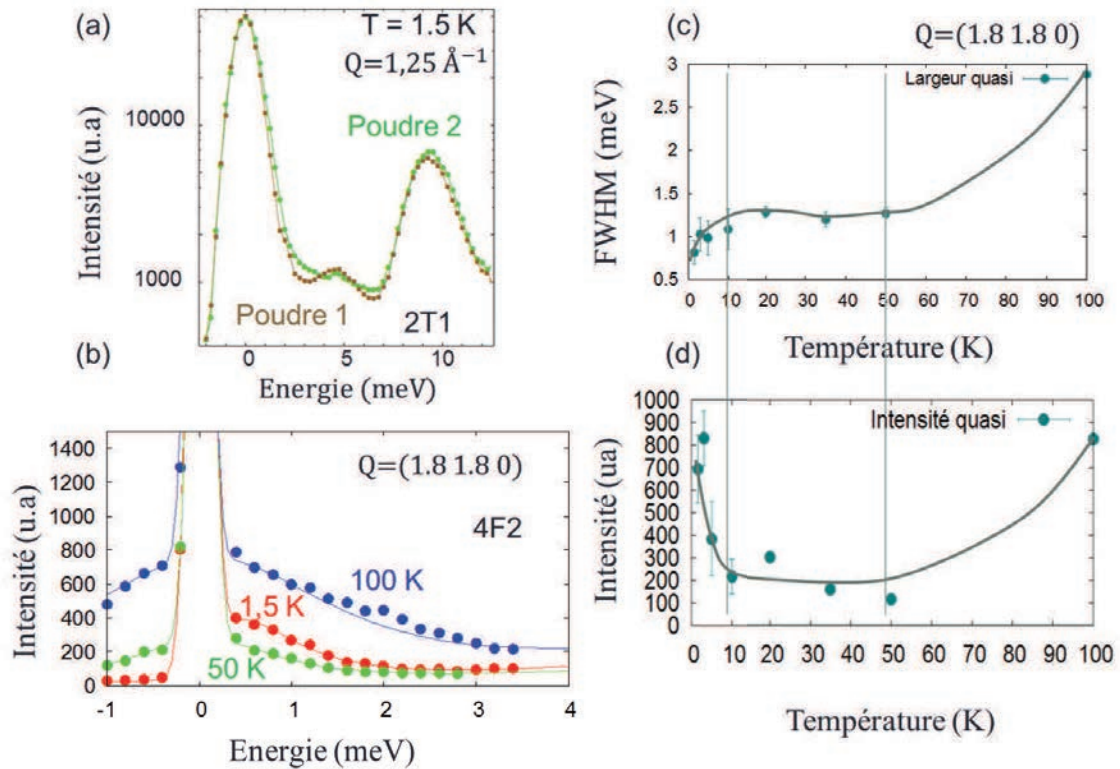


Figure 4.21: (a) Mesure inélastique des poudres verte (vert) et marron (marron) jusqu'au premier niveau de CEF mettant en évidence la présence de large fluctuation quasiélastique à  $Q = 1.25\text{ \AA}^{-1}$  et évolution du signal quasi-élastique d'un mono-cristal de  $Pr_2Zr_2O_7$  en fonction de la température en  $Q = (1.8, 1.8, 0)$  b) Courbes mesurées à 1.5, 50 et 100K de l'intensité neutron en fonction de l'énergie de transfert autour de la position  $Q = (1.8, 1.8, 0)$  c) Évolution de l'intensité intégrée de l'ajustement lorentzien du pic quasi-élastique autour de la position  $Q = (1.8, 1.8, 0)$  en fonction de la température d) Évolution de la largeur en énergie de l'ajustement lorentzien du pic quasi-élastique autour de la position  $Q = (1.8, 1.8, 0)$  en fonction de la température



#### 4.6.4 Le mode inélastique à 5meV

D'autres résultats de mesures restent inexplicables en l'état actuel des connaissances sur Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ainsi, la mesure de champ cristallin sur poudres présentée plus haut dans ce chapitre permet de constater l'existence d'un léger signal autour de 5 meV faiblement intense sur la poudre verte mais clairement visible sur la poudre marron. Nous avons voulu caractériser ce signal plus précisément. À l'aide du spectromètre 3-axes 4F2 (LLB), nous avons effectué des coupes en énergie en  $\mathbf{Q} = (2,2,0)$  sur un monocristal marron (2e synthèse) à 4K, 30K et 100K.

Ces mesures ont été obtenues à  $k_f = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$  (soit avec une résolution en énergie de 0.25 meV) et sont présentées à la figure 4.22 a). On voit sur ces courbes 2 pics à 5 et 10 meV ayant des intensités du même ordre de grandeur. Ces deux pics suivent la même évolution en température puisqu'ils sont tous les deux présents à 4 et 30K mais disparaissent à haute température. Cette évolution de l'intensité du signal en fonction de la température est le signe du caractère magnétique de ces excitations. Le mode à 10 meV est attribué au CEF selon le schéma proposé par Kimura & al [3].

Le mode à 5 meV, par contre, n'est pas prévu dans le schéma de CEF de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Nous avons mesuré la dispersion de ce mode le long de la direction [h h 0] à 1.5 K sur le premier monocristal vert sur le spectromètre 3-axes 2T (LLB) à  $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  (soit avec une résolution en énergie de 1 meV). Les courbes obtenues sont présentées sur la carte 4.22 b). Les marqueurs rouges représentent le maximum d'intensité obtenu à partir des ajustements lorentziens des coupes à une dimension  $I = f(E_{transférée})$  mesurée à chaque position en  $\mathbf{Q}$ . Les barres indiquent la largeur ajustée de ces pics. La courbe orange sert de guide pour l'œil et permet de constater que le mode semble disperser entre 3 et 5 meV, cette dispersion atteint un maximum aux centres de zones  $\mathbf{Q}=(2,2,0)$  et  $\mathbf{Q}=(4,4,0)$  et est minimum en  $\mathbf{Q}=(1,1,0)$  et  $\mathbf{Q}=(3,3,0)$ .

L'existence de ce mode pose de nombreuses questions. On peut se demander s'il s'agit un mode de CEF qui n'aurait pas été vu précédemment mais sa faible intensité et le fait qu'il disperse ne plaident pas tout à fait en ce sens. Néanmoins, des modes de CEF dispersifs ont été observés dans d'autres composés tels que Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. On peut alors penser à l'existence de domaines au sein desquels les ions Pr<sup>3+</sup> ne seraient pas magnétiques et/ou posséderaient un schéma de CEF différent. Les ions Pr<sup>3+</sup> étant des ions non-Kramers, ils sont extrêmement sensibles à l'environnement et aux inhomogénéités éventuelles du cristal.

Dans ce cas, le fait que l'on n'observe pas une variation continue du premier niveau de champ cristallin mais juste deux positions discrètes (9.5 meV majoritairement et 5 meV à plus faible intensité mais vu dans plusieurs échantillons) pourrait indiquer que le mode à 5 meV correspondrait au premier mode de CEF des quelques pourcents de phase fluorite de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> qui ne peuvent être observés par diffraction de neutron.

On pourrait aussi chercher une explication dans le splitting d'un doublet excité mais le premier niveau de CEF (à 9.5 meV) étant un état singulet, garder un point de vue local (à un site) pour justifier cette excitation n'est pas possible via ce mécanisme - on peut alors penser à ce mode comme à une excitation collective. L'évolution de l'intensité du signal sur les mesures de poudres



laisse penser qu'il serait peut être causé par les ions  $Pr^{4+}$ , mais alors il aurait dû disparaître complètement sur les monocristaux et poudres vertes, ce qui n'est pas le cas même si le rapport de l'intensité de ce pic sur celle du mode de CEF le plus proche (à 9.5meV) à fortement diminué. Le fait que ce mode disperse suggère qu'il est dû à une excitation collective, ce qui impliquerait, s'il était dû à des défauts, que ceux ci ne sont pas créés aléatoirement dans le cristal et ne sont pas isolés les uns des autres.

Jusqu'à présent, aucune explication étayée par des résultats expérimentaux clairs n'a pu être proposée pour expliquer ce mode. Son existence montre néanmoins qu'il existe des défauts dans nos cristaux de  $Pr_2Zr_2O_7$  et que ceux-ci doivent être pris en compte du fait de la sensibilité aux perturbations des ions Non Kramers.

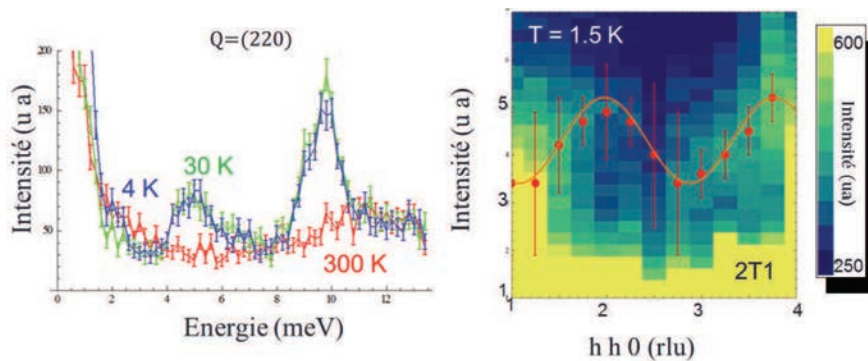


Figure 4.22: mode à 5 meV  $Pr_2Zr_2O_7$  a) Evolution du mode en fonction de la température mesuré sur le cristal marron (3e synthèse) b) Dispersion du mode dans la direction  $[h h 0]$  mesuré sur le même cristal après traitement "H2 + Ar"

## 4.7 Résumé - discussion

Nous avons vu dans ce chapitre que les moments magnétiques des ions  $Pr^{3+}$  dans  $Pr_2Zr_2O_7$  ont une anisotropie uniaxiale forte le long des axes locaux  $\langle 111 \rangle$  du réseau pyrochlore. Les mesures de susceptibilité locale et des niveaux de champ cristallin par diffusion inélastique de neutrons vont toutes les deux dans ce sens. Les paramètres de champ cristallin calculé par Kimura & al. [3] conduisent à un schéma de champ cristallin dont le niveau fondamental est un doublet magnétique.

Il est difficile de dégager une vision claire de l'échange dipolaire dans  $Pr_2Zr_2O_7$  d'après nos résultats. En effet, les mesures de la susceptibilité locale peuvent d'ajuster par un échange légèrement antiferromagnétique. Les meilleurs modèles pour la structure magnétique induite sous champ dans la direction  $[1\bar{1}0]$  ou le diffus montrent que les corrélations entre les chaînes  $\beta$  sont très faibles. De plus, le diffus en champ nul n'est pas sans rappeler le diffus des glaces de spin dont l'Hamiltonien est un Hamiltonien d'échange premier voisin ferromagnétique et les simulations de diffus sous champ peuvent s'interpréter comme le signe de corrélations ferromagnétiques.

Les mesures d'aimantation, quant à elles, conduisent à l'obtention d'une température de Curie-Weiss négative et un ralentissement de la montée de l'aimantation avec le champ par rapport à une fonction de Brillouin. Ces deux phénomènes peuvent s'interpréter comme les signatures d'une interaction d'échange antiferromagnétique. Néanmoins, une autre possibilité existe pour expliquer le second notamment : un mélange des fonction d'onde du doublet fondamental.

Il existe en réalité plusieurs signes du mélange des fonctions d'onde. Ainsi, l'observation de fortes fluctuations quasi-élastiques, la mesure du diffus à une énergie de transfert de 0.25 meV et non dans le canal élastique ou la présence d'un mode sous le premier niveau de champ cristallin sont autant d'arguments allant dans ce sens. En effet, les ions  $Pr^{3+}$  sont des ions non-Kramers. Ceci implique qu'aucun signal n'est attendu sous le premier niveau de champ cristallin par mesure de diffusion de neutrons. Un rapide calcul décrit chapitre 2 montre que mélanger les fonctions d'onde du doublet fondamental conduit à l'apparition de signal inélastique.

Par ailleurs, l'évolution non linéaire du gap dû à l'effet Zeeman avec le champ pourrait aussi être interprété dans ce sens.

Nos mesures de  $Pr_2Zr_2O_7$  ont aussi permis plusieurs observations remarquables. On peut retenir en particulier l'élargissement des pics de Bragg nucléaires en  $\mathbf{Q}=(2,2,2)$  qui peut s'interpréter comme la marque d'un désordre structural des ions  $Pr^{3+}$  et/ou  $Zr^{4+}$ . Ceci est intéressant car un modèle théorique reposant sur une distorsion du réseau avait été proposé pour expliquer le comportement d'une autre potentielle glace de spin quantique,  $Tb_2Ti_2O_7$ . Celle-ci serait alors à l'origine de l'apparition d'un terme quadrupolaire dans l'Hamiltonien. Les calculs correspondant conduisaient à l'existence d'un état fondamental non magnétique avec une carte de type glace de spin renvoyée en inélastique, non observé sur  $Tb_2Ti_2O_7$  mais en accord avec nos résultats sur  $Pr_2Zr_2O_7$ . Il semble en fait que les effets quadrupolaires soient prédominants dans ce composé.

## 4.8 Références

- [1] M. Hatnean, C. Decorse, M. Lees, O. Petrenko, D. Keeble, and G. Balakrishnan, “Structural and magnetic properties of single-crystals of the geometrically frustrated zirconium pyrochlore, Pr(2)Zr(2)O(7),” *MATERIALS RESEARCH EXPRESS*, 2014. [120](#)
- [2] H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, C. Decorse, and G. Dhalenne, “Ising versus XY Anisotropy in Frustrated R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Compounds as “Seen” by Polarized Neutrons,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 103, JUL 31 2009. [122](#), [123](#)
- [3] K. Kimura, S. Nakatsuji, J.-J. Wen, C. Broholm, M. B. Stone, E. Nishibori, and H. Sawa, “Quantum fluctuations in spin-ice-like Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *NATURE COMMUNICATIONS*, vol. 4, JUN 2013. [9](#), [124](#), [126](#), [127](#), [128](#), [138](#), [151](#), [152](#), [154](#), [155](#), [156](#), [158](#), [159](#)
- [4] A. Boothroyd, “Spectre - a program calculating spectroscopic properties of rare earth ions in crystals,” 1990-2015. [127](#)
- [5] A. P. Sazonov, A. Gukasov, I. Mirebeau, and P. Bonville, “Double-layered monopolar order in the Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> spin liquid,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 85, JUN 19 2012. [133](#), [134](#)
- [6] J. P. Clancy, J. P. C. Ruff, S. R. Dunsiger, Y. Zhao, H. A. Dabkowska, J. S. Gardner, Y. Qiu, J. R. D. Copley, T. Jenkins, and B. D. Gaulin, “Revisiting static and dynamic spin-ice correlations in Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with neutron scattering,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 79, JAN 2009. [143](#)
- [7] T. Fennell, O. Petrenko, B. Fak, J. Gardner, S. Bramwell, and B. Ouladdiaf, “Neutron scattering studies of the spin ices Ho(2)Ti(2)O(7) and Dy(2)Ti(2)O(7) in applied magnetic field,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 72, DEC 2005. [143](#)
- [8] A. P. Sazonov, A. Gukasov, H. B. Cao, P. Bonville, E. Ressouche, C. Decorse, and I. Mirebeau, “Magnetic structure in the spin liquid Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> induced by a [111] magnetic field: Search for a magnetization plateau,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 88, NOV 26 2013. [150](#)
- [9] Y. Tabata, H. Kadowaki, K. Matsuhira, Z. Hiroi, N. Aso, E. Ressouche, and B. Fak, “Kagome ice state in the dipolar spin ice Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 97, DEC 22 2006. [150](#)
- [10] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, and S. T. Bramwell, “Magnetic Coulomb Phase in the Spin Ice Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *SCIENCE*, vol. 326, pp. 415–417, OCT 16 2009. [152](#)
- [11] M. Harris, S. Bramwell, D. McMorrow, T. Zeiske, and K. Godfrey, “Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 79, pp. 2554–2557, SEP 29 1997. [152](#)

- [12] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, M. K. Haas, and R. J. Cava, “Power-Law Spin Correlations in the Pyrochlore Antiferromagnet Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 109, JUL 3 2012. [155](#)

# Chapitre 5

## Différentes glaces de spin quantiques

## Le mélange du doublet fondamental

### Sommaire

---

<b>5.1 Résultats expérimentaux : Bilan des mesures aux neutrons</b> . . . . .	<b>164</b>
5.1.1 Deux systèmes d'ions Ising Non-Kramers non ordonnés... . . . .	164
5.1.2 ...qui présentent des comportements différents . . . . .	165
<b>5.2 Propriété des ions Non-Kramers</b> . . . . .	<b>168</b>
5.2.1 Caractéristiques des ions Non-Kramers . . . . .	168
5.2.2 Mélange via champ moléculaire . . . . .	170
5.2.3 Mélange via termes quadrupolaires . . . . .	173
<b>5.3 Le cas de <math>Pr_2Zr_2O_7</math></b> . . . . .	<b>178</b>
<b>5.4 Le cas de <math>Tb_2Ti_2O_7</math></b> . . . . .	<b>181</b>
<b>5.5 Références</b> . . . . .	<b>185</b>

---

## 5.1 Résultats expérimentaux : Bilan des mesures aux neutrons

Ce travail de thèse consiste en une étude par diffusion neutronique des composés  $Tb_2Ti_2O_7$  et  $Pr_2Zr_2O_7$ . Nous avons pu mettre en évidence un certain nombre de similitudes qui justifient, tous comme les travaux antérieurs, l'étude conjointe de ces composés.

### 5.1.1 Deux systèmes d'ions Ising Non-Kramers non ordonnés...

Tout d'abord, ces deux composés sont tous les deux des systèmes à base de terres rares réparties sur un réseau de tétraèdres reliés par les sommets. Dans ces pyrochlores (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ), les ions de terres rares sont les seuls ions magnétiques.  $Pr^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  sont tous deux des ions Non-Kramers. Cette propriété est déterminante dans la compréhension de la physique de ces systèmes. Une première conséquence de ce caractère est, pour des états fondamentaux de champ cristallin doublets, l'anisotropie Ising (uniaxiale) des moments magnétiques, confinés le long des axes locaux  $\langle 111 \rangle$  du réseau.

Les mesures macroscopiques d'aimantation et de susceptibilité indiquent pour ces deux composés  $Tb_2Ti_2O_7$  et  $Pr_2Zr_2O_7$  des températures de Curie-Weiss légèrement négatives (-13K et -1.4K respectivement), et une pente à l'origine inférieure à une référence calculée sans échange qui semble traduire l'existence d'un échange antiferromagnétique entre les composantes dipolaires du moment cinétique  $J$ .

Dans ce cas, les calculs théoriques prédisent que le système doit s'ordonner en suivant une règle "All-In All-Out" : tous les moments magnétiques d'un tétraèdre pointent vers le centre de celui-ci, et tous les moments des tétraèdres qui lui sont connectés pointent vers l'extérieur ; de proche en proche on décrit ainsi tout le réseau. Pourtant,  $Tb_2Ti_2O_7$  ne s'ordonne pas pour des températures descendant jusqu'à 50mK. Au contraire, l'étude de la dynamique par diffusion inélastique de neutrons nous a permis de mettre en évidence dans les deux cas l'existence de fluctuations quasi-élastiques. C'est d'ailleurs cette constatation qui permet de penser à ces pyrochlores comme de potentielles glaces de spin quantiques. Ces fluctuations ne sont en effet pas prédites par une approche classique du comportement des glaces de spin, ni observées dans les glaces de spin dipolaires  $Ho_2Ti_2O_7$  ou  $Dy_2Ti_2O_7$ . Par ailleurs, nos mesures révèlent aussi l'existence de signaux inélastiques sous le premier mode de champ cristallin (une excitation, dont le poids spectral est en forme de demi-lune dont la dispersion monte jusqu'à 0.3 meV, observée dans le canal My par utilisation des neutrons polarisés pour  $Tb_2Ti_2O_7$  et, pour  $Pr_2Zr_2O_7$ , un signal diffus autour de 0.3 meV et un mode dispersif autour de 5 meV).

Nous verrons que l'observation par diffusion de neutrons de signaux quasi-élastiques et inélastiques pour ces ions Non-Kramers conduit, dans une interprétation locale basée sur de l'échange dipolaire, à conclure qu'il existe un mécanisme dans ces systèmes qui modifie les fonctions d'onde des états du doublet fondamental de champ cristallin et induit une levée de dégénérescence entre



ces états.

Enfin, c'est aussi ce caractère non-Kramers des ions  $Pr^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  qui explique la grande sensibilité de l'état fondamental aux infimes variations de l'environnement, et justifie l'étude de ces composés soumis à de faibles variations de stoechiométrie et les grandes précautions prises lors de la synthèse des différents échantillons.

### 5.1.2 ...qui présentent des comportements différents

Pourtant, croire que la physique de ces deux composés peut s'expliquer par le même mécanisme serait sans doute un peu naïf. En effet, malgré une forte convergence de certaines tendances, il existe aussi d'importantes différences entre ces deux systèmes.

En premier lieu, en regardant plus précisément les résultats de mesure de susceptibilité locale, on constate que même si les moments magnétiques des ions  $Pr^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  ont tous une anisotropie uniaxiale, une approche plus quantitative de ce paramètre met en évidence les limites de cette similitude. Les résultats publiés sur  $Tb_2Ti_2O_7$  [1] comparés à nos mesures sur  $Pr_2Zr_2O_7$  révèlent que le rapport de la susceptibilité des moments magnétiques le long de l'axe local  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  sur celle dans le plan perpendiculaire XY est beaucoup plus grand dans  $Pr_2Zr_2O_7$  que dans  $Tb_2Ti_2O_7$  : il y a plus d'un ordre de grandeur d'écart entre ces rapports. Ainsi, alors que l'anisotropie de  $Pr_2Zr_2O_7$  est de l'ordre de celle de  $Ho_2Ti_2O_7$ , on considérera plutôt  $Tb_2Ti_2O_7$  comme un "soft Ising" dans lequel la physique des composantes transverses du moment magnétique (dans le plan local XY) n'est pas négligeable. L'importance des termes transverses est telle qu'elle est prise en compte dans l'explication des corrélations vues dans le canal Mz lors des expériences de neutrons polarisés [2]. L'existence de ces composantes transverses a de fortes conséquences dans l'interprétation de ces systèmes. La proximité des premiers états excités dans le schéma énergétique de champ cristallin de  $Tb_2Ti_2O_7$  implique que ceux-ci doivent jouer un rôle dans la physique de l'état fondamental de ce dernier. L'approximation de pseudo-spin  $\frac{1}{2}$ , par laquelle on assimile un doublet isolé à un spin  $\frac{1}{2}$  habillé de termes effectifs (fonctions d'onde, facteur de Landé...), n'est donc pas valable pour les modèles visant à décrire  $Tb_2Ti_2O_7$ .

Cette différence dans l'anisotropie découle directement des différences dans le schéma énergétique de champ cristallin. L'anisotropie Ising très forte des ions de praseodyme est cohérente avec la valeur du gap séparant le doublet fondamental du premier état excité du schéma de CEF de  $Pr_2Zr_2O_7$  (9.5 meV contre 1.5 meV pour  $Tb_2Ti_2O_7$ ). Ainsi, ce niveau excité ne peut plus aussi bien servir à expliquer des comportements magnétiques à basse température, mais l'approximation de pseudo-spin  $\frac{1}{2}$  semble beaucoup plus justifiée. A ce titre, c'est donc le  $Pr_2Zr_2O_7$  qui semble le mieux remplir les conditions du modèle des glaces de spin quantiques.

En ce qui concerne le schéma de champ cristallin, on remarque aussi que le niveau excité est dans un cas un doublet ( $Tb_2Ti_2O_7$ ) et dans l'autre un état singulet ( $Pr_2Zr_2O_7$ ).

Par ailleurs, notre étude du premier état excité de champ cristallin dans  $Tb_2Ti_2O_7$  montre que c'est un mode fortement dispersif et dont la dispersion complexe, qui semble posséder au moins trois

niveaux dont l'existence semble suggérer une levée de dégénérescence du doublet fondamental.

La diffusion élastique de neutrons conduit également à des observations différentes. La première est tout simplement que l'un des diffus élastique présente de l'intensité, et l'autre non - ou du moins un signal très faible . On en conclut donc que dans le premier cas, l'état fondamental de  $Tb_2Ti_2O_7$  est magnétique, ce qui n'est pas -ou peu- le cas de  $Pr_2Zr_2O_7$  . En effet pour ce dernier, on observe une carte de diffus rappelant le motif élastique des glaces de spin classiques mais dans le canal inélastique (par intégration du signal autour de 0.3 meV de transfert - l'intensité due aux neutrons ayant subit une interaction élastique avec l'échantillon représente moins de 5 % de ce signal inélastique [3, 4]).

Si l'on compare cette carte inélastique dans  $Pr_2Zr_2O_7$  d'une part et le diffus élastique de  $Tb_2Ti_2O_7$  d'autre part, il est encore possible de relever un certain nombre de différences (Ces cartes sont rappelées figure 5.1 en regard du diffus élastique de la glace de spin dipolaire  $Ho_2Ti_2O_7$  ). En effet, si ces deux motifs rappellent tous les deux celui des glaces de spin classiques, cela n'est pas pour les mêmes raisons. Ainsi, on observe dans le premier cas un signal autour de la position  $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$ , généralement interprété comme le signe d'un échange ferromagnétique, et de l'intensité dans les directions  $\langle h h h \rangle$  et  $\langle 0 0 l \rangle$ . Les points de pincements caractéristiques observés aux positions  $\mathbf{Q} = (1, 1, 1)$  et  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  ne sont par contre pas définis.

Au contraire, le diffus élastique de  $Tb_2Ti_2O_7$  présente ces points de pincement aux mêmes positions que la glace de spin classique et orientés dans la même direction (avec de l'intensité le long de la direction  $\langle h h h \rangle$  et aucun poids spectral mesuré dans la direction perpendiculaire  $\langle h h 2-h \rangle$ ). L'allure générale du diffus n'est pourtant pas exactement semblable à celle des glaces de spin classiques, notamment du fait de l'absence de poids en  $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$ , corroborant les autres indices d'antiferromagnétisme dans ce composé, et de la présence de lobes aux positions de type  $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

Par ailleurs, l'étude par diffraction de  $Tb_2Ti_2O_7$  révèle l'existence d'un ordre mésoscopique impliquant près de la moitié des moments, c'est-à-dire la stabilisation sur une courte portée ( $\approx 20 \text{ \AA}$ ) d'une structure magnétique antiferromagnétique (de vecteur de propagation  $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ).

Enfin, nous avons pu mettre en évidence dans le  $Pr_2Zr_2O_7$  l'élargissement de pics de Bragg nucléaires, signe d'une distorsion structurale, jamais observée -malgré de nombreuses recherches- dans  $Tb_2Ti_2O_7$  . Néanmoins, celui-ci présente tout de même de nombreux autres indices de couplage au réseau [6-9] parmi lesquels un mode magnéto-élastique que nous avons pu observer en collaboration avec l'équipe de la Ref. [10].

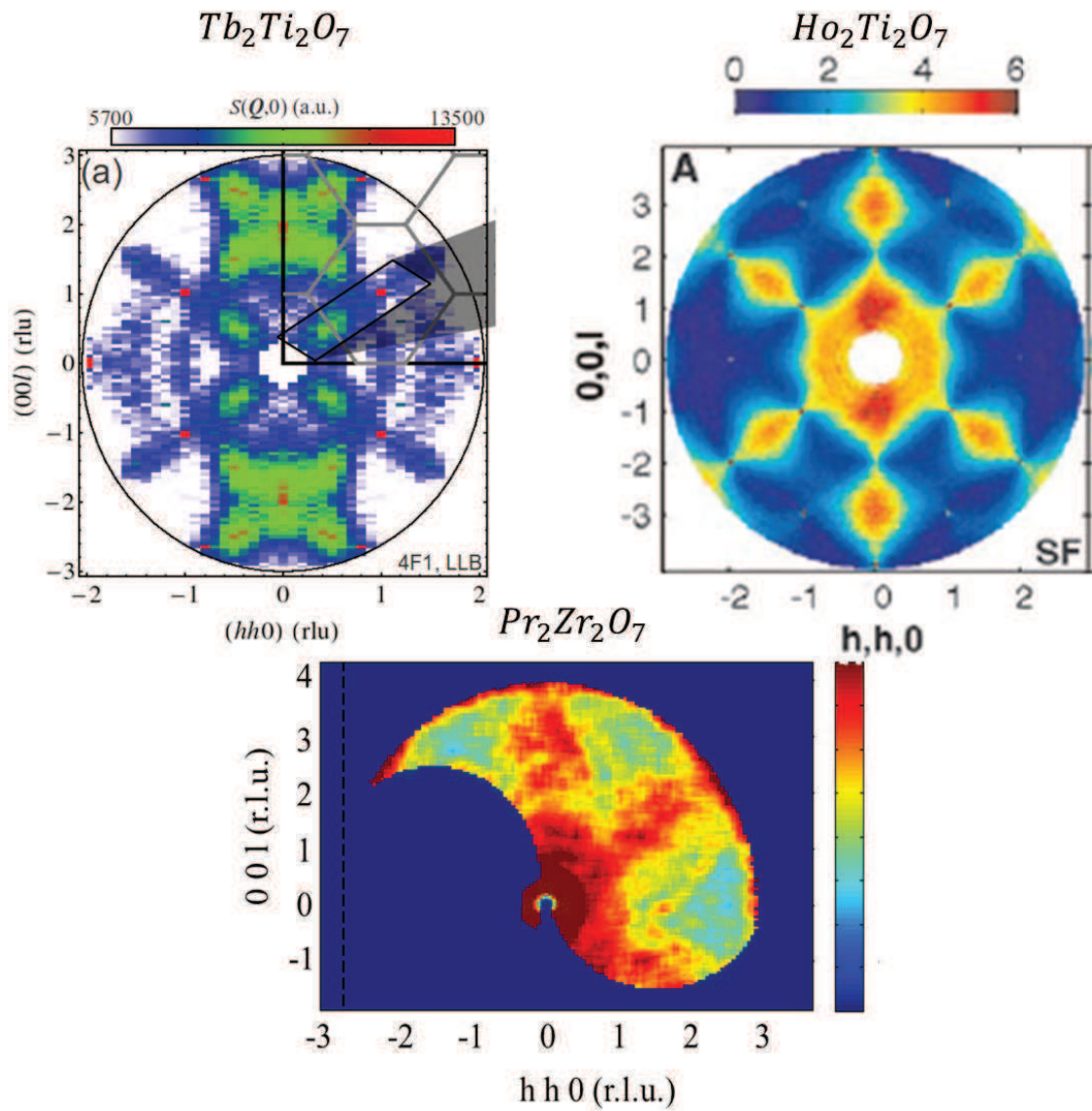


Figure 5.1: La diffusion diffuse dans  $Tb_2Ti_2O_7$ ,  $Ho_2Ti_2O_7$  et  $Pr_2Zr_2O_7$ . La carte présentée pour  $Tb_2Ti_2O_7$  est une mesure de diffus élastique, celle pour  $Ho_2Ti_2O_7$  est intégrée en énergie et mesurée par neutrons polarisés dans le canal SF [5] et celle de  $Pr_2Zr_2O_7$  est intégrée entre 0.2 et 0.4 meV d'énergie de transfert.

## 5.2 Propriété des ions Non-Kramers

Les ions  $Tb^{3+}$  et  $Pr^{3+}$  sont des ions Non-Kramers. C'est leur premier point commun. Dans cette partie nous allons voir en quoi cette particularité impacte les interprétations des mesures de neutrons. En particulier, dans nos deux composés, c'est à cause de cela que l'on conclue que les termes quadrupolaires sont nécessaires à la justification de l'existence des signaux inélastiques de basse énergie.

### 5.2.1 Caractéristiques des ions Non-Kramers

Comme nous l'avons vu précédemment, le niveau fondamental de CEF des ions  $Tb^{3+}$  et  $Pr^{3+}$  dans le réseau pyrochlore est un doublet Ising. Ainsi le moment dipolaire de ces ions magnétiques est contenu le long de l'axe de facile aimantation (axes locaux  $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$ ) et le moment quadrupolaire est dans le plan XY (cf chapitre 1). Cela entraîne différentes propriétés pour le doublet et notamment :

$$\langle 1 | J^2 | 2 \rangle = 0 \quad (5.1)$$

$$\langle 1 | J^2 | 1 \rangle = \vec{m} = -\langle 2 | J^2 | 2 \rangle \quad (5.2)$$

où 1 et 2 sont les deux états du doublet fondamental de CEF et  $\mathbf{J}$  est l'opérateur associé au moment cinétique ( $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ).

Ceci entraîne plusieurs conséquences importantes.

- D'une part, cela signifie que l'échange seul ne peut autoriser de fluctuations entre les deux états du doublet. En effet, on écrit le terme d'échange dipolaire dans l'Hamiltonien d'un ion Heisenberg comme :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} j_{\text{échange}} \Gamma_i^x \Gamma_j^x \quad (5.3)$$

où  $j_{\text{échange}}$  est l'intégrale d'échange entre les moments cinétique aux sites  $i$  et  $j$ , respectivement  $J_i$  et  $J_j$ . On fait une approximation de champ moyen afin de traiter cet Hamiltonien d'échange de façon locale, il devient alors :

$$\mathcal{H} = \sum_i \sum_j \langle \Gamma_j^x \rangle j_{\text{échange}} \Gamma_i^x \quad (5.4)$$

On a alors un champ moléculaire effectif  $\mathbf{h} = \sum_j \langle \mathbf{J}_j \rangle j_{\text{échange}}$ . Si on prend en compte l'anisotropie des moments magnétiques due au champ cristallin, on doit projeter cette expression dans les états de CEF  $\langle n |$ . Le terme d'échange découle alors directement des éléments de matrice au site  $i$   $\langle n | \mathbf{J} | m \rangle$ . L'élément de matrice  $\langle n | \mathbf{J} | m \rangle$  où  $n \neq m$  correspond ainsi à la transition via l'échange de l'état  $|m\rangle$  vers l'état  $|n\rangle$ .

- D'autre part, nous avons vu au chapitre 2 que l'intensité mesurée avec les neutrons dépend directement de ces éléments de matrices

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{i,j} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \sum_{a,b} \left( \delta_{a,b} - \frac{\mathbf{Q}^a \cdot \mathbf{Q}^b}{Q^2} \right) \int e^{i\omega t} \langle J_i^a J_j^b(t) \rangle dt \quad (5.5)$$

là encore, dans une approche locale, on projette la relation précédente sur les états de CEF :

$$S(Q, \omega) = \sum_{i,j} e^{iQ(R_i - R_j)} \sum_{a,b} \left( \delta_{a,b} - \frac{Q^a \cdot Q^b}{Q^2} \right) \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-E_n/T} \langle n | J_i^a | m \rangle \langle m | J_j^b | n \rangle \delta(\omega + (E_n - E_m)) \quad (5.6)$$

où  $a, b = x, y, z$

Ainsi, d'après l'équation (5.1) ( $\langle 1 | J | 2 \rangle = 0$ ), non seulement **l'échange n'autorise pas ces fluctuations** entre l'état  $|1\rangle$  et l'état  $|2\rangle$  mais de plus ces fluctuations **ne devraient pas pouvoir se mesurer avec les neutrons**. Si l'on suit ce raisonnement, et en supposant un Hamiltonien de type "échange seul" entre les états de CEF, où le terme dipolaire conduit à l'apparition d'un échange effectif ferromagnétique à courte portée

$$\mathcal{H}_{tot} = \mathcal{H}_{CEF} + \mathcal{H}_{échange} + \mathcal{H}_{dipolaire} \quad (5.7)$$

$$\mathcal{H}_{tot} = \sum_{n,m} |n\rangle \langle n | \mathcal{H}_{échange\ effectif} | m \rangle \langle m | \quad (5.8)$$

Les mesures neutrons devraient a priori rendre compte d'un signal élastique (dû aux termes  $\langle 1 | J | 1 \rangle$  et  $\langle 2 | J | 2 \rangle$  + contribution nucléaire...) et, pour ce qui est des mesures inélastiques, en dehors des excitations nucléaires, le signal observable de plus faible énergie devrait correspondre à la première transition de CEF. Pour rappel, dans le cas de  $Tb_2Ti_2O_7$ , ce premier niveau est à 1.5 meV (doublet). Pour  $Pr_2Zr_2O_7$ , la dernière proposition de schéma de CEF le place à 9.5 meV (singulet). En effet, en se plaçant à très basse température, pour ne peupler que le doublet fondamental de CEF, l'équation (5.6) devient, pour le signal élastique :

$$\begin{aligned} S(Q, \omega = 0) &\approx \sum_{i,j} e^{iQ(R_i - R_j)} \sum_{a,b} \left( \delta_{a,b} - \frac{Q^a \cdot Q^b}{Q^2} \right) \langle 1 | J_i^a | 1 \rangle \langle 1 | J_j^b | 1 \rangle \\ &= \sum_i e^{iQR_i} |\langle 1 | J_i^\perp | 1 \rangle|^2 \end{aligned} \quad (5.9)$$

et pour le signal inélastique :

$$\begin{aligned} S(Q, \omega = E_2 - E_1) &\approx \sum_{i,j} e^{iQ(R_i - R_j)} \sum_{a,b} \left( \delta_{a,b} - \frac{Q^a \cdot Q^b}{Q^2} \right) \langle 1 | J_i^a | 2 \rangle \langle 2 | J_j^b | 1 \rangle \\ &= \sum_i e^{iQR_i} |\langle 1 | J_i^\perp | 2 \rangle|^2 \end{aligned} \quad (5.10)$$

Et donc, d'après (5.1) et (5.2),  $S(Q, 0) \propto m^2$  et  $S(Q, E_2 - E_1) = 0$ .

Nous avons vu que plusieurs équipes - et sur plusieurs instruments, dans plusieurs réacteurs - ont observé des signaux aux neutrons à des énergies plus faibles.

Un calcul mathématique rapide montre qu'un moyen simple pour expliquer l'existence de tels signaux est l'apparition d'opérateurs dans l'Hamiltonien conduisant au mélange des fonctions d'onde du doublet fondamental de CEF. On fait alors apparaître 2 nouveaux états  $|1'\rangle$  et  $|2'\rangle$  aux éléments de transitions par l'échange non nuls.

## 5.2.2 Mélange via champ moléculaire

Dans la suite, nous allons voir qu'il existe formellement plusieurs façons de modifier les fonctions d'onde du doublet fondamental et de lever la dégénérescence entre les deux états de ce doublet :

- par l'action d'un champ moléculaire, qui s'écrit en champ moyen comme une fonction de termes dipolaires,
- par l'action de termes multipolaires (pour nos calculs, nous prenons le cas de termes quadrupolaires).

Néanmoins, seule la seconde solution est compatible avec nos résultats expérimentaux.

### 5.2.2.1 Modèle VCF (Virtual Crystal Field)

La première façon de lever la dégénérescence entre les niveaux du doublet fondamental pour pouvoir faire apparaître un signal inélastique en diffusion neutronique est l'ajout d'un terme dipolaire dans l'Hamiltonien. Gingras & al ont proposé un modèle de "Virtual Crystal Field" (VCF) par lequel le champ moléculaire dans ces composés induirait un mélange entre les fonctions d'onde du doublet fondamental de CEF et celles du premier doublet excité dans  $Tb_2Ti_2O_7$ .

### 5.2.2.2 Principe du calcul

Le calcul est alors celui d'une levée de dégénérescence due à l'effet Zeeman. On suppose un champ moléculaire  $\vec{n}$ . Le terme de réponse du système à ce champ s'écrit alors comme  $\vec{n} \cdot \vec{J}$

On peut avoir une idée de l'effet de cette perturbation sur les fonctions d'onde des états de CEF dans nos composés en diagonalisant numériquement la matrice d'un Hamiltonien contenant d'une part un terme de champ cristallin écrit à partir des opérateurs de Stevens et d'autre part un terme dû à ce champ moléculaire et écrit comme une fonction de  $J_z$ .

Les résultats de cette simulation à un site sont présentés figure 5.2. Les paramètres utilisés sont les paramètres de champ cristallin. Le terme de champ moléculaire est simplement écrit comme  $d \cdot J_z$  où  $d$  est un préfacteur scalaire. On trace alors l'évolution en fonction de ce préfacteur du schéma en énergie (on n'a ici pris en compte que les 6 états de plus basse énergie).

On représente aussi à côté les projections des états modifiés par ce champ dans les états purs de champ cristallin. On voit alors que les nouveaux états ainsi modifiés possèdent des fonctions



d'onde qui restent très proches de celles des états purs de champ cristallin. De plus dans ce cas, le mélange des fonctions d'onde implique un état du doublet fondamental ( $|1\rangle$  ou  $|2\rangle$ ) et un état du doublet excité ( $|3\rangle$  ou  $|4\rangle$ ), il n'y a pas de mélange au sein du doublet fondamental via ce mécanisme.

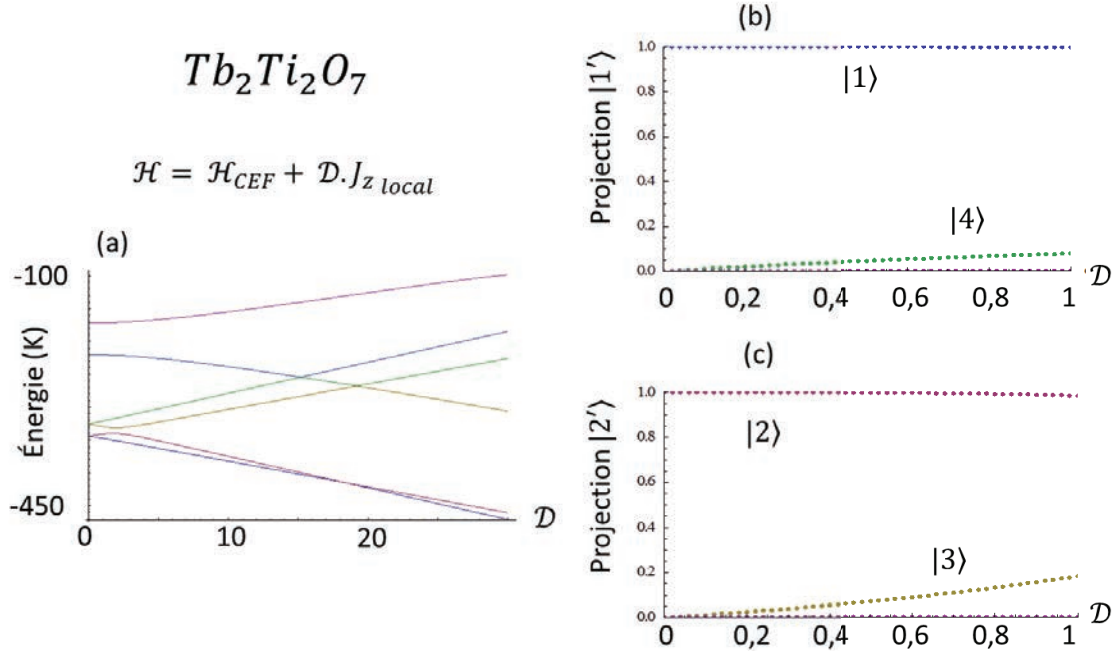


Figure 5.2: A partir d'un Hamiltonien contenant un terme dipolaire traduisant l'effet du champ moléculaire dans  $Tb_2Ti_2O_7$ , on calcule (a) l'évolution des énergies des états de champ cristallin en fonction du préfacteur dipolaire et, (b) et (c), les projections des nouveaux états ainsi obtenus dans les états purs de champ cristallin obtenus par la seule diagonalisation de l'Hamiltonien de CEF, fonction des opérateurs de Stevens.  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  sont les états purs du doublet fondamental et  $|3\rangle$  et  $|4\rangle$  les états du premier doublet excité.

### 5.2.2.3 Ordre de grandeur des intensités mises en jeu

Dans ce cas, la force du mélange dépend directement de l'écart en énergie entre ces deux niveaux et l'intensité du signal mesuré aux neutrons est proportionnelle à  $(\frac{h}{\Delta})^2$  où  $h$  est l'écart en énergie entre les états  $|1'\rangle$  et  $|2'\rangle$  et  $\Delta$  l'écart en énergie entre les niveaux fondamental et premier excité de CEF (voir schéma figure 5.3). En fait, dès que les termes d'échange sont inférieurs au gap en énergie entre le niveau fondamental et le premier doublet excité de CEF d'un ordre de grandeur au moins (soit de l'ordre du K), les fonctions d'ondes obtenues après le mélange sont très peu différentes des fonctions d'onde du doublet de CEF pur. En conséquence, l'intensité rétablie de cette manière est extrêmement faible [11, 12] ( $h$  de l'ordre du dixième de meV et  $\Delta$  de 1.5 meV pour  $Tb_2Ti_2O_7$  et 9.5 meV pour  $Pr_2Zr_2O_7$ ).

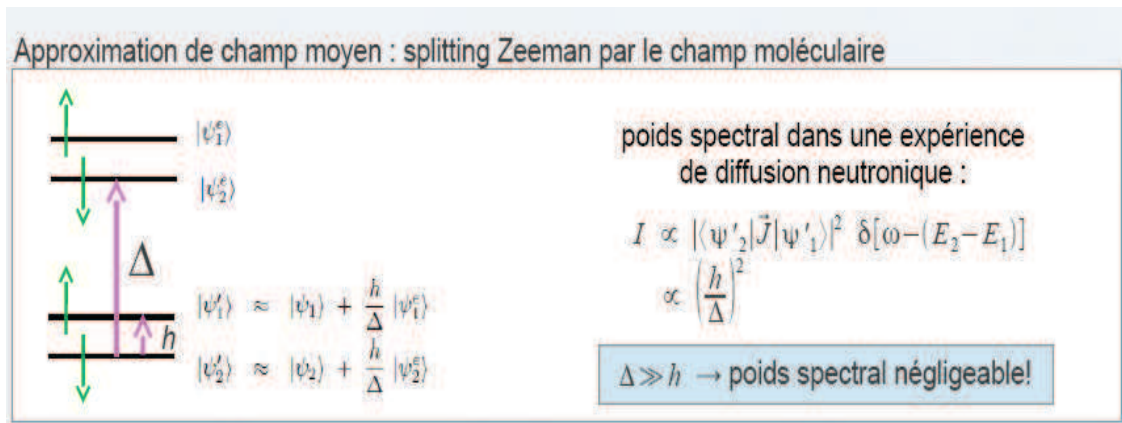


Figure 5.3: Schéma de CEF de  $Tb_2Ti_2O_7$  modifié par le champ moléculaire dû au mélange des fonctions d'onde du doublet fondamental de CEF avec le doublet du premier niveau excité

### 5.2.3 Mélange via termes quadrupolaires

#### 5.2.3.1 Modèle de distorsion statique

Il existe aussi une autre façon de lever cette dégénérescence du doublet fondamental : par un terme quadrupolaire.

Plusieurs propositions existent quant à l'ajout de termes quadrupolaires dans l'Hamiltonien de ces systèmes. Parmi eux, P.Bonville & al ont proposé en 2011 un modèle à un site basé sur un opérateur quadrupolaire [11–13]. Ce modèle phénoménologique suppose une distorsion tétragonale comme précurseur à une transition Jahn-Teller à  $T \approx 0\text{K}$  [14]. L'Hamiltonien comprend alors un terme de type :

$$\mathcal{H}_Q = D_Q \cdot J_Z^2 \quad (5.11)$$

traduisant une distorsion selon l'un des axes du cube (direction  $[0\ 0\ 1]$ ,

soit en projetant dans les repères locaux :)

$$\mathcal{H}_Q = \frac{D_Q}{3} \cdot (2J_z^2 + J_x^2 + \sqrt{2} \cdot (J_x \cdot J_z + J_z \cdot J_x)) \quad (5.12)$$

#### 5.2.3.2 Principe du calcul

On fait le même type de calcul qu'au paragraphe précédent : on diagonalise la matrice d'un Hamiltonien à un site contenant un terme de CEF (pour lequel on a pris les paramètres de  $Tb_2Ti_2O_7$ ) et un terme quadrupolaire. Pour cette simulation, nous avons utilisé le terme  $D_Q \cdot J_Z^2$ .

L'action de ce terme sur les états de CEF est représenté à la figure 5.4. A droite, on a représenté l'action de ce terme de distorsion sur les énergies des différents niveaux de CEF. Dans le cas de  $Tb_2Ti_2O_7$ , on observe que pour un  $D_Q$  de l'ordre de 0.25K la levée de dégénérescence entre les niveaux de plus basse énergie est de l'ordre de 3K soit environ 0.25 meV ce qui est cohérent avec les calculs rapporté dans la littérature [11] et avec les mesures de signal inélastique que nous avons observées sur spectromètre 3-axes (voir chapitre 3). A gauche, les courbes représentent la projection des nouveaux états de plus basse énergie sur les états du doublet de CEF pur. On voit alors que les "nouveaux" états sont constitués presque exclusivement des états du doublet fondamental en proportion équivalente :  $|1'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (|1\rangle + |2\rangle)$  et  $|2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (|1\rangle - |2\rangle)$ . Les mêmes calculs et projections effectués avec les paramètres de champ cristallin de  $Pr_2Zr_2O_7$  sont quant à eux reportés figure 5.5. On voit que le comportement des différents niveaux est modifié d'une part du fait des énergies en jeu et d'autre part à cause de la nature de l'état excité qui est ici un état singulet.

#### 5.2.3.3 Ordre de grandeur des intensités mises en jeu

Cette fois par contre, à la différence du cas du mélange par un champ moléculaire, les ordres de grandeurs des intensités mises en jeu dans ce processus sont tout à fait différents. C'est le cas pour  $Tb_2Ti_2O_7$ , qui possède pourtant un doublet excité proche du doublet fondamental, et d'autant plus vrai pour  $Pr_2Zr_2O_7$ , pour lequel doublet fondamental est encore plus isolé du singulet excité. Ceci est du au fait que, par ce type de mélange, les nouveaux états sont construits principale-

## $Tb_2Ti_2O_7$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CEF} + \mathcal{D}.J_Z^2 = \mathcal{H}_{CEF} + \frac{\mathcal{D}}{3} \cdot (J_Z^2 + J_x^2 + \sqrt{2}(J_x J_Z + J_Z J_x))_{local}$$

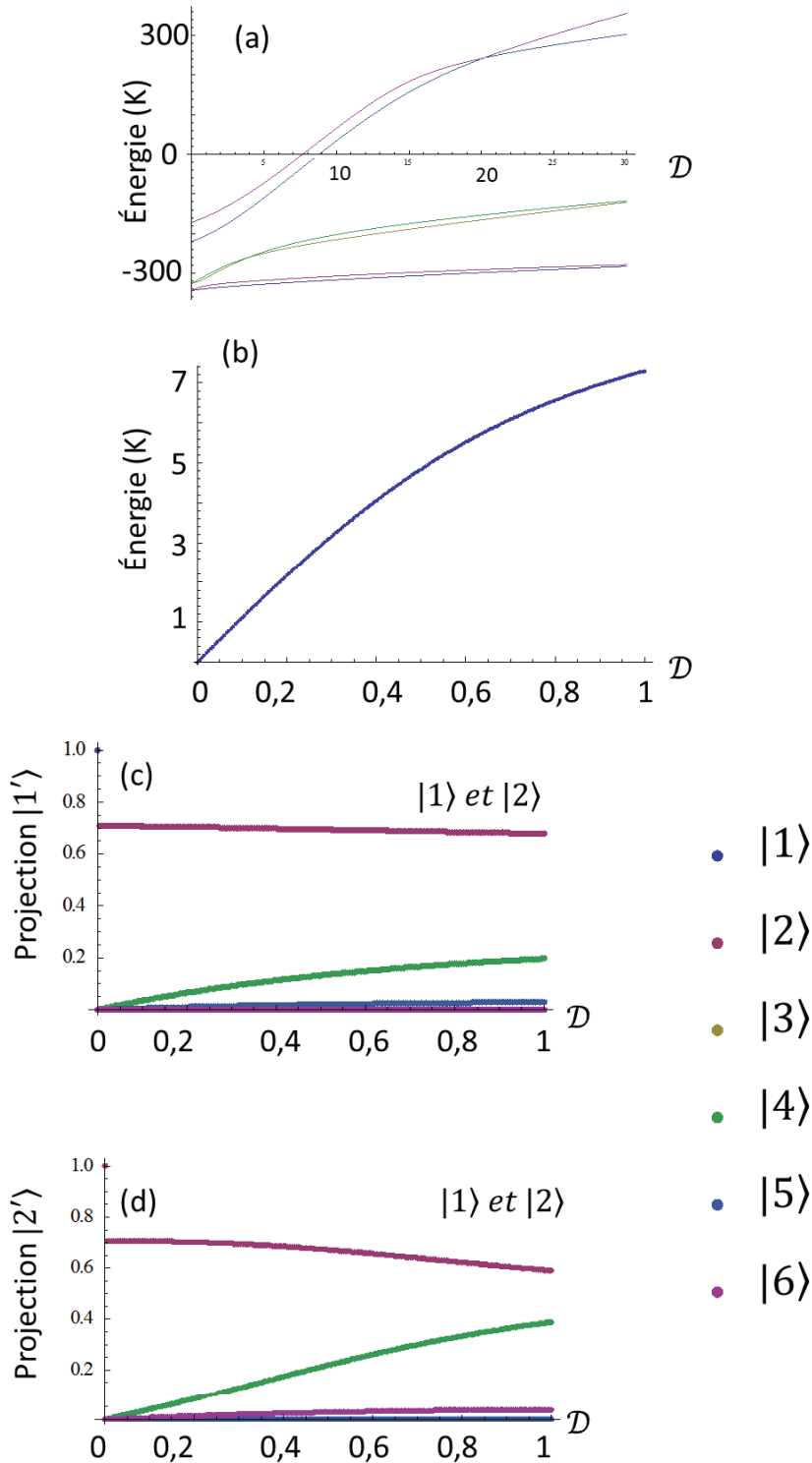
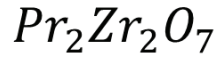


Figure 5.4: Avec l'Hamiltonien comprenant un terme de mélange quadrupolaire décrit au paragraphe 5.2.3.1 on calcule pour  $Tb_2Ti_2O_7$  (a) l'évolution du schéma de champ cristallin en fonction du préfacteur de cette distorsion, (b) l'écart en énergie entre les deux nouveaux états de plus basse énergie  $|1'\rangle$  et  $|2'\rangle$  qui en découle et, (c) et (d), les projections de ces deux nouveaux états dans les états purs de CEF.  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  sont les états purs du doublet fondamental (les projections sur ces états sont identiques - les courbes bleu et rose sont superposées) et  $|3\rangle$  et  $|4\rangle$  les états du premier doublet excité. Le calcul est



$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \mathcal{D} \cdot J_Z^2 = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \frac{\mathcal{D}}{3} \cdot (J_Z^2 + J_x^2 + \sqrt{2}(J_x J_Z + J_Z J_x))_{\text{local}}$$

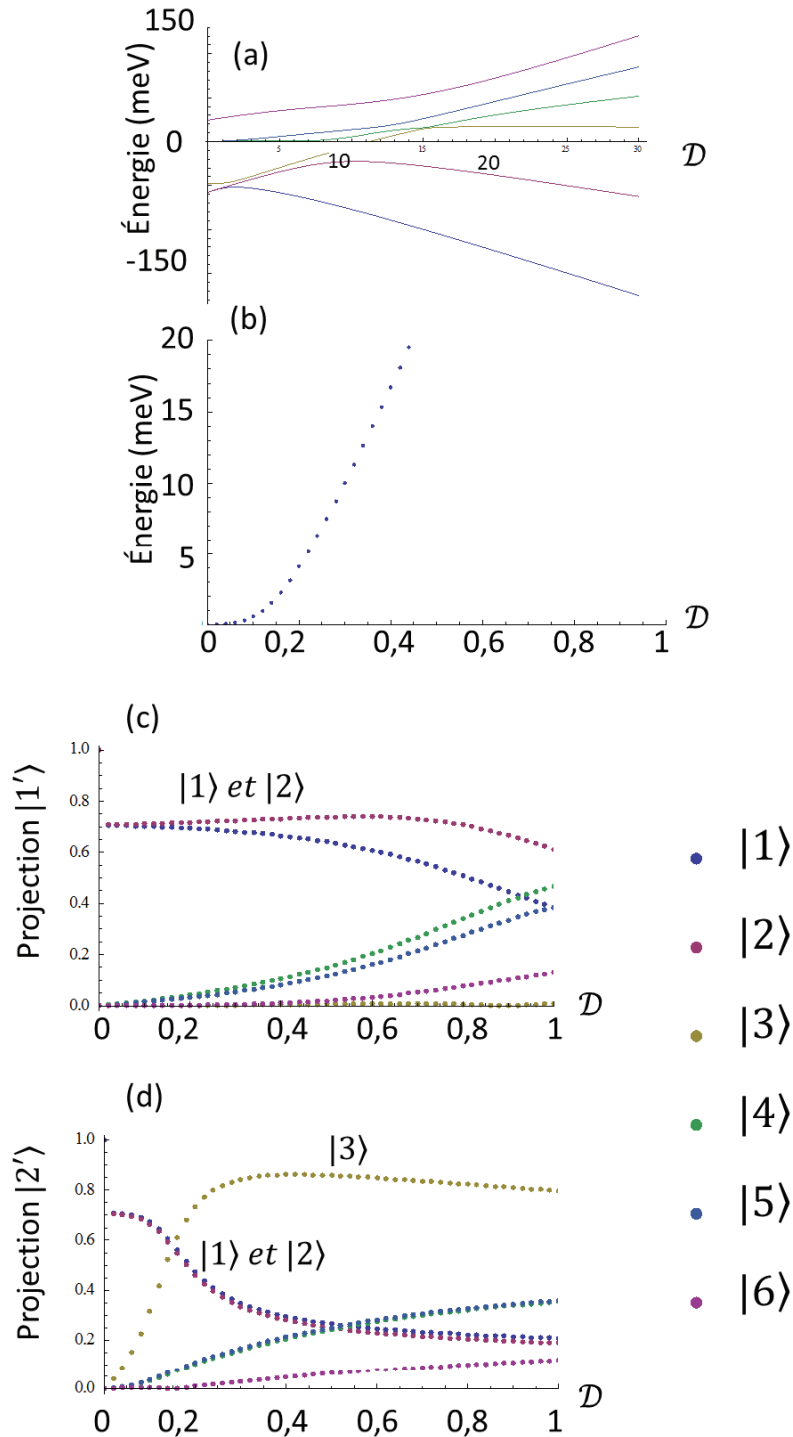


Figure 5.5: Avec l'Hamiltonien comprenant un terme de mélange quadrupolaire décrit au paragraphe 5.2.3.1 on calcule pour  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (a) l'évolution du schéma de champ cristallin en fonction du préfacteur de cette distorsion, (b) l'écart en énergie entre les deux nouveaux états de plus basse énergie  $|1'\rangle$  et  $|2'\rangle$  qui en découle et, (c) et (d), les projections de ces deux nouveaux états dans les états purs de CEF. On voit qu'un très faible préfacteur de mélange  $\mathcal{D}$  conduit à une forte modification des fonctions d'onde des deux états de plus basse énergie.  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  sont les états purs du doublet fondamental et  $|3\rangle$  le premier état excité.

ment à partir des états purs du doublet fondamental et que la contribution des états excités est négligeable.

$$\begin{array}{ll}
 \text{En effet, en posant :} & \text{On obtient :} \\
 |1'\rangle = \mu_1|1\rangle + \nu_1|2\rangle & \Rightarrow \langle 1'|J_i^\perp|1'\rangle = (\mu_1^2 - \nu_1^2)\vec{m} \\
 |2'\rangle = \mu_2|1\rangle + \nu_2|2\rangle & \langle 1'|J_i^\perp|2'\rangle = (\mu_1\mu_2 - \nu_1\nu_2)\vec{m}
 \end{array} \quad (5.13)$$

Ce qui conduit à  $S(Q, E_2 - E_1) \neq 0$  pour certaines valeurs de  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_2$ . Théoriquement, on voit donc que mélanger les fonctions d'ondes (ie prendre  $\mu_1$  et  $\nu_2$  différents de 1 et donc  $\mu_2$  et  $\nu_1$  différents de 0) conduit à l'obtention d'un signal non nul en inélastique de faible énergie.

#### Signification du préfacteur D

Pour un mélange via des termes quadrupolaires, on peut envisager le préfacteur D de plusieurs manières.

- Dans une approche de type champ moyen, ce terme peut alors correspondre à une interaction entre quadrupoles  $q.Q_i^\alpha.Q_j^\beta$  où  $q$  correspond à une intégrale d'échange entre quadrupoles et  $Q_i^\alpha$  la composante  $\alpha$  d'un quadrupole Q au site  $i$ .  $Q_i^\alpha$  s'écrit alors comme  $J_i^\gamma.J_i^\eta$  où  $J_i$  est le moment cinétique au site  $i$  et  $\gamma$  et  $\eta$  les composantes adaptées. On a alors  $D = \sum_i q. \langle Q_i^\alpha \rangle$ .
- Des travaux sur les terres rares proposent aussi une écriture du couplage au réseau comme une fonction de termes quadrupolaires. Dans ce cas, on écrit l'interaction comme  $u_i.Q_i^\alpha$  où  $u_i$  contient le déplacement atomique. On a alors  $D = \langle u_i \rangle$ .

#### 5.2.3.4 Les modèles de QSI avec termes transverses dans l'Hamiltonien

D'autres modèles théoriques proposés récemment qui reposent sur une approximation de type pseudo spin  $\frac{1}{2}$  pourraient aussi permettre de trouver les "bons" opérateurs quadrupolaires permettant une compréhension globale de  $Tb_2Ti_2O_7$ . Comme évoqué dans le chapitre 1, un modèle théorique de glace de spin quantique comprenant des termes transverses intrinsèques dans l'Hamiltonien permettrait d'expliquer ce mélange du doublet fondamental simplement par le fait que les effets quantiques ne sont pas négligeables dans ces composés. Dans ce cas, l'Hamiltonien d'une glace de spin quantique s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{zz} S_i^z S_j^z - J_\pm (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + J_{\pm\pm} (\gamma_{ij} S_i^+ S_j^+ + \gamma_{ij}^* S_i^- S_j^-) + J_{z\pm} [S_i^z (\zeta_{ij} S_j^+ + \zeta_{ij}^* S_j^-) + i \leftrightarrow j] \quad (5.14)$$

Les fluctuations mesurées traduiraient alors le retournement collectif de moments magnétiques le long de chaînes de Dirac dans le réseau. Ce formalisme de phase de Coulomb quantique explique l'existence des points de pincement caractéristiques à température finie attendus dans les mesures des corrélations entre les moments magnétiques dans ces composés. Le retournement



de chaînes de Dirac assure en effet la conservation de la règle local "2-in-2-out" ou règle de la glace dans les QSI.

Le fait de prendre en compte des excitations collectives, et de sortir du point de vue local "à un site" adopté précédemment lève a priori les contraintes décrites dans ce chapitre pour la mesure aux neutrons des ions Non-Kramers : les équations du paragraphe 5.2 reposent sur une approximation de champ moyen, avec un Hamiltonien à un site.

Les modèles de glaces de spin quantiques ayant été beaucoup étudiés par les théoriciens, il existe

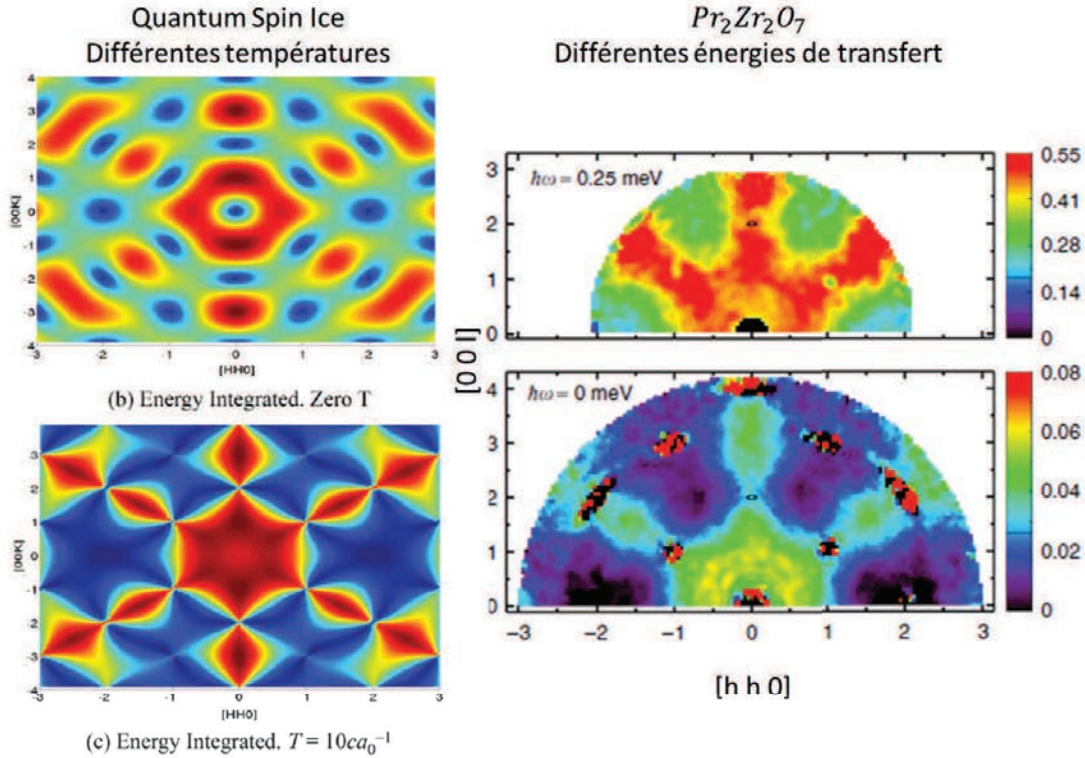


Figure 5.6: Comparaison du diffus de  $Pr_2Zr_2O_7$  au modèle attendu pour les QSI, les différentes cartes présentées ici sont extraites de la Ref [15] (cartes de gauche) reprenant les calculs de la Ref [16] et de la Ref [3] (cartes de droite). On voit à gauche des simulations montrant en haut le diffus attendu à température nulle sur lequel on ne voit pas de point de pincement, et en bas à température finie où ces motifs sont rétablis. A droite, les premières mesures expérimentales sur  $Pr_2Zr_2O_7$  montrent que le signal inélastique ne présente pas ces points de pincement et qu'on peut les faire apparaître dans le très faible signal interprété comme physiquement élastique par soustraction des données mesurées à haute température.

de nombreuses prévisions dans les observations - notamment à l'aide de la diffusion neutronique - qui ont donc pu être recherchées lors de ces études. Parmi elles, Benton & al [16], rapportent que dans le cas des glaces de spin quantiques possédant un Hamiltonien tel que celui présenté au début de ce paragraphe, les points de pincement caractéristiques des glaces de spin classiques (et phase de Coulomb) doivent disparaître : aucune intensité ne devrait être mesurable autour des positions  $\mathbf{Q} = (1, 1, 1)$  et  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$ , quelle que soit la direction dans l'espace réciproque considérée.

Le modèle des QSI prévoit aussi l'existence d'une excitation appelée "photon émergent". Ce nom provient de l'analogie à l'origine du développement du formalisme des phases de Coulomb dans les pyrochlores entre les moments magnétiques des ions de terres rares et un champ magnétique dans le cristal et son développement dynamique. Cette excitation doit avoir une dispersion semblable à celle d'un photon avec notamment une courbe de dispersion pour laquelle l'intensité évolue proportionnellement à l'énergie.

### 5.3 Le cas de $Pr_2Zr_2O_7$

Pour  $Pr_2Zr_2O_7$ , les mesures de diffusion neutronique plaident donc toutes dans le sens d'un mélange des fonctions d'ondes du doublet fondamental de CEF. La raison à cela se résume brièvement en disant que, par cette technique, pour un ion Non-Kramers, aucun signal inélastique n'est attendu entre l'élastique et l'énergie du premier niveau de CEF non inclus. Les mesures de fluctuations quasi-élastiques, du niveau à 0.3 meV, et du mode dispersif à 5 meV sont ainsi autant de preuves que l'état fondamental du système n'est pas son doublet pur de CEF. D'autres observations, telles que l'évolution non linéaire de la levée de dégénérescence Zeeman sous champ, vont dans le même sens.

De plus, les intensités mises en jeu par ces excitations étant loin d'être négligeables par rapport à celle du signal élastique par exemple (on rappelle que le signal élastique est évalué à 5% maximum du signal à 0.3 meV selon les équipes - échantillons et instruments utilisés pour la mesure). De ce point de vue, il semble légitime de penser que l'origine de cette levée de dégénérescence est d'ordre multipolaire, les calculs montrant qu'un mélange par un champ moléculaire entre les fonctions d'onde du doublet fondamental et des états excités est trop faible pour expliquer les observations (dans le cas de  $Pr_2Zr_2O_7$ , le premier niveau à 9.5 meV est trop éloigné pour que la question soit réellement posée [15]).

Dans un premier temps, puisque  $Pr_2Zr_2O_7$  est proposé comme une glace de spin quantique potentielle, on compare nos observations aux prédictions théoriques pour ce composé.

En ce qui concerne le diffus, les motifs élastique et inélastique (à 0.3 meV) mesuré sur  $Pr_2Zr_2O_7$  ne présentent pas du tout la caractéristique principale attendue à savoir l'extinction de l'intensité autour des positions  $\mathbf{Q} = (1, 1, 1)$  et  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  (voir figure 5.6).

De plus, par mesure de diffusion inélastique des neutrons, si  $Pr_2Zr_2O_7$  était un modèle de glace de spin quantique, il devrait être possible d'observer la dispersion d'une excitation correspondant à celle du photon émergent. Jusqu'à présent, aucune équipe de rapporte avoir observé une telle excitation, la notre y compris.

Ainsi,  $Pr_2Zr_2O_7$  ne semble pas vraiment est une glace de spin quantique descriptible par un Hamiltonien tel que décrit dans la Ref [17].

En fait,  $Pr_2Zr_2O_7$  semble pouvoir être décrit à l'aide du modèle de mélange des fonctions d'onde par un terme quadrupolaire local proposé par P.Bonville [18]. Si le couplage ferromagnétique entre

les moments Ising aux sommets des tétraèdres conduit à l'apparition de corrélations de type "glace de spin" décrites par la règle "2-In 2-Out", on a alors un comportement de phase de Coulomb pour les états purs du doublet de CEF. L'ajout d'un terme quadrupolaire de type  $D.J_Z^2$  dans l'Hamiltonien conduit à l'apparition des nouveaux états  $|1'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$  et  $|2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$ . Le motif "glace de spin" n'est alors plus mesurable par diffusion élastique de neutrons mais apparaît dans le canal inélastique comme le montrent les calculs du paragraphe précédent.

Ce modèle a été proposé pour le composé  $Tb_2Ti_2O_7$  et la principale objection dans ce cas résidait dans le fait que l'état fondamental de  $Tb_2Ti_2O_7$  est magnétique : on mesure de la diffusion diffuse pour  $\hbar.\omega = 0$ . Dans le cas de  $Pr_2Zr_2O_7$ , il n'est pas évident que le signal élastique soit physique (du fait de la résolution des appareils utilisés) et cette composante élastique est, au plus, extrêmement faible. Sur ce point,  $Pr_2Zr_2O_7$  correspond donc bien à ce modèle. Il serait sans doute intéressant néanmoins de compléter notre connaissance du signal élastique par une mesure analysée en énergie et en polarisation permettant d'observer le signal magnétique élastique seul et directement. De plus, nous avons pu mettre en évidence pour ce composé de fort indice de distorsion statique par la mesure de l'élargissement des pics de Bragg nucléaires vu par diffusion intégrée en énergie de neutrons polarisés dans le canal Mz.

Dans cette optique, la carte mesurée sur  $Pr_2Zr_2O_7$  en inélastique à 0.3 meV devrait alors être identique à la carte élastique des glaces de spin classiques. Ce n'est pas tout à fait le cas : même si la répartition d'intensité dans le plan  $[hhl]$  est semblable, on n'observe pas de points de pincement aux positions attendues. En effet, il existe un signal de largeur supérieure à la résolution dans la direction  $(h h 2-h)$  autour de la position  $\mathbf{Q} = (1 1 1)$  et dans la direction  $(h h 0)$  autour de la position  $\mathbf{Q} = (0 0 2)$ . Kimura & al interprètent cet élargissement comme dû à l'apparition de défauts (aussi appelés monopoles magnétiques) "3-In 1-Out" et "3-Out 1-In" dans ce signal inélastique [3]. Dans le modèle de distorsion, cette mesure inélastique correspondant à des corrélations élastiques entre les états purs de CEF (voir équations (??)) pour lesquelles on n'attend pas *a priori* d'excitation de type défauts.

De plus, comme évoqué précédemment, une vision présentant l'état fondamental de ce système comme une intrication de configuration "glace de spin" a plus tendance à faire disparaître l'intensité au niveau des points de pincement qu'à les élargir (voir figure 5.6 et Ref [15]).

Par contre, si on revient sur la définition des points de pincement dans les phases de Coulomb, on voit que ceux-ci n'apparaissent que sous deux hypothèses :

- Les configurations équivalentes peuvent être décrites par une règle local de divergence nulle d'un champ magnétique fictif.
- Le système possède un comportement désordonné : la règle locale décrit toutes les configurations accessibles par le système **et** le système parcourt toutes les configurations décrites par la règle.

La première condition est très marquante mais la deuxième est aussi primordiale. Une illustration de son importance est le calcul de la carte de diffus sous champ appliqué dans la direction  $(1 - 1 0)$

et présentée au chapitre 4. Cette carte est obtenue par superposition de configurations respectant la règle de la glace (la règle locale décrit donc bien toutes les configurations accessibles par le système). Ces configurations respectent aussi une contrainte selon laquelle la direction de la moitié des moments est fixe : les moments ayant une composante non nulle dans la direction du champ doivent aligner ferromagnétiquement cette composante avec le champ. Plus simplement, les moments d'axes locaux le long des directions  $(1 - 1 1)$  et  $(-1 1 - 1)$  sont contraints à être  $\mathbf{m} = (1, -1, 1)$  et  $\mathbf{m} = (1, -1, -1)$  : le système n'explore donc pas toutes les configurations décrites par la règle de la glace. En conséquence, le diffus simulé ne présente pas de point de pincement.

On peut penser que l'élargissement du signal observé à champ nul dans  $Pr_2Zr_2O_7$  est donc dû au même phénomène : les distorsions du réseau nucléaire conduisent à favoriser certaines configurations par rapport à d'autres. Le deuxième pré-requis à l'apparition des points de pincement n'est alors plus vérifié.

Un autre point intéressant est alors l'existence de la température de Curie-Weiss négative. Dans  $Pr_2Zr_2O_7$  c'est finalement la seule signature antiferromagnétique dans les observations (avec la susceptibilité locale dont l'évolution peut aussi être reproduite par le mélange des fonctions d'onde du doublet fondamental), les mesures de diffus étant plutôt compatibles avec des corrélations de type glace de spin et donc ferromagnétiques. Ce n'est pas le seul système pour lequel les ordres ou corrélations observées sont a priori en désaccord avec le signe de la température de Curie-Weiss. Récemment, dans le composé  $Nd_2Zr_2O_7$ , Lhotel & al ont rapporté une situation équivalente avec l'observation d'un ordre de type "All-In All-Out" et d'une température  $\Theta_{CW} = 195(\pm 15) mK$ , légèrement ferromagnétique [19]. Dans le cas de cet ion Kramers, les auteurs attribuent cette apparente incohérence au fait que l'ordre observé est dû aux contributions multipolaires (octupolaires en l'occurrence) et donc aux termes transverses de l'échange ( $J_x$  dans ce cas) alors que seul  $J_z$  participe à l'établissement de  $\Theta_{CW}$ .

Dans le cas de  $Pr_2Zr_2O_7$ , nous avons montré que les termes quadrupolaires de l'Hamiltonien étaient nécessaires pour expliquer les résultats des mesures par diffusion neutronique. Par cette technique, on mesure les corrélations entre les moments dipolaires. On peut ainsi penser que les *corrélations* ferromagnétiques entre les moments dipolaires ne découleraient pas directement d'*interactions* ferromagnétiques entre les moments dipolaires. Les neutrons mesureraient plutôt les conséquences sur les moments dipolaires d'interactions entre les moments quadrupolaires. En effet, il semble que l'échange dipolaire, quelque soit sa nature, est négligeable devant le mélange des fonctions d'onde induit par les opérateurs quadrupolaires. On suppose alors que ceux-ci sont suffisamment importants par rapport à un échange antiferromagnétique entre moments dipolaires mesuré en susceptibilité.

Enfin, on rappelle que, parce que les phénomènes physiques étudiés sur ces systèmes reposent sur le fait qu'ils ne s'ordonnent pas, mais montrent tout de même les signes de l'existence de corrélations, il est nécessaire pour les comprendre de prendre en compte l'existence de défauts. En effet, dans ces composés, de très faibles variations de stoechiométrie entre l'élément de transi-

tion et la terre rare peuvent permettre au système de stabiliser une configuration par rapport aux autres en levant la dégénérescence entre ces états caractéristique des système frustrés. Dans le cas de  $Pr_2Zr_2O_7$ , ces substitutions n'ont pas encore été étudiées.

Par contre, nous avons pu recueillir plusieurs indices de l'écart de nos cristaux au cristal théorique attendu. Le premier est celui qui a causé le flagrant changement de couleur des cristaux, de marron opaque à vert transparent. Cette variation de couleur est attribuée à l'existence de quelques pourcents d'ions  $Pr^{4+}$  dans le cristal. Cette modification est due à un excès d'oxygène lors de la synthèse et peut être rectifiée a posteriori. La couleur vert transparent étant la garantie de la disparition de ces ions. De plus, il existe des résultats de mesures qui restent inexplicables en l'état actuel des connaissances sur  $Pr_2Zr_2O_7$ . Ainsi, la mesure de champ cristallin sur poudres permet de constater l'existence d'un léger signal autour de 5 meV faiblement intense sur la poudre verte mais clairement visible sur la poudre marron. D'autres équipes ont conclu à une variation des environnements locaux [4]. Une étude en stoechiométrie permettrait alors de mieux connaître la sensibilité du système à ces distorsions, de même que des mesures sous pression extérieure, et de vérifier leur caractère "intrinsèque". Ces perturbations pourraient alors compenser les distorsions que nous observons dans le composé stoechiométrique et "régulariser" le réseau (pour qu'il soit composé de tétraèdres réguliers) afin de le faire entrer dans une phase plus semblable à une phase QSI.

## 5.4 Le cas de $Tb_2Ti_2O_7$

Les propriétés des ions Non-Kramers s'appliquent aussi aux ions  $Tb^{3+}$ . L'observation de fluctuations quasi-élastiques et d'un mode dispersif à basse énergie sous le premier mode de champ cristallin par diffusion de neutrons implique un mélange des fonctions d'onde du doublet fondamental de CEF. De même la dispersion complexe du premier niveau de CEF comprenant trois niveaux peut être interprétés comme un signe de la levée de dégénérescence entre les deux niveaux de plus basse énergie.

Nous avons vu plusieurs mécanismes pouvant mener à cette levée de dégénérescence, soit par la présence d'un terme dipolaire du à un champ moléculaire dans l'Hamiltonien (conduisant à un mélange entre les fonctions d'onde de chacun des états du doublet fondamental d'une part avec un des états du premier doublet excité d'autre part), soit par l'existence d'un terme quadripolaire (mélangeant les fonctions d'onde du doublet fondamental entre elles). Les intensités mises en jeu par ces mécanismes conduisent à privilégier la deuxième proposition même si dans le cas de  $Tb_2Ti_2O_7$ , la perturbation du doublet fondamental par un champ moléculaire est beaucoup plus importante que dans  $Pr_2Zr_2O_7$  du fait du plus faible écart en énergie entre le doublet fondamental et le premier niveau excité. D'ailleurs, la proximité du premier niveau de CEF implique qu'il joue certainement un rôle dans l'établissement de l'état fondamental et la dynamique de basse énergie de ce composé, ne serait-ce que par l'existence de composantes dipolaires transverses du moment magnétique.



Pour ce qui est des modèles de glaces de spin quantique, qui impliquent des termes quadrupolaires, on peut faire les mêmes objections pour  $Tb_2Ti_2O_7$  que pour  $Pr_2Zr_2O_7$  : aucun signal possédant la dispersion prédite pour le photon émergent n'a été rapporté. L'excitation de basse énergie - dont la courbe de dispersion atteint 0.3 meV - a par exemple une évolution de l'intensité le long de la courbe en  $\propto \frac{1}{\omega}$  et non  $\propto \omega$ .

Le modèle de distorsion locale statique de P. Bonville, reposant lui aussi sur la présence de d'un terme quadrupolaire dans l'Hamiltonien, ne peut expliquer non plus les observations rappelées au début de ce chapitre. Comme nous l'avons déjà dit, le principal écueil est simplement la présence d'un état fondamental magnétique. La mesure de corrélations élastiques dans la diffusion diffuse de  $Tb_2Ti_2O_7$  implique que l'opérateur  $D.J_z^2$ , en mélangeant les fonctions d'ondes du doublet dans ces proportions et sans prendre en compte les états excités, n'est pas suffisant. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, dans un contexte où l'on ne prend pas du tout en compte les états excités, si l'on a  $|1'\rangle = \mu_1|1\rangle + \nu_1|2\rangle$ , on mesure alors en élastique un signal proportionnel à  $\langle 1'|J^\perp|1'\rangle = (\mu_1^2 - \nu_1^2)\vec{m}$ . Si les normes de  $\mu_1$  et  $\nu_1$  sont égales, ie les projections de l'état  $|1'\rangle$  dans les états purs de CEF sont égales, alors il n'y aura pas de signal élastique. Il faut donc trouver les termes multipolaires possédant la symétrie adéquate ou faisant intervenir les états excités en proportions non négligeables (c'est notamment l'effet des termes octupolaires de type  $J_x^3$ ).

Le mélange des fonctions d'onde dans  $Tb_2Ti_2O_7$  est donc plus complexe que ce modèle basé sur une distorsion locale statique. D'ailleurs, aucune trace de distorsion statique du réseau n'a été rapportée dans ce composé [8]. Par contre, on relève plusieurs indices de fort couplage au réseau : les mesures de diffraction X à haute résolution ont permis de mettre en évidence l'existence d'une distorsion structurale sous 15 K [6], on a aussi pu observer des effets de "giant magnetostriction" [7]. De plus, Mirebeau & al ont rapporté des preuves de l'instabilité de l'état liquide de spin sous pression [9]. De plus, nous avons montré, en collaboration avec M.Ruminy, T.Fennell et M.Kenzelmann, l'existence d'un mode magnéto-élastique allant aussi dans ce sens. Or, de nombreuses études sur les terres rares ont montré que des phénomènes de couplage au réseau cristallin pouvaient conduire à l'apparition de termes quadrupolaires dans l'Hamiltonien [20].

Par ailleurs, la comparaison des diffus entre  $Ho_2Ti_2O_7$  et  $Tb_2Ti_2O_7$  met en évidence le fait que les corrélations entre les moments ne peuvent être expliquées par un échange effectif isotrope ferromagnétique entre les moments le long des axes  $\langle 111 \rangle$  comme c'est le cas dans les glaces de spin. Même si on observe des points de pincement, la répartition de l'intensité dans le plan  $[hhl]$  est différente avec notamment peu de signal à faible Q. On ne peut pour autant pas non plus expliquer cette carte par un échange effectif isotrope antiferromagnétique (pas d'ordre "All-In All-Out"). Ceci a conduit à des simulations prenant en compte un super-échange anisotrope [21]. Bonville & al montre que l'on peut alors reproduire le diffus observé dans  $Tb_2Ti_2O_7$  à l'aide d'un super-échange anisotrope (pour lequel les trois composantes  $xx$ ,  $yy$  et  $zz$  sont chacune an-



tiferromagnétique). Néanmoins, il faut garder à l'esprit que ces résultats ne sont pas directement comparables à l'échange effectif ferromagnétique de  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . En effet, la prise en compte d'un échange anisotrope empêche de recourir à l'approximation selon laquelle l'interaction dipolaire agit comme une correction de l'échange premier voisin : le super-échange dans  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est ainsi antiferromagnétique et c'est l'interaction dipolaire qui est à l'origine d'un échange effectif ferromagnétique conduisant aux corrélations ferromagnétiques de type glace de spin. L'accord entre ces simulations et les données expérimentales semble indiquer que les corrélations entre les moments magnétiques dans  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sont bien reproduites par ce tenseur d'échange mais tous ces calculs ont été effectués pour un Hamiltonien contenant un terme de distorsion statique et les simulations reproduisant les données expérimentales élastiques apparaissent dans le canal inélastique.

La présence des points de pincement dans le diffus de  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  conduit à le considérer comme une phase de Coulomb et motive la recherche du champ fictif  $\mathbf{B}$  dont la condition de divergence nulle définirait la règle locale décrivant l'état fondamental de ce composé. Dans la perspective d'un échange anisotrope, Fennell & al ont proposé une règle locale pour chacune des composantes du moment magnétique. Ainsi, les composantes dites "longitudinales" (le long des axes locaux  $\langle 111 \rangle$ ) suivraient une loi ferromagnétique "2-In 2-Out" et les composantes transverses (dans les plans locaux XY) une loi antiferromagnétique "2-Up 2-Down" [2]. Pourtant, si l'on en croit le calcul de projection proposé dans la Ref [2], on peut séparer les intensités dues aux corrélations entre ces composantes prises séparément :

- On voit les corrélations entre composantes longitudinales du moment dans le canal  $M_y$ .
- On voit les corrélations entre composantes transverses du moment dans le canal  $M_z$

Les cartes avec analyse de polarisation de  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ont été publiées dans la même référence et sont reportées dans l'introduction. La carte en  $M_y$  notamment ne présente pas du tout la répartition d'intensité caractéristique des glaces de spin. Ainsi, il semble que les corrélations entre composantes longitudinales portent elles aussi un caractère antiferromagnétique. Le traitement indépendant des composantes longitudinales et transverses ne suffit pas à expliquer ce diffus. Le caractère antiferromagnétique se retrouve d'ailleurs dans les ajustements de structures à  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  des diffractogrammes de poudre que nous avons effectués.

L'étude de structures stabilisées par de faibles perturbations est alors un moyen d'arriver à visualiser cette règle. En effet, il est raisonnable de penser que le système va d'abord favoriser des structures parmi les configurations dégénérées de la phase de Coulomb  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . A ce titre, nos ajustements de structure pour des composés non-stoechiométriques  $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$  avec  $x$  faible, de même que les structures ajustées sous faible champ [14], devraient être des exemples de réalisation de cette règle locale complexe.

Le composé  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  semble ainsi encore difficile à comprendre. Au lieu d'être une réalisation du modèle de glace de spin quantique, la présence de points de pincement dans le diffus élastique conduit à le considérer comme une phase de Coulomb classique. Il semble alors du plus grand

intérêt de parvenir à déterminer la règle locale qui définirait des configurations équivalentes fondamentales de ce pyrochlore. Un des moyens que nous avons tentés de développer pour résoudre cette question est la recherche de structures stabilisées par de légères variations de stoechiométrie dans  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ . Cette étude se basant sur l'idée que, pour de très faibles perturbations, le système stabiliserait une ou plusieurs structures parmi les configurations dégénérées de la phase de Coulomb. Cette méthode, même si elle ne peut permettre une revue exhaustive de ces configurations, pourrait, par la visualisation d'exemples, aider à la formalisation de cette règle locale. Par ailleurs, nous rapportons plusieurs preuves de la nécessité, en considérant des Hamiltoniens à un site, de prendre en compte des termes multipolaires. Ceci est en bon accord avec les signatures de couplage au réseau observées dans cet ion Non-Kramers.

## 5.5 Références

- [1] H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, C. Decorse, and G. Dhalenne, “Ising versus XY Anisotropy in Frustrated  $R_2Ti_2O_7$  Compounds as “Seen” by Polarized Neutrons,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 103, JUL 31 2009. [165](#)
- [2] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, M. K. Haas, and R. J. Cava, “Power-Law Spin Correlations in the Pyrochlore Antiferromagnet  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 109, JUL 3 2012. [165](#), [183](#)
- [3] K. Kimura, S. Nakatsuji, J.-J. Wen, C. Broholm, M. B. Stone, E. Nishibori, and H. Sawa, “Quantum fluctuations in spin-ice-like  $Pr_2Zr_2O_7$ ,” *NATURE COMMUNICATIONS*, vol. 4, JUN 2013. [166](#), [177](#), [179](#)
- [4] C. Broholm, “Quantum Fluctuations in spin-ice-like  $Pr_2Zr_2O_7$ ,” in *International Conference on Magnetism*, 2015. [166](#), [181](#)
- [5] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, and S. T. Bramwell, “Magnetic Coulomb Phase in the Spin Ice  $Ho_2Ti_2O_7$ ,” *SCIENCE*, vol. 326, pp. 415–417, OCT 16 2009. [167](#)
- [6] J. P. C. Ruff, B. D. Gaulin, J. P. Castellan, K. C. Rule, J. P. Clancy, J. Rodriguez, and H. A. Dabkowska, “Structural fluctuations in the spin-liquid state of  $Tb(2)Ti(2)O(7)$ ,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 99, DEC 7 2007. [166](#), [182](#)
- [7] J. P. C. Ruff, Z. Islam, J. P. Clancy, K. A. Ross, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. A. Dabkowska, A. D. Dabkowski, and B. D. Gaulin, “Magnetoelastics of a Spin Liquid: X-Ray Diffraction Studies of  $Tb_2Ti_2O_7$  in Pulsed Magnetic Fields,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 105, AUG 13 2010. [182](#)
- [8] O. Ofer, A. Keren, and C. Baines, “Lack of static lattice distortion in  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, vol. 19, APR 11 2007. International Conference on Highly Frustrated Magnetism, Osaka Univ, Ichon Kaikan, Osaka, JAPAN, AUG 15-19, 2006. [182](#)
- [9] I. Mirebeau and I. Goncharenko, “Spin ice and spin liquid under pressure up to 8.6 GPa: A powder neutron diffraction study of  $R_2Ti_2O_7$  ( $R = Tb, Ho$ ),” *PHYSICA B-CONDENSED MATTER*, vol. 350, pp. 250–253, JUL 15 2004. 3rd European Conference on Neutron Scattering (ECNS 2003), Montpellier, FRANCE, SEP 03-06, 2003. [166](#), [182](#)
- [10] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, H. Mutka, J. Ollivier, M. Ruminy, U. Stuhr, O. Zakharko, L. Bovo, A. Cervellino, M. K. Haas, and R. J. Cava, “Magnetoelastic Excitations in the Pyrochlore Spin Liquid  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 112, JAN 8 2014. [166](#)
- [11] P. Bonville, I. Mirebeau, A. Gukasov, S. Petit, and J. Robert, “Tetragonal distortion yielding a two-singlet spin liquid in pyrochlore  $Tb_2Ti_2O_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 84, NOV 10 2011. [171](#), [173](#)

- [12] S. Petit, P. Bonville, J. Robert, C. Decorse, and I. Mirebeau, “Spin liquid correlations, anisotropic exchange, and symmetry breaking in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 86, NOV 5 2012. [171](#)
- [13] S. Petit, P. Bonville, I. Mirebeau, H. Mutka, and J. Robert, “Spin dynamics in the ordered spin ice  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 85, FEB 27 2012. [173](#)
- [14] A. P. Sazonov, A. Gukasov, I. Mirebeau, and P. Bonville, “Double-layered monopolar order in the  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  spin liquid,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 85, JUN 19 2012. [173](#), [183](#)
- [15] M. J. P. Gingras and P. A. McClarty, “Quantum spin ice: a search for gapless quantum spin liquids in pyrochlore magnets,” *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, vol. 77, MAY 2014. [177](#), [178](#), [179](#)
- [16] O. Benton, O. Sikora, and N. Shannon, “Seeing the light: Experimental signatures of emergent electromagnetism in a quantum spin ice,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 86, AUG 30 2012. [177](#)
- [17] K. A. Ross, L. Savary, B. D. Gaulin, and L. Balents, “Quantum Excitations in Quantum Spin Ice,” *PHYSICAL REVIEW X*, vol. 1, OCT 3 2011. [178](#)
- [18] P. Bonville, I. Mirebeau, A. Gukasov, S. Petit, and J. Robert, “Low temperature phase diagram for the pyrochlore compound  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” in *INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRUSTRATION IN CONDENSED MATTER (ICFCM)* (Katori, HA and Kawamura, H and Arima, TH and Fujiyama, S, ed.), vol. 320 of *Journal of Physics Conference Series*, (DIRAC HOUSE, TEMPLE BACK, BRISTOL BS1 6BE, ENGLAND), MEXT Project, IOP PUBLISHING LTD, 2011. International Conference on Frustration in Condensed Matter (ICFCM), Sendai, JAPAN, JAN 11-14, 2011. [178](#)
- [19] E. Lhotel, S. Petit, S. Guitteny, O. Florea, M. Ciomaga-Hatnean, C. Colin, E. Ressouche, M. Lees, and G. Balakrishnan, “Fluctuations and all-in all-out ordering in dipole-octupole  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,” *arXiv 1507.01801*, 2015. [180](#)
- [20] G. Gehring and K. Gehring, “Cooperative Jahn-Teller Effects,” *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, vol. 38, no. 1, pp. 1+, 1975. [182](#)
- [21] P. Bonville, A. Gukasov, I. Mirebeau, and S. Petit, “Towards a model of a dynamical Jahn-Teller coupling at very low temperatures in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 89, FEB 18 2014. [182](#)

# Chapitre 6

## Conclusion Générale

Ce travail de thèse consiste en l'étude par diffusion neutronique des pyrochlores  $Tb_2Ti_2O_7$  et  $Pr_2Zr_2O_7$ . Dans le réseau pyrochlore, les ions magnétiques forment des tétraèdres reliés par les sommets. Ces composés, pour lesquels les ions magnétiques  $Tb^{3+}$  et  $Pr^{3+}$  présentent tous deux la caractéristique d'être des ions Non-Kramers, sont présentés comme de potentielles glaces de spin quantiques. En effet, les études précédentes montrent que, malgré l'anisotropie uniaxiale (Ising) des moments magnétiques dans le réseau, ces systèmes restent désordonnés et fluctuants pour des températures descendant jusqu'à 50 mK [1-3]. Or, dans une approche classique, le diagramme de phase des pyrochlores Ising prédit qu'à basse température le système doit suivre un ordre magnétique « All-In All-Out » ou se figer dans une des configurations glace de spin décrite par la règle locale (sur un tétraèdre) «2-In 2-Out » [4].

Nous avons ici rapporté une étude complète d'échantillons de  $Pr_2Zr_2O_7$ , pour lequel nous avons caractérisé quantitativement l'anisotropie des moments magnétiques par mesure de susceptibilité locale et mis en évidence un fort caractère Ising. L'étude des signaux élastique et inélastique ainsi que des structures induites sous champ nous a permis de mieux comprendre les caractéristiques de l'échange entre les moments magnétiques. Il semble que l'échange entre les moments dipolaires dans ces systèmes ne soit pas prédominant, ainsi il est difficile de déterminer si l'échange effectif est ferromagnétique ou antiferromagnétique. En effet, on trouve des signes de ferromagnétisme et d'antiferromagnétisme dans les différents résultats : nos simulations du signal diffus sous champ penchent plutôt en faveur de corrélations ferromagnétiques entre les moments magnétiques malgré une température de Curie-Weiss négative (signature de corrélations antiferromagnétiques). La résolution de structure magnétiques induites sous champ magnétique extérieur appliqué dans la direction (1 – 10) font conclure à l'absence de corrélations entre moments magnétiques. Il semble de toutes façons que l'échange dipolaire ne soit pas le terme prédominant dans le comportement de  $Pr_2Zr_2O_7$ .

De plus, nos mesures nous amènent à conclure que l'état fondamental de  $Pr_2Zr_2O_7$  impliquerait une recombinaison des fonctions d'onde du doublet fondamental de champ cristallin. Nous avons en effet observé l'existence de fluctuations quasi-élastiques amplifiées à basse température et d'un mode inélastique *a priori* incompatible avec les propriétés des ions Non-Kramers. Les in-

tensités mises en jeu laissent penser qu'il s'agit du résultat de l'existence de termes multipolaires dans l'Hamiltonien et non de l'action d'un champ moléculaire dipolaire. Dans l'approximation de champ moyen, un modèle local de distorsion structurale proposé par P.Bonville [5] semble reproduire nos résultats mais ceci reste à vérifier. L'apparition de ces termes serait alors due au fort couplage magnéto-cristallin connu dans pour les ions de Terres Rares [6] associé à une distorsion de réseau dont on trouve la signature dans l'élargissement de certains pics nucléaires.

Nous avons aussi pu mettre en évidence une autre signature de ce couplage dans le composé  $Tb_2Ti_2O_7$ . Lors d'une expérience en collaboration avec M.Ruminy, T.Fennell et M.Kenzelmann nous avons pu caractériser un mode ayant la dispersion d'un phonon mais dont le signal est magnétique : le mode magnéto-élastique. Notre étude approfondie du diffus élastique et du premier mode de champ cristallin dans ce pyrochlore indique que, malgré de notables différences avec  $Pr_2Zr_2O_7$ , un mécanisme semblable de mélange des fonctions d'onde du doublet fondamental de champ cristallin soit à l'oeuvre. Nous avons en effet pu mettre en évidence plusieurs indices d'une levée de dégénérescence entre les niveaux de ce doublet. Parmi ceux-ci, on note la présence de trois modes autour du premier niveau de champ cristallin, l'existence d'un signal dispersif de basse énergie ou la présence de fluctuations quasiélastiques, qui coexistent avec un signal magnétique de nature élastique. Le mélange des fonctions d'onde impliquerait alors des termes multipolaires différents mais également dus au couplage des ions magnétiques au réseau nucléaire. L'une des particularités de  $Tb_2Ti_2O_7$  découle aussi de l'échange dipolaire en jeu dans ce système et qui n'a pu être défini malgré de nombreuses études ces dernières années. Les meilleures reproductions du signal diffus impliquent un échange anisotrope associé à un mélange des fonctions d'onde sur un site, traité en champ moyen [5]. Même si ce modèle ne reproduit pas certaines caractéristiques essentielles des observations dans  $Tb_2Ti_2O_7$ , l'anisotropie du tenseur d'échange semble bien décrire les corrélations. C'est aussi dans cette optique que, dans l'approche des "phases de Coulomb", Fennell & al ont proposé une règle locale ferromagnétique pour contraindre les composantes longitudinales du moment et antiferromagnétique pour contraindre les composantes transverses [7]. L'étude des seules corrélations entre composantes longitudinales des moments indique pourtant que cette règle ne suffit pas à décrire les corrélations dans  $Tb_2Ti_2O_7$ . Trouver cette contrainte locale semble être la prochaine étape importante dans la compréhension de ce système. Notre étude des structures magnétiques dans les composés de  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  nous a permis de mettre en évidence des corrélations à l'échelle mésoscopique dont l'étude détaillée pourrait permettre de visualiser cette règle locale dominant la physique de  $Tb_2Ti_2O_7$ .

En résumé, les mécanismes en jeu dans ces systèmes ne seraient pas ceux proposés par les théoriciens pour les glaces de spin quantiques possédant des termes intrinsèques à l'origine des fluctuations quantiques [8] mais plutôt la conséquence de la sensibilité des ions Non-Kramers à leur environnement conduisant au type de couplage évoqué précédemment. Notre étude de composés non-stoechiométriques faiblement substitué de  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  illustre bien cette réactivité du comportement magnétique aux perturbations.



## 6.1 Références

- [1] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, “Magnetic pyrochlore oxides,” *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, vol. 82, pp. 53–107, JAN-MAR 2010. [187](#)
- [2] M. J. P. Gingras and P. A. McClarty, “Quantum spin ice: a search for gapless quantum spin liquids in pyrochlore magnets,” *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, vol. 77, MAY 2014.
- [3] K. Kimura, S. Nakatsuji, J.-J. Wen, C. Broholm, M. B. Stone, E. Nishibori, and H. Sawa, “Quantum fluctuations in spin-ice-like Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *NATURE COMMUNICATIONS*, vol. 4, JUN 2013. [187](#)
- [4] B. den Hertog and M. Gingras, “Dipolar interactions and origin of spin ice in Ising pyrochlore magnets,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 84, pp. 3430–3433, APR 10 2000. [187](#)
- [5] P. Bonville, A. Gukasov, I. Mirebeau, and S. Petit, “Towards a model of a dynamical Jahn-Teller coupling at very low temperatures in Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 89, FEB 18 2014. [188](#)
- [6] G. Gehring and K. Gehring, “Cooperative Jahn-Teller Effects,” *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, vol. 38, no. 1, pp. 1+, 1975. [188](#)
- [7] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, M. K. Haas, and R. J. Cava, “Power-Law Spin Correlations in the Pyrochlore Antiferromagnet Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 109, JUL 3 2012. [188](#)
- [8] O. Benton, O. Sikora, and N. Shannon, “Seeing the light: Experimental signatures of emergent electromagnetism in a quantum spin ice,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 86, AUG 30 2012. [188](#)